

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

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА
ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ ТАШКИЛ ЭТИШ
БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ
ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

**МАТЕРИАЛШУНОСЛИК ВА ЯНГИ МАТЕРИАЛЛАР
ТЕХНОЛОГИЯСИ
йўналиши**

**“МАТЕРИАЛЛАРНИ ТАДЌИҚОТ
ҚИЛИШНИНГ ИЛҒОР УСУЛЛАРИ”
модули бўйича**

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

Тошкент – 2016

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

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ
ҶАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ
ОШИРИШНИ ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК
МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҶАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

**“МАТЕРИАЛЛАРНИ ТАДЌИҚОТ ҚИЛИШНИНГ
ИЛГОР УСУЛЛАРИ”**

модули бўйича

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

**Тузувчилар: PhD. доц. Абидов А.И.,
т.ф.н. доц. Нурмуродов С.Д.**

Тошкент -2016

Мазкур ўқув-услубий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2016 йил 6 апрелидаги 137-сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

Тузувчиilar: ТДТУ, “Материалшунослик ва материаллар технологияси” кафедраси доктор инжиниринг А.И. Абидов
“Материалшунослик ва материаллар технологияси” кафедраси доценти, т.ф.н., С.Д. Нурмуродов

Тақризчи: Южная Корея, Kumoh National institute of Technology.PhD. prof Sunjing Kim

Ўқув -услубий мажмуа Тошкент давлат техника университети Кенгашининг 2016 йил _____даги ____-сонли қарори билан нашрга тавсия қилинган.

МУНДАРИЖА

| | | |
|-------|---|-----|
| I. | Ишчи дастури..... | 5 |
| II. | Модулни ўқитиша фойдаланиладиган интерфаол таълим методлари | 11 |
| III. | Назарий материаллари | 15 |
| IV. | Амалий машғулот материаллари..... | 89 |
| V. | Кейс банки | 103 |
| VI. | Мустақил таълим мавзулари | 107 |
| VII. | Глоссарий | 108 |
| VIII. | Адабиётлар рўйхати | 113 |

I. ИШЧИ ДАСТУР

Кириш

Дастур Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 12 июндаги “Олий таълим муассасаларининг раҳбар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПФ-4732-сон Фармонидаги устувор йўналишлар мазмунидан келиб чиқсан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қилади. Дастур мазмуни олий таълимнинг норматив-хуқуқий асослари ва қонунчилик нормалари, илғор таълим технологиялари ва педагогик маҳорат, таълим жараёнларида ахборот-коммуникация технологияларини қўллаш, амалий хорижий тил, тизимли таҳлил ва қарор қабул қилиш асослари, маҳсус фанлар негизида илмий ва амалий тадқиқотлар, технологик тараққиёт ва ўқув жараёнини ташкил этишнинг замонавий услублари бўйича сўнгги ютуқлар, педагогнинг касбий компетентлиги ва креативлиги, глобал Интернет тармоғи, мультимедиа тизимлари ва масофадан ўқитиши усулларини ўзлаштириш бўйича янги билим, кўникма ва малакаларини шакллантиришни назарда тутади.

“Материалларни тадқиқот қилишнинг илғор усуллари” модули ишчи ўқув дастури материалларнинг ички тузилиши, структураси, хоссаси, ишлатилиши, маркаланиши ва бу катталикларнинг ўзаро алоқасини ҳамда уларнинг турли таъсирлар натижасида ўзгариш қонуниятлари билан боғлиқ бўлган билимларни қамраб олган.

Ўқув модулнинг мақсади ва вазифалари

“Материалларни тадқиқот қилишнинг илғор усуллари” модулининг мақсад ва вазифалари:

Модулнинг мақсад ва вазифаси - тингловчиларда илм-фан соҳасида янги хусусиятларга эга материалларни яратиш ва тадқиқот қилишда, уларни амалий математика методлари ёрдамида ифодалаш ва тажрибада олинган натижаларни баҳолаш ва унинг тизимиийлигини оширишга оид билим, кўникма ва малакани шакллантиришдир.

Модул бўйича тингловчиларнинг билими, кўникмаси, малакаси ва компетенцияларига қўйиладиган талаблар

Тингловчилар “Материалларни тадқиқот қилишнинг илғор усуллари” ўқув модулини ўзлаштириш жараённида амалга ошириладиган масалалар доирасида:

Тингловчи:

- сифат анализи асослари;
- гетероген системаларда мувозанат;

- микдорий анализ ва унинг усуллари;
- титриметрик анализнинг оксидланиш-қайтарилиш усули;
- микдорий ва унинг усуллари;
- оптик анализ усуллари;
- фотометрия усулининг моҳияти;
- ютилиш спектрларининг табиати;
- ёруғлик нури ютилишининг қонуни;
- физик – кимёвий анализ усуллари. Анализ усулларининг тавсифи, сезгирилиги ҳақида **билимларга эга бўлиши лозим.**

Тингловчи:

- гетероген системаларда мувозