

H. Ÿowjanow

ANALITIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw gollanmasy

*Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi*

Aşgabat
Türkmen döwlet neşirýat gullugy
2010

Ýowjanow H.

Ý 95 **Analitiki himiýa.** Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw gollanmasy. – A.: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2010.

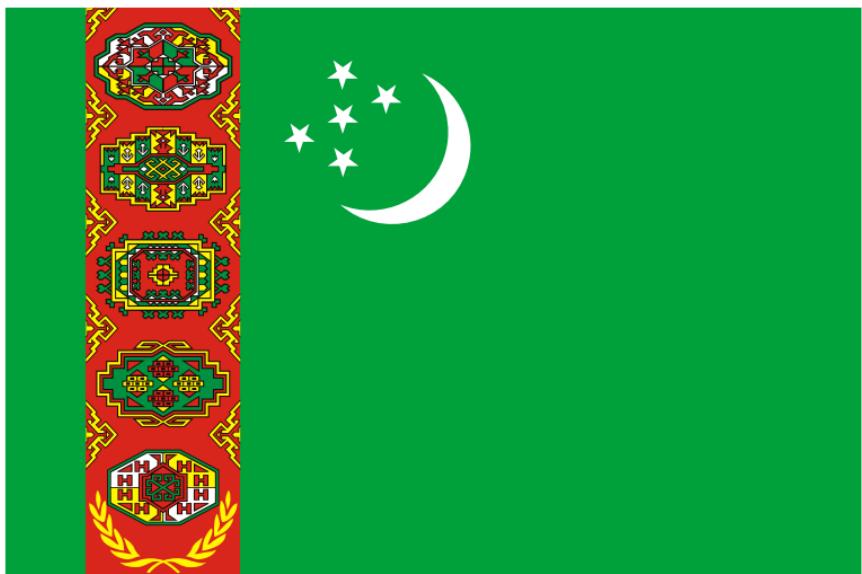
Kitap ýokary okuw mekdepleriniň inžener-tehniki hünärleriniň talyp-lary we mugallymlary üçin niýetlenen. Kitapda "Analitiki himiýa" dersiniň nazary esaslary, çözgütli meseleleri, tejribe işleriniň usulyýetleri, barlag test soraglary, dürli himiki we fiziki-himiki maglumatlar getirilýär.



**TÜRKMENISTANYŇ PREZIDENTI
GURBANGULY BERDIMUHAMEDOW**



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET TUGRASY



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

Janym gurban saňa erkana ýurdum,
Mert pederleň ruhy bardyr köňülde.
Bitarap, garaşsyz topragyň nurdur.
Baýdagyň belentdir dünýäň öňünde.

Gaytalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanyam.

Gardaşdyr tireler, amandyr iller,
Owal-ahyr birdir biziň ganymyz.
Harasatlar almaz, syndyrmaž siller,
Nesiller dös gerip, gorar şanymyz.

Gaytalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanyam.

GİRİŞ

Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedowyň Täze Galkynyş syýasatyna we “Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegin 2020-nji ýyla çenli döwür üçin baş ugry” Milli Maksatnamasyna laýyklykda nebit, gaz, himiýa we beýleki halk hojalyk pudaklarynyň ösüşini ýakyn geljekde has ýokary derejelere ýetirmeklik göz öñünde tutulýar. Bu wezipeleri amala aşyrmak bolsa Altyn Asyrý Altyn hünärmenleri boljak şu günü talyplaryň paýyna düşdi. Hünärmenleri Garaßsyz Türkmenistanyň ykdysadyýet ulgamlarynyň talabyna we aýratynlyklaryna görä döwrebap taýýarlamaklyga uly üns berilýär. Şeýle bolandoň talyplara öz ugurlary boýunça gerekli bilimi edinmek we ony iş tejribesinde kämil ullanmagy başarmak häzirki zaman ösen tehnologiýalaryň esasy talaplarynyň biridir. Himiýa we beýleki mineral çig mal serişdelelini gaýtadan işleýän senagatda başlangyç çig malyň, aralyk we harytlyk önumleriň hilini, himiki düzümini kesgitlemek önumçılıgiň iň jogapkärli we wajyp meseleleriniň biri bolup durýar. Şol wezipeleri ýerine ýetirmek analitiki himiýanyň usullarynyň üsti bilen amala aşyrylýar. Şeýle hem analitiki himiýa ekologiki meseleleri çözmekde hem uly rol oýnaýar. Umuman, analitiki himiýa bu maddalaryň analiziniň usullary hakyndaky özbaşdak ylymdyr. Ol maddalaryň düzümini hil we mukdar taýdan himiki, fiziki-himiiki we fiziki usullary arkaly kesgitlemäge mümkünçilik berýär. Şonuň üçin inžener himik tehnologlar, ekologlar, standart we sertifikatlaşdırma hünärlerinde analitiki himiýa dersiniň ýeterlik göwrümde geçirilmegi örän möhümdir. Şu okuw kitaby ýokary okuw mekdepleriniň inžener-tehniki hünärlerinde geçilýän “Analitiki himiýa” dersiniň okuw maksatnamasyna laýyklykda ýazyldy.

Analitiki himiýa dersi boýunça umumy okuwlar, laboratoriýa we amaly sapaklar geçilýär. Umumy okuwlar umumy we organiki däl, organiki, fiziki, kolloid himiýalaryň kanunlaryna esaslanýar. Nazaryýet bilimleri laboratoriýa we amaly sapakla-ryň üsti bilen has içgin özleşdirilýär we çuňlaşdyrylyar.

Analitiki himiýa çözýän meselelerine we ulanýan usullary-
na görä şu görnüşlere bölünýär: hil analizi, analiziň himiki we
fiziki-himiki mukdar usullary. Olaryň hersiniň öz aýratynlyklary
bar. Şeýle bolangoň okuw kitabynda analitiki himiýanyň na-
zaryýet esaslary, tejribeçilik işleriniň usulyýetleri, meseleleriň
we mysallaryň çözgütleri, himiki we fiziki-himiki maglumatna-
malar ýeterlik görürümde getirilýär.

ANALITIKI HIMIÝANYŇ NAZARY ESASLARY

1. ANALITIKI HIMIÝANYŇ ÖSÜŠINIŇ GYSGAÇA TARYHY. ESASY DÜŞÜNJELER

Mälim bolşy ýaly, materiyanyň ähli maddalary himiki elementlerden, olaryň dürli birleşmelerinden ybaratdyr. Köplenç halatda şol elementleriň haýsylardygyny we näçe mukdardan ybaratdygyny bilmek gerek bolýar. Biz öz durmuşymyzdan bilýärис, ýagny senagatyň, oba hojalygynyň önumlerini we beýleki tebigy maddalary, medisinada ulanylýan dermanlary ulanmazdan ozal olaryň düzümini öwrenýärис. Şonuň üçin hil analizi diýilýän söze gabat gelip durýarys. Şol bir zada gowy, erbet, ýaramly ýa-da zyýanly diýmezden ozal ony analiz etmeli bolýar. Maddalaryň şonuň ýaly analizini, köplenç, himiki, fiziki, fiziki-himiki ýollar arkaly amala aşyrylýar.

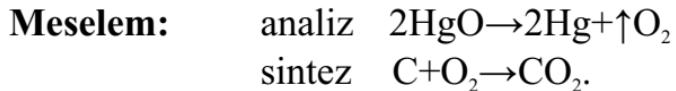
Bize bellı bolşy ýaly, himiýa ylmynyň köp görnüşleri bolup, olara organiki däl himiýa, fiziki himiýa, kolloid himiýa, analitiki himiýa we başgalar degişlidir. Olaryň hersi himiýanyň bir puda-gyny öwrenýär. Şol ylymlaryň, olaryň kanunlarynyň, düzgünle-riniň esasynda analitiki himiýa-da özbaşdak bir ylymdyr.

Analitiki himiýa – bu maddalaryň analiziniň usullary ha-kyndaky ylymdyr. Analitiki himiýanyň predmeti we wezipesi himiki analiziň nazaryyetini we tejribeliligini öz içine alýar. Bu ylmyň ähmiýeti ähli tebigaty öwrenýän ylymlar, şol sanda himiýa ylmy we senagaty üçin biçak uludyr. Analiziň üstü bilen iň kiçi mukdardan başlap ($10^{-(10-12)}\%$) onlarça (%)-e barabar mukdary anyklap bolýar.

Analiz etmek işleri gadym zamanlarda hem ulanylypdyr, ýagny derman taýýarlamakda, metallary işlemekde we başgalarda.

Eger-de gönü terjimesini aýtsak, analiz diýmek, bu dargatmak diýmekdir. Ýagny maddanyň düzümini kesgitlemek üçin ony ýörite dürli ýollar arkaly dargadypdyrlar we olaryň soňra düzüm böleklerini kesgitläpdirler. Tersine, ýonekeý maddalardan bitewi tutuş maddany almaklyga bolsa **síntez** diýipdirler.

t



Öz gezeginde analitiki himiýa hil analizine we mukdar analizine bölünýär. Hil analizi maddalaryň haýsy himiki elementlerden, ionlardan, molekulalardan durýandygyny kesgitlemäge mümkünçilik berýär. Meselem, nahar duzy hil taýdan natriý we hlor atomlaryndan ybaratdyr. Ýa-da has çylşyrymly madda bolan hek daşy CaCO_3 , kalsiý, uglerod, kislorod elementleriniň atomlaryndan ybaratdyr. Mukdar analizi bolsa, maddalary düzýän şol elementleriň näçe mukdardadygyny kesgitlemäge mümkünçilik berýär. Meselem, howanyň düzüminiň hil we mukdar analizleri boýunça häsiýetlendirilişi. Hil analizi boýunça howada azot (N_2), kislorod (O_2) we kömürturşy gazy (CO_2) bardyr. Mukdar analizi boýunça howada 78% azot, 21% kislorod we 1% kömürturşy gazy bar.

Analitiki himiýanyň ösüşiniň taryhy beýleki ylymlaryň, has-da himiýanyň we tehnikanyň ösüşi bilen berk baglydyr.

Hil analiziň esasy düşünjeleri XVII asyrda iňlis alymy *Robert Boýl* (1627-1691) tarapyndan berilýär. Fransuz alymy *Ş.L. Gey-Lýussak* (1778-1850) görürüm analiziniň düýbüni tutýar. Soňra täze usullaryň döremeginde şwed himigi *I. Ýa. Berseliusyň* (1779-1848), nemes alymlary *P. B. Bunzenin* (1811-1899), *G. P. Kirhgoфyň* (1824-1887) we beýlekileriň hyzmaty uludyr.

Analitiki himiýa analiz üçin diňe bir himiki usullary ulanman, eýsem, ençeme fiziki usullary hem peýdalanýar. Himiki usullar, esasan, himiki reaksiýalary amala aşyrmak arkaly maddalary bir görnüşden başga bir görnüşe geçirmek boýunça ýerine

yetirilýär. Meselem: çökdürme, dargatma, oruntutma, ýakmaklyk we başga usullar boýunça amala aşyrylýar. Fiziki usullarda himiki reaksiýalar ullanman, maddalaryň we olaryň düzüm bölegi bolan elementleriň fiziki häsiýetleri ulanylýar, ýagny elektrik, magnit, ýylylyk, optiki, radioaktiwilik we beýleki häsiýetleri ulanylýar.

Fiziki usullara mysallar:

– spektral analiz, lýuminessent analizi, rentgenostruktura analizi, radioaktiwizasiýa we başga usullar.

Häzirki wagtda analitiki usullaryň görnüşleri örän köpdür. Olaryň kömegi bilen köp sanly ekologiki meseleler çözülýär. Se-bäbi senagatyň täsiri astynda, topragyň, suwuň we howanyň zaýalanmagy bolup durýar. Olary zaýalaýan zäherli maddalar bolsa dürli-dürlüdir. Olaryň mukdary-da her hilidir, ýagny gramyň millionlardan birinden onlarça %-lere barabardyr.

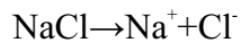
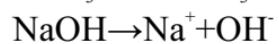
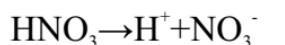
Şeýle az mukdardaky zäherleýji maddalar biziň iýimitimizi, suwumyzy we dem alýan howamzyzaýalap bilýärler. Şeýle bolansoň ekologýada analitiki himiýanyň ähmiýeti uludyr.

Mälim bolşy ýaly, himiki elementler özara birleşmeleri emele getirýärler. Himiki birleşmeler, esasan, şu görnüşde bolýarlar: kislotalar, esaslar, duzlar, oksidler we başgalar.

Meselem:

HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , CaCl_2 we başgalar. Şu maddalar sunda eredilende elektrolitiki dissosiasiýa netijesinde položitel we otrisatel zarýadlanan ionlara dargaýarlar.

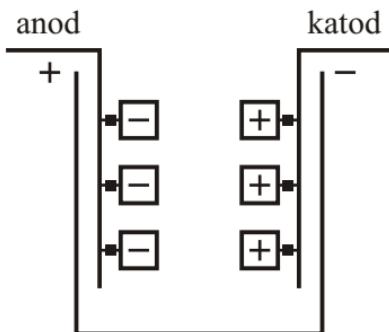
Meselem:



Sundaky emele gelen položitel ionlara **kationlar**, otrisatel ionlara bolsa **anionlar** diýilýär. Munuň sebäbi elektrohimiki prosesde položitel zarýadlanan ionlar katoda, otrisatel zarýadlanan ionlar bolsa anoda tarap hereket edýärler (*1-nji surat*). Şonuň üçin analitiki himiýada erginlerdäki kesgitlenýän ionlar kationlar we anionlar diýip atlandyrylýar.

Meselem:

Na⁺ - kation Ca⁺⁺ - kation
Cl⁻ - anion OH⁻ - anion



1-nji surat.

Elektroliz hadysasynda ionlaryň hereket ugrý

Ionlaryň analitiki toparlara bölünüşi Laboratoriya işi

Ionlar analitiki toparlara, ýagny klaslara bölünýär. Klassifikasiýá ionlaryň ereýjilige esaslanandyr. N.A.Menşutkiniň klassifikasiýasy boýunça metallaryň ionlary (kationlary) 2 sany uly topara bölünýär:

- a) kükürtwodorod ýa-da ammoniý sulfidi tarapyndan çökdürilýän ionlar;
- b) şol reaktiwler bilen çökdürilmeýän ionlar.

Sulfidler bilen çökdürilmeýän ionlar öz gezeginde ammoniý karbonaty bilen çökdürilýänlere we çökdürilmeýänlere bölünýär.

Şeýlelikde, H₂S, ammoniý sulfidi (NH₄)₂S, (NH₄)₂CO₃ umumý ýa-da toparlaýyn reaktiwler hasaplanlyýar.

Şu klassifikasiýá häzirki wagta çenli ulanylyp gelinýär. Bu klassifikasiýá boýunça, kationlar şu aşakdaky 5 analitiki toparlara bölünýär:

- I. Analitiki topar natriý, kaliý, ammoniý, magniý we başga kationlar: (NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Fr⁺, Li⁺, Na⁺, Mg⁺⁺);
- II. Analitiki topar kalsiniň, stronsiniň, bariniň we radiniň, kationlary: (Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Ra⁺⁺);
- III. Analitiki topar nikeliň, kobaltyň, marganesiň, sinkiň, demriň iki walentli kationlary we alýumininiň, demriň, hromuň üç walentli kationlary we başga kationlar: (Be⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Ti^{IV}, Cr⁺⁺⁺, Zr^{IV}, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Co⁺⁺, Ni⁺⁺, Zn⁺⁺);

- IV. Analitiki topar kümşüň 1 walentli kationy, zakisli simabyň kationy, gurşunyň, misiň we kadminiň 2 walentli kationlar, okisli simabyň kationy, wismutyň 3 walentli kationy;
- V. Analitiki topar galaýynyň 2 walentli kationy, myşýagyň, surmanyň 3 walentli kationlary we başgalar;
- I. Analitiki toparyň kationlarynyň umumy toparlaýyn çökdürjisi ýokdur;
- II. Analitiki toparyň kationlary karbonat anionlary bilen çökdürilýärler. Emma $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bilen çökmeýärler (degişli sredada, käbir reaktiwleriň gatnaşmagynda we ş.m.);
- III. Analitiki toparynyň kationlary $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bilen çökdürilýärler. Ýokary turşy erginlerden H_2S arkaly çökdürilmeýärler. IV we V analitiki toparlaryň kationlary H_2S bilen çökdürilýärler, ýagny turşy erginlerde.

Laboratoriýa işleriniň tehnikasy

Analiz edilende hökmany suratda birnäçe tejribe operasiýalar ýerine ýetirilýär.

Olar:

- analiz edilýän ergine haýsy-da bolsa bir degişli reaktiw goşmak arkaly çökündi almak;
- emele gelen çökündini filtrleriň ýa-da sentrifuganyň kömegin bilen erginden aýırmak;
- alnan çökündini suw bilen ýuwmak;
- çökündini eretmek we ondan ergin taýýarlamak.

Su tejribeleri ýerine ýetirmek üçin erginleri, köplenç, gyzdyrmaly ýa-da bugartmaly bolýar. Ýa-da erginden gyzyklandyrýan elementi çykarmak üçin ekstragent goşulýar. Şol ýa-da başga birnäçe operasiýalary ýerine ýetirmek üçin birnäçe görnüşli gapagaçlar ulanylýar. Olar probirkalar, stakanlar, kolbalar we başga enjamlar degişlidir.

Erginleri gyzdymak üçin gaz gorelkalary, elektrik gyzdryjylar ulanylýar. Erginleri süzmek üçin ýörite süzgüçler ulanylýar. Erginleriň berlen göwrümini almak üçin takyk býuretkalar,

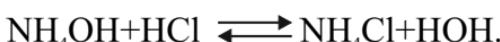
ölçeg kolbalary, pipetkalar ulanylýar. Tejribe işleriniň usullary, tejribe sapaklarynda içgin öwredilýär.

2. HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK. HIMIKI REAKSIÝALARYŇ TIPLERI

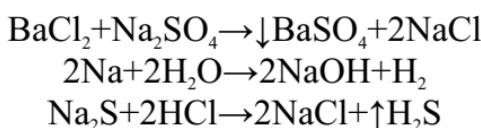
Erginleriň sredasynyň ýagdaýyna baglylykda himiki birleşmeler we elementler dürlü ionlar görnüşinde bolup bilýärler. Köp walentligi ýuze çykarýan elementler (N^{5+} , S^{6+} , Mn^{7+} , W^{6+} we ş.m.) çylşyrymlı ionlary emele getirýärler, ýagny, köplenç halatlarda, kislota galyndylary görnüşinde bolýarlar: NO_3^- , SO_4^{2-} , MnO_4^- , WO_4^{2-} ýagny N^{5+} , S^{6+} , Mn^{7+} görnüşde bolup bilmeýärler. Şonuň üçin munuň ýaly ionlar-anionlar tutuşlygyna kesgitlenýärler. Himiki reaksiýalar, şol sanda analitiki reaksiýalar, köplenç halatda, diňe bir ugurlaýyn bolman, eýsem, olar yzyna gaýdymly, ýagny öwrülişikli bolýar.

Meselem: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HOH}$

Şu reaksiýa diňe çepden saga bolup geçmän, eýsem, sagdan çepe hem bolup geçýär. Şonuň üçin bular ýaly reaksiýalara öwrülişikli reaksiýalar diýilýär we olar şeýle ýazylýar:



Eger - de reaksiýa öwrüliksiz bolsa, ýagny diňe bir tarapa geçýän bolsa, onda oňa **öwrüliksiz reaksiýa** diýilýär. Bu reaksiýa, esasan, ereýjiliği juda pes bolan çökündiler, gaz halyndaky maddalar emele gelende bolup geçýär. Bu reaksiýalarda diňe bir strelna goýulýar:



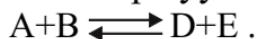
Sebäbi suňa meňzeş reaksiýalarda emele gelýän çökündi ýa-da uçup gidýän gaz şekilli maddalar reaksiýa girmeyärler, reaksiýa

yzyna öwrülikli reaksiýalar himiýada has köp dus gelýärler. Ol reaksiýalar umumy görnüşde şeýle ýazylyp bilner:



Şunda çepden saga geçýän reaksiýa göni reaksiýa, yzyna-sagdan çepe geçýän reaksiýa bolsa **ters reaksiýa** diýilýär. Şu reaksiýalary himikler *S. A. Arrhenius*, *Ýa. I. Mihaylenko* dagylar düýpli öwrenýärler we olaryň kanunalaýyklyklaryny kesgitleyärler.

Tebigatyň beýleki prosesleri ýaly himiki reaksiýalaryň hem tizligi bolýar. Olaryň tizligine esasy täsir edýän faktorlar şulardyr: maddalaryň himiki ukyplylygy, olaryň konsentrasiýasy, temperatura, basyş, katalizatorlar we başgalar. Himikleriň anyk-laýsyna görä, himiki reaksiýanyň tizligi reaksiýa girýän maddalaryň konsentrasiýalaryna göni proporsionaldyr, ýagny özara täsir edýän massalara. Muňa **massalaryň täsir etme kanunu** diýilýär. Diýmek reaksiýa gatnaşyán maddanyň konsentrasiýasy (mukdary) näçe köp bolsa, şonça reaksiýanyň tizligi ýokary bolýar. Şunuň ýaly temperaturanyň ýokary galдыrylmagy hem himiki reaksiýalary çaltlandyrýar. Şunuň üçin himiýada, şol sanda analitiki himiýada, köplenç, reaksiýa geçirilýän erginler gyzdrylyar. Reaksiýa basyşyň täsiri diňe gaz şekilli maddalaryň reaksiýalary geçirilende ýüze çykýar. Reaksiýanyň tipine görä, basyş köpeltemeli, ýa-da azalmaly bolýar. Katalizatorlar hem reaksiýany güýçlendirýärler. Katalizatorlar – bular reaksiýa goşulýan goşmaça maddalardyr. Olar reaksiýa girmeyärler we harç bolmaýarlar, ýöne reaksiýany güýçlendirýärler. Öňki aýdyşymyz ýaly, öwrülikli reaksiýa iki taraplaýyn bolup geçýär, ýagny



Şu ýerde göni reaksiýanyň hem, ters reaksiýanyň hem öz tizlikleri bardyr. Goý, olary şeýle aňladalyň:

Göni reaksiýanyň tizligi:

$$V_i = K_i [A][B].$$

Bu ýerde K_i – tizligiň konstantasy, ol temperatura, basyşa we katalizatora bagly bolýar.

[A][B] – A we B maddalaryň konsentrasiýalary.

Indi şunuň ýaly görnüşinde ters reaksiýanyň tizligini ýazalyň:

$$V_2 = K_2[D][E].$$

Bu ýerde hem K_2 – ters reaksiýasynyň tizliginiň konstantasy.

[D] we [E] – emele gelýän D we E maddalaryň konsentra-siýalary.

Şeýlelikde, şol bir wagtyň özünde biziň berlen sistemamyzda iki sany gapma-garşy prosesler bolup geçýärler. Göni we ters reaksiýalar. Sonda reaksiýanyň geçmegin bilen göni reaksiýanyň tizligi barha azalýar, ters reaksiýanyň tizligi bolsa barha köpelýär. Ahyry şeýle pursat döreýär, ýagny iki reaksiýanyň tizlikleri özara deňleşýärler, ýagny

$$\begin{aligned} V_1 &= V_2 \\ K_1[A][B] &= K_2[D][E] \end{aligned}$$

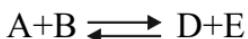
ýa-da başgaça:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[D][E]}{[A][B]} = K.$$

Şeýlelikde, bellibir ýagdaýda, has takygy himiki deňagram-lylyk ýagdaýynda, emele gelen öňümleriň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylynyň başlangyç maddalaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna bolan gatnaşygy hemişelik ululykdyr we oňa **deňagramlylygyň konstantasy "K"** diýilýär. Ol konstanta näçe uly bolsa şonça - da reaksiýa çepden saga geçýär, se-bäbi:

$$K = \frac{K_1}{K_2}.$$

Şeýle hem ol reaksiýanyň çepindäki we sagyndaky ionlaryň konsentrasiýalarynyň biri-birinden nähili tapawutlanýandygyny görkezýär. Meselem, haýsy-da bolsa bir reaksiýa üçin, ýagny



reaksiýa üçin $K=10^{-6}$ -a deň diýeliň.

$$\text{Bu diýildigi } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[D][E]}{[A][B]} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ diýildigidir. Bu ýerde}$$

$[D][E]$ köpeltmek hasyly $[A][B]$ köpeltmek hasylyndan 10^{-6} ýa-da 1000 000 esse kiçidir. Diýmek, goni reaksiýa gaty haýal geçýär. Eger-de reaksiýa gatnaşýan maddalaryň ýanynda koeffisiýentler bar bolsa, ýagny



$$\text{onda } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

$[D], [E], [A], [B]$ – deňagramlylyk konsentrasiýalary.

Massalaryň täsir kanuny diňe elektrolit dällere we gowşak elektrolitolere degişlidir. Ähli güýçli elektrolitler (aşgarlar, güýçli kislotalar, duzlar) üçin ol kanun doly berjaý edilmeýär. Sebäbi güýçli elektrolitler ionlara dissosiasiýalaşýarlar we şol ionlaryň özara täsiri astynda eredilen maddalaryň konsentrasiýasy garaşlyşy ýaly bolmaýar. Sebäbi özara täsir edişme güýçleri netije-sinde ionlaryň tizligi üýtgeýär, ýagny ionlar biri-birine çekisýärler, ýa-da itekleşýärler.

Şonuň üçin massalaryň täsiri kanunyň güýçli elektrolitlerde hem ulanmak maksady bilen konsentrasiýanyň düşünjesiniň deregine aktiwlik diýen düşünje ulanylýar. Bu ululyk ionlaryň özara çekisime (dartyşma) häsiýetini, erän maddanyň eredijä täsir etmegini we ionlaryň hereketine täsir edýän beýleki hadysalary hasaba alýar. Eger ergin çäksiz gowşadylan bolsa, ýagny ýokardaky hadysalaryň täsiri mümkün boldugyça aýrylan bolsa, onda aktiwlik (a) bilen konsentrasiýa (c) deň diýip hasaplamak bolýar: $a = c$.

Hakykatda weli, real erginler üçin san taýdan aktiwlik aşakdaka deňdir:

$$a = fc,$$

f - aktiwlik koeffisiýenti.

Bu koeffisiýent ýaňky aýdylan ähli gysarmalary hasaba alýar we onuň kömegi bilen bolsa aktiwligi tapyp bolýar. Indi şu

aktiwligiň üsti bilen real ergindäki reaksiýalar üçin massalaryň täsir kanunyny şeýle ýazyp bolýar:



Onda onuň deňagramlylyk konstantasy K aktiwligiň üsti bilen şeýle aňladylýar:

$$K = \frac{a_D \cdot a_E}{a_A \cdot a_B}$$

ýa-da $a=fc$ ulansak, onda alarys:

$$K = \frac{C_D \cdot f_D \cdot C_E \cdot f_E}{C_A \cdot f_A \cdot C_B \cdot f_B}.$$

Şonuň üçin, köplenç, himiki termodinamikada konsentrasiýasynyň deregine aktiwlik ulanylýar. Munuň üçin maddanyň aktiwlik koeffisiýentini bilmeli. Emma ony bilmek bolsa köp sebäplere görä aňsat iş däl. Emma şeýle-de bolsa erginleriň käbir konsentrasiýalary üçin ol bellidir, şonuň üçin ilki erginiň ion güýjüni tapýarlar. Ol şeýle hasaplanýar:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Kt] \cdot Z_{Kt}^2 + [An] \cdot Z_{An}^2 + \dots).$$

Bu ýerde $[Kt]^2$, $[An]$ - kationlaryň we anionlaryň konsentrasiýalary, $(g\text{-ion}/\ell)$, Z_{Kt}^2, Z_{An}^2 - kationlaryň we anionlaryň zarýadlary

ýa-da başgaça: $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$.

Erginiň ion güýji ionlaryň konsentrasiýalarynyň olaryň zarýadlarynyň kwadratyna köpelemek hasylynyň ýarym jemine deňdir.

Meselem: 1 l 0,01 mol BaCl₂ we 0,1 mol NaNO₃ erginiň ion güýjüni tapmaly diýeliň.

Çözülişi:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Ba^{2+}] \cdot 2^2 + [Cl^-] \cdot 1^2 + [Na^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-]) \cdot 1^2.$$

Ionlaryň konsentrasiýalary:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] &= 0,01 \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Cl}^-] &= 2 \cdot 0,01 \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Na}^+] &= 0,1 \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{NO}_3^-] &= 0,1 \text{ g-ion}/\ell. \end{aligned}$$

Onda:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,04 + 0,02 + 0,1 + 0,1) = \frac{1}{2} \cdot 0,26 = 0,13. \end{aligned}$$

Ion güýjüniň artmagy bilen erginiň aktiwlik koeffisiýenti pəselýär.

Aşakdaky tablisada dürli ion güýçleri üçin aktiwlik koeffisiýentiniň bahalary berlen:

Ionyň zarýady	Ion güýji, μ						
	0	0,002	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
1	1	0,95	0,90	0,87	0,81	0,76	0,2
2	1	0,82	0,66	0,57	0,44	0,33	0,24
3	1	0,64	0,39	0,28	0,15	0,08	0,04
4	1	0,45	0,19	0,10	0,04	0,01	0,003
H^+ üçin	1	0,97	0,92	0,90	0,88	0,84	0,83
OH^- üçin	1	0,97	0,92	0,89	0,85	0,81	0,80

Mysal: 0,01 mol CaCl_2 we 0,1 mol Na_2SO_4 konsentrasiýaly erginiň ion güýjüni tapmaly:

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2 + [\text{Na}^+] \cdot 1^2)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= 0,01 \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Cl}^-] &= 2 \cdot 0,01 \text{ g-ion}/\ell \end{aligned}$$

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0,1 \text{ g-ion}/\ell$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ g-ion}/\ell.$$

Onda ýerine goýýarys:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33.$$

Mysal: 0,01 mol NaNO₃ + 0,05 mol KCl erginiň μ -ni tapmaly:

$$[\text{Na}^+] = 0,01 \text{ g-ion}/\ell$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,01 \text{ g-ion}/\ell$$

$$[\text{K}^+] = 0,05 \text{ g-ion}/\ell$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ g-ion}/\ell .$$

Onda:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,01 + 0,01 + 0,05 + 0,05) = \frac{1}{2} \cdot 0,12 = 0,06.\end{aligned}$$

Şu tapylan μ üçin ýokardaky tablisadan f -i tapalyň. Tablisada $\mu = 0,06$ üçin f -iň bahasy ýok. Şeýle bolansoň $\mu = 0,05$ üçin f -iň bahasyny tapýarys. Onda $f = 0,81$ (bir zarýadly ionlar üçin). Diýmek, berlen erginiň aktiwlik koeffisiýenti 0,81-e deň eken.

3. SUW ERGINLERINDÄKI DEŇAGRAMLYLYK. GOMOGEN SISTEMALARYŇ WODOROD GÖRKEZIJISI (pH)

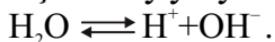
Himiki reaksiýalaryň bolup geçýän ýa-da analiz edilýän sistemalary gomogen ýa-da geterogen bolup bilerler.

Gomogen – haçanda sistemadaky maddalaryň arasynda fazasy boýunça tapawut bolmasa, ýagny meselem: duzlaryň, kislotalaryň, esaslaryň we beýlekileriň suw erginleri. Bu ýerde hemme maddalar suwuk halda ýerleşýärler we olaryň özara üst araçägi ýok.

Geterogen – sistema birnäçe fazadan durýar, meselem: gaz we suwuk maddalardan, gaz we gaty maddalardan, gaty we suwuk maddalardan.

Suwuklykdan we çökündiden ybarat bolan sistema, suwuklykda gazlaryň eremegi we başgalar geterogen sistemalardyr.

Himiýada erediji hökmünde iň köp ulanylýan madda suwdur. Ol analitiki himiýa üçin hem şeýledir. Suw (H_2O) juda gowşak elektrolit hökmünde aşakdaky ýaly dissosiasiýalanýar.



Görnüşi ýaly, suwda H^+ we OH^- toparlary bar. Şonuň üçin ol hem kislota hem-de esas häsiýetlerini ýuze çykarýar. Massalaryň täsir kanuny esasynda şeýle ýazylýar:

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

Bu ýerde K_{H_2O} - suwuň elektrolitik dissosiasiýasynyň konstantasy. Dissosiasiýa geçmedik suwuň molekulalarynyň deňagramlylyk konsentrasiýalary aşakdaka deňdir:

$$[H_2O] = C_{H_2O} - [H^+] = C_{H_2O} - [OH^-].$$

Ýöne $[H^+]$ we $[OH^-]$ örän kiçidirler we olary hasaba almasak bolýar:

$$[H_2O] = C_{H_2O}.$$

Öz gezeginde 1 ℓ suwuň molunyň sany:

$$C_{H_2O} = \frac{1000}{18,015} = 55,5 \text{ mol } 18,015 \text{ M} H_2O.$$

Diýmek, $C_{H_2O} = [H_2O] = 55,5$.

Onda ýokarky formuladan

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

$[H^+][OH^-]$ aňlatma **suwuň ion köpeletmek hasyly** diýilýär.

Ol K_w ululyga deňdir: $[H^+][OH^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

Bu ýerde haçan-da $[H^+] = [OH^-]$ bolanda

$$[H^+][H^+] = 1 \cdot 10^{-14}; \quad [H^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}; \\ [H^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-ion/ℓ}.$$

Diýmek, $[H^+] = 10^{-7}$ we $[OH^-] = 10^{-7}$ g-ion/ℓ bolanda erginde neýtral sreda bolýar. Olaryň biriniň artmagy beýlekisiniň pesel-megine getirýär, sebäbi olaryň köpeltmek hasyly hemiše 10^{-14} bo-lup galmaly.

Meselem: $[H^+] = 10^{-5}$ g-ion/ℓ. Tapmaly: $[OH^-]$. Onda şu aşak-dakyny alýarys:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14};$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ g-ion/ℓ}.$$

Haçanda $[H^+] > [OH^-]$; $H^+ > 10^{-7}$ g-ion/l bolanda sreda turşy bolýar. Haçanda $[H^+] < [OH^-]$; $H^+ < 10^{-7}$ g-ion/l bolanda sreda aşgar bolýar. Diýmek, turşy sredada $[H^+]$ köp bolýar, aşgar sredada $[OH^-]$ köp bolýar. Şeýlelik bilen, $[H^+]$, $[OH^-]$ ionlarynyň kon-sentrasiýasynyň üsti bilen erginleriň kislotadygyny we aşgardy-gyny aňladyp bolýar. Yöne ony has-da oňaýly etmek üçin wodo-rod görkezijisi pH diýilýän düşünje tejribede giňden ulanylýar. Ol bolsa şu aşakdaka deňdir:

$$pH = -\lg[H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]}; \quad [H^+] = 10^{-pH}.$$

Ýagny wodorod görkezijisi bolan pH wodorod ionynyň kon-sentrasiýasynyň ters logarifmine deňdir. Meselem: $[H^+] = 10^{-3}$ bolsa, onda

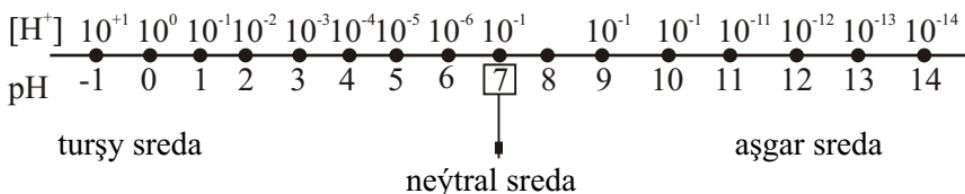
$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3 \text{ we ş.m.}$$

Şonuň üsti bilen gidroksid görkeziji bolan pOH ululygyny hem tapyp bilýäris. Sebäbi $pOH = -\lg[OH^-]$ ýa-da $pH + pOH = 14$; $pH = 14 - pOH$.

Yöne tejribede pOH kän ulanylmaýar, köplenç, diňe pH peý-dalanylýar. Onuň üsti bilen erginleriň sredasyny şeýle häsiyet-lendirip bolýar:

Neýtral sredada	$pH=7$;	$[H^+] = 10^{-7}$ g-ion/ℓ
Turşy sredada	$pH < 7$;	$[H^+] > 10^{-7}$ g-ion/ℓ
Aşgar sredada	$pH > 7$;	$[H^+] < 10^{-7}$ g-ion/ℓ.

Diýmek, erginiň sredasynyň üýtgeýşini şu aşakdaky shema boýunça aňladyp bolýar:



Mysallar:

1. Eger $[H^+] = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$ g-ion/ℓ bolsa, pH ululygyny tapmaly:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\lg 5 - (-2\lg 10) = -0,7 + 2 = 1,3$$

pH = 1,3

$$pOH = 14 - 1,3 = 12,7$$

$$[H^+] = 5,2 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\lg 5,2 \cdot 10^{-5} = -\lg 5,2 - (-5 \lg 10) = -0,72 + 5 = 4,28.$$

2. pH = 2,3 bolanda $[H^+]$ ululygyny tapmaly: $pH = -\lg[H^+]$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$
 ulanýarys:

$$[H^+] = 10^{-2,3} = 10^{-3} \cdot 10^{0,7} = 10^{-3}x$$

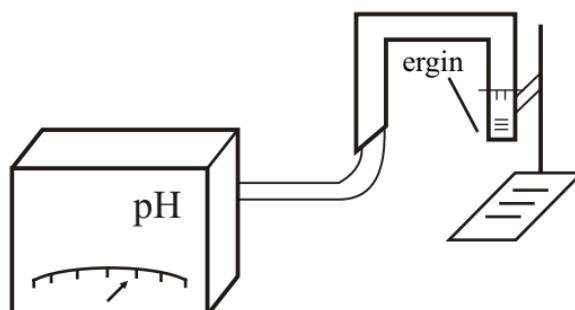
$$x = 10^{0,7}$$

$$\lg x = 0,7$$

$$x = 5.$$

Diýmek, $[H^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ g-ion/ℓ.

Erginleriň pH-y pH-metr diýilýän abzallar bilen ölçenilýär (*2-nji surat*). Suwly erginlerde haçan-da $[H]$ we $[OH]$ uly bahalara eýe bolanlarynda suwuň ionyny şeýle aňlatmaly:



2-nji surat.
Erginiň pH-ny ölçeyji abzal pH-metr

$a_{H^+}, a_{OH^-}, H^+, OH^-$ – ionlaryň aktiwligi

$$a_{H^+} = f_{H^+}[H^+];$$

K_w – konstanta hakyky konsentrasiýasyny hasaba alýar, erginiň ion güýjüne bagly däl.

$$a_{H^+} = f_{H^+}[H^+]; a_{OH^-} = f_{OH^-}[OH^-]$$

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = f_{H^+}[H^+] \cdot f_{OH^-}[OH^-]$$

$$[H^+][OH^-] = \frac{K_w}{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}} = \frac{K_w}{f_1^2}.$$

$$\text{Onda } K_w = [H^+][OH^-] = \frac{K_w}{f_1^2}$$

$f_{H^+}f_{OH^-}$, - aktiwlik koeffisiýenti. Himiki arassa suwda

$$K_w = K'_w = 10^{-14} \text{ sebäbi } a_{H^+} = [H^+]$$

$$a_{OH^-} = [OH^-] \text{ we } f_1 = 1.$$

Mälim bolşy ýaly, gowşak elektrolitler suwda eredilende ionlara dargayalarlar we oňa **elektrolitik dissosiasiýa** diýilýär. Şol üýtgeşmä hem reaksiýa hökmünde garap oňa deňagramlylygyň konstantasyny ulanyp bolýar we ol ululyga **elektrolitik dissosiasiýasynyň konstantasy** diýilýär.

Meselem:

a) bir esasly kislota üçin



$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,82 \cdot 10^{-5};$$

b) 2 esasly kislota üçin



$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,13 \cdot 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,70 \cdot 10^{-11}$$

Görnüşi ýaly, $K_1 > K_2$, diýmek, 1-nji basgańcagyň dissosiasiýasy güýcli geçýär. Umumy erekilen maddanyň haýsy böleginiň ionlara dargamagyny aňladýan sana **elektrolitik dissosiasiýasynyň derejesi (α)** diýilýär:

$$\text{Ol: } \alpha = \frac{C_{\text{dis}}}{C_{\text{umumy}}}.$$

Meselem: eger-de erekilen 0,1 mol maddanyň diňe 0,05 mol y dissozasiýa geçen bolsa onda α ululygy aşakdaka deňdir:

$$\alpha = \frac{0,05}{0,1} = \frac{5}{10} = 0,5.$$

ýa-da 100-e köpeltsek, $0,5 \cdot 100 = 50\%$ -e deňdir. Diýmek, erekilen maddanyň diňe 50%-i ionlara dargapdyr. Güýcli elektrolitlerde, köplenç, $C_{\text{dis}} = C_{\text{umumy}}$ we $\alpha = 1$.

Käbir şertler döretmek arkaly gowşak elektrolitleriň dissosiasiýasyna täsir edip bolýar. Tejribeleriň görkezişi ýaly, gowşak elektrolitleriň dissosiasiýasyny ergini gowşatmak arkaly gazañyp bolýar. Şonuň üçin bu ýagdaýda:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{HAn}} \cdot \frac{V}{m}}.$$

Bu ýerde V - erginiň göwrümi, m - elektrolitiň molunyň sany, K_{HAn} - berlen gowşak elektrolit dissosiasiýa konstantasy.

Elektrolitik dissosiasiýanyň derejesine (α) diňe ergini gowşatmak däl-de, eýsem ergine başga bir elektrolit goşmak hem uly täsir edýär. Şeýlelikde şunuň ýaly kanun ýuze çykýar: Gowşak elektrolitiň erginine güýcli elektrolitiň-güýcli kislotanyň ýa-da esasyň goşulmagy şol gowşak elektrolitiň dissosiasiýasyny peseldýär. Sebäbi $K_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}^-]}$ aňlatma görä kislotanyň goşulma-

gy $[\text{H}^+]$ artmagyna getirýär. Bu bolsa öz gezeginde şol bir elektrolit üçin K_{HAn} hemişelik bolmaly bolansoň $[\text{An}^-]$ azalmagyna alyp barýar. Diýmek, gowşak kislotanyň HAn dissosiasiýasy

peselýär. Edil şunuň ýaly-da gowşak esasyň dissosiasiýasy peselýär, ýagny

$$K_{\text{KtOH}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}$$

4. BUFER ERGINLERINDÄKI DEŇAGRAMLYLYK

Haçan-da biz haýsy-da bolsa $[\text{H}^+]$ -yň bir konsentrasiýaly erginini alsak, aýdaly 0,001 n HCl($-\text{[H}^+]=10^{-3}$ g-ion/ℓ) we ony aýdaly 10 esse gowşatsak, onda wodorod ionynyň konsentrasiyasy hem 10 esse gowşar, ýagny $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ g-ion/ℓ bolar. Tersine, eger başdaky ergine has konsentrasiýasy ýokary HCl goşsak onda $[\text{H}^+]$ köpeler.

Meselem: 0,001n ergine deň göwrümde 0,2 n HCl goşsak, onda $[\text{H}^+]$ deň bolýar.

$$[\text{H}^+] = \frac{2 \cdot 10^{-1} + 10^{-3}}{2} \approx \frac{2 \cdot 10^{-1}}{2} \approx 10^{-1} \text{ g-ion/ℓ}$$

ýa-da
bu ýerde $\text{pH} = -\lg \cdot 10^{-1} = 1$.

Diýmek, güýçli kislotalaryň ýa-da esaslaryň gowşadylan erginlerine suw, kislota ýa-da esas goşulsa, onda $[\text{H}^+]$ we $[\text{OH}^-]$ ýiti üýtgeýärler. Eger-de gowşak kislotanyň we onuň duzlarynyň ýa-da gowşak esaslaryň we olaryň duzlarynyň suw erginlerini alsak we ergini gowşatsak onda $[\text{H}^+]$ we $[\text{OH}^-]$ üýtgemeýär.

Meselem: $[\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}]$; $[\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}]$ sebäbi $\left[\frac{\text{H}^+}{\text{OH}^-} \right]$ gatnaşyk üýtgemän galýar. Käbir erginler gow-şadylanda wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny üýtgewsiz saklap bilmek ukybyna **bufər häsiýet** diýilýär. Şeýle erginlere bolsa, ýagny özünde bir wagtda gowşak kislotany hem onuň du-zuny ýa-da gowşak esasy hem onuň duzuny saklaýan erginlere **bufər erginler** diýilýär. Şeýle erginleriň mysallary: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ we başgalar.

Bu erginleriň kömegini bilen erginiň $[H^+]$ ýa-da pH-yň bahasyny şol bir derejede üýtgetmän saklap bolýar. Ol bolsa aşakdaky sebäplere görä bolup geçýär. Aýdaly CH_3COONa bufer ergine güýçli esas $NaOH$ goşduk diýeli.

Onda gowşak elektrolit bolan suw emele gelýär:



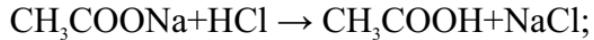
Harç bolan $[H^+]$ -yň deregine ýagny, güýçli esas suwa öwrülýär we pH üýtgemän galýar. Şonuň ýaly-da eger şol bufer erginiň üstüne güýçli kislota goşsak onda aşakdaky reaksiýa bolup geçýär:



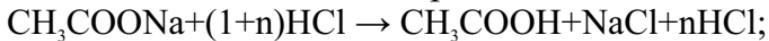
CH_3COOH -gowşak dissosiasiýalaşan kislota emele gelýär, ýagny güýçli kislota HCl gowşak kislota CH_3COOH öwrülýär we $[H^+]$ üýtgemeýär. Emma bufer erginleriniň pH-y, hemişelik ululykda saklap bilmek ukyby çäksiz däldir. Bufer erginine güýçli kislota ýa-da güýçli esas aşa köp goşulsa, onda pH üýtgeýär. Onsoň hem bu ýagdaý dürli bufer erginleri üçin dürli-dürlüdir. Bufer erginiň buferlik ukyby, onuň buferlik sygymy bilen häsiýetlendirilýär. Bufer sygymy bufer erginiň pH-ny 1 birlige üýtgetmek üçin goşulmaly kislotanyň ýa-da esasyň mukdaryny görkezýär (mol/l , $g-ekw/l$). Şol bir bufer ergini üçin bufer sygymy erginiň komponentleriniň konsentrasiýasy näçe ýokary bolsa ol hem şonça ýokarydyr.

Mysal: Eger-de CH_3COONa erginine HCl kislotasyny goşsak, nähili sreda bolar?

1. CH_3COONa we HCl ekwiwalent mukdara goşulan ýagdaýında:



2. HCl ekwiwalent mukdardan köp alınan bolsa:



3. HCl ekwiwalent mukdardan az alınan bolsa: $(1+n)$



Birinji ýagdaýda erginiň pH-y emele gelen CH_3COOH konseñtrasiýasynyň we dissosiasiýasynyň täsiri bilen döreyär, ýagny sreda gowşak turşy bolýar. Ikinji ýagdaý pH artykmaç HCl bilen kesgitlenýär we sreda turşy bolýar. Üçünji ýagdaýda sredanyň pH

su gatnaşyga bagly bolýar: $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$

Eger-de $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} > 1$ turşy;

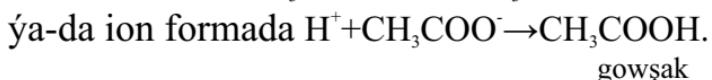
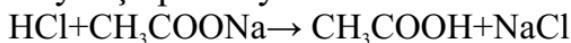
$\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1$ neýtral; $\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} < 1$ aşgar

Bufer täsiriniň manysy

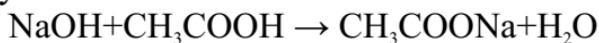
Bufer garyndysy (ergini)	Goşulyan madda	Bufer ergininde bolup geçýän üýtgesmeler
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (pH 4,7)	H_2O	$\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$ üýtgemeýär, şonuň üçin pH üýtgemeýär
	HCl	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$ ýagny güýcli kislota HCl gowşak CH_3COOH kislota öwrülýär. Şonuň üçin pH üýtgemeýär.
	KOH	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$ aşgar kislota bilen neýtrallaşýar we pH üýtgemeýär.
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 9,2)	H_2O	$\frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$ üýtgemeýär, diýmek pH üýtgemeýär
	HCl	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ kislota ammiak bilen neýtrallaşýar, pH üýtgemeýär.
	KOH	$\text{KOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{KCl}$ güýcli aşgar KOH gowşak NH_4OH aşgara öwrülýär we pH üýtgemeýär

Analitiki himiýada, haçan-da reaksiýa pH-yň bellibir bahasynda geçmeli bolanda bufer erginlerini köp ulanmaly bolýar. Meselem: okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda, sulfidler, gideroksidler, karbonatlar, hromatlar, fosfatlar we başgalar çökdürilende. Olaryň käbirleriniň mysallary aşakda getirilen:

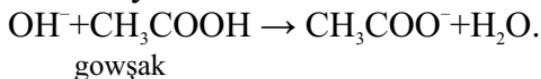
Asetat bufer ergini ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; pH=5) turşy we aşgar erginlerinde çökmeýän çökündileri almak üçin ulanylýar. Bu ýerde goşulýan güýçli kislotanyň güýjüni CH_3COONa aşakdaky reaksiýa boýunça peseldýär:



Güýçli esasyň güýjüni bolsa CH_3COOH aşakdaky reaksiýa boýunça peseldýär:



ýa-da ion formada



Ammiak-ammoniý bufer ergini ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; pH~9).

Bu bariniň, stronsiniň kalsiniň ionlaryny çökdürmek, analiz etmek üçin ulanylýar.

Formiat bufer ergini ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$), pH~12.

Fosfat bufer ergini ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$), pH~8.

Bufer garyndysynyň ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) gowşak kislotadan we onuň duzundan durýan wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň hasaplamlary:

$$\text{Gowşak kislota üçin: } K_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{H}_{\text{An}}]} \quad (1)$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Eger-de bu kislota güýçli elektrolit KtAn goşulsa (CH_3COONa), onda $[\text{An}^-]$ köpelýär. Güýçli elektrolit doly diýen ýaly dissosirleşýär: onda kabul etse bolar:

$$[\text{An}^-_{\text{duzy}}] = C_{\text{KtAn}}.$$

Şeýlelikde, anionyň umumy konsentrasiýasy deňdir:

$$[An^-] = C_{KtAn} + [H^+].$$

Gowşak kislotanyň dissosiasiýa geçmedik molekulalarynyň deň-agramlylyk konsentrasiýasy deňdir:

$$[HAn] = C_{HAn} - [H^+].$$

(1) deňlemä $[An^-]$ hem-de $[HAn^-]$ -i goýup we ony $[H^+]$ -a görä işläp, alarys:

$$K_{HAn} = \frac{[H^+] \{C_{KtAn} + [H^+]\}}{C_{HAn} - [H^+]};$$

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{C_{HAn} - [H^+]}{C_{KtAn} + [H^+]}. \quad .$$

Eger-de $[H^+]$ -i gaty kiçidigini hasap etsek we ony drobuň üstünden we aşagyndan aýyrsak alýarys:

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{C_{HAn}}{C_{KtAn}} \text{ ýa-da } [H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{C_{kislotu}}{C_{duzy}}$$

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}.$$

Şeýle usul bilen gowşak esasdan we onuň duzundan durýan bufer garyndysynyň wodorod ionynyň konsentrasiýasy $[OH^-]$ -iň üsti bilen şeýle tapylýar:

$$\text{Ýokarka meňzeşlikde } [OH^-] = K_{KtOH} \cdot \frac{C_{esas}}{C_{duzy}} \quad (a)$$

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

Muňa (a) formuladan $[OH^-]$ bahasyny goýýarys:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{esas} \frac{C_{esas}}{C_{duzy}}} = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{duzy}}{K_{esas} \cdot C_{esas}};$$

Onda

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{duzy}}{K_{esas} \cdot C_{esas}} ; \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_4Cl}}{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}}.$$

Mysal: 1) $[0,1M CH_3COOH + 0,01M CH_3COONa]$ bufer ergi- nindäki $[H^+]$ -y tapmaly:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1,82 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,01} = \\ = 1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 10^1 = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ g - ion / l.}$$

2) [0,01M NH₄OH+0,1MNH₄Cl] bufer ergininiň pH-ny tapmaly:

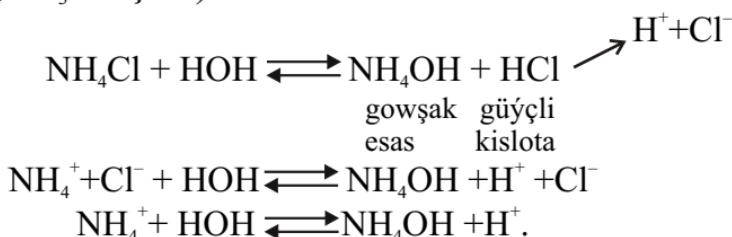
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,1}{1,81 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} \approx \frac{1 \cdot 10^{-9}}{1,81} \cdot 10 = \\ = 0,55 \cdot 10^{-8} = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ g - ion / l.}$$

Onda pH=-lg[H⁺]=-lg5,5·10⁻⁹=-lg5,5-lg10⁻⁹=9-0,74=8,26.

5. DUZLARYŇ GIDROLIZI

Köp halatlarda himiýada käbir duzlar şeýle hem käbir başga maddalar suwda eredilende erginiň pH-y üýtgeýär, ýagny aşgar ýa-da turşy sreda döreyär. Munuň esasy sebäbi şol duzlaryň suw bilen reaksiýa girip goşmaça kislota ýa-da esas döredýänligidir. Şunlukda, käbir duzlaryň suw bilen özara täsirleşende erginiň pH-ny üýtgemek häsiýetine **gidroliz** diýilýär. Gidroliziň terjimesi - suw bilen dargatmak diýmekdir. Yöne gidrolize ähli duzlar däl-de, eýsem, şu aşakdakylar sezewar bolýarlar:

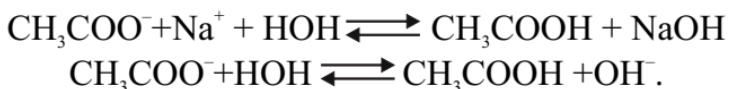
1. Güýçli kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzlar (NH₄Cl, NH₄NO₃ we ş.m.).



Ýagny güýçli kislota emele gelýär we ergin turşy häsiýete eýe bolýar.

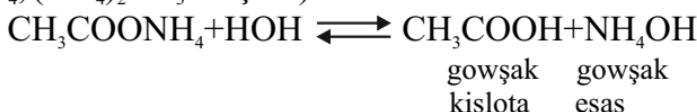
2. Gowşak kislotadan we güýçli esasdan emele gelen duzlar (CH₃COONa, Na₂CO₃ we ş.m.).





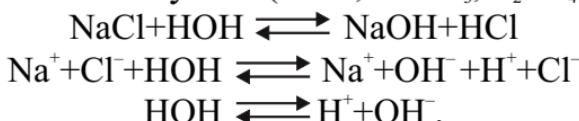
Reaksiýa güýçli esas emele getirýär we ergin aşgar häsiýetine eýe bolýar.

3. Gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzlar ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ we ş.m.).



Bu ýerde emele gelen gowşak kislotanyň ýa-da esasyň haýsysy beýlekä görä sähel güýçlüräk bolsa, şol hem erginiň sredasyny häsiýetlendirýär.

4. Güýçli kislotadan we güýçli esasdan emele gelen duzlar gidrolize sezewar bolmaýarlar (NaCl , NaNO_3 , K_2SO_4 we ş.m.).



Reaksiýa neýtral, sebäbi emele gelýän kislotanyň we esasyň ikiside güýçli we bir-birlerini neýtrallaşdyryýär.

Gidroliz hem öwrülikli üýtgeşmedir. Şonuň üçin ol gidroliz derejesi (α_{gidr}) we gidroliziň konstantasy bilen häsiýetlendirilýär. Gidroliziň derejesi (α_{gidr}) bu duzuň gidrolizlenen böleginiň onuň umumy konsentrasiýasyna bolan gatnaşygyna deňdir:

$$\alpha_{\text{gidr}} = \frac{C_{\text{gidr}}}{C_{\text{umumy}}} .$$

Mysal: 0,1 mol/l konsentrasiýaly NH_4Cl duzunyň gidrolizlenen bölegi 0,05 mol/l.

Onda

$$\alpha_{\text{gidr}} = \frac{0,05}{0,1} = 0,5 = 50 \, \%.$$

Gidroliziň konstantasy onuň deňagramlylyk ýagdaýyny kesgitleyýär.

Meselem:



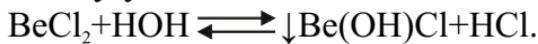
Bu reaksiýa üçin ol aşakdaky ýaly tapylýar:

$$K_{\text{gidr}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]}; \quad K[\text{H}_2\text{O}] = K$$

$$K_{\text{gidr}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

Gidroliz hadysasy himiýada, şeýle hem analitiki himiýada giňden ulanylýar.

Meselem: ol gidrolizlenende çökündi berýän käbir elementleri tapmak üçin ulanylýar.



Käbir ýagdaýda gidroliz peýdaly, käbir ýagdaýlarda bolsa zyýanly. Şonuň üçin gidrolizi käte güýçlendirmeli, käte bolsa ýatyrmaly bolýar. Bu bolsa, esasan, Le-Şatelýeniň prinsipine görä amala aşyrylýar.

Meselem: CH_3COONa duzunyň gidrolizini



güýçlendirmek üçin ergine kislota goşmaly. Şonda ol kislota gidroliz sebäpli bölünip çykýan NaOH-y neýtrallaşdyryýar we reaksiýanyň deňagramlylgyny saga süýsürýär. Diýmek, gidroliz güýçlenýär. Eger-de şol ergine aşgar goşsak, onda onuň OH-ýň konsentrasiýasy köpelýär we deňagramlylyk çepe süýşýär, ýagny gidroliz haýallaşýar ýa-da düýbünden togtayár. Adatça, gidrolizi güýçlendirmek ýa-da gowşatmak üçin şu aşakdaky ýollar ulanylýar:

1) Ergine başga elektrolitleriň, ýagny duzlaryň, kislotalaryň, aşgarlaryň erginini goşmak arkaly;

2) Ergindäki duzuň konsentrasiýasyny üýtgetmek arkaly;

3) Duzuň ergininiň temperaturasyny ýókarlandyrmaýa ýa-da peseltmek arkaly.

Erginiň konsentrasiýasyny gowşatmak ýa-da temperaturasyny ýókarlandyrmaý, köplenç, gidrolizi güýçlendirýär. K_{gidr} , X_{gidr} , α_{gidr} ululyklarynyň tapylyşynyň formulalary su aşakdakylardyr:

Elektrolit	K_{gidr}	X_{gidr} duzuň gidrolizleşen böleginiň konsektasy	α_{gidr}
Gowşak esas we güýçli kislota bilen emele gelen duz (NH ₄ Cl)	$\frac{K_w}{K_{KtOH}}$	$\sqrt{K_{gidr} \cdot C_{KtAn}} = \\ = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{KtAn}}{K_{KtOH}}}$	$\sqrt{K_{gidr} \frac{1}{C_{KtAn}}} = \\ = \sqrt{\frac{K_w}{K_{KtOH} \cdot C_{KtAn}}}$
Güýçli esas we gowşak kislota bilen emele gelen duz (CH ₃ COONa)	$\frac{K_w}{K_{KtOH}}$	$\sqrt{K_{gidr} \cdot C_{KtAn}} = \\ = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{KtAn}}{K_{HAn}}}$	$\sqrt{\frac{K_{gidr} \cdot C_{KtAn}}{C_{KtAn}}} = \\ = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HAn} \cdot C_{KtAn}}}$
Gowşak esas we gowşak kislota bilen emele gelen duz (CH ₃ COONH ₄)	$\frac{K_w}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}}$	$C_{KtAn} \sqrt{K_{gidr}} = \\ = C_{KtAn} \sqrt{\frac{K_w}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}}}$	$K_{gidr} = \\ = \sqrt{\frac{K_w}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}}}$

K_w – suwuň ion köpeltmek hasyly ($1 \cdot 10^{-14}$).

Mysallar we meßekeleler

Gowşak esasyň we güýçli kislotanyň duzy.

1. NH₄NO₃ duzunyň gidroliziniň konstantasyny tapmaly ($t^o = 18^oC$):

Çözülişi:

$$K_{gidr} = \frac{K_{H_2O}}{K_{esas}}$$



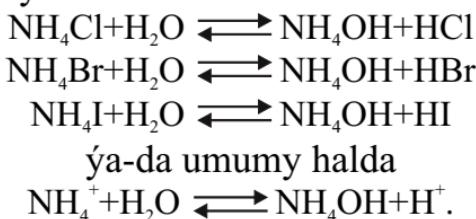
18 °C-da:

$$K_{H_2O} = 0,74 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{NH_4OH} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Onda } K_{\text{gidr}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{esas}}} = \frac{0,74 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = \frac{7,4 \cdot 10^{-15}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 4,23 \cdot 10^{-10}.$$

2. NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I duzlarynyň (18°C) gidrolizleriniň konstantasyny tapmaly.



Bularyň hemmesiniň gidroliziniň konstantasy bir meňzeşdir we şonuň üçin NH_4OH -niň görä K_{gidr} -na deňdir, ýagny $K_{\text{gidr}}=4,23 \cdot 10^{-10}$ (18°C).

3. 0,05N NH_4NO_3 (18°C) erginiň wodorod ionlarynyň aktiviligini, pH ululygyny we gidroliz derejesini hasaplamaly:

Çözülişi: $K_{\text{NH}_4\text{O}} = 1,75 \cdot 10^{-5} > 1 \cdot 10^5$ we $C_{\text{duz}} > 10^{-3}$, onda:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{gidr}} \cdot C_{\text{duz}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{esas}}} \cdot C_{\text{duz}}}$$

$$K_{\text{gidr}} = 4,23 \cdot 10^{-10} (\text{18}^\circ\text{C})$$

$$\text{onda: } [\text{H}^+] = \sqrt{4,23 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/}\ell$$

$$\text{ion güýji: } \mu = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,05 + 1^2 \cdot 0,05) = 0,05.$$

Oňa degişli bolan $f_{\text{H}^+} = 0,81$ onda

$$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = 0,81 \cdot 4,6 \cdot 10^{-6} = 3,72 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/}\ell$$

$$\text{pH} = -\lg 3,72 \cdot 10^{-6} = -\lg 3,72 + 6 = -0,5705 + 6 = 5,43.$$

Gidroliz derejesi

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 9,2 \cdot 10^{-5} = 9,2 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\text{ýa-da } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}} = \sqrt{\frac{0,74 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05}} \approx 9 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-3} \%$$

4. 0,1n NH₄Cl ergininde pH ululygyny we gidroliz derejesini (α) tapmaly (18°C).

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{0,74 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 4,23 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} > 1 \cdot 10^{-5}; \quad C_{\text{NH}_4\text{Cl}} > 10^{-3}.$$

$$\text{Onda: } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{gidr}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \sqrt{4,23 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion}/\ell$$

$$\mu = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1) = \frac{1}{2} \cdot 0,2 = 0,1$$

$$f_{\text{H}^+} = 0,78$$

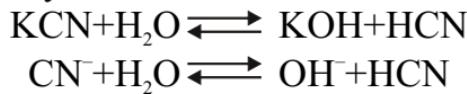
$$a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] f_{\text{H}^+} = 6,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,78 = 5,07 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion}/\ell$$

$$\text{pH} = -\lg 5,07 \cdot 10^{-6} = -\lg 5,07 + 6 = -0,7050 + 6 = 5,295.$$

$$\text{Gidroliz derejesi: } \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

ýa-da $6,5 \cdot 10^{-3} \%$.

Gowşak kislota we güýçli esas bilen emele gelen duzuň gidroliziniň konstantasy:



$$K = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{HCN}}}{a_{\text{CN}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{gidr}} = \frac{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{HCN}}}{a_{\text{CN}^-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{kis}}}$$

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{kis}}}$$

Mysal: CH₃COONa, CH₃COOK, NaCN, NaHCO₃, KHSO₄, NaHS duzlarynyň K_{gidr} ululygyny tapmaly:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}; K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10};$$

$$K'_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 4,3 \cdot 10^{-7}; K'_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1,7 \cdot 10^{-2}; K'_{\text{H}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{kisl}}} ;$$

Çözülişi:

a) $K_{\text{gidr}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 7,25 \cdot 10^{-10} ;$

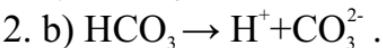
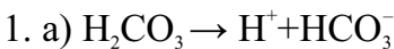
b) $K_{\text{gidr}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,76 \cdot 10^{-5} ;$

c) $K_{\text{gidr}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{4,3 \cdot 10^{-7}} = 2,94 \cdot 10^{-8} ;$

d) $K_{\text{gidr}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 7,46 \cdot 10^{-12} ;$

e) $K_{\text{gidr}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{5,7 \cdot 10^{-8}} = 2,23 \cdot 10^{-7} .$

$\text{NaHCO}_3, \text{KHSO}_3, \text{NaHS}$ konstantasy hasaplananda dissosiasiýanyň 1-nji basgançagyndaky K-nyň bahasy alynmaýar gidroliz 2-nji basgançak boýunça geçýär:



Mysal: 0,01M NaCN duzunyň ergininiň pH ululygyny we gidroliz derejesini tapmaly (25°C):

$$\mu = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01) = 0,01$$

$$f_{\text{H}^+} = 0,89$$

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{kisl}}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,76 \cdot 10^{-5} ;$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{gidr}} \cdot C_{\text{NaCN}}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = \sqrt{17,6 \cdot 10^{-8}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion}/\ell$$

$$\alpha_{\text{OH}^-} = 4,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,89 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion}/\ell.$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - (\text{pOH}) = 13,90 - (-\lg a_{\text{OH}^-}) = 13,90 - (-\lg 3,7 \cdot 10^{-4}) =$$

$$= 13,90 - \lg 3,74 = 13,90 - (0,5682 + 4) = 13,90 - 3,43 = 10,57$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg 3,7 \cdot 10^{-4} = (-0,5682 + 4) = 3,43.$$

Gidroliz derejesi:

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{NaCN}}} = \frac{4,2 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 4,2 \cdot 10^{-2} = 4,2\%.$$

6. ERGIN WE ÇÖKÜNDI ARASYNDAKY DEŇAGRAMLYLYK. EREÝJILIGIŇ KÖPELTMEK HASYLY (EKH)

Dürlü elementlerden ýa-da birleşmelerden durýan maddalaryň analizini ýerine ýetirmek üçin kesgitlenýän elementi şol ýa-da başga bir görnüşde bölüp çykarmaly bolýar.

Muny amala aşyrmak üçin analitiki himiýada dürlü operasiýalar we usullar ulanylýar.

Olar:

1. Ereýjiligi pes bolan birleşmeleri çökdürmek usuly.
2. Elektrohimiki ýol bilen bölmek usuly.
3. Ekstraksiya usuly, ýagny kesgitlenýän maddanyň suw bilen garyşmaýan organiki suwuklyk bilen eredip almak usuly.
4. Gyzdyrmak arkaly kowmak usuly.
5. Hromotografiýa, ion çalyşma sorbentleri bilen bölüp çykarmak usuly we başgalar.

Şularyň içinde in köp ýaýranlarynyň biri çökdürme usulydyr. Bu usulda kesgitlenýän element ýa-da birleşme ýörite çökdürili maddalary goşmak arkaly suwda, kislotada ýa-da aşgallarda eremeýän halyndaky çökündi hökmünde alynýar, soňra alnan çökündiniň hil we mukdar häsiyetlerine görä oňa baha berilýär. Şonda emele gelen çökündi her hili reňkde we görnüşde

bolup biler. Yöne olar strukturasy boýunça esasy iki görnüşde bolýarlar: Kristal we amorf çökündiler. Kristal çökündiler bular bellibir struktura formasyna eýe bolýarlar we molekulasynda kristal gözenekleri bolýar. Amorf çökündilerinde bellibir struktura forma, kristal gurluş bolmaýar. Kristal çökündileriň geometrik görnüşlerini mikroskopyň astynda synlamak mümkündür. Şoňa görä-de kristal çökündileri erginden bölüp aýyrmak, meselem, süzmek arkaly, amorf maddalary bilen deňeşdireninde ýeňildir. Emele gelýän çökündileriň kabiri reňkleri boýunça hem tapawutlanýarlar:

Meselem: AgCl ak, BaSO_4 ak, BaCrO_4 sary, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ goňur reňkli we ş.m.

Çökdürme usuly, köplenç, bellibir şertlerde, ýagny bellibir temperaturada, pH-da, erginleriň konsentrasiýalaryna, çökdürijiniň mukdaryna baglylykda ýerine ýetirilýär. Emele gelen çökündiler öz aralarynda ujypsyz ereýjiligi bilen tapawutlanýarlar. Çökundi bilen ergin aralygynda geterogen ýagdaýyndaky himiki deňagramlylyk döreýär.

Meselem: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Deňagramlylyk ýagdaýynda deňagramlylyk konstantasyny şeýle aňlatса bolýar;

$$K_{\text{AgCl}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

bu ýerde $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, Ag^+ we Cl^- – ionlarynyň deňagramlylyk konsentrasiýalary. $[\text{AgCl}]$ – maddanyň gaty fazadaky konsentrasiýasy.

Geterogen sistemada $[\text{AgCl}]$ hemişelik ululyk, onda:

$$K_{\text{AgCl}} \cdot [\text{AgCl}] = \text{const} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Ýagny doýan suwly erginde az ereýän maddanyň ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly hemişelik ululykdyr we oňa **ereýjiligiň köpeltmek hasyly (EKH)** diýilýär.

Diýmek: $EKH_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

Bu ýerde görnüşine görä bellibir şertlerde bir ionic konsentrasiýasynyň köpelmegi beýleki ionic konsentrasiýasynyň

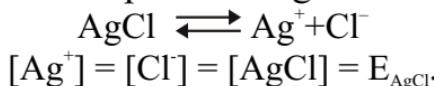
azalmagyna getirýär, çünki olaryň köpeltmek hasyly (EKh) şol bir ululykda bolmaly.

Meselem: ýokardaky mysalda Ag^+ ionlarynyň köpeldilmegi Cl^- ionlarynyň azalmagyna getirýär ýa-da, tersine, dürli görnüşli az ereýji maddalaryň EKh bahalary himiki maglumatnamalar-da getirilýär.

Kähalatlarda käbir erginler üçin konsentrasiýanyň deregine (a) aktiwligi ulanmaly bolýar. Munda aktiwligiň köpeltmek hasyly (AKH) ulanylýar we ol şeýle aňladylýar:

$$\text{AKH}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}} .$$

Ýöne köp halatlarda ereýjiligi has pes bolan maddalar üçin $c=a$ diýip hasaplamak bolýar. Onda $\text{EKh} = \text{AKH}$ bolýar. EKh bahalary ähli az ereýän maddalar üçin ýörite getirilendir. EKh bahasynyň üsti bilen şol maddanyň ereýjiligini (E) bilip bolýar. Aýdaly aşakdaky iki komponentli ergin berlen bolsun:



Onda $\text{EKh}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}]^2$
 $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{EKh}_{\text{AgCl}}}; E_{\text{KtAn}} = \sqrt{\text{EKh}_{\text{KtAn}}} \text{ mol/l} .$

Mysal: aýdaly berlen bolsun $\text{EKh}_{\text{CaCO}_3} = 1,69 \cdot 10^{-3}$.

Tapmaly: $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3]$ we E_{CaCO_3}
 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{2-}$

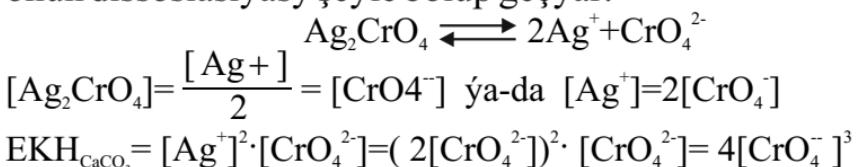
$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{2-}] \text{ we } E_{\text{CaCO}_3},$$

$$\text{EKh}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{++}][\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}^{++}]^2$$

$$[\text{Ca}^{++}] = \sqrt{\text{EKh}_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{1,69 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g-mol/l} .$$

Onda: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g-mol/l}$
 $= [\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} .$

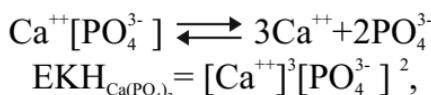
Eger-de madda Kt_2 , An tipli bolsa, aýdaly: Ag_2CrO_4 . Onda onuň dissosiasiýasy şeýle bolup geçýär:



$$[\text{CrO}_4^{-}] = \sqrt[3]{\frac{\text{EHK}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = E_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

ýa-da umumy görnüşde $E_{\text{KtAn}} = \sqrt{\frac{\text{EHK}_{\text{KtAn}}}{4}}$ mol/ℓ.

Eger madda KtAn₂ görnüşde berlen bolsa, onda (meselem, HgI₂) formula ulanylýar (meselem CaF₂). Eger-de madda Kt₃An₂ görnüşde bolsa (meselem Ca₃(PO₄)₂) onda onuň ereýjiligi şeýle tapylyar:



onda onuň ereýjiligi deň bolýar:

$$E_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{\text{EKH}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{3^3 \cdot 2^2}}$$

ýa-da ereýjiliň umumy formulasy:

$$E_{\text{KtaAnb}} = \sqrt[a+b]{\frac{\text{EKH}_{\text{KtaAnb}}}{a^a \cdot b^b}}$$

Mysallar:

1. AgCl duzunyň doýan ergininde [Ag⁺] ionynyň konsentrasiýasy 10⁻⁵ mol/ℓ deňdir. Şonuň ýaly AgCl duzunyň ereýjiligi hem şoňa deň:

$$E_{\text{AgCl}} = C_{\text{AgCl}} = 10^{-5} \text{ mol/ℓ}$$

ýa-da başgaça, g/ℓ görnüşinde:

$$C_{\text{AgCl}} = 10^{-5} \text{ M}_{\text{AgCl}} = 10^{-5} \cdot 143,3 = 0,001433 \text{ g/ℓ} = 1,43 \text{ mg/ℓ}.$$

Ag⁺ ionynyň konsentrasiýasy g/ℓ-de deňdir:

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{AgCl}} = 10^{-5} \text{ mol/ℓ} = 10^{-5} \cdot A_{\text{Ag}} = 10^{-6} \cdot 107,8 = 0,001078 \text{ g/ℓ} = 1,078 \text{ mg/ℓ}.$$

$$\begin{aligned} \text{Şonuň ýaly-da } [\text{Cl}^-] &= C_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ mol/ℓ} = 10^{-5} \cdot 35,5 = \\ &= 0,000355 \text{ g/ℓ} = 0,35 \text{ mg/ℓ}. \end{aligned}$$

Öňki aýdyşymyz ýaly erginde haýsy-da bolsa bir ionyň konsentrasiýasynyň artmagy beýleki ionyň konsentrasiýasynyň pelsenegine getirýär. Aýdaly, ýokarky ergine goşmaça Cl⁻ ionyň birleşmesi, meselem, NaCl goşmaly we goşulýan Cl⁻ ionyň kon-

sentrasiýasy $[Cl^-] = 0,1 \text{ g-ion}/\ell$ deň diýeli. Indi bu ýagdaýda Ag^+ -iň konsentrasiýasynyň bahasyny tapaly: $EKH_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$.

$$\text{Bu ýerde } [Ag^+] = \frac{EKH_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0,1} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ g-ion}/\ell.$$

Diýmek, $[Ag^+]$ -iň konsentrasiýasy $10^{-5} \text{ g-ion}/\ell$ bolanlygyn-dan $10^{-9} \text{ g-ion}/\ell$ boldy, ýagny $\frac{10^{-9}}{10^{-5}} = 10^{-4} = 0,0001$ 10000 esse azaldy. Tersine, $[Cl^-]$ -iň konsentrasiýasy 10^{-5} bolanlygyndan 10^{-1} çenli ulalyp $\frac{10^{-1}}{10^{-5}} = 10000$ esse köpelýär. Uly zarýadly ionly elementleriň täsiri bolsa has-da güýçli bolýar.

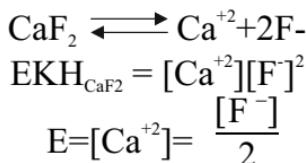
Meselem: CaF_2 ergininiň EKH deňdir $EKH_{CaF_2} = [Ca^{+2}][F^-]^2$

$$[Ca^{+2}] = \frac{EKH_{CaF_2}}{[F^-]^2},$$

ýagny $[F^-] = 100$ esse ulalyp, $[Ca^{+2}] = 100^2 = 10000$ esse kiçelmegine getirýär.

CaF_2 duzunyň suwda ereýjiliginı tapalyň:

$$EKH_{CaF_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$$



formula boýunça

$$E = C_{CaF_2} = \sqrt[3]{\frac{EKH_{CaF_2}}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{10^{-11}} \approx 10^{-4}$$

ýa-da başgaça

$$C_{CaF_2} = 10^{-4};$$

$$M_{CaF_2} = 10^{-4} \cdot 78 = 0,0078 \text{ g/l} = 7,8 \text{ mg}/\ell;$$

$$[F^-] = 2 \cdot C_{CaF_2} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot M_F = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 19 = 38 \cdot 10^{-4} = 0,0038 \text{ g}/\ell = 3,8 \text{ mg}/\ell.$$

Käbir maddalaryň EKH ululyklarynyň bahalary:

$$\begin{aligned} EKH_{AgI} &= 8,3 \cdot 10^{-7} \\ EKH_{CaF_2} &= 4,0 \cdot 10^{-11} \\ EKH_{CaSO_4} &= 2,37 \cdot 10^{-5} \\ EKH_{Ca_3(PO_4)_2} &= 2,0 \cdot 10^{-29}. \end{aligned}$$

Mysal: ergin 1 ℓ-de 200 mg Ba²⁺ we 1 mg Pb²⁺ ionlaryny saklaýar. Eger-de şu ergine damjalap K₂CrO₄ duzunyň ergini goşulanda ilkinji bolup, haýsy maddalar çökýär: BaCrO₄ ýa-da PbCrO₄?

$$\begin{aligned} [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] &= EKH_{BaCrO_4} = 2,4 \cdot 10^{-10} \\ [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] &= EKH_{PbCrO_4} = 1,77 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

Çözülişi: Ba²⁺ we Pb²⁺ ionlarynyň konsentrasiýalaryny tapalyň:

$$\begin{aligned} C_{Ba^{2+}} &= \frac{0,2}{37,36} g\text{-ion}/\ell = [Ba^{2+}] \\ C_{Pb^{2+}} &= \frac{0,001}{207,21} g\text{-ion}/\ell = [Pb^{2+}]. \end{aligned}$$

Indi CrO₄²⁻ ionlaryň BaCrO₄ çökündisini emele getirjek minimal konsentrasiýasyny tapýarys:

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{EKH_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]} = \frac{2,4 \cdot 10^{-10} \cdot 137,36}{0,2} = 1,6 \cdot 10^{-7} g\text{-ion}/\ell.$$

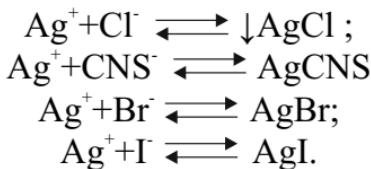
Diýmek, [CrO₄²⁻] ululyggy BaCrO₄ çökündini emele getirmek üçin 1,6·10⁻⁷ g-ion/ℓ - den uly bolmaly.

Indi CrO₄²⁻ ionlarynyň PbCrO₄ çökündisini emele getirjek minimal konsentrasiýasyny tapýarys:

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{EKH_{PbCrO_4}}{[Pb^{2+}]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-14} \cdot 207,21}{0,001} = 3,7 \cdot 10^{-9} g\text{-ion}/\ell.$$

Diýmek, PbCrO₄ çökündisiniň emele gelmegi üçin CrO₄²⁻ az konsentrasiýasy gerek. Onda, PbCrO₄ çökündisi ilki emele gelýär, ýagny çökýär.

Mysal: Erginde Ag⁺ bar bolsa we oňa Cl⁻, CNS⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻ ionlaryny saklaýan ergin goşulanda haýsy reaksiýa iň duýgur hem doly geçýär.



Munuň üçin olaryň berýän çökündileriniň EKH-lerini deňesdirýärler:

$$\begin{aligned} \text{EKH}_{\text{AgCl}} &= 1,6 \cdot 10^{-10} \\ \text{EKH}_{\text{AgCNS}} &= 1,2 \cdot 10^{-12} \\ \text{EKH}_{\text{AgBr}} &= 7,7 \cdot 10^{-13} \\ \text{EKH}_{\text{AgI}} &= 1,3 \cdot 10^{-16} \\ \text{EKH}_{\text{Ag}_2\text{S}} &= 1,6 \cdot 10^{-49}. \end{aligned}$$

Indi çökündilerden soň galan Ag^+ ionlaryň konsentrasiýasy ny tapýarys:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \sqrt{\text{EKH}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Ag}^+] &= \sqrt{\text{EKH}_{\text{AgCNS}}} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-12}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Ag}^+] &= \sqrt{\text{EKH}_{\text{AgBr}}} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-13}} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Ag}^+] &= \sqrt{\text{EKH}_{\text{AgI}}} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-16}} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion}/\ell \\ [\text{Ag}^+] &= \sqrt[3]{2 \text{EKH}_{\text{Ag}_2\text{S}}} = \sqrt[3]{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-48}} = 6,8 \cdot 10^{-17} \text{ g-ion}/\ell. \end{aligned}$$

Diýmek, Ag_2S çökündisi doly çökýär, sebäbi şonda erginde iň az Ag^+ iony galýar. ($6,8 \cdot 10^{-17} \text{ g-ion}/\ell$).

Umumy halda ereýjiligiň formulasynyň çykarylyşy şeýle:



$$\text{EKH}_{\text{KtAn}_b} = \frac{x}{[\text{ax}]^a \cdot [\text{bx}]^b} = \frac{x}{a^a \cdot x^a \cdot b^b \cdot x^b} = a^a \cdot b^b \cdot x^{a+b}.$$

Bu ýerden

$$X^{a+b} = \frac{\text{EKH}_{\text{KtaAnb}}}{a^a \cdot b^b}.$$

Ýa-da:

$$X = \sqrt[a+b]{\frac{\text{EKH}_{\text{KtaAnb}}}{a^a \cdot b^b}}.$$

X bolsa maddanyň ereýjiligiň E-ni mol/ ℓ -de aňladýar. Onda ereýjiligiň umumy formulasы:

$$E_{\text{KtaAnb}} = \sqrt{\frac{EKH_{\text{Kta-Anb}}}{a^a \cdot b^b}} \text{ (mol/ℓ).}$$

7. KOMPLEKS BIRLEŞMELER

Köp sanly himiki birleşmeleriň arasynda ikileýin we kompleks birleşmeler uly orun tutýar. Ikileýin duzlaryň mysallary:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Moruň duzy;

$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ -demir-kaliý kwassylary;

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -kaliý alýuminiý kwassylary;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ -demir ammoniý kwassylary.

Bu duzlar durli duzlaryň molekulalarynyň özara birleşmesi zерарлы emele gelýärler we suwda eredilende düzümindäki ionlaryň ählisine dargaýarlar.

Meselem:



Bu birleşmeler hem adatdaky duzlar ýaly özlerini alyp barýarlar. Emma bulardan tapawutlylykda kompleks birleşmeler başgaça häsiyetleri ýuze çykarýarlar. Kompleks birleşmeleriň mysallary:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ we ş. m.

Bu duzlar suwda eredilende başgaça elektrolitik dissosiasiýasyny ýuze çykarýar.



Şu ýerde Fe^{+3} , Co^{+3} -merkezi ion, kompleks emele getiriji, CN^- , NO_2^- -ligand (addend)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$ -kompleks ion.

Şular ýaly ionlaryň erginlerde ýa-da kristallda bolup bilýän çylşyrymlı birleşmelerine kompleks birleşmeler diýilýär. Kompleks ionlar kwadrat skobka alynýar. Kompleks birleşmeleriň nazaryýetini alymlar A. Warner, A. A. Grinberg, L.A. Çugaew dagylar işläp duzýärler.

Kompleks ionlaryň beýleki ionlardan tapawudy bularyň içindäki ionlary erginde özbaşdak tapmak başartmaýar.

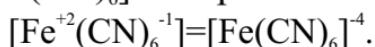
Meselem: $K_4[Fe(CN)_6]$ -kompleks birleşmesinde demir Fe^{++} iony özbaşdak däl-de, eýsem, $[Fe(CN)_6]^-$ ionynyň düzümünde saklanýar.

Ähli kompleks birleşmelerde kompleks emele getiriji hökmünde kation hyzmat edýär. Kompleks emele getiriji ionlar: Co^{++} , Co^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Hg^{++} , Cu^+ , Cu^{++} , Cd^{++} , Ag^+ , Au^+ , Au^{+++} , Pt we başgalar.

Merkezi kompleks emele getiriji ionyň daşyndaky ligandlaryň sanyna koordinasion san diýilýär. Ol, adatça, 4,6 we 2 bahalarda bolýar.

Kompleks ionyň zarýady kompleks emele getiriji ion bilen ligandlaryň zarýadlarynyň algebraik jemine deňdir.

Meselem: $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleks birleşmesinde ol şeýle:



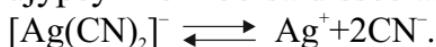
Beýleki duzlar ýaly, kompleks duzlary-da erginlerde ionlara aşakdaky tipde dargaýarlar:



Muňa elektrolitik **dissosiasiýanyň birinji basgańçagy** diýilýär. Emma öz gezeginde kompleks ionyň özi hem elektrolitik dissosiasiýa sezewar bolýar, ýöne gowşak ýagdaýda:



Muňa **ikinji elektrolitik dissosiasiýa** diýilýär. Kompleksleriň durnuksyzlyk konstantasynyň tapylyşy. Aýdaly, berlipdir $K[Ag(CN)_2]$ kompleks duzy. Onda $[Ag(CN)_2]^-$ kompleks iony bar. Şol kompleks ion ujypsyz hem bolsa dissosiasiýa geçýär:



Onda deňagramlylyk ýagdaýynda massalaryň täsiri kanunyny ulanyp ýazyp bilýäris:

$$K_{[Ag(CN)_2]} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]}.$$

Şu ýerde $K_{[Ag(CN)_2]}$ – ululygyna durnuksyzlyk konstantasy diýilýär. (K – durnuksyzlyk).

Onuň ters ululygyna, ýagny $\frac{1}{K[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-}$ - durnuklylyk konstantasy diýilýär.

Diýmek, K durnuksyzlyk näçe kiçi bolsa, kompleks ion şonça durnukly bolýar we tersine.

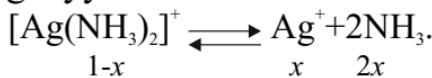
"K" ululygyny bilmek bilen kompleks emele gitirijiniň we ligandyň ergindäki konsentrasiýasyny tapmak bolýar K ululygynyň bahalary durli konsentrasiýaly ionlar üçin ýörite maglumatnamalarda getirilýär.

Mysal: 1 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ erginde kompleks emele getirijiň Ag^+ , ligandlaryň NH_3 konsentrasiýalaryny tapmaly:

Çözülişi:



Deňagramlylyk ýagdaýy



Onda ýokarky deňlemede ornuna goýýarys:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{x \cdot (2x)^2}{1-x} = 5,89 \cdot 10^{-8} .$$

$[\text{Ag}^+]$ ululygy gaty az, şonuň üçin ýazyp bilyärис: $1-x = 1$.

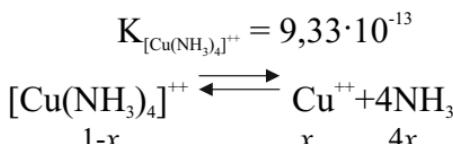
$$\begin{aligned} \text{Onda:} \quad & x \cdot (2x)^2 = 5,89 \cdot 10^{-8} \\ & 4x^3 = 5,89 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{5,89 \cdot 10^{-8}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{58,9 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{14,72 \cdot 10^{-9}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/}\ell .$$

$$\begin{aligned} \text{Onda: } [\text{Ag}^+] &= x = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/}\ell \\ [\text{NH}_3] &= 2x = 2 \cdot 2,4 \cdot 10^{-3} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/}\ell . \end{aligned}$$

Mysal: 1M $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ergininde kompleks emele getirijiň Cu^{++} we erginde ligandyň NH_3 konsentrasiýalaryny tapmaly:

Çözülişi:



$$K_{[Cu(NH_3)_4]^{++}} = \frac{[Cu^{++}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{++}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1-x} = 9,33 \cdot 10^{-13}$$

$$\begin{aligned} x \cdot (4x)^4 &= 9,33 \cdot 10^{-13} \\ 256 \cdot x^5 &= 9,33 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

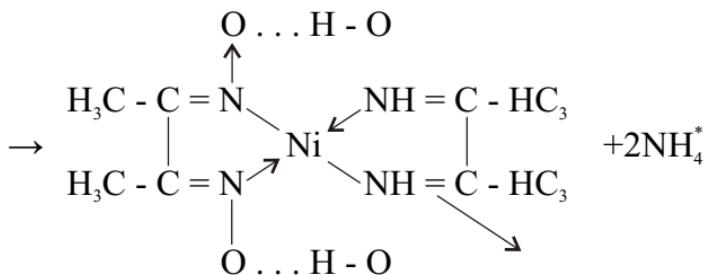
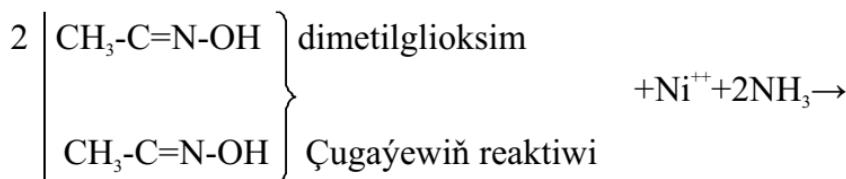
$$x = \sqrt[5]{\frac{9,33 \cdot 10^{-13}}{256}} = \sqrt{\frac{9,33 \cdot 10^{-15}}{256}} \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/l.}$$

Onda: $[Cu^{++}] = x = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/l}$

$$[NH_4^+] = 4x = 4 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/l.}$$

Içki kompleks birleşmeler.

Käbir organiki birleşmeler kompleks emele getirijileriň kationlary bilen birleşmelerinde özboluşly kompleksleri-içki kompleks birleşmelerini emele getirýärler. Munda kation organiki maddalaryň ligandalary bilen baş hem-de goşmaça baglanyşyk arkaly birleşyärler. Baş baglanyşyk tutuş çyzyk bilen, goşmaça baglanyşyk bolsa strelka bilen aňladylýar. İçki kompleks birleşmeleriň biri dimetilglioksimiň (Çugaýewiň reaktiwiniň) nikel bilen emele getirýän birleşmesidir. Ol nikel bilen birleşende şu reaksiýa geçyär:



açyk al gyzyl reňkli nikeliň dimetilglioksimaty.

Içki kompleks birleşmelerine başgaça helatlar diýilýär.

Bu kompleks birleşmeleriň emele gelmegeni üçin organiki maddalaryň funksional toparyndaky wodorod kompleks emele ge-

tiriji kation tarapyndan gysylyp çykarylma hem-de şol madda-da kation bilen koordinasion baglanyşyk arkaly baglanyşyp bil-jek funksional topar bolmaly. Olar, esasan, şular:

a) gysylyp çykarylma wodorody bolan funksional toparlar:

- COOH - karboksil

- OH - gidroksil

=NOH - oksin

- SO₃H - sulfon

- NH₂ - birinji amino topar

=NH - ikinji amino topar

- SH - gidrosulfid.

b) koordinasion baglanyşyk bolup biljek funksional toparlar:

$\geq N, =NH, -NH_2, -OH, =C, =O, -S-, =NOH, -N=N-$.

Kompleks ionlary kähalatlarda has berkitmek ýa-da dargat-mak gerek bolýar, sebäbi käbir kompleks ionlar gaty berk we durnukly bolýarlar, käbirleri bolsa örän durnuksyz bolýar. Şonuň üçin analitiki himiyada şolaryň ikisini-de gazanmak käte gerek bolýar. Dargatmak üçin kompleks ionyň dissosiasiýasyny güýç-lendirmeli. Onuň her hili ýollary bar: ergini gowşatmak, kislota ýa-da aşgar goşmak, okislendirmek, gyzdyrmak we ş.m.

Meselem: $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ kompleks ionyny kislota artyk goş-mak bilen dargatmak aňsat:



Kompleks emele getirmek usul himiki analizde dürli mak-satlar üçin giňden ulanylýar:

1) pes ereýji çökündileri almak üçin:

2) ionlary maskirowka etmek üçin:

3) eremeyän maddany eretmek üçin:

4) birleşmeleriň kislota häsiýetlerini üýtgetmek üçin:

5) birleşmeleriň okislenme-gaýtarma häsiýetlerini üýtget-mek üçin.

Meselem: O-oksihinolin (oksin)

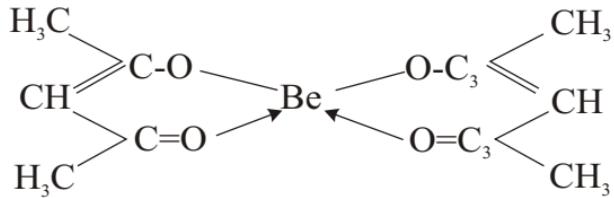
C₉H₆NOH Al -ionlary bilen ýaşyl-sary çökündi berýär-alýu-minniň oksihiolýaty (C₉H₆NO₃)₃Al.

Bu ýerde OH -yň wodorody Al tarapyndan gysylyp çykarylýar. Şol bir wagtda Al=N bilen koordinasion baglanyşýar. Asetilaseton



Be,Al,Cr,Fe,Cu,Co we beýleki ionlar bilen degişli asetilasetonatlary emele getirýär.

Meselem:



Berilliniň asetilasetonaty.

1) köp kationlar kompleks ionlar bilen pes ereýän çökündileri emele getirýärler:

Olardan:

$\text{K}^+(\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6])$ - sary çökündi;

$\text{Fe}^{+++}(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ - gök çökündi;

$\text{Fe}^{++}(\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])_2$ - gök çökündi;

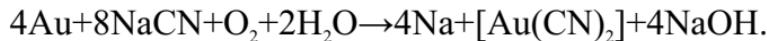
$\text{Cu}^{++}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4])(\text{OH})_2$ - gök çökündi;

↓

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - gyzyl çökündi.

Kompleks birleşmeler käbir reaksiýany geçirmäge päsgel berýän başga ionlary maskirowka etmäge ulanylýar. Meselem, Fe^{+++} ionic beýleki ionlary kesgitlemäge päsgel berýär. Şonuň üçin Fe^{+++} ionyny başga maddany meselem, fosfor kislotasyny goşmak bilen maskirowka edýärler. Sonda reňksiz we berk kompleks $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{--}$ emele gelýär. Fe^{+++} ionic berk izolirlenýär. Käbir çökündiler ýa-da maddalar bolýar, olar hiç bir maddada, şol sanda kislotada hem eremeýärler, meselem, şol maddalary kompleks emele getirmek arkaly eretmek bolýar. Munuň üçin AgCl ýa ş.m. maddalary saklaýan (AgBr , AgI) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ erginiň

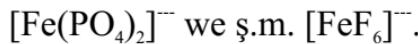
garyndysyny goşmaly. Şonda Ag Cl eremek arkaly kompleks birleşme emele getirýär $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Hatda Au we Ag metallary aşgar metallaryň sianidlerinde ereýärler:



Şu usul bilen altyn magdanlaryndan altyn çykarylýar.

Erginleriň kislota ýa-da okislenme-gaýtarma häsiyetlerini hem şol reaksiýa gatnaşýan haýsy bolsa bir maddany kompleks ionyň kömegi izolirläp, onuň öňki aktiwligini aýyrmak amala aşyrylýar.

Meselem: $2Fe^{+++} + 2J^- = 2Fe^{++} + I_2$ reaksiýany haýallatmagy, ýagny çepe süýşürmegi, kompleks emele getirmek arkaly amala aşyryp bolýar:



8. ANALITIKI HIMIÝADA OKISLENME-GAÝTARYLMA REAKSIÝALARYŇ NAZARYÝETI

Size umumy himiýadan mälim bolşy ýaly, okislenme-gaýtarylma reaksiýalar himiýada, şol sanda analitiki himiýada uly ähmiýete eýedir. Bu reaksiýalar elektronlaryň bir maddadan beýleki madda geçmeli bilen bolup geçýär. Şeýlelikde, elektronlary berýän madda **gaýtaryjy**, elektronlary alýan madda bolsa **okislendiriji** diýilýär.

Gaýtaryjy okislenýär, okislendiriji bolsa gaýtarylýar. Uman bu reaksiýalara **okislenme-gaýtarylma reaksiýalar** diýilýär.

Analitiki himiýada ulanylýan esasy okislendirijiler: H_2O_2 , Na_2O_2 , $KClO_3$, $Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3 , $NaClO_3$, MnO_2 , $NaBrO_3$, Pb_3O_4 , PbO_2 , Na_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, KIO_3 , $NaBrO_3$ şeýle hem ionlar: Ag^+ , Hg^{++} , Cu^{++} , Fe^{+++} we başgalar. Şeýle hem käbir maddalar reaksiýanyň şertine görä hem okislendiriji hem gaýtaryjy bolup bilyärler: H_2O_2 , H_2SO_3 , HNO_3 , S we başgalar.

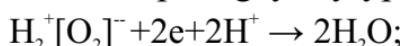
Esasy gaýtaryjylar: Zn , Fe , Al , H_2O_2 , $SrCl_2$, H_2S , H_2SO_3 , HI , $Na_2S_2O_3$ şeýle hem Fe^{++} , T^{+++} , Cr^{++} we başgalar.

Meselem: $2HNO_2 + 2HI \rightarrow 2H_2O + 2NO + I_2$
okislendiriji

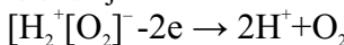


gaýtaryjy →

Şular ýaly hem okislendiriji hem gaýtaryjy bolup bilýän birleşmeler öz-özünden okislenip we gaýtarylyp bilýärler:

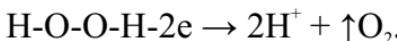


okislendiriji

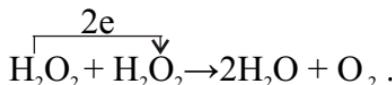


gaýtaryjy

ýa-da onuň shemasy

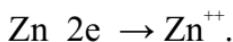


Onuň özünü şeýle alyp barmagy, esasan, sreda we başga faktorlara baglydyr. Şular ýaly maddanyň hem okislenme, hem gaýtarma reaksiýalaryna **disproporsionirleşme reaksiýalary** diýilýär. Netijede:

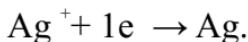


Metallar, metal däller we olaryň çylşyrymlı ionlary özleriň zarýadlaryna görä ýa gaýtaryjy ýa-da okislendiriji bolup çykyş edýärler.

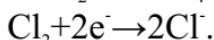
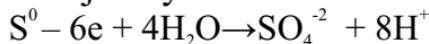
1. Erkin metallar diňe elektron berýär we gaýtaryjy bolýalar:



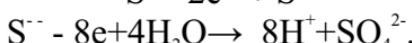
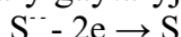
2. Metallaryň ionlary elektrony kabul edýärler we okislendiriji bolup bilýärler:



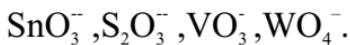
3. Metal däl elementler hem başky ýagdaýyna görä ýa gaýtaryjy, ýa-da okislendiriji bolýarlar:



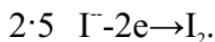
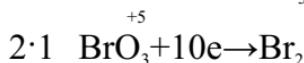
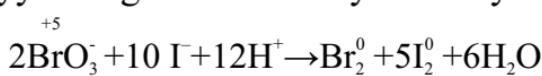
4. Metal dälliň ionlary gaýtaryjy bolup bilýärler:



Sonuň üçin köp walentligi ýüze çýkarýan elementleriň zarýadlaryna görä köp görnüşli birleşmeleri we çylşyrymlı ionlary emele getirýärler:



Özüňize mälim bolşy ýaly okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda esasy meseleleriň biri-de reaksiýanyň deňlemesini düzmekdir. Ony siz eýýäm organiki däl himiýadan bilyärsiňiz:



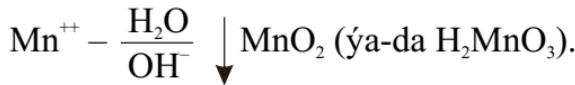
Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary analitiki himiýada giňden ulanylýar:

1. Elementleriň okislenme derejesini üýtgetmek üçin, ýagny ýokary formadan aşak forma, ýa-da, tersine geçmek üçin.

2. Fe^{++} ionlaryny Fe^{+++} ionlaryna geçirmek üçin, haçanda Fe^{++} ionlary beýleki analiziň gidişine päsgeł berýän bolsa.

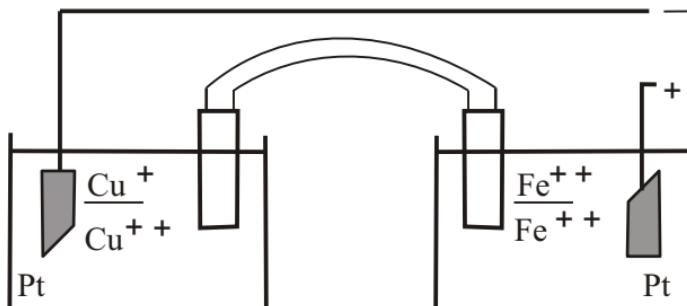
3. Käbir okislendirijiler ýa-da gaýtaryjylar bilen reaksiya girýän ionlary almak üçin:

4. Okislenende ýa-da gaýtarylanda çökündi emele getirýän ionlary bölmek üçin:

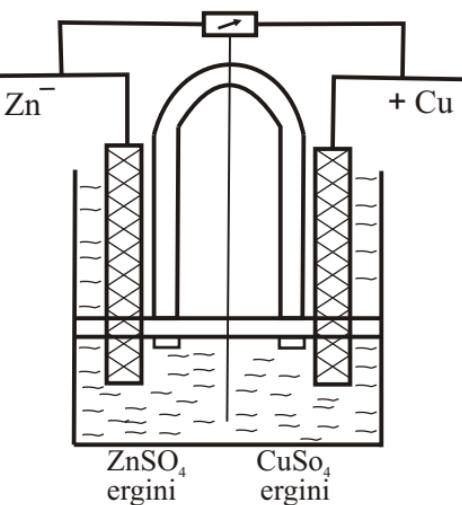


5. Köp sanly maddalary mukdar taýdan kesgitlemek üçin. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň ugrunyň kesgitlenişi.

Munuň üçin okislenme-gaýtarylma reaksiya geçýän galwaniki elementiň shemasyny düzeliň (*3-nji surat*).



3-nji surat.
Galwaniki elementiň shemasy



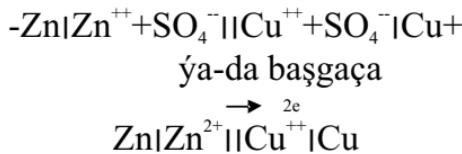
4-nji surat.
Zn/Zn⁺⁺//Cu⁺⁺/Cu galwaniki elementiň shemasy

Şunda şeýle reaksiýalar bolup geçýär:



Birinji Pt elektroddda elektronlar ýygnalýar we elektrod (-) zaryadlanýar. Beýleki Pt elektrodynda bolsa položitel ionlar (Fe⁺⁺) ýygnanýarlar we elektrod (+) zaryadlanýar. Eger-de şu zynjyry birleşdirsek, onda elektrik hereketlendiriji güýji (EHG) ýuze çykýar. Bu ýerde elektronlar Cu⁺/Cu⁺⁺ - erginden beýleki ergine geçýär. Şunuň ýaly-da eger-de Zn we Cu elektrodlaryny

ulansak, hem-de olary özleriniň **duzuna** ýerleşdirsek onda şu shema emele gelýär (*4-nji surat*).



Şeýlelikde şu ýerde EHG güý-jı döreyär ýagny oňa **potensiallaryň tapawudy** diýilýär. Dürli hilli okislenme-gaýtarma reaksiýalarynyň netijeleri wodorod elektrodyň [2H⁺/H₂] potensialy bilen deňesdirilýär. Adatça, ony 0-a deň diýlip alynýar. Beýleki her hilli okislenme-gaýtarma reaksiýalaryň döredýän ionlarynyň ýa-da molekulalarynyň normal elektrod potensiallary ýörite tablisalarda getirilýär. Şonda umumy zynjyrdaky EHG ululgyny kesgitlemek üçin okislendirijiniň potensialyndan gaýtaryjynyň potensialyny aýyrýarlar: EHG

$$(E) = E_{\text{okis}} - E_{\text{gaýt.}}$$

Meselem: $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$
 $\text{Zn} \quad 2e \rightarrow \text{Zn}^{++} \quad E^\circ = -0,7620 \text{ W}$
 $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu} \quad E^\circ = +0,3448 \text{ W}$
 $\text{EHG} = 0,3448 - (-1,7620) = 1,1068 \text{ W.}$

Käbir maddalaryň normal okislenme-gaýtarma potensiallary ýörite maglumatnamalarda getirilýär.

Meselem: $E^0_{2H^+/H_2} = 0$ -a görä käbir sistemalaryň E^0

Okislendiriji	+ne	Gaýtaryjy	E^0 , wolt
K^+	+e	K	-2,922
Ca^{2+}	+2e	Ca	-2,87
Al^{3+}	+3	Al	-1,67
Zn^{2+}	+2e	Zn	-0,762
S	+2e	S^-	-0,508
Fe^{++}	+3e	Fe	-0,036
$2H^+$	+2e	H_2	-0,000
Sn^{+4}	+2e	Sn^{2+}	+0,15
I_2	+2e	$2I^-$	+0,5345
Fe^{3+}	+1e	Fe^{++}	+0,771
Br	+2e	$2Br^-$	+1,0652
Cl_2	+2e	$2Cl^-$	+1,3583
Au^+	+1e	Au	+1,68
F_2	+2e	$2F^-$	+2,85
$-MnO_4^- + 8H^+$	+5e	$Mn^{++} + 4H_2O$	+1,52

Şu tablisadaky bahalary boýunça aşakdaky netijeleri çykaryp bolýar:

1. Kadaly potensialy $E^0_{2H^+/H_2}$ -den kiçi bolsa metallar H-ý kislotalardan gysyp çykaryp bilýär.
2. E kiçi bolan metal E uly bolan metaly onuň duzundan gysyp çykaryar.
3. İň güýçli gaýtaryjylar-aşgar we aşgar ýer metallary, iň pes bolsa-asyl metallar we galogenler.
4. İň güýçli okislendirijiler bolsa galogenlerdir, metallaryň ionlarydyr. Şu tablisa boýunça islendik sistemanyň okislenme-gaýtarma potensialyny ýagny berlen jübütini tapyp bolýar. Okislenme-gaýtarma potensialyny deňesdirip haýsynyň güýçli okislendiriji, haýsysynyň bolsa gaýtaryjydygyny kesitläp bolýar. Emma kadaly okislenme-gaýtarma potensiallary bular diňe, haçanda şol maddalaryň ergindäki konsentrasiýasy, has takygy-

aktiwligi, bire deň bolandakydyr. Beýleki ýagdaýlarda okislenme potensiallary konsentrasiýa baglydyr. Ol baglanyşyk şu aşakdaky deňleme boýunça aňladylýar:

$$E = E_{\text{okis-gayt}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \cdot \frac{[\text{okis}]}{[\text{gayt}]}$$

Bu ýerde: E – hakyky okis-gayt. potensialy (W), $E_{\text{okis-gayt}}^{\circ}$ kadalý. okis-gayt. potensialy (W), R – gaz hemişeligi ($8,314 \text{ J}$), T – erginiň absolýut temperaturasy (K), n berilýän ýa-da kabul edilýän elektronryň sany, F -Faradeýiň sany, (96500 Kulon), $[\text{okis}]$ – okislenen görnüşiň konsentrasiýasy, $[\text{gayt}]$ – gaýtarylan görnüşiň konsentrasiýasy.

Ýa-da olaryň bahalaryny goýmakdan soň:

$$E = E_{\text{okis-gayt}}^{\circ} + \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{n \cdot 96500} \cdot \lg \cdot \frac{[\text{okis}]}{[\text{gayt}]} \quad \text{ýa-da}$$

$$E = E_{\text{okis-gayt}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \cdot \frac{[\text{okis}]^a}{[\text{gayt}]^b} .$$

Haçan-da

$[\text{okisl.}] = [\text{gaýt.}] = 1$ bolanda

$$\lg \frac{1}{1} = \lg 1 = 0. \quad \text{Onda } E = E^{\circ}.$$

Muňa Nernstiň formulasy diýilýär.

Eger-de okislenme-gaýtarma reaksiýa H^+ ionlary hem gat-naşyń bolsa, onda olar hem deňlemä girýär.

$$E = E_{\text{okis/gayt}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \cdot \frac{[\text{okis}]^a \cdot [H^+]^m}{[\text{gayt}]^b} .$$

Bu ýerde a, b, m -okislendirijiniň, gaýtaryjynyň we H^+ ionlaryň ýanyndaky koeffisiýentleriň san bahalary.

Okislenme-gaýtarma reaksiýalarynyň hasaplanышы:

1-nji mysal. Aşakdaky deňlemäniň Okislenme-gaýtarma potensialyny tapmaly:

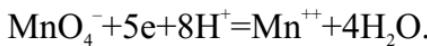


Eger-de: $[\text{Fe}^{+++}] = 0,005 \text{ g-ion}/\ell$ - okislendiriji;

$[Fe^{++}] = 0,1$ g-ion/ ℓ gaýtaryjy bolsa.

$$E = E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{0,005}{0,1} = 0,771 + 0,059 \text{g} \frac{0,005}{0,1} = \\ = 0,771 + 0,059 \lg 0,05 = 0,771 + 0,059 \cdot (\lg 5 \cdot 10^{-2}) = \\ = 0,771 + 0,059 \cdot (0,7 - 2) = 0,771 + (-0,059) \cdot 1,3 = \\ = 0,771 - 0,0767 = 0,6943 \text{ Wolt.}$$

2-nji mysal. Aşakdaky sistemanyň okislendiriji potensialy-ny tapmaly:



Eger-de $[H^+] = 10^{-1}$ g-ion/ ℓ
 $[MnO_4^-] = [Mn^{++}] = 1$ g-ion/ ℓ bolsa:

Cözülişi:

$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{++}}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{++}]};$$

Tablisadan tapýarys: $E_{MnO_4^-/Mn^{++}}^0 = 1,52$ Wolt. Onda:

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-8} = \\ = 1,52 + \frac{0,058}{5} (-8) = 1,52 + 0,059 \cdot (-1,6) = 1,52 - 0,094 = 1,41 \text{ Wolt.}$$

Eger-de erginde köp zarýadly ionlaryň E ululygy tapylsa, onda konsentrasiýanyň deregene aktiwlik goýulýar:

$$E = E_{\text{okis/gayt}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{okis}}}{d_{\text{gaty}}} = \\ = E_{\text{okis/gayt}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{okis}]f_{\text{okis}}}{[\text{gaty}]f_{\text{gaty}}}.$$

Bu ýerde f - aktiwlik koeffisiýenti.

3-nji mysal. Aktiwligi hasap etmek arkaly şu reaksiýa:

$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$ üçin okislendiriji potensialy tapmaly. haçan-da

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{10}{90} = 10^{-1} \text{ we } \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{99,9}{0,1} = 10^{-3}$$

we $\mu=0,1$; $f_{\text{Fe}^{+++}}=0,008$; $f_{\text{Fe}^{++}\text{gazt}}=0,33$

bolanda degişlilikde:

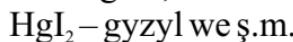
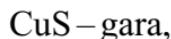
$$E_1 = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \left(\frac{10}{90} \cdot \frac{0,08}{0,33} \right) = 0,771 + 0,059 \cdot (-1,5686) = \\ = 0,679 \text{ Volt.}$$

$$E_2 = 0,771 + 0,059 \cdot \lg \left(\frac{99,9}{0,1} \cdot \frac{0,08}{0,33} \right) = 0,771 + 0,059 \cdot 2,3838 = \\ = 0,9126 \text{ Volt.}$$

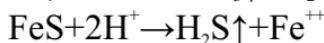
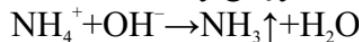
9. HIL ANALİZİNİň HIMIKI WE FİZİKİ-HIMİKİ USULLARY

Maddalaryň hil analizini ýerine ýetirmek üçin şu wagta çenli geçirilen materiallar esasynda şu aşakdaky himiki usullar ulanylýar:

1. Çökdürmek usuly- her hili reňkli çökündini almak:



2. Gaz emele getirmek arkaly geçýän reaksiýalar:



3. Gowşak elektrolitleri emele getirmek arkaly geçýän reaksiýalar CH_3COOH , H_2F_2 , NH_4OH , HgCl

4. Kislota-esas täsirleşme reaksiýalary.

5. Kompleks emele gelme reaksiýalary.

6. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary.

7. Ion çalyşma reaksiýalary.

8. Katalitiki reaksiýalar.

Himiki usullardan başga-da birnäçe fiziki usullar hem ulanylýar:

1. Spektral hil analizi. Bu usulyň manysy kesgitlenýän maddalaryň gyzdyrylanda bölünip çykýan (emissiýa) spektrlerini synlamakdan ybarattdyr.

2. Luminessensiýa (flúoresensiýa) hil analizi. Bu usul ultramelewše şöhleleriň täsirinden döreyän şöhlelenmäni ulanmak lyga esaslanýar.

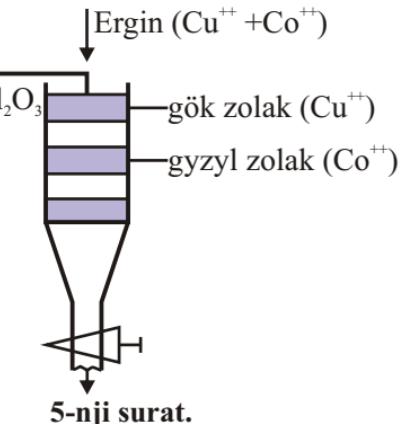
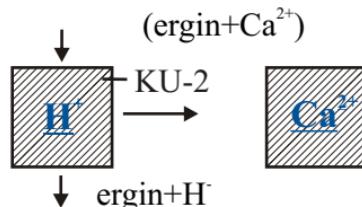
3. Rentgenostruktura analizi. Bu usul rentgen şöhleleriniň kömegi bilen maddanyň strukturasyny we ondaky ionlaryň, molekulalaryň ýerleşmegini kesgitlemeklige esaslanýar.

4. Mass-spektrometrik usuly. Bu usul kesgitlenyän maddanyň ionlaşan bölejikleriniň magnit meýdanynda olaryň massasynyň zarýadyna görä gatnaşygy boýunça sowulmasyny kesgitlemäge esaslanandyr.

5. Hromatografiki usul. Bu usul adsorbentiň üstünden ergin goýberilende adsorbent tarapyndan maddalaryň dürli hili ýuw-dulmagyna esaslanýar. Her bir maddanyň öz adsorbsiya edişme ukyby bolýar. Şonuň üçin bir madda gowy, beýleki bolsa gowşak ýa-da düýbden adsorbsiya edilmeýär. Şeýlelikde, sorbentiň dürli derejesindüne gatlak emele gelýär (*5-nji surat*).

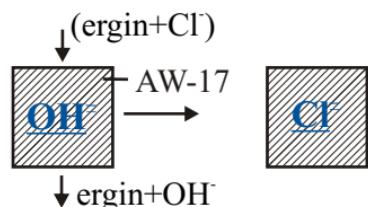
Hromatografiýanyň görnüşleri köpdür: Kagyzdaky hromatografiýa, gaz-suwuk hromatografiýa, gaz hromatografiýa. Şolaryň biri hökmünde ionçalyşma hromatografiýasyny hem görkezmek bolýar. Ol adsorbentlere **ionitler** diýilýär. Bularda ergin-däki ionlar bilen sorbentdäki ionlar arasynda ekwiwalent gatnaşylda ion çalşygy bolup geçýär.

Meselem:



Sorbentiň işleýiş shemasy

5-nji surat



Soňra şol ýuwudylan element başga bir elementiň ergini bilen ýuwlup çykarylýar we kesgitlenýär. Ionitleriň görnüşi giň-

dir. Olar organiki sintetiki maddalar we tebigy birleşmeler bolýarlar: KU-1, KU-2, KB-4, AW-17, SB-1, alýuminiý oksidi, kremniý oksidi. Reaksiýanyň özboluşlylygy we duýgurlylygy.

Özboluşlylygy ýa-da reaksiýanyň aýratynlygy diýlip beýleki ionlaryň bar bolmaklygyna garamazdan diňe kesgitlenýän ionlaryň käbir reaktiwleriň kömegi bilen açyp ýa-da kesgitläp bolmaklygyna aýdylýar.

Meselem: ammoniý rodonidi kobalta täsir etdirsek açık gök reňkli birleşme, şol reaktive demriň erginini damdysak, gyzyl reňkli birleşmeler emele gelyärler (SCN^-).

Ýa-da öňki aýdyşymyz ýaly Ni^{++} ionyny dimetilglioksim bilen açyp bolýar.

Reaksiýanyň duýgurlygy diýip bir damja ergindäki (0,01–0,03ml) iki reaktiwň kömegi bilen kesgitläp, tapyp boljak iň az mukdaryna aýdylýar. Reaksiýanyň duýgurlygy şu aşakdaky ululyklaryň kömegi bilen aňladylýar: açylýan minimum, minimal konsentrasiýa, predel gowşatmak. Açylýan minimum analiz edilýän madda, diňe gözlenilýän maddanyň iň az mukdaryny aňladýar. Ol gaty kiçi san bolup bilyär. 0,000001 g ýa-da 1 mkg. Bir damja ergindäki açylýan minimum 5 mkg deňdir. Minimal (predel) konsentrasiýa diýip şol reaktiw bilen açmak üçin mümkün bolan iň kiçi konsentrasiýa aýdylýar.

Predel gowşatmak diýlip şol minimal konsentrasiýany üpjün etmek üçin mümkün bolan iň kiçi gowşatma aýdylýar, meselem, 1 g K^+ 10000 ml erginde. Bularyň özara baglanyşygy şeýle aňladylýar.

$$V_{\min} = \frac{n \cdot W_{\text{pred}}}{10^{-6}};$$

$$W_{\text{pred}} = \frac{C}{C_{\min}} = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{m};$$

$$C_{\min} = \frac{1}{W_{\text{pred}}} = 1 : \frac{W_{\min} \cdot 10^6}{m};$$

$$m = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{W_{\text{pred}}} = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6.$$

Bu ýerde: m – açylýan minimum (mkg), C_{\min} – minimal (predel) konsentrasiýa, W_{pred} – predel gowşatmak, V_{\min} – minimal ergin (ml-de) – açylýan ionlary tapmak üçin talap edilýän göwrüm.

Mysal: $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ görnüşde K^+ ionyny tapmak üçin gerek bolan erginiň minimal göwrümini tapmaly (V_{\min}). Açylýan minimum 1 mkg-a deňdir, predel gowşatma bolsa 50000-dir.

$$\text{Onda: } V_{\min} = \frac{m \cdot W_{\text{pred}}}{10^6} = \frac{1 \cdot 50000}{10^6} = 0,05 \text{ ml.}$$

10. MUKDAR ANALIZI

Bilşimiz ýaly, hil analizi bölümde mukdar analizine degişli bolan käbir düşünjeleri beripdik. Şeýle hem tereziniň kömegi bilen käbir maddalaryň bellibir mukdaryny çekipdiňiz, göwrümleri ölçüpdiňiz, käbir çylşyrymly maddalaryň dargaýsyny görüpdiňiz. Görnüşi ýaly hil analizi mukdar analiziniň öňünden gelýär. Öz gezeginde mukdar analizi şu aşakdaky lary amala aşyr-maga mümkünçilik berýär:

1. Maddanyň düzümini kesgitlemäge we onuň formulasyny tapmaga.
2. Barlanylýan nusgada ol ýa-da başga maddanyň mukdaryny kesgitlemäge.
3. Ähli ýa-da käbir elementleriň berlen maddadaky mukdaryny tapmaga.
4. Analizlenýän maddada esasy komponentleriň mukdaryny tapmaga (meselem sementde CaO , MgO , SiO_2 we başgalaryň mukdaryny).
5. Elementleriň ýa-da birleşmeleriň kesgitli formada bolýan görnüşiniň mukdaryny tapmaga, erginlerde demriň Fe^{++} , Fe^{+++} we başgalaryň görnüşlerini tapmaga.
6. Aýratyn arassa maddalarda käbir elementleriň garyndysyny tapmaga, ýagny metallarda, duzlarda, erginlerde, magdanlarda we başgalarda.
7. Käbir radikallaryň, funksional toparlaryň, organiki maddalaryň mukdaryny tapmaga.

8. Geterogen maddalaryň düzümde käbir elementleriň şol maddanyň alnyşyna görä emele gelen mukdaryny kesgitlemäge.

Şeýlelik bilen, mukdar analizi-bu himiki, fiziki, fiziki-himiki usullaryň derňewleri arkaly analiz edilýän maddanyň nusgasyn-da bellibir takyklyk bilen kesgitlenilýän maddalaryň mukdaryny, konsentrasiýasyny anyklamaga mümkünçilik berýän usuldyr.

Mukdar analizi tehniki, önumçilik, ylym, ekologiki we başga köp sanly obýektleriň himiki düzümmini, mukdaryny we beýleki tehnologiki prosesleri amala aşyrmak üçin uly ähmiýete eýedir.

Analizleri awtomatlaşdymak, eňilleşdirmek üçin bolsa, köplenç, fiziki-himiki inistrumental usullar ulanylýar. Bu usullar şol bir wagtyň özünde analizi çalt we köp mukdarda ýerine ýetirmäge mümkünçilik berýär.

Öz gezeginde mukdar analiziniň himiki usullary agram we göwrüm analizlerini öz içine alýar.

a) agram analizi-bu kesgitlenýän maddanyň ýa-da onuň düzüm böleginiň massasyny takyk ölçemeklige esaslanandyr. Bu maksat üçin adaty kesgitlenýän madda, meselem, çökdürmek we başga usullar arkaly jisimden bölünip çykarylýar. Onsoň şol çykarylan maddanyň agramyny jisimiň umumy agramyna gatnaşdyryarlar we onuň, meselem, % mukdaryny tapýarlar.

Mysal: 0,50 g hek daşynda analiz arkaly 0,20 g CaO tapylypdyr. Diýmek, CaO mukdary şeýle bolýar:

$$\frac{0,20 \cdot 100}{0,50} = \frac{20}{0,50} = 40 \%$$

Hasaplamlalar şeýle hem normal (N), molýar (M) we beýleki konsentrasiýalaryň üsti bilen aňladylyp bilner. Munuň üçin çekim "a" tehniki himiki terezilerde (0,01g takyklygy bilen) ýa-da has takyk analitiki terezilerde (0,0001g takyklygy bilen) çekilipli alynýar. Agram analizi özüniň has takyklygy bilen beýlekilerden tapawutlanýar, sebäbi çekimi gaty ýokary takyklykda çekip almak mümkün.

b) göwrüm (titrimetrik analiz) - bu bellibir konsentrasiýaly erginiň beýleki düzumi kesgitlenýän maddanyň ergini bilen bo-

lan reaksiýasyna esaslanandyr. Sebäbi analiz edilýän maddanyň ergini standart erginiň kömegi bilen tapylýar. Bu usul, esasan ekwiyalentlik kanunyna esaslanandyr, ýagny A madda beýleki B madda bilen şeýle ekwiyalent ýagdaýda reagirleşýär:

$$\frac{E_A}{d_A} = \frac{E_B}{d_B}$$

Onda

$$d_A = \frac{E_A \cdot d_B}{E_B} = \frac{E_A \cdot V_B \cdot T_B}{E_B}$$

$$d_A = \frac{E_A \cdot V_B \cdot T_B}{E_B} \cdot \frac{100}{d}$$

Bu ýerde d_A - kesgitlenýän maddanyň agramy (g), V_B - titrlemäge sarp edilen B maddanyň ergininiň göwrümi (ml), T_B - şol erginiň titri (g/ml, mg/ml), E_A - A maddanyň g-ekwiyalenti, E_B - B maddanyň g-ekwiyalenti, a - analiz edilýän maddanyň çekimi (g).

Agram analizi bilen göwrüm analiziniň tapawutlary şular- dan ybaratdyr: agram analizi-anyk çekilen agramdan, göwrüm analizi bolsa-anyk ölçenen göwrümden ybaratdyr. Agram analizi köp wagt talap edýär (birnäçe sagatlap we ondan-da köp). Göwrüm analizi birnäçe minutda tamamlanýar. Agram analizi klassiki usul hasapanylýar we ýokary takyklygy bilen häsiýetlendirilýär. Onuň takyklygy 0,01-0,005 % bolýar. Göwrüm analizi beýle takyk däldir we onuň takyklygy 0,1-0,5 %. Adatça, çekim "a" > 0,05-0,1 g, göwrüm bolsa, $U > 1$ ml möçberde 0,020, 0,025 ml takyklyk bilen alynýar.

Öňki aýdyşymyz ýaly mukdar analizinde uly ýa-da kiçi mukdarda çekim alnyp bilner. Şoňa görä-de mikro-, ýarymmikro- we makromukdar analizleri bardyr.

Mikro we ýarymmikro usulda analiz edilýän maddanyň mukdary 10 mg çemesi bolýar.

Köplenç, analiz edilýän nusga birnäçe maddalardan ybarat bolýar. Meselem, magdanlar her hilli elementleriň birleşmeleriň garyndysydyr. Şol magdanda kesgitlenýän madda, adatça,

endigan ýerleşmeýär. Şonuň üçin bular ýaly gaty maddalardan ortaça nusgany almak üçin analiz edilýän maddany endigan garyşdymaly we bar bolan usullar arkaly orta nusgany almaly. Yogsam alnan nusga kesgitlenýän madda boýunça ýa baý, ýa-da garyp bolmagy mümkün. Şeýle hem suwuk erginleriň orta nusgasyny almak üçin olary ilki oňat çaykamak arkaly garyşdymaly. Şeýle edilmese analiziň ýoýulmagy mümkün. Analiziň takyklygyny, köplenç, absolýut ýa-da otnositel ýalňyşlyklaryň üsti bilen häsiýetlendirýärler. Adatça, analiz üçin alynýan çekimiň agramy näçe uly bolsa, onda analiziň takyklygy şonça ýokary bolýar.

Mysal: 0,0001 g takyklyk bilen analiz üçin agramlary 0,0200 g we 0,2000 g bolan iki sany çekimler alnan. Absolýut ýalňyş (ΔX_{abs}) iki ýagdaýda-da 0,0002 g. Onda olaryň otnositel ýalňyşlyklaryny kesgitlemeli:

$$a) \Delta X_{otn} = \frac{\Delta X_{abs}}{a} \cdot 100 = \frac{0,002 \cdot 100}{0,02} = 1\% .$$

$$b) \Delta X_{otn} = \frac{0,002 \cdot 100}{0,2} = 0,1\% .$$

Diýmek, 0,2000 g çekimiň analizi 0,0200 g çekimiň analizinden 10 esse takyk.

Ýalňyşlyklaryň döreýşine, görnüşlerine we olaryň hasaba alnyşyna soňra ýörite aýratyn serederis.

11. GÖWRÜM ANALIZI. NEÝTRALLAŞDYRMA USULY

Göwrüm analizinde erginlerde geçýän her hili reaksiýalar ulanylýar: neýtrallaşdyma, çökdürme, kompleks emele getirme, okislenme-gaýtarylma we başgalar. Şu reaksiýalaryň hemmesinde esasy berjaý edilmeli şert-ol hem erginler hem-de olardaky maddalar öz aralarynda diňe ekwiwalent mukdarda reagirleşmeli. Başgaça aşağıdaky gatnaşyk berjaý edilmeli:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{V_B}{V_A} \quad \text{ýa-da} \quad N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B.$$

Bu ýerde N_A ; N_B - reagirleşýän A we B maddalaryň erginleriniň normal konsentrasiýalary, V_A ; V_B - ekwiyalentlik nokadynda reagirleşýän A we B maddalarynyň sarp edilen göwrümleri.

Reaksiýanyň ahyrynda, ýagny ekwiyalentlik nokadynda reagirleşýän maddalaryň erginleriniň göwrümleri olaryň normallygyna ters proporsionaldyr. Şonuň üçin ýokarky aňlatma proporsionallyk düzgüni diýilýär. Normallyk (N) bu bolsa erginiň 1l-inde eredilen maddanyň gr-ekwiyalentiniň sanydyr. Dürli göwrümlü erginler üçin aşakdaky formula boýunça hasaplanýlyar:

$$N = \frac{a}{E} \cdot \frac{1000}{V}.$$

Bu ýerde a - V (ml) göwrümlü erginde eredilen maddanyň mukdary, E - şol maddanyň ekwiyalenti

Mysal: Egerde 7,1 g Na_2SO_4 eredilip, 500 ml ergin taýýar lanylan bolsa, onda şol erginiň normallygyny kesitlemeli:

$$N = \frac{7,1 \cdot 1000}{71 \cdot 500} = 0,2.$$

Diýmek, berlen erginiň normallygy 0,2 N.

Neýtrallaşma usulyna kislotalaryň (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH ...), aşgarylaryň (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) kesgitlenişi degişlidir.

Şeýle bolangoň neýtrallaşma usulyna umuman kislota-esas titrلنіş usuly hem diýilýär. Şonuň üçin, adatça, neýtrallaşma üýtgeşmesi H^+ we OH^- ionlarynyň arasynda geçip, suw emele gelmezi bilen neýtrallaşýar:



Reaksiýanyň guitarýan pursadyny, ýagny ekwiyalentlik nokadyny ýörite indikatorlaryň kömeginde kesitleyärler.

Indikatorlar - bular ekwiyalent nokadyndan geçende reňkini üýtgedip bilýän maddalar. Olar titrlenýän ergine ýörite goşulýarlar. Şonuň üçin analiziň takyklygy köp halatda indikator-

laryň reaksiýon sredisynda özünü alyp barşyna köp derejede baglydyr. Şeýle bolan indikatorlary saýlamak iň bir wajyp talaplaryň birdir. Iň ideal ýagdaý-indikator özüniň reňkini gönü ekwiyalent nokadynda üýtgedip bilmeli. Emma iş ýüzünde 0,1% töwerekli mundan sowa düşmegi mümkün: ýagny ýa azrak ýa-da köpräk titrlemäge ergin gitmegi mümkün. Her bir maddanyň neýtrallaşma reaksiýasyna degişli bolan ekwiyalentlik nokady titrleme çyzyklary arkaly tapylýar. Sol nokatda, ýagny titrlemäniň böken ýerinde, bellibir pH-yň bahasy bolýar.

Köp esasly kislotalar güýcli aşgarlar bilen titrلنende birnäçe ekwiyalentlik nokatlary döreýär.

Meselem: H_3PO_4 kislotasy KOH ergini bilen titrлененде 2 ekwiyalent nokady, ýagny 2 titrlemek böküşi bolup geçýär:

1 - ekw. nokat ($\rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4$), pH = 4,5

2 - ekw. nokat ($\rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4$), pH = 9,2.

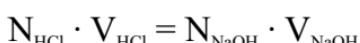
Diýmek, bu ýagdaýda uniwersal indikatorlar (iki reňkli indikatorlar) bilen titrlemeli.

Neýtrallaşma usullarynyň iň möhüm indikatorlary

Indikatoryň ady	Her hili sredada indikatoryň reňki		
	Turşy sreda	Neýtral sreda	Aşgar sreda
Metil-mämişi	Gyzyl pH<3,1	Mämişi 3,1<pH<4,4	Sary pH>4,4
Metil gyzyl	Gyzyl pH<4,2	Mämişi 4,2<pH<6,3	Sary pH>6,3
Fenolftaleýin	Reňksiz pH<8,0	Reňksiz 8,0<pH<9,8	Gyzyl pH>9,8
Lakmus	Gyzyl pH<5	Syýa reňkli 5<pH<8,8	Gök pH>8

Geliň indi neýtrallaşma usulyna degişli titrlemäniň käbir mysallaryna seredip geçeliň.

1. Goý, 25 ml 0,1 N NaOH erginini neýtrallaşdymak üçin, 0,2N HCl ergininiň gerek bolan göwrümmini tapmaly bolsun.



$$V_{HCl} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{N_{HCl}} = \frac{0,1 \cdot 25}{0,2} = 12,5 \text{ ml.}$$

2. 0,01 N HCl erginiň $[H^+]$ -ny we pH-ny tapmaly:

$$[H^+] = C_{HCl} = 0,01 = 10^{-2} \text{ g-ion/l}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2.$$

3. 0,05 M HCl kislotasynyň $[H^+]$ -ny we pH-yны tapmaly:

$$[H^+] = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/l}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\lg 5 + 2 = -0,7 + 2 = 1,3.$$

4. 0,01M H_2SO_4 erginiň $[H^+]$ we pH-ny tapmaly:



$$0,01 \quad 2 \cdot 0,01 \quad 0,01.$$

$$[H^+] = 2 \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/l}$$

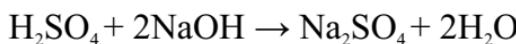
$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = -0,3 + 2 = 1,7.$$

12. TAKYK KONSENTRASIÝALY ERGINLERİ TAÝÝARLAMAKLYGYŇ HASAPLAMALARY

Neytrallaşma usulynda titrleme çyzyklarynyň tapylyşy.

Aýdaly NaOH ergini H_2SO_4 bilen titrlenýän bolsun. Onda H_2SO_4 erginine işçi ergin diýilýär. Goý, onuň titri $T = 0,009810 \text{ g/ml}$. NaOH erginini titremäge 21,05 ml H_2SO_4 gidipdir.

Çözülişi:



$$98,08 \quad 80,00$$

$$g_{H_2SO_4} = T_B \cdot V_B = 0,009810 \cdot 21,05 = 0,2065 \text{ g.}$$

Reaksiýa boýunça, ýagny stehiometriýa boýunça bolsa H_2SO_4 aşgar NaOH bilen aşakdaky gatnaşykda reagirleşýär:

$$98,08 \text{ g } H_2SO_4 \quad 80,00 \text{ g } NaOH$$

$$0,2065 \text{ g } H_2SO_4 \quad x_2 \text{ NaOH.}$$

$$x = \frac{80,00}{98,08} \cdot 0,2065 = 0,1685 \text{ g NaOH.}$$

Diýmek, $g_{NaOH} = 0,1685 \text{ g.}$

Şu ululygy başgaça normallygyň (N) üsti bilen hem tapyp bolýar:

$$T_B = \frac{N_B \cdot E_B}{1000}; g\text{-ekw}/\ell.$$

$$N_B = \frac{T_B \cdot 1000}{E_B} = \frac{0,009810 \cdot 10000}{\frac{98,08}{2}} = 0,2020 \text{ g-ekw}/\ell.$$

Onda:

$$d_{A(NaOH)} = \frac{N_B \cdot V_B \cdot E_A}{1000} = \frac{0,2020 \cdot 40 \cdot 21,05}{1000} = 0,1685 \text{ g}.$$

Ýagny $g_{NaOH} = 0,1685 \text{ g}$.

Eger-de $g_{NaOH} - 0,1585 \text{ g}$ alikwot göwrümde, meselem 10 ml-de bolsa, onda onuň 1 litrinde:

$$g_{NaOH} = 0,1685 \cdot \frac{1000}{10} = 16,85 \text{ g}.$$

D maddanyň mukdaryny kesgitlenýän maddanyň titriniň üsti bilen tapylyşy:

$$T_{B/A} : \frac{N_A E_A}{1000} \text{ ýa -da } T_{B/A} = T_B \cdot \frac{E_A}{E_B}.$$

Onda

$$g_{NaOH} = V_B T_B \frac{E_A}{E_B} = 21,05 \cdot 0,009810 \cdot \frac{40}{49,04} = \\ = 21,05 \cdot 0,00800 = 0,1685 \text{ g}$$

$$d_{NaOH} = 0,1685 \text{ g}.$$

Diýmek, titrimetrik hasaplamlary dürlü ýollar we formulalar arkaly amala aşyryp bolýar.

Neýtrallaşma usulynda titrleme çyzyklarynyň gurluşy.

Goý, 15 ml 0,0875 n NaOH ergini 0,1 n HCl - ergini bilen titrlenýär diýeliň. Şonda titlenýän NaOH ergininde pH-yň guýlan HCl ergininiň göwrümine görä üýtgeýänini yzarlalyň:

1. 15 ml 0,0875 n NaOH erginiň HCl guýulmazdan öňki pH-y:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,0875 = 8,75 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion}/\ell$$

$$\text{pOH} = \lg 8,75 \cdot 10^{-2} = -[-2 + 0,942] = 1,06$$

$$\text{pH} = 14 - 1,06 = 12,94.$$

2. 10 ml 0,1 n HCl guýlandan soň:

$$[\text{OH}] = \frac{m_{\text{NaOH}} - m_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{15 + 10} = \\ = \frac{15 \cdot 0,0875 - 10 \cdot 0,1}{25} = 0,01 \text{ g-ion}/\ell.$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}] = -\lg 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

3. $V_{\text{ekw}}^{\text{HCl}}$ kesgitläliň:

$$V_{\text{ekw}}^{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,0875 \cdot 15}{0,1} = 13,125 \text{ ml.}$$

Diýmek, HCl -yň ekwiwalent gowrumi 13,125 ml.

4. 13 ml 0,1 n HCl guýlan bolsa,

$$[\text{OH}] = \frac{15 \cdot 0,0875 - 13,01}{15 + 13} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion}/\ell.$$

$$\text{pOH} = -\lg 4 \cdot 10^{-4} = 3,4$$

$$\text{pH} = 14 - 3,4 = 10,6.$$

5. 13,125 ml 0,1n HCl, ýagny ekwiwalent göwrüm guýlan bolsun.

Onda $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ g-ion}/\ell$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

6. 13,2 ml 0,1n HCl guýlan bolsun

$$\Delta V_{\text{artykmaç}}^{\text{HCl}} = V_{\text{prakt}}^{\text{HCl}} - V_{\text{ekw}}^{\text{HCl}} = 13,2 - 13,125 = 0,075 \text{ ml.}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + N_{\text{HCl}}} = \frac{0,075 \cdot 0,1}{15 + 13,2} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion}/\ell.$$

$$\text{pH} = -\lg 2,7 \cdot 10^{-4} = 3,57$$

$$\text{pH} = 3,57.$$

7. 14 ml 0,1n HCl guýlan bolsun.

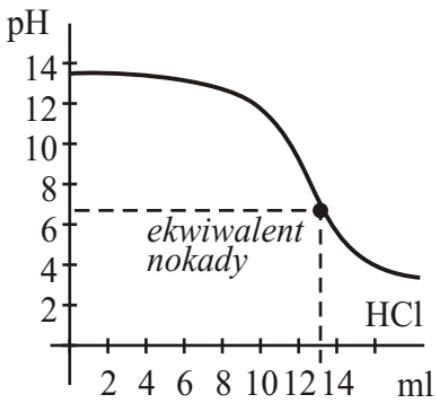
$$[\text{H}^+] = \frac{(14 - 13,125) \cdot 0,1}{15 + 14} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion}/\ell.$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg 3 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,47 = 2,53 \\ \text{pH} &= 2,53. \end{aligned}$$

Indi şu alnan bahalary tablisa görnüşinde aşakdaky ýaly aňladalyň:

$V_{\text{HCl,ml}}$	0,00	10,0	13,00	13,125	13,20	14
pH	2,94	12,00	10,6	7	3,57	2,53

Şu bahalary grafiki görnüşde aňlatsak, aşakdaky çyzgyny alýarys we oňa titrleme çyzygy diýilýär (*6-njy surat*).



6-njy surat.

Titrleme çyzgysynyň grafigi

Titrleme çyzygy boýunça aşakdaky netijeleri çykaryp bolýar:

1. Güýcli kislotanyň ergini güýcli esas bilen titrлененде iň uly titrleme böküsü üpjün edilýär;
2. Titrantyň soňky damjasы pH-y 6 birlik üýtgedýär;
3. Titrleme böküsü näçe uly bolsa ergini şonça takyk titrläp bolýar;
4. Başdaky erginiň konsentrasiýasy näze ýokary bolsa, böküş şonça-da uly bolýar;

5. Böküş näçe uly bolsa, şonça köp sanly indikator ulanyp bolýar;

6. $\text{HCl} + \text{NaOH}$ ýagdaýynda ekwiwalent nokady neýtrallyk çyzygy bilen gabat gelýär;

7. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ ýagdaýynda ekwiwalent nokady neýtrallyk çyzygy bilen gabat gelmeýär. Ol aşgar sredada ýerleşýär;

8. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$ ýagdaýynda ekwiwalent nokady turşy sredada ýerleşýär.

13. OKISLENME-GAÝTARYLMA USULLARY

Mukdar analizinde okislenme-gaýtarylma usullarynyň esasy bolup okislenme-gaýtarylma reaksiýalary hyzmat edýär. Bulara başgaça redoks-usullary hem diýilýär.

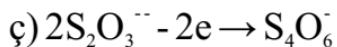
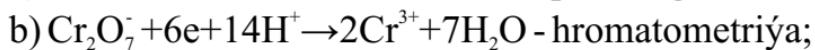
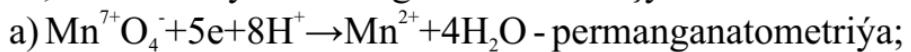
Ýagny iňlis dilinde: *reduction* - gaýtarylma, *oxidation*-okislenme. Şeýle hem bu usullara mukdar analizinde oksidimetrik usuly hem diýilýär.

Mukdar analizinde ulanylýan käbir güýçli okislendirijiler we gaýtaryjylar.

okislendirijiler: KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; J_2 ; KJO_4 ; PbO_2 ; H_2O_2 we başgalar.

gaýtaryjylar: H_2O_2 ; FeSO_4 ; SnCl_2 ; CuCl ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ we başgalar.

Bu ulanylýan okisenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň köpüsiniň mysallary bilen hil analizinde tanşypdyňyz. Bu reaksiýalar, esasan, elektronlaryň berilmegi bilen amala aşýar:



Emma, bu görkezilen reaksiýalardan başga-da mukdar analizinde beýleki şertler hem berjaý edilmeli:

1. Reaksiýanyň tizligi $5 \div 10$ minut bolmaly;
2. Önumiň çykymy $\sim 100\%$;
3. Reaksiýa berlen ugra doly geçmeli;
4. Okisenme we gaýtarylma derejeleriniň gatnaşygy $> 0,1$;
5. Reaksiýanyň pH baglylygy berlen derejä čenli bolmaly;
6. Temperatura dolandyryp bolýan derejede bolmaly ($25 \div 80^\circ\text{C}$);
7. Aýdyň daşary effekt bolmaly.

Reaksiýanyň real potensialyny (E^x) yzarlamak arkaly okisenme-gaýtarylma reaksiýasynyň geçirilip, ugrunuň üýtgetmekliğiň amala aşjakdygyny subut edip bolýar. E^x hasaplamak üçin Nernstiň formulasy ulanylýar:

$$E^x = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{okisl}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{gayt}]^b}.$$

Deňagramlylyk konsentrasiýasyny aktiwlik bilen çalışysak, şu aşakdakyny alýarys:

$$E^x = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{okisl}}^a \cdot a_{H^+}^m}{a_{\text{gayt}}^b}.$$

Bu ýerde [okisl]: a_{okisl} -okislenen formasynyň konsentrasiýasy ýa-da aktiwligi, [gaýt]: a_{gayt} -gaýtarylan formasynyň konsentrasiýasy ýa-da aktiwligi, $[H^+]$: a_{H^+} - wodorod ionlarynyň konsentrasiýasy ýa-da aktiwligi. a, b, m - reaksiýanyň deňlemesindäki okislenen, gaýtarylan we H^+ ionlarynyň koeffisiýentleri

Diýmek, konsentrasiýany (aktiwligi) üýtgetmek arkaly okislenme-gaýtarylma potensialyny üýtgedip bolýar. Eger-de reaksiýa gatnaşýan hemme maddalaryň aktiwligi bire (1) deň bolsa, onda sistemanyň potensialy standart normal potensiala (E^0) deňdir, ýagny $E^x = E^0$ (sebäbi $\lg 1 = 0$).

Şonuň üçin, okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda önumleriň çykymy birnäçe faktorlara baglydyr: EHG (E^x), pH, $K_{\text{okisl/gayt}}$ we başgalara.

1-nji mysal. $MnO_4^- + 5Fe^{++} + 8H^+ \rightarrow Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$ reaksiýasyň geçişiniň dolulygyny kesgitlemeli. Munuň üçin onuň deň-agramlylyk konstantasynyň bahasyny tapýarys:

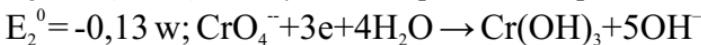
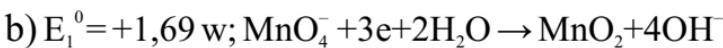
$$K_{MnO_4^- / Fe^{++}} = \frac{[Mn^{++}] [Fe^{++}]^5}{[MnO_4^-] [H^+]^8 [Fe^{++}]^5} = 10^{63}.$$

Diýmek, reaksiýa doly geçýär.

2-nji mysal. Aşakdaky reaksiýanyň EHG, E_{okisl} ululyklaryny tapmaly.



$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{153}{3} = 52,6$$



$$EHG = E_1^0 - E_2^0 = 1,69 - (-0,13) = 1,82 \text{ w.}$$

3-nji mysal. Aşakdaňy reaksiyalaryň çykymyny hem-de konstantasyny tapmaly:



Eger $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ V}$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ V}$$

$$K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059} = \frac{[-0,126 - (-0,136)] \cdot 2}{0,059} = \frac{0,02}{0,059} = 0,345$$

$$K = \frac{C_{\text{Sn}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}}} = 10^{0,345} = 2,21.$$

Ýagny 2,21 g ion Sn^{2+} 1 g ion Pb^{++} degişli bolyar. Jemi bolsa: 3,21 g-mol/ℓ.

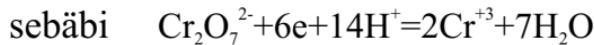
$$\begin{array}{l} \text{Ya-da } 3,21 - 2,21 \text{ g-ion } \text{Sn}^{2+} \\ 100 - x \text{ g-ion } \text{Sn}^{2+} \end{array}$$

$$x = g_{\text{prakt}}^{\text{Sn}^{2+}} = \frac{100 \cdot 2,21}{3,21} = 69\%.$$

Diýmek, bu reaksiya ahyryna çenli gidenok. Şonun üçin ony mukdar analiziniň deregine ulanyp bolmaýar.

4-nji mysal. Takmynan, 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erginiň takyk normallygyny tapmak üçün $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ maddasynyň näce çekimini almaly. Kolbanyň göwrümi 200 ml, pipetkanyň göwrümi 10 ml, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ergininiň harç bolmaly göwrümi 25ml.

$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} = \frac{294}{6} = 49$$



$$g_{\text{teor}} = \frac{N_b \cdot V_b \cdot E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000 \cdot V_a} = \frac{0,1 \cdot 25 \cdot 49 \cdot 200}{1000 \cdot 10} = 2,45.$$

Diýmek, onuň agramy 2,45 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

14. PERMANGANATOMETRIÝA USULY

Permanganatometriýa usulynda esasy ulanylýan madda bolup kaliniň permanganaty KMnO_4 hyzmat edýär. Usulyň esasında şu reaksiýa ýatýär:



Onda Nernstiň formulasy boýunça:

$$E^*_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{++}} = E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{++}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]}$$

$$E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{++}} = +1,52 \text{ w.}$$

Nernstiň formulasyndan görnüşine görä E^x - bahasyna $[\text{H}^+]$ güýçli täsir edýär. Meselem, gowşak aşgar sredada titrlense, aşakdaky reaksiýa bolup geçýär:



$$E^x = E^x_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} = E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_2][\text{OH}^-]^4}$$

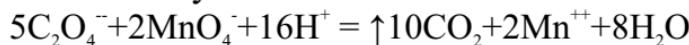
$$E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} = +0,57 \text{ w.}$$

Şeýlelikde, $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2}$ bahasy $[\text{H}^+]$ we $[\text{OH}^-]$ ululyklaryna, ýagny pH ululyga güýçli baglydyr.

Turşy sredada permanganat bilen titrlemek üçin şawel kislotosy $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, wodorodyň peroksidi H_2O_2 , kükürtli kislota H_2SO_3 , azotly kislota HNO_2 we beýlekiler ulanylýar. Bu usulda ýörite reňkli indikatorlar ulanmak zerurlygy ýok. Sebäbi ekwiwalent nokadynda artyk damdyrylan 1 damja ergini al-gyzyl reňke öwürýär. Meselem, şawel kislotosy ulanylda şu aşakdaky reaksiýa bolup geçýär:



ýa-da ion formada



$$5 \left| \begin{array}{l} E_1^0 = -0,49 \text{ w}; \text{C}_2\text{O}_4^- - 2\text{e} \rightarrow 2\text{CO}_2 \end{array} \right.$$

$$2 \left| \begin{array}{l} E_2^0 = +1,52 \text{ w}; \text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}. \end{array} \right.$$

Titrlemek prosesinde deňagramlylyk emele gelýär. Onuň konstantasy deňdir:

$$K_{\text{okisl/gayt}} = \frac{[\text{CO}^2]^{10} [\text{Mn}^{++}]^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^-]^5 [\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}} = 10^{340}.$$

Diýmek, bu reaksiýanyň çykymy 100 % diýen ýaly, sebäbi ägirtuly baha bolan $K = 10^{340}$ göni reaksiýanyň doly geçýänligine şayatlyk edýär.

Görkezilen reaksiýada

$$\text{g-ekw KMnO}_4 = \frac{M_{\text{massa}}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,89.$$

Ergin taýýarlamak üçin gerek bolan KMnO_4 maddasynyň çekimi 0,01g takyklykda aşakdaky formula boýunça tapylyp bilner:

$$D_{\text{teor}} = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000}.$$

Bu çekimi berlen göwrümde haýal eretmeli we 7-8 günläp garaňky gapda saklamaly (ýa-da gara kagyz bilen dolamaly). Soňra alnan erginiň has takyk konsentrasiýasyny gutarnyklý kesgitlemek üçin ol başga bir standart erginiň üsti bilen titrlenýär. Ol ergine dikeldiji ergin diýilýär. Dikeldiji madda hökmünde $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ we başgalar ulanylýar.

Bulardan iň amatlysy $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Sebäbi bu kislota suwda oňat ereýär we KMnO_4 bilen ýeňil titlenýär.

Titrlemäni şu aşakdaky usullar bilen amala aşyryp bolýar:

- 1) göni titrleme;
- 2) yzyna titrleme;
- 3) gytaklaýyn titrleme.

Göni titrleme käbir ýeňil okislenýän gaýtaryjylary kesgitlemek üçin ulanylýar. Yzyna titrleme bolsa haýal okislenýän gaýtaryjylary kesgitlemek üçin ulanylýar. Eger-de şu usullaryň ikisi de ulanylyp bilinmese, onda gytaklaýyn usul ulanylýar.

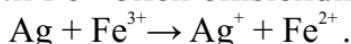
Yzyna titrleme usulynda kesgitlenýän maddanyň erginine permanganatyň belli konsentrasiýaly we göwrümlı ergini gereden artyk guýulýar. Reaksiýa geçip guitarandan soň bolsa, permanganatyň reaksiýadan artyp galan mukdaryny şawel kislotasynyň ergini bilen yzyna titrleýärler. Hasaplamalar bolsa şeýle geçirilýär:

$$V_{\text{KMnO}_4} = V'_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

Bu ýerde: V'_{KMnO_4} - KMnO_4 erginiň başdaky göwrümi (ml), $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - yzyna titrlemek üçin giden $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (şol bir konsentrasiýaly) erginiň göwrümi (ml).

V_{KMnO_4} - kesgitlenýän maddanyň erginini titrlemäge giden KMnO_4 ergininiň göwrümi (ml).

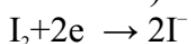
Gytaklaýyn usulynda käbir metallar, meselem kümüş, permanganat bilen göni ýa-da yzyna titrlenip bilinmeýär. Şonuň üçin ol ilki üç walentli Fe^{3+} bilen okislendirilýär:



Şunlukda, Ag metalyна görä ekwiwalent mukdarda bölünip çykýan Fe^{2+} ionlaryny soňra permanganat bilen titrleýärler we şonuň üsti bilen Ag metalyны tapýarlar.

15. YODOMETRIÝA USULY

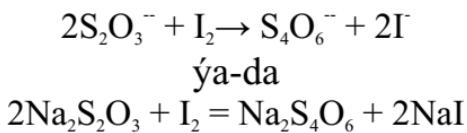
Göwrüm analiziniň ýodometriki usuly okislenme-gaýtarylma prosesleriniň üsti bilen elementar ýoduň ýod-ionyna öwrülmegine esaslanandyr (ýa-da tersine).



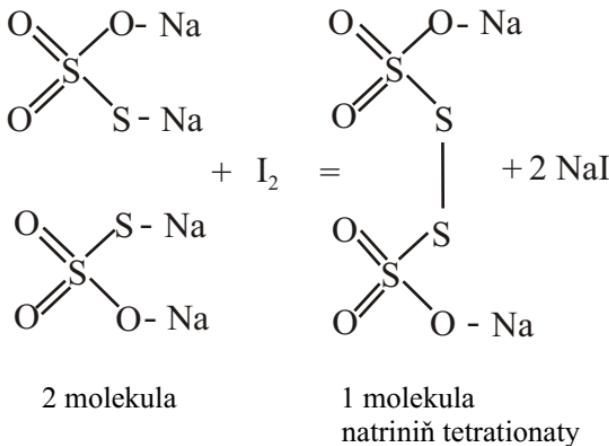
$$E_{J_2 / 2J^-}^0 = +0,54 \text{ V}$$

Şonuň üçin I^- ionic has güýcli gaýtaryjydyr. Bu babatda ol Cr^{+++} , Mn^{++} ionlaryndan hem güýçlüdir. Şeýle bolangoň I_2 okislendiriji. I^- bolsa gaýtaryjy hökmünde ulanylýar.

Ýodometriýada I_2 -niň gaýtaryjysy hökmünde, köplenç, natriý tiosulfaty ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ulanylýar:



Struktura görnüşde

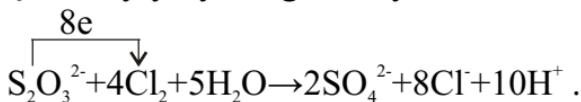


Tiosulfatyň ekwiwalenti

$$E = M \cdot m \quad \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,2$$

(kristallogidrat duzy)

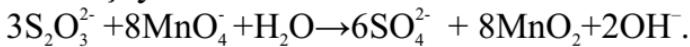
Beýleki okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynda tiosulfatyň ekwiwalenti aşakdaky ýaly kesgitlenilýär.



Bu ýerde tiosulfatyň molekulasy 8 elektron berýär. Şonuň üçin onuň ekwiwalenti deňdir:

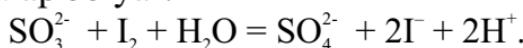
$$\vartheta_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{8} = \frac{248,2}{8} = 31,02.$$

Onuň aşgar sredada permanganat iony bilen geçýän reaksiýasynda hem ol şeýledir:



Ýoduň, ýagny I₂ ekwiwalenti bolsa E_{I₂} = 126,9 -a deňdir, sebäbi onuň her atomy I⁻ iona öwrülmek üçin 1 elektrony kabul edýär.

Ýodometriýada indikator hökmünde krahmal ulanylýar. Ekwiwalent nokadyna ýetensoň artykmaç bir damja I_2 ergine ýitip gitmeýän gök reňk berýär. Ýodometriýa usuly arkaly SO_3^{2-} iony hem kesgitläp bolýar:

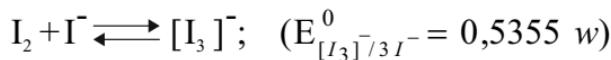


Eger-de I^- -iony bilen titrlemeli bolsa onda gytaklaýyn usul ulanylýar. Meselem, KI ergini bilen titrlense ilki I^- -ionyndan I_2 alynýar, soňra I_2 öňki ýaly tiosulfat bilen titrlenýär:

- $KI + 2H_2SO_4 + V_{ergin} \rightarrow I_2$.
- $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$.

Ýod E^0 potensialy özüniňkiden kiçi bolan ähli gaýtaryjylary okislendirýär. Olar: SO_3^{2-} ; $S_2O_3^{2-}$; S^{2-} ; CN^- ; $HCHO$; SCN^- ; N_2H_4 ; AsO_3^{2-} ; Cr^{3+} we başgalar. Kristal ýod suwda az ereýär. Şonuň üçin standart ergin hökmünde onuň KI -daky ergini ulanylýar.

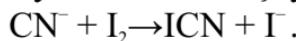
Şonda şeýle ýagdaý bolup geçýär:



$$\text{ýagny } E^0_{I_2^- / 2I^-} \approx E^0_{[I_3]^-}.$$

Ýodometriýa usulynda hem titrlemäniň goni, yzyna we gytaklaýyn usullary ulanylýar.

Goni titrleme. Bu usul arkaly aňsat titrlenýän maddalary ýod bilen gös-goni titrleyärler. Meselem: sulfidleri, sulfitleri, tiosulfatlary we beýlekileri. Bularýň $\Sigma^0 << E^0_{I_2 / 3I^-}$ meselem, gowşak aşgar ergininde ýod sianidleri şeýle okislendirýär:



Yzyna titrleme usullary. Bu usul normal E^0 potensialy $E^0_{I_2 / 2I^-}$ potensialyna ýakyn bolan maddalary kesgitlemek üçin ulanylýar (ýagny $E^0 \approx E^0_{I_2 / 2I^-}$ bolan ýagdaýynda).

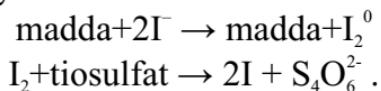
Meselem:

$$\text{Madda} + I_2 (\text{artykmaç}) = \text{Madda} + 2I^- + I_2 (\text{artykmaç})$$

$$I_2 (\text{artykmajy}) + \text{tiosulfat} = 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Gytaklaýyn usuly. Bu usul haçanda kesgitlenilýän madda nyň E^0 potensialy $E^0_{I_2 / 2I^-}$ potensialyndan uly bolanda ulanylýar

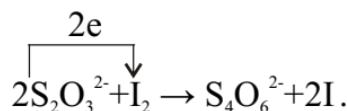
(ýagny $E^{\circ} > E^{\circ}_{I_2/2I^-}$ -bolanda). Bu usulda I^- ion bilen käbir maddalary okislendirýärler we soňra emele gelýän I_2 maddasyny tiosulfat bilen titrleýärler:



Tiosulfatyň standart, ergininiň taýýarlanylышы.

Adatça, 0,1n ýa-da 0,05n $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ergini taýýarlanylýar. Munuň üçin 0,1 ýa-da 0,5 g-ekw maddany eredýärler we göwrümi 1litre ýetirýärler.

Öňki aýdyşymyz ýaly tiosulfatyň gr-ekw. hemişelik ululyk däldir we ol onuň gatnaşýan reaksiýasyna bagly bolýar. Biziň şertimizde, ýagny ýod bilen reaksiýa geçende onuň gr-ekw. şuňa deňdir:



Ýagny 1 mol $S_2O_3^{2-}$ 1 atom I bilen birleşýär, ýa-da 2:2. Şonuň üçin onuň ekwiwalenti:

$$E_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,19.$$

Diýmek 1l 0,1n taýýarlamak üçin $0,1 \cdot 248,19 = 24,819$ g. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ almaly we 1l-e çenli göwrümde eretmeli.

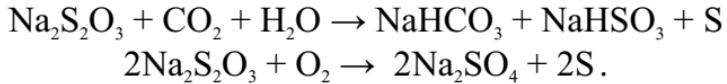
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ maddasy kristallogidrat suwuny aňsatlyk bilen ýitirýär. Şonuň üçin çekimiň üsti bilen onuň takyk konsentrasiýaly erginini taýýarlamak kyn. Şeýle bolansoň ýokarky ergini taýýarlamak üçin 25 g töwerek $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ täze gaýnadylyp sowa-dylan distillirlenen suwda eredýärler.

Gaýnadylmagynyň sebäbi, suwdaky CO_2 gazyny kowýarlar, ýogsam ol erginiň titrini üýtgetmegi mümkün. Tiosulfatyň taýýarlanan erginine 0,1 g töwerek Na_2CO_3 goşýarlar, çünkü ol CO_2 gazyny baglaşdyrýar:



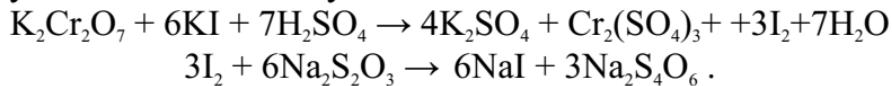
$Na_2S_2O_3$ maddasynyň standart erginini CO_2 -den goramak maksady bilen ony garaňky we dykyly gapda saklaýarlar. Ol dy-

ky natron hekli hlor-kalsili trubka bilen üpjün edilen bolmaly. Erginiň titri kesgitlenmezden öň 1-2 gün durmaly. Sebäbi onuň titriniň CO_2 -niň ýa-da kislorodyň täsiri astynda azda-kände üýtgemegi mümkün:



Dogry taýýarlanan we oňat garylyp saklanan tiosulfatyň ergini 2-3 aýlap öz titrini üýtgetmezligi mümkün.

Tiosulfatyň dikeldiji ergini hökmünde aşakdaky usul ulanylýar. Turşy sredada kaliý bihromatynyň kaliý ýodidy bilen reaksiýasy netijesinde ekwiwalent mukdarda bölünip çykýan ýody tiosulfat bilen titrleýärler:



Şol bölünip çykýan ýody titrlemäge giden tiosulfatyň mukdary boýunça onuň titrini we normallygyny tapýarlar.

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = n_{\text{I}_2} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{I}_2} = \frac{N_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{1000}$$

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{1000}$$

$$\vartheta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M \cdot m}{6} = \frac{294}{6} = 49.$$

Bu usulyň amatlydygynyň sebäbi kaliý bihromatyny arassa halda almak aňsat, ergini durnukly, titri köp wagtlap üýtgemän saklanýar, gigroskopik däl we başgalar.

Ýoduň standart (titrленен) ergini taýýarlamak we onuň titrini tapmak

Ýod suwda az ereýär (100 gr suwda 0,028 g ýod ereýär). Emma ol KI ergininde oňat ereýär we $K[I_3]$ kompleksini emele getirýär ($I_2 + KI = K[I_3]$). Bu ýerde kompleks ion $[I_3]$ özünü güýçli okislendiriji hökmünde alyp barýar. Şonuň üçin ýoduň çekimini KI maddasynyň konsentrirlenen ergininde eredýärler. Ýoduň çekimini, meselem 500 ml 0,1n ergini taýýarlanýan bolsa, şeýle tapýarlar:

$$g_{I_2} = \frac{E_I \cdot N \cdot V}{1000} = \frac{126,9 \cdot 0,1 \cdot 500}{1000} = \frac{12,69}{2} = 6,75 \text{ g.}$$

Stakana 5-10 gr kristal KJ salýarlar we 10-20 ml distillirlenen suw goşýarlar. Soňra 6-7 gr kristal I_2 çekip alýarlar we şol stakana salýarlar. Soňra çäýkaýarlar, eredýärler, 500 ml göwrümlü kolba geçirýärler, göwrüminiň üstünü ýetirýärler we çäýkaýarlar. Taýýar bolan ergini mämişi aýnadandan edilen gaba geçirýärler.

Hasaplamalaryň mysallary

1. Eger-de titrленmesine 20 ml 0,1040 n $Na_2S_2O_3$ giden bolsa analiz edilýän erginde näçe milligram ýod bar?

Çözülişi:

$$N_I = V \cdot N = 20 \cdot 0,1040 = 2,08 \text{ mg-ekw}$$

$$g_I = N_I \cdot A_I = 2,08 \cdot 127 = 264 \text{ mg } I_2 .$$

2. 20 ml ýoduň erginini titrlemäge 21,35 ml 0,1135 n $Na_2S_2O_3$ ergini giden bolsa tapmaly:

- a) ýod ergininiň normallygyny;
- b) ýoduň titrini.

Çözülişi:

$$\text{a)} N_I = N_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_I} = 0,1135 \frac{21,35}{20,00} = 0,1212 \text{ g-ekw/}\ell .$$

$$b) T_I = \frac{A_I \cdot N_I}{1000} = \frac{127 \cdot 0,1212}{1000} = 0,127 \cdot 0,1212 = 0,015338 \text{ g/ml.}$$

Özünde H_2SO_4 saklaýan KI erginine 20 ml 0,1183 n $KMnO_4$ goşulypdyr we bölünip, çykan ýody 25,9 ml $Na_2S_2O_3$ ergini bilen titrläpdirler. Sonda tiosulfatyň normallygy näçe ?

Çözülişi:

$$N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$$

$$20 \cdot 0,1183 = 25,9 \cdot N_{Na_2S_2O_3}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{20 \cdot 0,1183}{25,9} = 0,0874 \text{ g-ekw/l.}$$

16. KOMPLEKSOMETRIÝA USULY

Kompleksometriýa bu titrlemek usullarynyň biri bolmak bilen, kesgitlenýän metalyň kompleksonlar bilen suwda oňat ereýän durnukly kompleks birleşme emele getirmegine esaslanandyr.

Kompleks birleşmeler diýip käbir molekulýar birleşmeleriň komponentleriniň goşulyp položitel ýa-da otrisatel zarýadlanan çylşyrymlı ionlary emele getirip bilyän birleşmelerine aýdylýar. Täze nomenklatura görä, kompleks birleşmeler şu aşakdaky ýagdaýa laýyklykda atlandyrylyar:

1. Ilkinji nobatda daşarky sferany emele getirýän položitel kation bilen birleşýän duzuň aniony atlandyrylyar.

2. Soňra kislota galyndysynyň ady tutulýar we yzyna "O" goşulmasý goşulýar: nitrito, sulfato we ş.m.

3. Eger-de birmeňzeş ligandlaryň sany birden köp bolsa, onda olaryň mukdary grek sanlarynyň aýdylyşy bilen utgaşdyrylyar: 2-di, 3-tri, 4-tetra, 5-penta, 6-geksa, 7-gepta, 8-okta.

4. Ion däl baglanyşykly kislota galyndydan soňra, neýtral haldaky bolan ligandlaryň ady tutulýar: NH_3 (ammin), H_2O (akwa) we ş.m.

Mysal:

[Ag(NH₃)₂]Cl - diamminargentohlorid

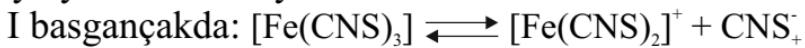
[Ni(NH₃)₆][OH]₂ - nikeliň geksaamminodigidraty

K₂[PtCl₆] - kaliniň geksahloridoplatinaty

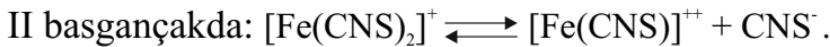
[Co(NH₃)₆]SO₄ - sulfatogeksaammino kobaltaty

[Co(NH₃)₄CO₃]Cl - kobaltyň karbonatotetraammin hloridi.

Durnuklylyk babatda: meselem, Fe(CNS)₃, kompleksiň dur-nuksyzlyk konstantasy deňdir:



$$K_{[\text{Fe}(\text{CNS})_3]} = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+ \cdot [\text{CNS}^-]}{[\text{Fe}(\text{CNS})_3]} = 4 \cdot 10^{-2}.$$



$$K_{[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+} = \frac{[\text{Fe}(\text{CNS})]^{++} \cdot [\text{CNS}^-]}{[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+} = 1 \cdot 10^{-2}.$$



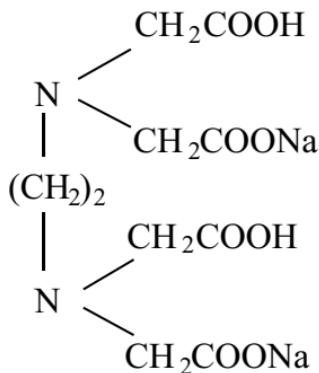
$$K_{[\text{Fe}(\text{CNS})]^{++}} = \frac{\text{Fe}^{+++} \cdot [\text{CNS}^-]}{[\text{Fe}(\text{CNS})]^{++}} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Şeýlelikde: $K_{[\text{Fe}(\text{CNS})_3]} > K_{[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+} > K_{[\text{Fe}(\text{CNS})]^{++}} >$

Ýagny: $4 \cdot 10^{-2} > 1 \cdot 10^{-2} >> 5 \cdot 10^{-3}.$

Diýmek, [Fe(CNS)]⁺⁺ olaryň arasynda iň durnuklydyr.

Kompleksometriýa usuly soňky wagtlarda has giňden ulany-lyp başlandy. 1945-nji ýylda şweýsar himigi Şwarsenbah Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ ionlaryny we başgalary kesitlemek üçin aminokarbon kislotalaryny ulanýar. Munda, esasan hem EDTA- etilendiamintetrauksus kislotsasy, has takygy onuň iki natrili duzy ulanylyp başlanýar. Oňa başgaça, kompleks 111; Trilon B hem diýilýär. Onuň formulasy: Na₂C₁₀H₁₄O₈N₂ ýa-da struktura görnüshe:



$$\text{M.m.}=336$$

$$\text{Ekw}=\frac{336}{2}=168,0.$$

Emma, köplenç, onuň şu suwly duzy ulanylýar:

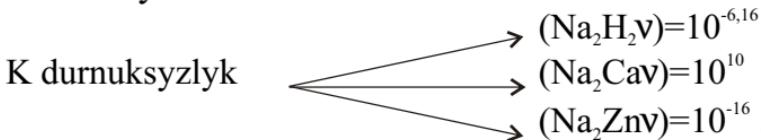


$$\text{M.m.}=372,21$$

$$\text{Ekw}=\frac{372,21}{2}=186,1.$$

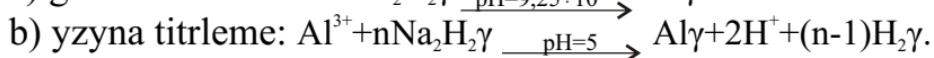
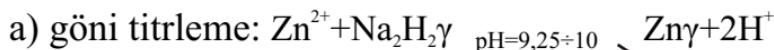
Bu birleşmäni gysgalyk üçin reaksiýalarda $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma$ görnüşde hem ýazýarlar. Trilon B bilen içerkى kompleks duzlary H^+ ionlarynyň ornunuň tutmaklygyň hasabyna emele gelýärler. Şonuň üçin bu prosesde pH we K durnuksyzlyky uly rol oýnaýar.

Meselem: onuň käbir birleşmeleriniň durnuksyzlyk konstantalary.

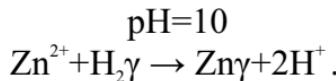


Şeýlelikde, kompleksonometriýa metallaryň kompleks emele getirmekligine esaslanandyr. Bu usulda hem göni hem-de yzyna titrlemäni ulanmak mümkün.

Meselem:

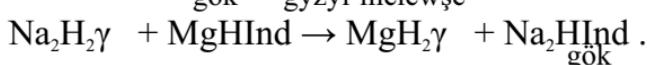
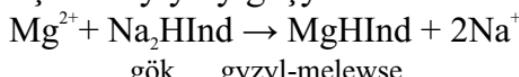


Soňra $H_2\gamma$ artykmajy yzyna titrlenýär:

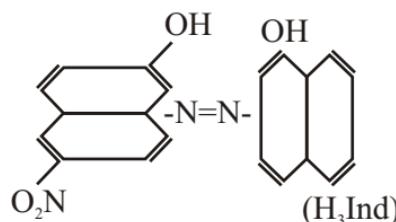


Ekwiwalent nokady ýörite indikatorlaryň kömegin bilen tapylyar. Indikatorlar hökmünde aşakdaky boýag maddalary ulanýarlar: kislotaly hrom-garagök, hromogen gara, mureksid, flýurekson we başgalar.

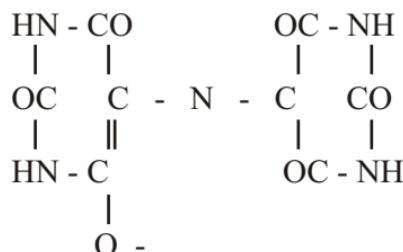
Meselem, hromogen gara indikatorynyň kömegin bilen titrlenende aşakdaky reaksiýalar bolup geçýärler. Ilki titrlenýän ergine indikator goşulanda ol ergindäki kesgitlenýän metal indikator bilen birleşip kompleks emele getirýär we şunlukda indikatorlaryň başdaky reňki başga reňke öwrülyär. Soňra haçan-da ergin Trilon B ergini bilen titrlenende bolsa, indikatoryň kesgitlenýän metal bilen emele getiren kompleksi dargap metal Trilon bilen has berk kompleks emele getirýär we indikator öňki kaddyna gelýär hemde özünüň başdaky reňkini berýär. Ýagny ol hromogen garanyň indikatory üçin aşakdaky ýaly geçýär:



Hromogen gara (eriohrom gara T) aşakdaky formula eýedir:



Mureksid:

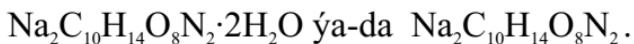


Kompleksonometriýa usulynda pH -yň ähmiýeti örän uludyr. Şonuň üçin bufer erginleriniň kömegini bilen gerek bolan pH üpjün edýärler.

Bu maksat için, köplenç, ammiak bufer ergini ulanylýar ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$),

pH = 9-10.

Trilon B maddasynyň standart erginini taýýarlamak üçin iki natriili EDTA duzlary ulanylýar:



Olaryň 1 l 0,1n erginini taýýarlamak üçin almaly:

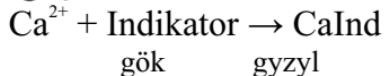
$$g = \frac{M_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O}}{2} \cdot 0,1 = \frac{372,24}{2} \cdot 0,1 = 18,611 \text{ g.}$$

$$g = \frac{M_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2}}{2} \cdot 0,1 = \frac{336,21}{2} \cdot 0,1 = 16,81 \text{ g.}$$

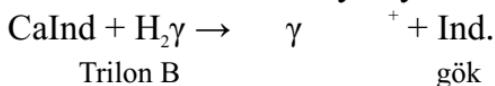
EDTA ergininiň titrini tapmak üçin himiki taýdan juda arassa CaCO_3 , ýa-da beýleki Ca, Zn birleşmeleri esasynda taýýarlanan anyk konsentrasiýaly erginler ulanylýar.

Kalsiyonu kesgitlemek için ergini Trilon B bilen mu-reksid ýa-da başga indikatoryň gatnaşmagynda titrleýärler. Reaksiýa şeýle geçýär.

Ergine indikator goşulanda:



Titrlenende we ekwiwalent nokadyna ýetende:



Bu usul bilen, köpplenç, suwlaryň talhlygy kesgitlenýär. Suwuň talhlygyny Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlary döredýärler we $\text{mg-ekw}/\ell$ aňladylýar. İçilýän suwda talhlyk $7 \text{ mg-ekw}/\ell$ - den geçmeli däl. Munuň üçin suwdaky Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlary bilelikde we aýratynlykda Trilon bilen titrleýärler. Ilki Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlarynyň jemiňi eriohrom gara indikatorynyň gatnaşmagynda titrleýärler. Soňra başga bir deň göwrümlü nusgada bolsa Ca^{2+} ionynyň bir özünü

mureksid indikatorynyň gatnaşmagynda titrleýärler. Kesgitlenýän Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlarynyň mukdaryny şu formulalar boýunça tapýarlar:

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{E_{\text{Ca}} \cdot V_{\text{Tr}}'' \cdot N_{\text{Tr}} \cdot V_k}{1000 \cdot V_A} \text{ g.}$$

$$g_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{E_{\text{Mg}}^{2+} (V_{\text{Tr}}' - V_{\text{Tr}}'') \cdot N_{\text{Tr}} \cdot V_k}{1000 \cdot V_A} \text{ g.}$$

Bu ýerde V_{Tr}' - Ca^{2+} , Mg^{2+} - ionlarynyň jemini titrlemäge giden Trilonyň göwrümi (ml), V_{Tr}'' - diňe Ca^{2+} ionyny titrlemäge giden Trilonyň göwrümi (ml), V_a - alikwot göwrümi (ml), V_k - erginiň umumy kolbadaky göwrümi (ml), E_{Ca}^{2+} , E_{Mg}^{2+} Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlarynyň ekwiwalentleri, N_{Tr} - Trilon B erginiň normallygy.

1-nji mysal. 500 ml içilýän suwdan 25 ml alikwot alynýar. Onda Ca^{2+} , Mg^{2+} ionlarynyň jemini titrlemäge 35 ml. Ca^{2+} titrlemäge bolsa 25 ml 0,05 n Trilon B ergini gidýär. Şol içilýän suwdaky kalsiniň we magniniň mukdaryny tapmaly:

Çözülişi:

Ýokarky formulalar boýunça

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{20 \cdot 25 \cdot 0,05 \cdot 500}{1000 \cdot 25} = 0,5 \text{ g.}$$

$$g_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{12(35 - 25) \cdot 0,05 \cdot 500}{1000 \cdot 25} = 0,12 \text{ g.}$$

2-nji mysal. 100 ml suw titrlenende 19,20 ml 0,1012 N Trilon B ergini harç edilen bolsa şol suwdaky Ca^{2+} ionynyň konseptrasiýasyny tapmaly:

Çözülişi:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$N_{\text{Tr}} \cdot V_{\text{Tr}} = N_{\text{Ca}^{2+}} \cdot V_{\text{suw}}$$

$$g_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{N_{\text{Tr}} \cdot V_{\text{Tr}}}{V_{\text{suw}}} = \frac{0,1012 \cdot 19,20}{100} = 0,01943 \text{ g-ekw/}\ell$$

ýa-da g/ℓ görnüşde:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{N} \cdot \text{E} = 0,01943 \cdot 20 = 0,38460 \text{ g/ℓ Ca}^{2+}.$$

3-nji mysal. 25 ml suwy titrlemäge 2,20 ml 0,05 N Trilon B ergini harç boldy (düzediș koeffisiýenti K=0,9600). Şol suwuň umumy talhlygyny tapmaly.

Çözülişi: Adatça, suwuň umumy talhlygyny, ýagny Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlarynyň jemini aşakdaky formula boýunça tapmak bolýar:

$$\text{Talhlyk } (x) = \frac{N_{Tr} \cdot V_{Tr} \cdot K \cdot 1000}{V_{suw}} \text{ mg-ekw/ℓ}.$$

Onda ýokardaky mysalymyzda deňdir:

$$x = \frac{0,05 \cdot 2,20 \cdot 0,96 \cdot 1000}{25} = 4,22 \text{ mg-ekw/ℓ}.$$

Suwuň talhlygyny mg-ekw/ℓ görnüşden gradusa geçmek üçin, ony 2,8 köpeltmeli:

$$x_{\text{gradus}} = 4,22 \cdot 2,8 = 11,80^{\circ}.$$

17. AGRAM ANALIZI

Analitiki himiýada agram analizi iň takyk usuldyr, ýagny onuň otnositel ýalňyşlygy 0,1 - 0,2 % -den geçmeýär, göwrüm, analiziniň otnositel ýalňyşlygy 0,2 - 0,5 % bolýar. Onuň deregine agram analiziniň dowamlylygy uzak bolýar, ýagny birnäçe sagatlap wagt sarp edilýär. Şonuň üçin agram analiz, köplenç, beýleki usullary barlamak üçin ulanylýar. Standart nusgalary barlamak we taýýarlamak üçin we başga-da has takyk analizde ulanylýar. Bu usulda çekimiň agramyny 0,0001 takyklykda çekip almalý. Agram analizini, esasan, aşakdaky usullaryň üstü bilen ýerine ýetirip bolýar:

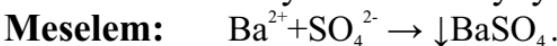
- a) kowmak;
- b) çökdürmek;
- c) bölüp çykarmak.

Kowmak usullary gyzdyrylanda uçup gidip biljek komponentleri özünde saklayán maddalary analiz etmek üçin ulanylýar.



Şunuň esasynda ýörite termografiá usuly bar.

Çökdürmek usuly has köp ulanylýar. Munuň üçin çekimi dürli ýollar bilen ergin halyyna geçirýärler. Soňra kesgitlenýän maddany onuň eremeýän halyndaky duzy ýa-da birleşmesi ha-lynda çökdürilýär. Soňra çökündini süzmek bilen erginden aýyrýarlar, gowy ýuwýarlar, guradýarlar (ýa-da güýçli gyzdyrýarlar) we takyk çekýärler (analitiki terezide 0,0001 belgä čenli). Soňra formula bilen maddanyň % mukdaryny tapýarlar.



Çökdürme usulyny ullanmak üçin şu aşakdaky şertler berjáy edilmeli:

1. Çökdürilýän forma - ýagny maddanyň ergininden çökýän halynyň formasy Fe(OH)_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ we başgalar;
2. Agram formasy - birleşmäniň terezide çekilýän formasy (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , BaSO_4 we başgalar);
3. Çökdürilýän formanyň ereýjiliği örän pes bolmaly, kris-tallary uly bolmaly;
4. Agram formasy himiki formulasyna gabat gelmeli.

Eger-de kesgitlenilýän madda dürli agram formasynda bolup bilse, onda onuň kesgitlenilýän maddany iň az saklaýany az ýal-nyş göýberýär.

Meselem:



Çökdürilýän forma BrCrO_4

$$\begin{array}{rcl} 253,3 \text{ mg } & \underline{\text{BrCrO}_4} & 52 \text{ mg Cr} \\ 1 \text{ mg } & \underline{\quad} & x \text{ mg Cr} \end{array}$$

$$x = \frac{52 \cdot 1}{953,3} = 0,2 \text{ mg Cr.}$$

Agram forma Cr_2O_7

$$\begin{array}{rcl} 152 \text{ mg } \text{Cr}_2\text{O}_7 & \underline{\quad} & 104 \text{ mg Cr} \\ 1 \text{ mg } & \underline{\quad} & x \text{ mg Cr} \\ x = \frac{104 \cdot 1}{152} & = & 0,7 \text{ mg Cr} \end{array}$$

$$m_2/m_1 = \frac{0,7}{0,2} = 3,5.$$

Díymek, birinjide ýalňyş 3,5 esse az bolýar.

Kristal çökündileriň emele gelmeginiň we häsiýetleriniň şertleri.

Iri kristally çökündi almak üçin çökdürmäni gowşak konseñrasiýaly erginde amala aşyrmaly. Şonuň üçin öňürti ergini gowşatmaly we çökdürijini ýeke damjadan guýmaly we hemiše garyp durmaly hem-de ergini ýylatmaly.

Amorf çökündileri almaklygyň şertleri:

- gyzgyn erginden koagulýantlaryň gatnaşmagynda;

- çökdürijiniň konsentrirlenen ergini bilen hem-de onuň çalt goşulmagy bilen;

- gyzgyn halynda süzmeli (garyşdyrman);

- gyzgyn distillirlenen suw bilen ýuwmały.

Mysal: Alýuminini Al_2O_3 , görnüşinde kesgitlemek üçin $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kwassynyň nähili çekimini almaly.

Çözülişi: Çökdürilýän forma - $Al(OH)_3$;

Agram formasy Al_2O_3 ;

Minimum agramy amorf madda üçin - 0,1 g.

$$2 \cdot 474 \text{ gr} \quad 102 \text{ } Al_2O_3$$

$$x \text{ gr} \quad 0,1 \text{ } Al_2O_3$$

$$x_{\text{gr}} = \frac{0,1 \cdot 948}{102} = 0,9.$$

Çökdürme usulynda ulanylýan kagyz süzgüçleriň häsiýetnamasy

Kagyz süzgüçleriň görnüşleri	Öýjüginiň ölçegi nm (1nm=10 ⁻⁹ m)	Bellik
1 Külli	8-10	Sintetik maddalar üçin
2 Gyzyl lenta	8-10	Amorf çökündiler üçin
3 Sary lenta	8-1	Ýaglaryň analizi üçin
4 Ak lenta	3-5	Kristal maddalar üçin
5 Gök lenta	1-2,5	Örän ownuk kristal çökündiler üçin

Mukdar analiziniň netijesinde hökman bolmaly:

Mysal:

$$\Sigma_{\text{mg-ekw/l}}^{\text{kationlar}} - \Sigma_{\text{mg-ekw/l}}^{\text{anionlar}}$$

Analiziň netijelerini işlemek (suwuň mysalynda). Suw analiz edilende tapylypdyr:

Anionlar (mg/ℓ)

$$\text{HCO}_3^- - 149,88$$

$$\text{Cl}^- - 144,63$$

$$\text{SO}_4^{2-} - 295,20$$

ýa-da mg-ekw/ℓ görünüşinde

Anionlar

$$\text{HCO}_3^- = \frac{149,88}{61} = 2,45$$

$$\text{Cl}^- = \frac{44,63}{35,5} = 4,07$$

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{295,20}{48} = 6,02.$$

$$\Sigma \text{ anionlar} = 12,54$$

$$\Sigma \text{kationlar} = 7,50.$$

Aşakdaky ekwiyalentlik düzgüninden peýdalanyп tapýarys:

$$\Sigma_{\text{mg-Ekw/l}}^{\text{anionlar}} = \Sigma_{\text{mg-Ekw/l}}^{\text{kationlar}}$$

Onda:

$$\text{Na}^+ \text{mg/ℓ} = (\Sigma_{\text{anionlar}}^{\text{mg-ekw/l}} - \Sigma_{\text{kationlar}}^{\text{mg-ekw/l}}) \cdot 23 = (12,54 - 7,50) \cdot 23 = 115,92 \text{ mg/ℓ}.$$

18. INSTRUMENTAL ANALIZ. ANALIZIŇ FİZIKI-HİMIKI USULLARY

Biz siziň bilen şu wagta çenli, esasan, analiziň himiki usullary bilen tanyşdyk. Emma tejribede olardan başga-da analiziň fiziki-himiki usullary hem giňden ulanylýar. Olardan başga biologiki usullar hem ulanylýar. Meselem, howada kükürt wodordyň mukdaryny käbir bakteriyalaryň ýsyklanmasynyň intensivligi boýunça kesgitleyärler.

Kationlar (mg/ℓ)

$$\text{Ca}^{2+} - 81,88$$

$$\text{Mg}^{2+} - 41,15$$

$$\text{Na}^+ - ?$$

Kationlar

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{81,88}{20} = 4,08$$

$$\text{Mg}^{2+} = \frac{41,15}{12} = 3,42$$

Daşary ýurtlarda fiziki-himiki we fiziki usullara instrumental usullary diýilýär. Olarda hemiše enjamlar we beýleki ölçeýji serişdeler ulanylýar.

Şol ýa-da başga usuly saýlamak üçin şu kriteriyalar ulanylýar: seljerijiliği, doğrulygy, duýgurlygy (tapylyş predeli). Duýgurlyk kesgitlenýän maddanyň iň minimal mukdaryny aňladýar. Usulyň doğrulygy bolsa alnan maglumatyň iň anyk baha ýakynlaşmagydyr. Seljerijilik-bu kesgitlenýän maddanyň beýleki maddalardan saýlanylyşy. Fiziki-himiki usullar, köplenç, iň kiçi mukdardaky komponentleri kesgitlemek, analizi çaltlaşdyrmak, awtomatlaşdyrmak we beýleki oňaýlyklary döretmek üçin ulanylýar. Şeýle hem bu usullarda, köplenç, himiki reaktiwlere ulanmagyň geregi ýok.

Häzirki wagtda analitiki laboratoriýalarda şu instrumental usullary giň meşhurlyga eýedirler: fotokolorimetriýa, spektrofotometriýa, spektral analiz, elektrohimiki usullar, radiometriki, mass-spektrometriki, hromotografiýa usullar hem-de olaryň kombinasiýasy. Bu usullar hazır kompýuterler bilen utgaşdyrylýar.

Käte kesgitlenýän maddalaryň konsentrasiýasy örän kiçi sanlar bolýarlar. Meselem, ýarym geçiriji hökmünde ulanylýan germande 10^{-7} % garyndylary kesgitlemeli bolýar. Bu diýildigi onuň 1 gramynda 10^{-9} gr ýa-da 0,001 mkg garyndyny tapmaly diýildigidir.

Soňky wagtlarda ion-selektiw elektrodlarynyň usullary giň ýaýrap ugradylar. Olara ionomerler diýilýär. Analiziň duýgurlygyny we doğrulgyny artdyrmak üçin kesgitlenýän maddanyň konsentrasiýasyny köpeltmeli bolýar. Oňa analitiki himiýada konsentrilemek diýilýär. Munuň üçin himiki we fiziki-himiki usullar ulanylýar. Olardan iň köp ýaýranlary şulardyr: ekstraksiýa, ion çalşygy, çökdürmek, bile çökdürmek. Bu usullaryň üsti bilen kesgitlenýän madda analiz edilýän maddadan bölünip çykarylýar. Şonda onuň konsentrasiýasy köpelýär, ikinjiden bolsa, oňa päsgel berýän fon aýrylýar. Bu usullar hem örän arassa we mukdar taýdan hiç hili ýitgisiz geçirilmelidir.

Analiziň doğrulygy şeýle hem synag nusganyň alnyşyna baglydyr. Has hem bu düzümi endigan bolmadyk materiallara degişlidir. Meselem tehniki materiallar, dag magdany, minerallar we ş.m. Birnäçe usullardan birini saýlap almak hem aňsat mesele

däldir. Munuň üçin, köplenç sada, arzan, ýokary takyklagy bilen tapawutlanýan usullar alynýar. Şeýle hem analiziň işini ýeňilleşdirmek üçin analizi awtomatlaşdyryan usullar köp ulanylýar.

Şeýle hem analiz üçin ulanylýan erginleriň taýýarlanyşy uly rol oýnaýar. Meselem, aýna gaplaryndan Na, SiO₂ çykyp ergine geçmegi mümkün ýa-da ergindäki juda az konsentrasiýadaky kesgitlenýän madda, aýna gaplaryň diwarlary bilen ýuwdulmagy mümkün. Ergin köp saklansa, ýagtylyga sezewar edilse we başga ýagdaýlarda ergindäki konsentrasiýanyň üýtgemegi mümkün.

Eger mümkün bolsa aýna gaplardan däl-de polietilen, ftoroplast we inert materiallardan ýasalan gaplardan peýdalanmaly. Olar himiki taýdan örän durnukly.

Seljerijilik uly ähmiýete eýedir. Ol ýokary ion fony bar ýerinde şol ýa-da başga gerek bolan komponenti kesgitlemäge mümkünçilik berýär.

Umuman, analiziň usullary köpdür. Yöne olaryň hemmeside az-da, kän-de ýalňyş göýberýärler. Şonuň üçin ähli alnan maglumatlary statistiki taýdan işlemeli. Ol bolsa ýörite usullar bilen ýerine ýetirilýär.

19. ANALIZIŇ NETIJELERINI STATISTIKI TAÝDAN İSLEMEK

Öňki aýdyşymyz ýaly, analiz ýerine ýetirilende bize mälim bolmadyk şerte görä ýalňyşlyk gitmegi mümkün. Ol ýalňyşlyklar, esasan, iki görünüşde bolýar.

- 1) sistematiki ýalňyş (hemiše gaýtalanýan);
- 2) töötänleýin ýalňyş (töötänleýin döreýän).

Sistematiki ýalňyşy, köplenç, standart nusgalaryň ýa-da köp sanly özara bagly bolmadyk usullaryň üstü bilen tapýarlar. Töötänleýin ýalňyşlygy bolsa köp sanly parallel analizleri ýerine yetirip, alnan maglumatlary soňra statistiki taýdan işläp tapýarlar. Goý aýdaly X₁, X₂, X₃ sanly netijeler alnan bolsun. Olaryň umumy sany n bolýar. Onda olaryň ortaça arifmetiki bahasy bolan \bar{X} deňdir:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i .$$

Biziň ymtylyan hakyky bahamyz bolsa μ diýeliň. Iň gowy bolanda $\bar{X} \approx \mu$. Her bir ölçegiň sowulmasy deňdir:

$$E_i = X_i - \bar{X} \dots$$

Muňa ýekeleýin sowulma diýilýär. Ähli ýekeleýin sowulmany algebraik jemi bolsa 0-a deňdir:

$$\sum_{i=1}^n E_i = 0.$$

Ölcegleriň netijeleriň orta baha görä pytramagyna bolsa, dispersiya S^2 diýilýär:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}$$

ýa-da orta kwadrat sowulma S diýilýär:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}} .$$

Onuň orta baha X bolan gatnaşygyna bolsa, otnositel standart sowulma diýilýär:

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} .$$

Bu hasaplamalar, esasan, matematikanyň ähtimallyk nazary-yetiniň kanunlaryna laýyklykda ýerine ýetirilýär. Meselem, onda Gaussyn çyzygy diýilýän aňlatma ulanylýar. Statistiki işlemek diňe bir analitiki himiýada däl-de, eýsem, hemme ýerde köp meňzeş sanlary işläp, olardan orta bahany çykarmak üçin ulanylýar. Statistiki maglumat näçe köp ýygnalan bolsa, şonça-da hakyky orta baha bolan μ ululyga köp ýakynlaşylýar. Munuň iş yüzünde nähili ýerine ýetirilişine siz laboratoriýa işlerinde göz ýetirersiňiz.

Mysal: Analitiki terezide ölçemäniň absolýut ýalňyşlygy aýdaly 0,0001 g. Eger çekim 0,2175 g bolsa onuň hakyky agramy bolýar:

$$g_{\text{hakyky}} = 0,2175 \pm 0,0001 \text{ g.}$$

Bu diýildigi onuň agramy 0,2174-den, 0,2176 g-a çenli aralıkdä bolup biler diýildigidir. Muňa absolýut ýalňyşlyk diýilýär.

Şeýle hem otnositel ýalňyşlyk tapylýar. Biziň mysalymyzda aşakdaka deňdir:

$$E_{\text{otn}\%} = \frac{E_{\text{abs}} \cdot 100}{\bar{X}} = \frac{0,0001 \cdot 100}{0,2175} = \pm 0,05\% .$$

20. ANALIZIŇ OPTIKI USULLARY. ANALIZIŇ FOTOMETRIKI USULLARY (*fotokolorimetriýa, spektrofotometriýa*)

Haçanda erginiň üstünden ýagtylygyň akymy göýberilende (geçende) onuň başlangyç intensiwligi J_0 , ergin tarapyndan ýuw-dulýanlygy üçin peselýär we J intensiwlige eýe bolýar. J_0 we J intensiwlikleriniň bahalaryny eksperimental usulda kesgitläp bolýar. Olaryň özara baglanyşygy Bugeriň - Lambertin kanuny esasynda ýazylýar:

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha l}.$$

Bu ýerde e - natural logarifmiň esasy, a - ýuw dulmak koefisiýenti, ℓ - ýuwudýan gatlagyň galyňlygy.

Bu kanuna laýyklykda şol bir maddanyň şol bir galyňlykdaky gatlagy üstüne düşyän ýagtylygyň şol bir bölegini (paýyny) ýuwudýar.

$$T = J / J_0$$

gatnaşyga bolsa geçirijilik diýilýär. Ol 0-dan 1-e çenli üýtgap biler. Köplenç, ony %-de aňladýarlar. Eger 1 sm galyňlyk üçin bolsa onda geçirijilik koeffisiýenti hem diýilýär. Olaryň şu gatnaşygyna:

$$A = \lg (J_0 / J) = -\lg T$$

bolsa, optiki dykyzlyk diýilýär. Ol ýagny

$$\lg(J_0 / J) = K_1 C.$$

K_1 - proporsionallyk koeffisiýenti, C - erektilen maddanyň konsentrasiýasy.

Muňa Berin kanuny hem diýilýär. Ony Bugerin - Lambertiň kanuny bilen birleşdirip Bugerin - Lambertiň - Beriň deňlemesini alýarys:

$$J = J_0 \cdot 10^{-kcl}$$

Bu ýerde K - ýagtylyk ýuwutmanyň koeffisiýenti, ol erektilen maddanyň tebigatyna baglydyr.

Eger-de $C = \text{mol}/\ell$, $\ell = \text{sm}$ bolsa, onda K ýagtylyk ýuwutmanyň molýar koeffisiýentini aňladýar we ε_λ bilen aňladylyar. Onda:

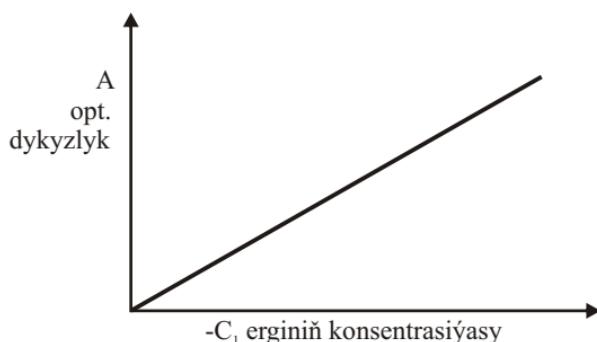
$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda Cl}.$$

Onda optiki dykyzlyk deňdir:

$$A = \varepsilon_\lambda Cl.$$

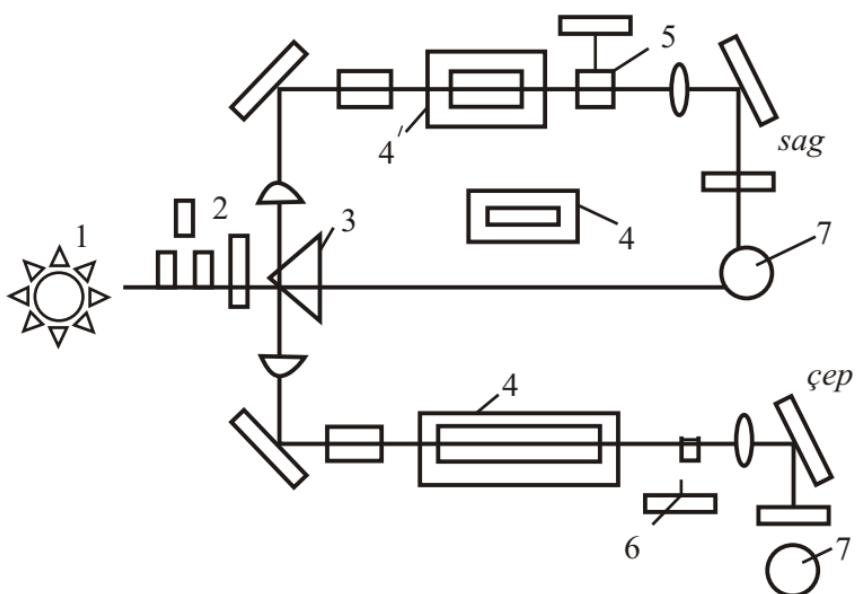
Onuň grafiki aňladylyşy aşakdaky ýalydyr: ol (hemişelik / bahaşynda) konsentrasiýa goni proporsionaldyr (*7-nji surat*).

Şu nazaryýete esaslanyp birnäçe analitiki gurallar döredilendir. Olaryň hemmesiniň işleýiň prinsipi standart we barlanýlyan erginleriň üstünden ýagtylyk geçende olarda ýagtylygyň ýuwdułyşynyň ýa-da geçirijiliginin deňeşdirilmegine esaslanandyr. Munuň üçin, esasan, fotokolorimetrlər ýa-da spektrofotometrlər ulanylýar. Meselem, (*8-nji surat*) fotoelektrik kolorimetrlər KFK-2, KFK-3 we başgalar. Olaryň optiki shemasy:



7-nji surat.

Optika dykyzlygynyň konsentrasiýa baglylygynyň grafigi

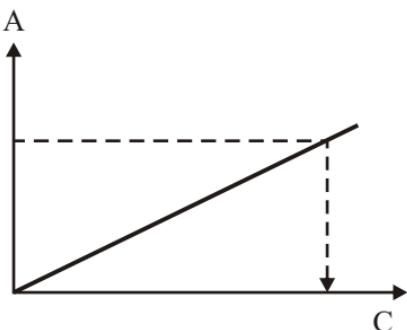


**8-nji surat.
Fotoelektro kolorimetriň işleýiš shemasy**

1- ýagtylyk çeşmesi, 2-ýagtylyk süzgüji, 3-prizma, 4-eredijili ýa-da deňeşdirilýän erginli kýuweta, 4'-barlanylýän erginli kýuweta, 5-süýşürilýän diafragma, 6-kompensasiýa diafragmasy, 7-fotoelementler.

Ýagtylyk çeşmesinden (1) çykýan ýagtylyk akymy ýagtylyk süzgijinden 2- den geçirip, prizma (3)-e düşyär. Ol prizma ýagtylyk akymyny ikä bölýär: çep we sag. Soňra parallel akymlar 4-4 we 4-4' kýuwetalaryň we 5,6 diafragmalaryň üstünden geçýärler we fotoelemente 7 düşyär. Ol fotoelement, bolsa mikroampermetr bilen birleşdirilendir. Sag tarapdaky ýagtylyk akymyna eredijili kýuwetany 4 ýa-da barlanylýän erginli kýuwetany 4' girizip süýşürilýän diafragma 5 bilen sag fotoelemente düşyän ýagtylyk akymynyň ululygy üýtgedilýär. Şeýlelikde, sagdaky baraban ölçeyän, çepdäki baraban bolsa - kompensasiýa edýän baraban bolup hyzmat edýärler. Umuman, ilki barlanylýän erginli kýuwetanyň üsti bilen mikroampermetrde “0” tapylýar. Soňra sag ýagtylyk akymnda eredijili kýuweta goýulýar. Şonda mikroampermetrleriň strelkasy süýşyär. Ony ýene-de “0” geçirmek üçin diafragma üýtgedilýär we onuň bahasy barabanda getirilýär (optiki dykyzlygy).

Analiz üçin belli konsentrasiýaly erginleriň kömegini bilen ilki kalibrleýji grafik gurýarlar (9-njy surat).



9-njy surat.
Kalibrleýji grafik



10-njy surat.
KFK-2 fotoelektrokolorimetriň
daşky görnüşi

Soňra şonuň bahalary, ýagny optiki dykyzlygy boýunça analiz edilýän näbelli erginde gözlenilýän konsentrasiýa tapylýar 10-njy suratda KFK-2 fotoelektrokolorimetriň daşky görnüşi görkezilen.

21. ELEKTROHIMIKI USULLAR

Potensiometriýa usuly. Bu usul elektrik hereketlendiriji güýjüň (EHG) elektrohimiki (potensiometrik) ýaçeýkada analiz edilýän ergindäki kesgitlenýän maddanyň konsentrasiýasyna baglylygyna esaslanandyr. Ideal halda bu baglylyk Nernstiň deňlemesi bilen aňladylýar.

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{F \cdot n} l \text{ ga} \quad (1)$$

Bu ýerde E - ölçenilýän EHG, R - gaz hemişeligi, T - absolýut temperatura (K), F - Faradeýiň hemişeligi, n - elektronlaryň sany, a - kesgitlenýän maddanyň aktiwligi.

Iň ýonekeý potensiometriýa ýaçeýka iki elektrody özünde saklaýar. Bir elektroduň potensialy kesgitlenýän ionlaryň kon-sentrasiýasyna bagly bolýar. Oňa **indikator elektrody** diýilýär. Ikinji elektroda bolsa deňeşdirmeye elektronyň poten-sialyna görä ölçenilýär. Elektrodyň potensialynna täsir edýän ionlara potensial kesgitleyiji ionlar diýilýär. Meselem, H^+ , F^- , J , Na^+ , NO_3^- we başga-da köp ionlary bu usul arkaly kesgitläp bolýar.

Käte iki elektrody hem bir erginde ýerleşdirip bolýar. Yöne, köplenç, ol elektrodlary aýry-aýrylykda dürli erginlerde ýerleş-dirýärler. Soňra olary elektrolitler arkaly birleşdirýärler. Şonuň üçin, köplenç, KCl elektroliti ulanylýar.

Şeýle maksat üçin KNO_3 , NH_4NO_3 , $RbCl$ elektrolitleri ulan-nylyp bilner.

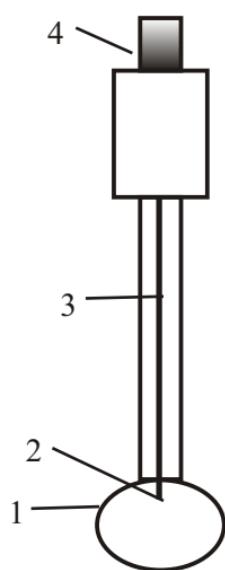
Elektrodlar aşakdaky 2 topara bölünýärler:

- ergin bilen elektronyň arasynda elektrik togy elektronlar arkaly amala aşyrylýar.
- membrana elektrodlary: bularda elektrik togy ionlar arkaly geçirilýär.

Elektrodlar metal plastinka ýa-da sim görnüşinde bolýarlar. Köplenç, deňeşdirmeye elektronyň hökmünde doýgun kalomel elektrony, hlorkümüş elektrony ulanylýar. Ol metal simapdan, Hg_2Cl_2 we KCl maddalarynyň gaty fazalaryndan we olaryň doýan ergininden durýar.

Indikator elektrodlary hökmünde bolsa wodorod (*11-nji surat*) we hingidron elektrodlary hyzmat edýärler. Olaryň teoriýasy we aýratynlygy bilen fizhimiýa dersi boýunça tanyşsyňyz.

Membrana elektrodlaryna başgaça ionselektiw elektrodlary hem diýilýär (ISE). Bularda ion çalşygy membrana bilen erginiň arasynda bolup geçýär. Bu elektrodlarda onuň içindäki ergin bilen daşyndaky analiz edilýän ergin membrana arkaly bölünýär. Diýmek, bu elektrodlarda içerkى erginlerde daşarky ergindäki kesgitlenilýän ion bilen birmeneş bolan ionlar bolmaly. Şonuň



11-nji surat.
Aýna elektrody

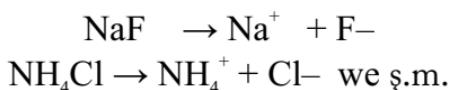
- 1 - aýna membranası;
2 - hlor küümüs elektrody;
3 - HCl kislota ergini;
4 - ekranlaşdyrylan geçiriji.

üçin bular ionlara selektiw, ýagny olary saýlaýan bolýarlar. Bularyň esasy 3 görnüşi bolýar:

- 1) gaty membranaly;
- 2) suwuk membranaly;
- 3) aýna elektrody.

Adyndan belli bolşy ýaly, ion selektiw elektrodlary elektrohimiyanyň potensiometriýa usullarynyň biri bolup, ol erginlerde haýsy-da bolsa bir individual, ýagny ýektäk iony saýlap kesgitlemäge esaslanandyr. Bilşimiz ýaly, tebigi suwlar, senagat akyndy suwlary we beýleki çylsyrymly erginlerde bir däl-de, eýsem birnäçe görnüşli ionlar bolup bilyärler. Şonça dürli ionlaryň içinden gerekli ionyň mukdaryny kesgitlemek analitiki himiýada iň wajyp wezipeleriň biridir. Güýcli elektrolitleriň, ýagny ähli duzlaryň, güýcli kislotalaryň,

aşgarlaryň erginlerinde eredilen madda molekula görnüşinde dälde, ionlar ýagny zarýadly atomlar we atomlar topary görnüşinde bolýarlar. Bu erginler şonuň üçin ionlar arkaly elektrik togunu geçirmäge ukyplı bolýarlar. Şonuň üçin olara elektrolitler diýilýär. Şeýle maddalaryň ionlara dargamak hadysasyna bolsa elektrolytik dissosiasiýa diýilýär. Meselem:



Diýmek, biz analiz boýunça ftoruň konsentrasiýasyny kesgitlemeli bolsak, hakykatda şony F⁻-iony görnüşinde tapýarys. Elbetde, analiz edilýän erginde F⁻ - ionyndan başga-da birnäçe dürli zarýadly ionlar bolup biler. Şol beýleki ionlar elektrostatiki guýcileriň netijesinde F⁻-iony bilen ýa çekişer, ýa-da itekleşer. Bu bolsa F⁻-ionyň işjeňligini (aktiwigini) peseldýär. Erginiň konsentrasiýasy näçe ýokary bolsa, ionlaryň aktiwigligi hem barha pe-

selýär we berlen konsentrasiyádan kiçi bolýar. Ol aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$a = f \cdot c \quad (2)$$

bu ýerde a - ionlaryň aktiwligi ($\text{g-ion}/\ell$), c - ionyň konsentrasiyasy ($\text{g-ion}/\ell$), f - aktiwlik koeffisiýenti (ölçegsiz birlik).

Bu ýerde hakykatda f -düzediš koeffisiýentiniň rolunu oýnaýar. Haçanda $f \rightarrow 1$ bolanda $a \rightarrow c$; Meselem, ergin näçe köp gowşak bolsa $a \approx c$. Ýokary konsentrasiyaly erginlerde $f < 1$. Umumy halda:

$$f \leq 1 \text{ we } a \leq c.$$

Aktiwlik koeffisiýentiniň bahasy ergindäki ähli ionlaryň konsentrasiyasy we olaryň zarýadlarynyň ululygyna, ýagny ion güýjüne aşakdaky ýaly baglydyr:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i + \dots + Z_n^2 C_n. \quad (3)$$

Bu ýerde μ erginiň ion güýji, C -her ionyň konsentrasiyasy, Z - ionyň zarýady.

Meselem, 0,1M CaCl_2 ergini üçin: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} + Z_{\text{Cl}^-}^2 \cdot C_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \sum 0,1 \cdot 2^2 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,1 = \frac{1}{2} (0,4 + 0,2) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot 0,6 = 0,3. \end{aligned}$$

Ion güýjuniň bahasyna degişli f -iň bahasyny ýörite tablidan tapyp we (2) formulanyň üstü bilen ionlaryň aktiwligini kesgitläp bolýar. Biziň ýokardaky mysalymyzda ol şeýle: Goý, $\mu = 0,3$ bolanda $f = 0,7$ bolsun.

Onda:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,7 \cdot 0,1 = 0,07 \text{ g-ion}/\ell$$

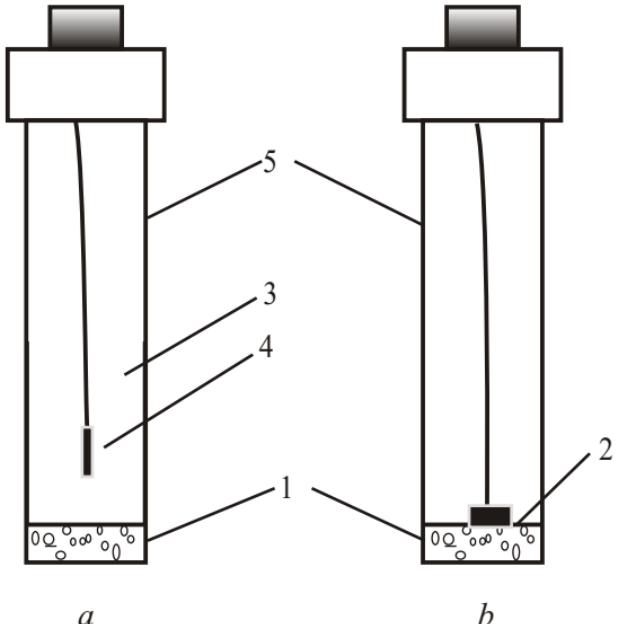
$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 0,7 \cdot 2 \cdot 0,1 = 0,7 \cdot 0,2 = 0,14 \text{ g-ion}/\ell$$

we ş.m.

Elektrohimiyadan bilşimiz ýaly, potensiometriýa usulynda, erginlerde ionlaryň konsentrasyýasy şol ergine batyrylan indikator elektrodynyň elektro-himiki potensialyny ölçemeklige esaslanandyr.

Elektrod potensiýal bolsa ionyň konsentrasiýasy, has takygy aktiwlik bilen Nerstiň deňlemesi arkaly baglanyşyklydyr (1).

Ine şu kanunalaýyklyklara esaslanyp, hem ionselektiw membrana elektrodlary işleyärler. Ol degişli galwaniki ýarym elementleriň EHG-ni ölçemeklige esaslanýar. Onuň gurluşy 12-13-nji suratlarda görkezilen: munuň elektrod materialy gaty ýa-da suwuk membranadan ybarat bolup durýar.



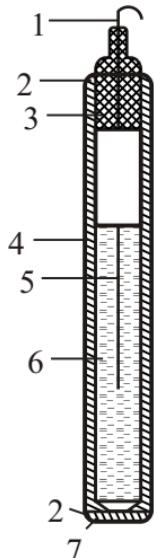
12-nji surat.

Ionoselektiw elektrodyň shemasy.

a – içerki deňeşdirme sistemasy;

b – gaty tok geçirirjili

1-membrana sistemasy; 2-metal kontakt; 3-deňeşdirme ergini; 4-deňeşdirme elektrody; 5-korpus



13-nji surat.

Ionoselektiw membrana elektrodyň gurluşy.

1-mis simjagazy; 2-ýelimli birleşdirmeye; 3-rezin dyky; 4-deňeşdirme ergini; 5-içerki Ag/AgCl elektrod; 6-korpus; 7-duýgur element

Şoňa kesgitlenýän ionic bolüp çykarmaga ykypli bolan madda girizilen. Şol ionlar suw ýa-da elektrolitiň suw erginleri bilen galtaşanda ergine geçip bilýärler (kä halatlarda, tersine, bu ionlar erginden membrana geçip bilýärler). Netijede, membrananyň üstünde, ergine geçen ionlaryň zarýadyna gapma-garşy bolan zarýad emele gelýär. Şeýlelikde, membrana ergin fazalar araçgında potensial emele gelýär. Şol potensialyň ululygy bolsa, kesgitlenýän ionlaryň ergindäki aktiwligine bagly bolýar.

Diýmek, görşümiz ýaly ionselektiw, ýagny membrana elektrod galwaniki ýarym element bolup şulardan durýar:

- ionselektiw membranadan;
- içerki erginden;
- içerki deňeşdirme elektroddan (meselem, hlor kümüş elektrodyndan).

Şeýlelikde, şol ýa-da beýleki ionicň aktiwligini (konsentrasiýasyny) kesgitlemek üçin aşakdakylar gerek:

- degişli ionselektiw elektrody;
- deňeşdirme elektrody;
- potensiýal ölçeyji abzal.

Şularyň hemmesini özünde jemleýän gurallara ionomerler diýilýär. Olardan öňden ulanylyp gelinýän meselem, H^+ - ionyny kesgitleyän pH-metrlер (*14-nji surat*).

Membrana elektrodlary gaty we suwuk görnüşde bolup bilýärler. Gaty membrana elektrodlary bolsa gomogen we geterogen görnüşde bolýarlar. Gomogen elektrodlarda membrananyň materialy hökmünde, kesgitlenýän ionic saklaýan eremesi pes birleşmeler hyzmat edýärler. Meselem, kümüş ionic-



14-nji surat. pH-metr guraly

ny kesgitlemek üçin kümüşün sulfidinden edilen membrana ulyanylýar. F^- - iony kesgitlemek üçin membrana hökmünde lantanyň fториди ulyanylýar (LaF_3).

Geterogen membranalardan haýsydyr bir baglaşdyryjy inert materialyny (matrisany) saklaýar we ol mehaniki berkligi üpjün edýär, meselem: parafini, kauçugy, polietileni, we ş.m. Olardaky dispersiya görnüşindäki duzlar, meselem: CaC_2O_4 , $BaSO_4$, AgJ , Ag_2S şol duzlaryň düzümine girýän ionlary kesgitlemäge mümkünçilik berýär.

Suwuk membranalary suwuk ýa-da organiki erezijilerde taýýarlanan erginlerden ýa-da ionitlerden ýasaýarlar. Olar suw bilen garyşmaýan bolmaly. Meselem, Ca^{2+} - ionyny fosfor kislotasynyň efiriniň kalsiy duzunyň esasynda kesgitlemek mümkün. Nikeliň fenantrolinaty $Ni(Phen)_3$ (NO_3)₂ NO_3^- - ionyny kesgitlemek üçin ulyanylýar.

Ionselektiw elektrodlaryň aşakdaky artykmaçlyklary bar:

- aýratyn iony çylşyrymlı erginlerde individual kesgitläp bolýär;

- reňkli, bulanyk erginleri hem analiz edip bolýar; - duýgurlygy ýokary $10^{-5} - 10^{-7}$ M, (käte 10^{-19} M çenli);

- bir ölçeg üçin nusganyň minimal mukdary 0,05-1ml we başgalar;

- analitik guralyň elýeterligi we sadalygy.

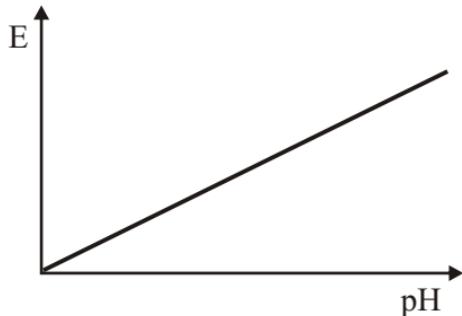
Häzirki wagtda şu ionlaryň ion selektiw elektrodlary bar: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Pb , Cl^- , Bi^- , F^- , NO_3^- we başgalar. Bulardan has hem fтор-selektiw elektrod örän ähmiyetlidir. Çünkü F^- - ionyny kesgitlemegiň beýleki usullary örän kyn. Ony tebigi suwlarda, akyndy suwlarda kesgitlemek ekologik taýdan örän wajyp. Şeýle hem NH_4^+ - ionyny kesgitlemek üçin hem bu usul örän amatly. Biziň kärhanalarymyzyň – Türkmenabadyň, Marynyň zawodlarynyň akyndy suwlarynda F^- we NH_4^+ ionlary saklanýar. Şol suwlary arassalamak üçin, ionlaryň örän kiçi konsentrasiýalaryny kesgitlemek gerek bolýar. Şeýle hem ekologiki taýdan agyz suwuny, gök-önüüm, bakja önümlerinde NO_3^-

ionlaryny stasionar däl şertlerde kesgitlemek üçin bu usul giňden ulanylýar.

Umuman, bu usulyň dürli analitiki maksatlarda ulanylышыnyň geljegi uludyr.

Aýna elektrodlary erginle-riň pH-y kesgitlemek üçin köp ulanylýar. Olara pH-metrler diýilýär.

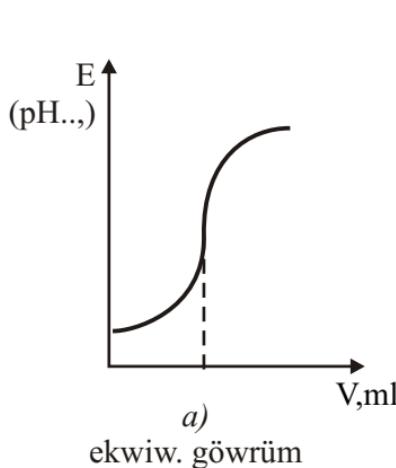
Sebäbi pH-yň üýtgemegine göni proporsionallykda elektrodyň potensialy üýtgeýär (*15-nji surat*).



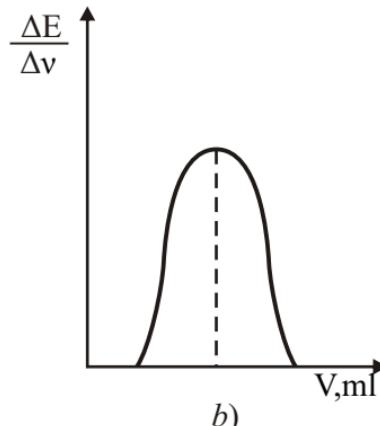
15-nji surat.

Erginiň pH-nyň üýtgemegine elektrod potensialyň baglylygy

Potensiometriki titrleme usuly islendik maksat üçin bir maddanyň ergininiň üstüne başga bir maddanyň ergini goşulanda üýtgeýän potensialy ölçemeklige esaslanandyr. Meselem, kislo-ta - esas titrlemesinde pH-yň üýtgemegi, okislenme - gaýtarylma reaksiýasy geçýän erginlerde EHG-niň üýtgemegi we başgalar. Şonuň esasy maksady ekwiyalent nokadyny tapmak bolup durýar. Munuň üçin bolsa titrleme çyzyklaryny gurýarlar. Abssissa okunda erginiň gidýän göwrümünü v , ordinatada bolsa döreýän EHG bahasyny ýazýarlar (*16-njy suratda*).



a)
ekwiw. göwrüm



b)
ekwiw. göwrüm

16-njy surat. Titrleme çyzyklarynyň görnüşleri

a) integral grafik; b) differensial grafik

22. ANALİZİň SPEKTRAL USULLARY

Fizikadan we atomyň kwant himiýasyndan belli bolşy ýaly, daşardan gyzdyrmak arkaly energiýa berlende atomlar oýanýarlar we bir energetiki ýagdaýdan beýleki energetiki ýagdaýa geçip bellibir uzynlykda tolkunlary emele getirýärler. Olara bolsa spektrler diýilýär. Her bir atomyň diňe özüne mahsus olan spektri bolýar. Ol spektriň üsti bilen atomy hil ýa-da mukdar taýdan kesgitläp bolýar. Muňa esaslanan analitiki usullara bolsa spektral usullar diýilýär. Ol spektrleriň şöhlelenmegine, ýuwdułmagyna we pytradylmagyna esaslanýar. Spektral analiziň şu aşakdaky görnüşleri bardyr :

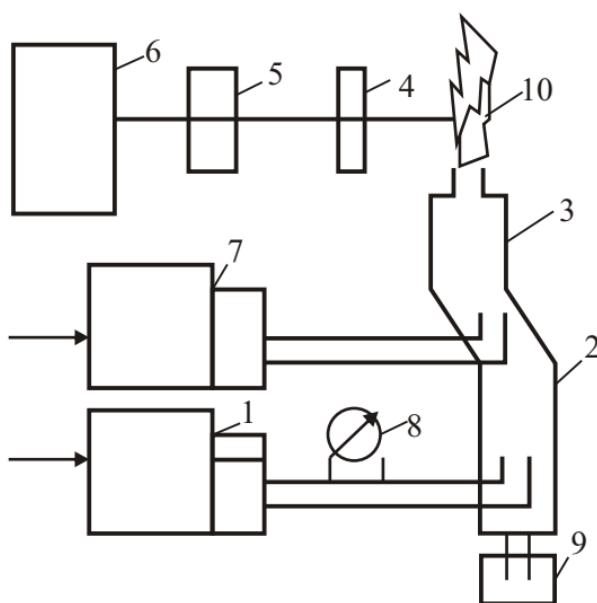
1. Emissiýa spektral analizi.
2. Ýalynly spektrofotometriýa.
3. Atom-absorbsiýa spektral analizi.
4. Turbidimetriýa.
5. Nefolometriýa.
6. Iýuminessent ýa-da fluoressent usullary we başgalar.

Emissiýa spektral analizinde analiz edilýän maddany elektrik duganyň ýa-da başga ýylylyk çeşmesiniň üsti bilen oýarýarlar. Şunda şol maddadaky her bir atom bellibir uzynlykdaky tolkuny şöhlelendirýär. Munda şol döreýän spektral çzyzylaryň intensiwligi ol elementiň analiz edilýän maddadaky konsentrasiýasyna göni bagly bolýar. Ol baglanyşyk aşakdaky formula boýunça aňladylýar. (B.A.Lomakiniň formulasy):

$$J_A = a \cdot c^b.$$

Bu ýerde J_A - kesgitlenýän elementiň spektral çzyzgynyň, intensiwligi, c - konsentrasiýa, a we b - hemişelik ululyklar.

Ýalynly spektrofotometriýa usuly bolsa analiz edilýän maddanyň ýalynda oýandyrylmagyna we onuň intensiwliginiň ölçenilmegine esaslanandyr. Şonuň üçin ýörite ýalynly fotometrler diýlip atlandyrylýan gurallar ulanylýar. Olaryň işleýiň shemasy aşakda görkezilendir (*17-nji surat*).

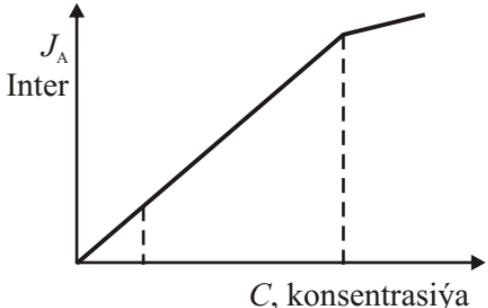


17-nji surat.
Ýalynly fotometriň işleýiš shemasy

1 - gysylan howany berýän kompressor, 2 - pürküji, 3 - ýandyryjy, 4 - ýagtylyk süzüji, 5 - fotoelement, 6 - registirleýiji abzal, 7 - ýanýan gazyň regulatory, 8 - monometr, 9 - analiz edilýän erginli stakan, 10 - ýalyn.

Bu ýerde kompressor (1) pürküjä (2) gysylýan howany berýär. Şunda analiz edilýän ergin aerozol görnüşinde, ýagny ümür görnüşinde ýandyryja (3) düşýär. Şol ýandyryja bolsa ýanyjy gaz (propan, asetilen we ş. m.) berilýär we ýandyrylyar. Şeýlelikde, ýalyn emele gelýär (10) we ol ýalyn analiz edilýän maddanyň atomlaryny oýadýar we olar şöhlelenýär. Ol ýagtylyk süzgүjine (4) düşýär. Ol bolsa diňe kesgitlenýän elementiň atomynyň şöhlesini geçirýär, ýagny onuň tolkun uzynlygyna görä ol her element üçin ýörite saýlanyp oturdylyar. Şöhle soňra fotoelemente (5) düşýär we onda tok döredýär. Döreýän toguň güýji bolsa registirleýiji priboruň (6), meselem, galwanometriň üstü bilen ölçenilýär. Şol döreýän toguň güýji barýan şöhläniň intensiwligine görä üýtgeýär.

Intensiwlilik ol elementiň ergindäki konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr. Ine, şeýlelikde şol toguň görkezmesi boýunça



18-nji surat.

Şöhlelenme arkaly emele gelýän tok güýjüniň konsentrasiýa baglylygy

geçirmeyär. Bu usul görnüşi ýaly şöhlelenmäniň bölünip çykma-gyna, ýagny **emissiyá** esaslanandyr. Şöhlelenmäniň konsentra-siýa baglylygy grafik görnüşinde aşakdaky ýaly aňladylýar (*18-nji surat*). Ondan geçen şöhle soňra fotoelemente (5) geçip, onda tok emele getirýär.

Görüşümüz ýaly bu usulda atomy oýandyryjy hökmünde ener-giýanyň çeşmesi bolup ýalyn hyzmat edýär. Emma ýalnyň tem-peraturasy gaty ýokary bolmaýar. ($1200-1400^{\circ}$) Sonuň üçin, beý-le ýagdaýlarda hemme elementleriň atomlary oýanyp bilmeýär. Munda diňe käbir aşgar metallarynyň, meselem: Na, K elementle-riniň atomlary gowy oýanýarlar.

Şonuň üçin bu abzallar, esasan, Na we K elementlerini kesgitle-mek üçin ulanylýar. Bu abzal-laryň görnüşleri köpdür (*19-njy surat*).

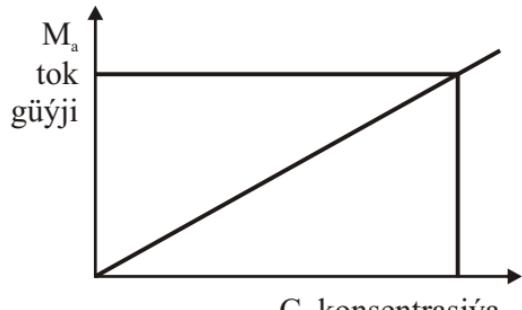
Käbir ýanyjy gazlaryň tem-peraturasy: howa + propan $1200^{\circ} - 1400^{\circ}\text{C}$ (aşgar metallary üçin), howa + asetilen 2300°C (aşgar ýer metallary üçin) deňdir.



19-njy surat.
Ýalynly spektrometr

Natriniň spektral çyzygy $\lambda=5890-5896\text{ A}^{\circ}$. Analiz etmek üçin ilki bilen etalon erginleri taýýarlaýarlar we soňra kalibrowka grafigini gurýarlar (*20-nji surat*).

Her gezek pürkjini we ýandyryjyny bidistillýat bilen gowy ýuwýarlar.

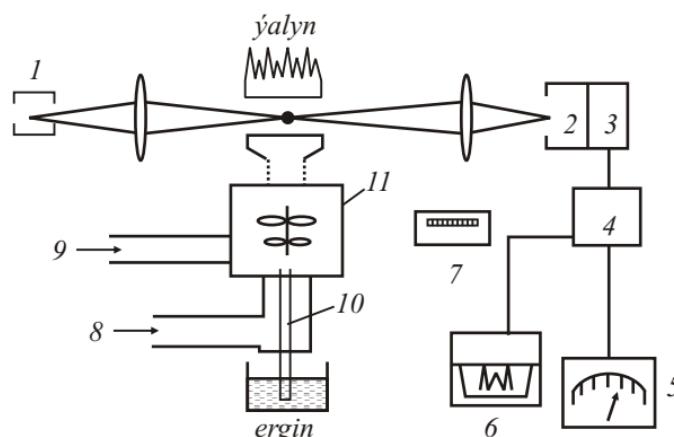


20-nji surat. Kalibrowka grafigi

23. ATOM-ABSORBSIÝA USULY

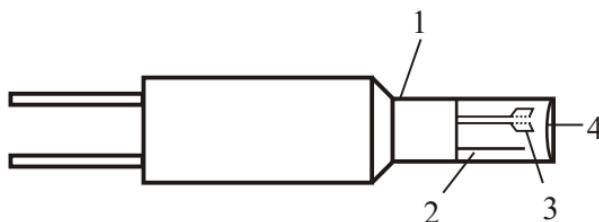
Oň aýdyşymyz ýaly bellibir şertlerde gyzdyrylan atomlaryň buglary kesgitli tolkun uzynlygyndaky şöhleleri göýbermäge ukyplydyrlar. Şeýle hem şol atomlaryň buglary goýberip bilýän şöhlelerini ýuwutmaga hem ukyplydyrlar. Yuwdulmak prosesine bolsa **absorbsiýa** diýilýär. Şu prinsipe esaslanyp döredilen analitiki spektral usulyna bolsa atom-absorbsiýa usuly diýilýär.

Atom-absorbsiýa spektrofotometriň işleyşiniň shemasy aşak-daky suratda görkezilendir (*21-nji surat*).



21-nji surat.
Atom-absorbsiýa spektrometriň işleyiş shemasy

1 - şöhlelenmäniň çeşmesi (spektral çyra); 2 - monohromator; 3 - detektor; 4 - güýçlendirij; 5 - strelkaly gural; 6 - ýazyń gural; 7 - san ýazyń enjam; 8 - okislendirij (howa, azot zakisi); 9 - ýanyjy gaz (asetilen); 10 - pürküji; 11 - pürkülüýan kamera.



22-nji surat. Spektral çyra

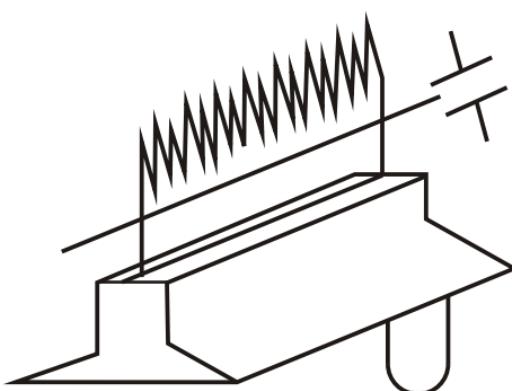
1- cyranyň ballony (molibden aýnasындан ýasalýar, diametri 3-5 sm); 2-anod; 3-katod (kesgitlenýän elementden); 4-kwars äpişgesi.

Kesgitlenýän elementiň ýagtylyk çeşmesinden - spektral çyradan (22-nji surat) çykýan şöhle ýalnyň üstünden goýberilýär. Şol ýalna bir wagtyň özünde analiz edilýän ergin hem pürkülüýär (aerozol görnüşinde). Şol goýberlen şöhläniň intensiwligini iki gezek ölçeýärler: ergin pürkülmänkä we pürkülüýän wagtynda. Şolaryň arasyndaky tapawut hem gözlenilýän analitiki signaly aňladýar.

Spektral cyrasy boş katod bolup, onuň gurluşy aşakdaky ýalydyr:

Cyra inert gazy bilen doldurylýar (argon ýa-da geliy), basyş 0,2-2 Mpa, napräženiye 300-500 w.

Ýalyn almak üçin wodorodyň, propanyň, asetileniň howa, azot zakisi we başga okislendirijiler bilen garyndylary ulanylýar. Bulary ýakmak üçin bolsa inli jaýrykly ýandyryjy ulanylýar (23-nji surat).



23-nji surat. Ýandyryjynyň shemasy

Bu usulyň ýalnyň fotometriýasy usulyndan artykmaçlygy köpdir:

1. Islendik metaly kesgitläp bolýar. Sebäbi her elementiň öz spektral çyrasy bolýar we şol analiz wagtynda oturdylyar. (Ca, Sr, Fe, Mn.....)

2. Ýokary duýgurlygy.

3. Ýokary öndürjiligi we başgalar. Bu usulda atomlary oýarmak üçin diňe ýalyn däl-de, eýsem, başga ýokary ýylylyk çeşmeleri hem ulanylyp bilner. Meselem, grafitiň ýanmagy we başgalar.

Bu usul arkaly 60-dan gowrak elementi kesgitläp bolýar. Şonuň üçin ol soňky döwürde giňden ulanylýar. Olardan käbi-riniň görnüşi 24-nji suratda görkezilen.



24-nji surat.
Atom – absorpsiýa spektrofotometri

24. ANALIZIŇ HROMATOGRAFIÝA USULLARY

Bu usullar şu aşakdaky alamatlary bilen tapawutlanýarlar: sistemanyň agregat ýagdaýy boýunça gaz; suwuklyk we gaz - suwuklyk hromatografiýasy;

- munda sistemadaky garyndy komponentlere bölünýär;
- bölüniş mehanizmi boýunça;
- absorbsion (suwuklyk, gaz), paýlanyş, ionçalşygy, çökdürme, okislenme-gaýtarylma, absorbsion - kompleks emele getirme hromotografiýasy;
- prosesiň geçirilişiniň formasy boýunça-kolonkaly, kapılýarly, kagyzda we ince gatlakly.

Hromotografiýa munuň özi - iki fazanyň ýagny biri hereketli beýlekisi hereketsiz bolan fazalaryň üstünden maddalaryň garyndysy goýberilende ondaky komponentleriň bölünmek prosessidir. Umumy halda ol şeýle bolýar (25-nji surat).

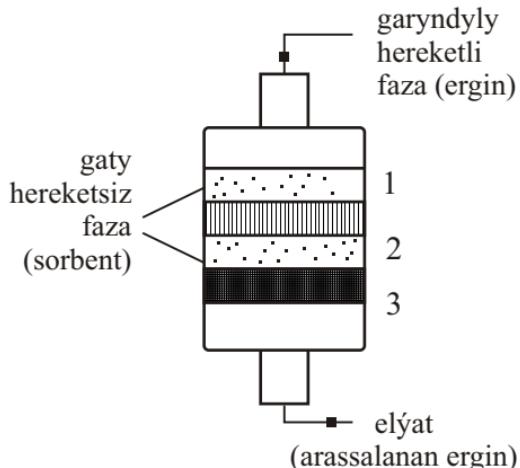
Bu usul gaz halyndaky, ergin halyndaky maddalar-daky komponentleri bölmek, konsentirlemek we analitiki taýdan hil we mukdar analizlerini geçirmek üçin giňden ulanylýarlar. Bu usullarda esa-

sy işçi agza sorujy material hökmünde tebigy ýa-da emeli alnan ýuwdujuý maddalar ulanylýarlar. Olardan tebigy maddalar hökmünde silikagel, seolitler, alýumosilikatlar, aktiwlesdirilen kömür we beýlekiler ulanylýar. Sintetik usulda alnan emeli maddalardan her hili polimer maddalar, smolalar we beýlekiler ulanylýarlar. Munda esasy prinsip bolup şu ýagdaý hyzmat edýär: Eger-de hereket etmeýän gaty maddanyň üstünden ergin göýberilende ondaky komponentler dürli ýagdaýlarda ýuwudylýarlar. Ol, adatça, bölüniş koeffisienti bilen aňladylýar :

$$K = \frac{C_{\text{hereketsiz}}}{C_{\text{hereketli}}}.$$

Bu ýerde K - bölüniş koeffisiýenti, $C_{\text{hereketsiz}}$ -komponentiň hereketsiz fazadaky konsentrasiýasy, (mol/ℓ), $C_{\text{hereketli}}$ - şol komponentiň hereketli fazadaky konsentrasiýasy, (mol/ℓ).

Hromotografiýanyň iň köp ýaýran we ulanylýan görnüşle-riniň biri-de ionçalyşyk hromotografiýasydyr. Ergin ionlary bilen

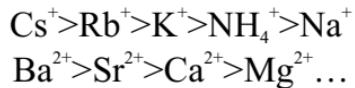


25-nji surat.
Hromatagrafiki bölünmäniň shemasy

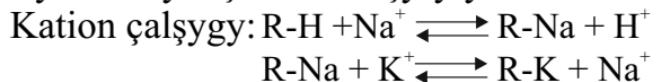
1 – ýuwudyjy (sorbent), 2 – bir maddanyň zolagy, 3 – ikinji maddanyň zolagy

sorbentde ýa-da ionitde ýerleşýän ionlaryň arasynda öwrülişikli ion çalşygy bolup geçirýär. Sonuň üçin ilki ionçalşyryjy materialy haýsy hem bolsa bir ion bilen doýurýarlar. Meselem, H^+ , OH^- we ş.m. Soňra şol sorbentiň üstünden dürli komponentleri özünde saklaýan ergini göýberýärler. Şonda her hili walentli elementler dürli-dürli ýuwdulýarlar,

Meselem :



Bularyň ýuwdulmagy sorbentiň tebigatyna, selektiwligine we beýleki faktorlara baglydyr. Ionitler ýuwdudýan ionyna görä kationitler, anionitler bolup bilerler. Meselem, kationtlere KU-2: KB-4 we beýlekiler degişlidirler. Aniontlere bolsa AB-17, AH-31 we beýlekiler degişli. Ionitlerde ion çalşygy şu aşakdaky reaksiýalar boýunça amala aşyrylýar:



Hromatografiá usulynyň hemme görnüşleri analitiki himiyada giňden ulanylýar. Gazlaryň analizleri bolsa, meselem, tebигy gazyň düzümi diňe gaz ýa-da gaz-suwuklyk hromatografiá arkaly ýerine ýetirilýär. Gaz-suwuklyk hromatografiýasında



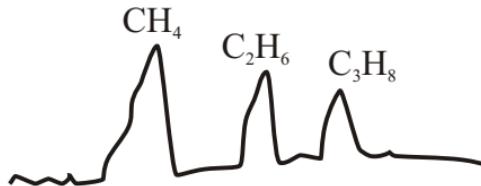
26-njy surat.
Gaz hromatografynyň görnüşi

gaty sorbentiň üstüne suwuk madda örtülendir. Munuň üçin ýörite gurallar - hromatograflar bar. Hereketli faza bolan äkidiji gaz hökmünde, köpplenç, azot, geliy, argon, wodorod ulanylýar (*26-njy surat*).

26-njy suratda gaz hromatografynyň görnüşi getirilen.

Meselem, tebigy gazyň düzümindäki metan, etan, propan, kükürtwodorod, kömürturşy gazy we beýlekiler şu usul arkaly kesgitlenýär. Sunda ulanylýan gurallara hromatograflar diýilýär, olarda alynýan maddalaryň çyzgylaryna bolsa hromatogrammalar diýilýär. Olardaky pikleriň meýdany kesgitlenýän maddanyň analiz edilýän gazdaky konsentrasiýasyna göni proporsional bolýar.

Hromatogrammalaryň görnüşi:



Kesgitlenýän komponentiň mukdary şu formula boýunça kesgitlenýär:

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_n \bar{S}_i} \cdot 100 \%$$

Bu ýerde S_i – ýeke pikleriň meýdany, $\sum_n S_i$ – ähli pikleriň meýdanlarynyň jemi.

II bap
**MUKDAR ANALİZİNDEN ÇÖZGÜTLİ
MESELELER**

1. GÖWRÜM ANALİZİ

1-nji mesele.

10,0 g NaCl näçe gram-molekula saklaýar?

Çözülişi:

$$X = \frac{10,000}{\mu_{\text{NaCl}}} = 0,1709 \text{ g-mol.}$$

2-nji mesele.

0,1020 g-mol H₂O näçe molekula saklaýar?

Çözülişi:

1 g-mol H₂O $6,02 \cdot 10^{23}$ molekula saklaýar.

Onda,

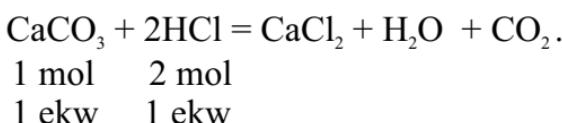
$$\begin{array}{l} 1 \text{ g-mol H}_2\text{O} — 6,02 \cdot 10^{23} \\ 0,1020 \text{ g-mol H}_2\text{O} — x \end{array}$$

$$x = \frac{0,1020 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{1} = 6,14 \cdot 10^{22}.$$

3-nji mesele.

1 g-mol CaCO₃ maddasyny eretmek üçin näçe g-mol, g - ekw we g HCl gerek?

Çözülişi:



Onda:

Netije		HCl		
		x g-mol	x g-ekw	x
CaCO ₃	1 g-mol	2	2	73,0
	1 g-ekw	1	1	36,5
	1 g	0,02	0,02	0,7294

$$\text{g-mol CaCo}_3 = 100,0; \text{g-ekw CaCo}_3 = \frac{100}{2} = 50,0$$

$$\text{g-mol HCl} = 1+35,5 = 36,5;$$

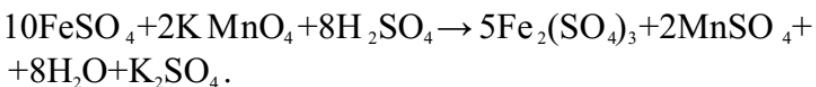
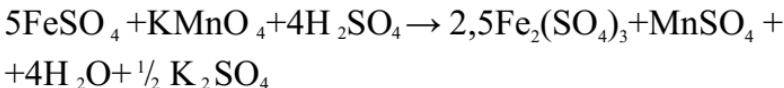
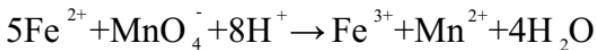
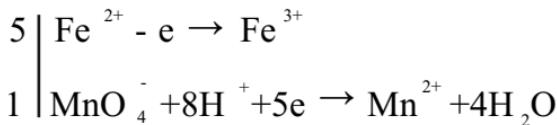
$$\text{g-ekw HCl} = \frac{36,5}{1} = 36,5; \quad 0,02 = \frac{1}{\frac{1}{2}\text{CaCo}_3};$$

$$\text{g HCl} = 0,02 \cdot 36,5 = 0,7294.$$

4-nji mesele.

1g-mol, 1g-ekw we 1g FeSO₄ maddasyny okislendirmek üçin, näce g-mol, g-ekw we g KMnO₄ talap edilýär?

Çözülişi:



1 sany MnO₄⁻ ionic 5 elektron alýar, şonuň üçin KMnO₄ maddasynyň ekwiyalent agramy aşakdaka deňdir:

$$\frac{1}{5} \mu_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} \cdot 158,03 = 31,61.$$

FeSO₄ -üň ekwiyalenti onuň molekulýar massasyna deň, sebäbi Fe²⁺ 1 elektron berýär: 151,9.

$$\frac{1}{\text{FeSO}_4} = \frac{1}{151,9} = 0,006585 \text{ g-ekw FeSO}_4 \text{ we şonça KMnO}_4$$

$$\frac{0,2 \text{ KMnO}_4}{\text{FeSO}_4} = \frac{31,61}{151,9} = 0,2081 \text{ g MnO}_4/\text{g FeSO}_4.$$

Netije		KMnO ₄		
		x g-mol	x g-ekw	x
FeSO ₄	1 g-mol	0,2	1	31,61
	1 g-ekw	0,2	1	31,61
	1 g	0,001317	0,006585	0,2081

5-nji mesele.

1 g MgCO₃ – den aşakdaky reaksiýalar boýunça näçe gram Mg₂P₂O₇ alnar?

- a) MgCO₃+2HCl→MgCl₂+H₂O+CO₂ ;
- b) MgCl₂+Na₂HPO₄+NH₄OH→MgNH₄PO₄+H₂O+2NaCl;
- ç) 2MgNH₄PO₄→Mg₂P₂O₇+2NH₃+H₂O.

Çözülişi:

Mg₂P₂O₇ ($\mu=222,6$) 2MgCO₃ – den ($\mu=84,33$) emele gelyär.

$$\text{Onda: } x = \frac{1 \cdot 222,6}{2 \cdot 84,33} = 1,320 \text{ g.}$$

Sebäbi

$$\begin{array}{rcl} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 & \text{MgCO}_3 \\ 222,6 & - 2 \cdot 84,33 \\ x & - 1 \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{1 \cdot 222,6}{2 \cdot 84,33} = 1,320 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \text{ emele gelýär.}$$

6-njy mesele.

1 ℥ 10% - li ergini taýarlamak üçin, ($\rho=1,09 \text{ g/ml}$) näçe g Na₂HPO₄·12H₂O almaly? Oňa suwuň haýsy görrümini goşmaly?

Çözülişi:

$$V \quad \rho \\ 1000 \cdot 1,09 = 1090 \text{ g} - 1 \text{ litr erginiň agramy.}$$

Ondaky erektilen madda:

$$\begin{array}{r} 100 - 10 \\ 1090 - x \\ x = 1,090 \cdot \frac{10}{100} = 109 . \end{array}$$

Diýmek, 109 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ maddasy gerek.

Galany: $1090 - 109 = 981 \text{ g} = 981 \text{ ml suw bolýar.}$

7-nji mesele.

1 litr 1 M ergin taýýarlamak üçin, näçe g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gerek?

Çözülişi:

$$1 \text{ g-mol } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 358 \text{ g.}$$

Diýmek, 1l 1M ergin üçin 358 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gerek.

8-nji mesele.

1 litrde 1g Cl^- ion saklayán 1l ergin taýýarlamak üçin, näçe g KCl talap edilýär?

Çözülişi:

$$1 \cdot \frac{\mu \text{ KCl}}{\mu \text{ Cl}} = 1 \cdot \frac{74,5}{35,5} = 2,102 \text{ g.}$$

Sebäbi:

$$\begin{array}{rcl} \text{KCl} & & \text{Cl}^- \\ 74,5 & - & 35,5 \\ x & - & 1 \end{array}$$

$$x = (1 \cdot 74,5) / 35,5 = 2,102 \text{ g.}$$

Diýmek, 1 litr erginde 2,102 g KCl erektilen bolmaly.

9-njy mesele.

Turşy sredada ullanmak üçin gerek bolan 1l 1N ergini taýýarlamak üçin, näçe g KMnO_4 talap edilýär?

Çözülişi:

Turşy sredada MnO_4^- 5 elektron alýar we Mn^{2+} emele gelýär.

Şonuň üçin soralýan KMnO_4 onuň ekwiwalentine deňdir:

$$X = \frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158,0}{5} = 31,60 \text{ g.}$$

Diýmek, 31,60g KMnO_4 erektilip, 1 litr ergin taýýarlanylmalý.

10-njy mesele.

36,25% P_2O_5 saklaýan H_3PO_4 ergininiň ($\rho=1,335 \text{ g/ml}$) molýarlygy näçe?

Çözülişi:

$$\frac{1,335 \cdot 1000 \cdot 36,25}{100 \cdot 0,5 \cdot \mu_{\text{P}_2\text{O}_5}} = 6,88 \text{ M.}$$

Ýagny erginiň agramy

$$G = \rho \cdot V = 1,335 \cdot 1000$$

$$M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 31 \cdot 2 + 5 \cdot 16 = 142$$

$$\frac{1}{2} M_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{142}{2} = 71.$$

Onda:

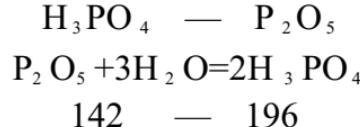
$$100 \text{ g} — 36,25 \text{ g P}_2\text{O}_5$$

$$1,335 \cdot 1000 — x$$

$$x = \frac{1,335 \cdot 1000 \cdot 36,25}{100} = 483,9 \text{ g.}$$

$$M = x / 0,5 M_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{1,335 \cdot 1000 \cdot 36,25}{100 \cdot 71} = 6,88 \text{ M.}$$

Sebäbi



$$483,9 - x$$

$$x = \frac{196 \cdot 483,9}{142} = 674,9 \text{ g}$$

$$M = \frac{674,9}{\mu H_3PO_4} = \frac{674,9}{98} = 6,88 \text{ .}$$

11-nji mesele.

- a) 38,32%-li HCl kislotasynyň ($\rho=1,19 \text{ g/ml}$) normallygy näče?
b) eger bu kislota 1:3 gatnaşygynda gowşadysa, onuň normallygy näče bolar?

Çözülişi:

- a) 1l ergindäki HCl – iň mukdary

$$HCl = 1000 \cdot 1,19 \cdot \frac{38,32}{100} = 456 \text{ g.}$$

$$\text{Bu ýerden } N = \frac{456}{36,5} = 12,5 \text{ N.}$$

b) 1 : 3 gatnaşykda gowşatmak diýmek, 1 göwrüm kislota we 3 göwrüm suw goşulyar diýildigidir. Onda göwrüm $1+3=4$ -e deň bolýar.

Onda soňky normallyk deňdir:

$$\frac{12,5}{1+3} = \frac{12,5}{4} = 3,04 \text{ N.}$$

12-nji mesele.

1 l 0,25 N NaOH ergini taýýarlamak üçin, näče ml 8 N NaOH gerek;

Çözülişi:

a) $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$

$$N_1 = 8$$

$$N_2 = 0,25$$

$$V_2 = 1\ell = 1000 \text{ ml}$$

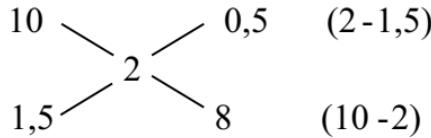
$$V_1 = \frac{N_2 \cdot V_2}{N_1} = \frac{0,25 \cdot 1000}{8} = \frac{250}{8} = 31,25 \text{ ml.}$$

13-nji mesele.

2% -li HCl ergini almak için, onuň 2 l 1,5%-li erginine näçe ml 10% -li HCl erginini goşmaly?

Çözülişi:

$$2000 \cdot \frac{2,0 - 1,5}{10 - 2,0} = 125 \text{ ml}$$



$$2000 \cdot (2,0 - 1,5) = x \cdot (10 - 2,0)$$

$$x = 2000 \cdot \frac{2,0 - 1,5}{10 - 2,0} = 2000 \cdot \frac{0,5}{8} = \frac{1000}{8} = 125 \text{ ml.}$$

14-nji mesele.

2,500g Na₂CO₃- dan 500 ml ergin taýýarlanypdyr. Bu ergin üçin hasaplamaly:

- a) titrini;
- b) molýarlygyny;
- c) normallygyny;
- d) HCl boýunça titrini.

Çözülişi:

$$T = \frac{2,500}{500} = 0,005 \text{ g/ml}$$

$$M = \frac{T}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \cdot 1000 = \frac{0,005}{106} \cdot 1000 = 0,047 \text{ M}$$

$$N = \frac{T}{0,5\mu_{Na_2CO_3}} \cdot 1000 = M \cdot 2 = 0,0943 \text{ N}$$

$$T_{Na_2CO_3/HCl} = \frac{N \cdot M_{HCl}}{1000} = 0,0943 \cdot \frac{36,5}{1000} = \\ = 0,00344 \text{ g HCl/ml.}$$

15-nji mesele.

Titri 0,005122 bolan H_2SO_4 erginiň normallyggyny we molýarlyggyny hasaplamaly.

Çözüliş i:

$$N = \frac{T}{0,5\mu_{H_2SO_4}} \cdot 1000 = \frac{0,005122 \cdot 1000}{0,5 \cdot 98} = 0,1044 \text{ N}$$

$$M = \frac{N}{2} = \frac{0,1044}{2} = 0,0522.$$

16-njy mesele.

Eger 0,1946 g Na_2CO_3 titrlemäge 20,45 ml HCl ergini gidýän bolsa, şol erginiň normallyggyny kesgitlemeli.

Çözüliş i:

Na_2CO_3 massasyny mg-a geçirýäris:

$$0,1946 \cdot 1000 = 194,6 \text{ mg.}$$

Onda, Na_2CO_3 – üň mg-ekw deňdir:

$$\frac{194,6}{0,5\mu_{Na_2CO_3}} = \frac{194,6}{53} = 3,67 \text{ mg-ekw}$$

Na_2CO_3 – üň şu mukdary bilen HCl hem täsirleşýär ýagny 3,67 mg-ekw HCl.

Normallyk bolsa:

$$N = \frac{3,67 \text{ mg - ekw}}{20,45 \text{ ml}} = 0,1795 \text{ mg-ekw/ml}$$

ýa-da

$$0,1795 \text{ g - ekw/l.}$$

17-nji mesele.

Eger 0,4519 g burany ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) titirlemäge 16,43 ml H_2SO_4 ergini giden bolsa, onuň molýarlygyny kesgitlemeli.

Çözülişi:

$$\frac{451,9}{\mu_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} \text{ mg - mol bura.}$$

Reaksiýa boýunça 1 molekula bura 1 molekula H_2SO_4 bilen täsirleşyär.

Onda onuň M:

$$M = \frac{451,9}{\mu_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot 16,43} = 0,0721 \text{ mg - mol/ml}$$

ýa-da 0,0721 g - mol / l .

18-nji mesele.

Eger 0,2147g Na_2CO_3 titrlemäge 22,26 ml HCl ergini giden bolsa, onuň titrini hasaplamaly.

Çözülişi.

1ml HCl $0,2147/22,26$ g Na_2CO_3 değişli bolýar. Ony HCl-niň gramyna geçirmek üçin, ony HCl we Na_2CO_3 ekwiyalent agramynyň gatnaşygyna köpeltemeli:

$$T = \frac{0,2147}{22,26} \cdot \frac{\mu_{\text{HCl}}}{0,5\mu_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 0,006633 \text{ g/ml.}$$

19-njy mesele.

Eger titrlemäge 20,00 ml T=0,004614 bolan NaOH giden bolsa, titirlenýän H_2SO_4 ergindäki H_2SO_4 -üň näçe gramdygyny hasaplamaly.

Çözülişi:

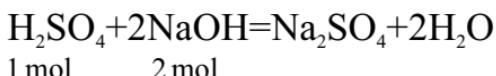
Neýtrallaşdymaga giden NaOH: $20,00 \cdot 0,004614 \text{ g}$

$$\text{Onda: } x = 20,00 \cdot 0,004614 \cdot \frac{0,5\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\mu_{\text{NaOH}}} = \\ = 0,1132 \text{ g H}_2\text{SO}_4 .$$

20-nji mesele.

Eger titrlemesine 20 ml 0,2210 M H₂SO₄ ergini giden bolsa, onda şol titrlenýän NaOH ergininde näçe gram NaOH bar?

Çözülişi:



1 mol H₂SO₄ 2 mol NaOH dogry gelýär.

Onda: $x = 2 \cdot (20,00 \cdot 0,2210) \cdot \mu_{\text{NaOH}} = 353,0 \text{ mg NaOH}$.

21-nji mesele.

Erkin P₂O₅ görnüşinde kesgitlemek üçin superfosfatyň 10,00 gramyny suw bilen garyşdyryp, 500 ml-e çenli gowşatdylar. Soňra gury kolba kagyz süzgüjiň kömegini bilen süzdüler. Süzülen erginden 50 ml alyp suw bilen gowşadan soň 1,1002 N NaOH ergini bilen titrlediler (metil sary indikatoryň gyzyl reňki sary reňke öwrülýänçä), ýagny erkin H₃PO₄·NaH₂PO₄-de geçýänçä). Şonda 16,2 ml NaOH ergini gitdi. Superfosfatdaky erkin P₂O₅-i hasaplamaly.

Çözülişi:

$$x = \frac{16,2 \cdot 0,1002 \cdot 0,5 \mu_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot 10 \cdot 1000} = 11,5\% .$$

22-nji mesele.

0,2000 g gaty organiki kislotany neýtrallaşdyrmaga 31,7 ml 0,1000N KOH ergini harç bolupdyr. Şol kislotanyň ekwiyalent agramyny we onuň haýsy kislotadygyny hasaplamaly.

Çözülişi:

Gözlenilýän kislotanyň ekwiyalent agramy aşakdaka deňdir:

$$\frac{0,2000 \cdot 1000}{31,7 \cdot 0,1000} = 63,03.$$

Kitaplardan alınan maglumatlara görä bu şawel kislotanyň ekwiyalent agramyna laýyk gelýär H₂C₂O₄·2H₂O

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mu}{2} = 63.$$

23-nji mesele.

Şu aşakdakylary neýtrallaşdyrmaga 0,12N HCl ergininden näçe ml talap edilýär:

a) 0,2g Na_2CO_3 ;

b) 0,2g 70% CaO saklaýan madda;

c) 0,4 g maddadan bölünip çykýan 6,5% azot saklaýan ammiagy.

Çözülişi:

Kislotanyň normallygyny degişlilikde, ol maddanyň ekwiwalent agramyna köpeldip tapýarys.

Ýagny 1 ml 0,12N HCl neýtrallaşdyryýar:

$$0,12 \cdot 53 \text{ mg } \text{Na}_2\text{CO}_3; 0,12 \cdot 28 \text{ mg CaO};$$

$$0,12 \cdot 17 \text{ mg NH}_3 (0,12 \cdot 14 \text{ mg N}).$$

Onda, talap edilýän kislotanyň mukdary şu aşakdakylara deňdir:

a) Na_2CO_3 üçin $\frac{200}{0,12 \cdot 53} = 31,4 \text{ ml}$;

b) CaO üçin $\frac{200 \cdot 0,70}{0,12 \cdot 28} = 41,7 \text{ ml}$;

c) NH_3 üçin $\frac{400 \cdot 0,065}{0,12 \cdot 14} = 15,5 \text{ ml}$.

24-nji mesele.

0,220g Na_2CO_3 maddasyny CO_2 -ä çenli neýtrallaşdyrmaga titri 0,007000 bolan HCl erginininiň näçe ml-i talap edilýär?

Çözülişi:

$$x = 0,007000 = 0,220 \cdot \frac{\mu_{\text{HCl}}}{0,5\mu_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$x = \frac{0,220 \cdot 36,5}{0,007000 \cdot 53} = \frac{8,03}{0,371} = 21,6 \text{ ml.}$$

25-nji mesele.

2 N HCl ergininden 500 ml 0,1 N HCl erginini nädip taýýaramaly?

Çözülişi:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$2 \cdot V = 0,1 \cdot 500$$

$$V = \frac{0,1 \cdot 500}{2} = 25 \text{ ml.}$$

Diymek, 25 ml 2 N HCl almaly we ony 500 ml ölçeg kolbasyna geçirmeli. Soňra onuň üstüne belgi çyzygyna čenli distillirlenen suw guýup, oňat çäýkap garyşdymalı.

26-njy mesele.

25 ml 0,05N NaOH erginini titrlemäge näçe ml 0,1N HCl ergini gider?

Çözülişi:

$$N_{HCl} \cdot V_{HCl} = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

$$V_{HCl} \cdot 0,1 = 0,05 \cdot 25$$

$$V_{HCl} = \frac{0,05 \cdot 25}{0,1} = 12,5 \text{ ml.}$$

27-nji mesele.

500 ml 0,1N HCl erginini taýýarlamak için, näçe ml konsentrirlenen HCl ergini gerek ($\rho=1,17 \text{ g/ml}$)?

Çözülişi:

Dykyzlygy 1,17 g/ml bolan HCl.

Erginiň molýarlygy aşakdaka deňdir:

$$1 \ell \text{ erginiň agramy} = 1000 \cdot 1,17 = 1170 \text{ g.}$$

Konsentrirlenen $\rho = 1,17 \text{ g/ml}$ HCl kislotasynda 34,18% HCl bar (maglumat kitaby boýunça)

$$\text{Onda, } 1 \ell \text{ - de } 1170 \cdot \frac{34,18}{100} = 399,91 \text{ g HCl.}$$

$$\text{Onda, onuň molýarlygy: } M = \frac{399,91}{36,5} = 10,95 \text{ M deň bolar.}$$

Onda, HCl üçin $N = M = 10,95$.

$$\text{Bu ýerden: } N_{HCl} \cdot V_{HCl} = N_{HCl} \cdot V_{HCl}$$

$$V_{HCl} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{N_{HCl}} = \frac{500 \cdot 0,1}{10,95} = 4,56 \text{ ml.}$$

28-nji mesele.

2,025g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ maddasyny titrlemäge 24,10 ml KMnO_4 ergini sarp bolýan bolsa:

- a) KMnO_4 erginiň titrini;
- b) KMnO_4 erginiň $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ maddasyna görä titrini;
- c) KMnO_4 erginiň normallyggyny.

Çözülişi:

Muny şeýle yzygiderlikde çözmek maksadalaýyk bolar:

$$V_{\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{g_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{2,025}{24,10} = 0,08403 \text{ g/ml}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 1000}{\varTheta_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}.$$

Çünkü: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

$$\varTheta_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{\mu_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{2} = \frac{134,00}{2} = 67,00$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,08403 \cdot 1000}{67,00} = 1,254 \text{ g-ekw/l}$$



$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \varTheta_{\text{KMnO}_4}}{1000} = \frac{1,254 \cdot 31,61}{1000} = 0,03964 \text{ g/ml.}$$

29-njy mesele.

20 ml 0,1 N ($K_{\text{duz}}=0,95$) HCl erginini titrlemek üçin, näçe ml 0,05 N ($K_{\text{duz}}=0,90$) NaOH ergini gerek?

Çözülişi:

Düzediş koeffisiýenti $K=N_{\text{prakt}}/N_{\text{teor}}$

Onda:

$$N_{\text{prakt HCl}} = K_{\text{duz}} \cdot N_{\text{teor HCl}} = 0,95 \cdot 0,1 = 0,095$$

$$N_{\text{prakt NaOH}} = K_{\text{duz}} \cdot N_{\text{teor NaOH}} = 0,90 \cdot 0,05 = 0,045.$$

Onda:

$$\frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$$
$$V_{\text{NaOH}} = (N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) / N_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{0,095 \cdot 20}{0,045} = 42,2 \text{ ml.}$$

30-njy mesele.

90% CaO we 10% başga maddalar saklaýan sönmedik hekiň näçe gramyny titri CaO görä 0,009000 g/ml bolan 20 ml HCl ergini neýtrallaşdyrar?

Çözülişi:

Sönmedik hekiň çekimindäki CaO-nyň gramyny tapýarys:

$$g_{\text{CaO}} = \text{THCl}/\text{CaO} \cdot \text{VHCl} = 0,009000 \cdot 20,0 = 0,18 \text{ g.}$$

Onda sönmedik hekiň çekimi aşakdaka deňdir:

$$g_{\text{hek}} = \frac{g_{\text{CaO}} \cdot 100}{90} = \frac{0,18 \cdot 100}{90} = 0,2 \text{ g.}$$

31-nji mesele.

20,0 ml 0,1N AgNO₃ ergini 60% NaCl we 37% KCl saklaýan maddanyň haýsy çekimini titrlemäge gider?

Çözülişi:

Eger-de x g madda alınan bolsa, onda ondaky NaCl -yň we KCl -yň gr-ekwiwalentleri deňdir:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{x \cdot 60}{100 \cdot E_{\text{NaCl}}}; \quad n_{\text{KCl}} = \frac{x \cdot 37}{100 \cdot E_{\text{KCl}}}.$$

Şeýle hem: $n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KCl}} = n_{\text{AgNO}_3}$

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{1000} \quad \text{AgNO}_3 \text{ ergininin titrlemäge giden}$$

gr- ekwiwalentleriniň sany.

Şol gatnaşyklary utgaşdyryp alarys:

$$\frac{x \cdot 60}{100 \cdot E_{\text{NaCl}}} + \frac{x \cdot 37}{100 \cdot E_{\text{KCl}}} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{1000}.$$

$$\text{San bahalaryny goýup alarys: } \frac{x \cdot 60}{100 \cdot 58,5} + \frac{x \cdot 37}{100 \cdot 74,5} = \frac{0,1 \cdot 20,0}{1000}.$$

Bu ýerden: $x = 0,1313 \text{ g.}$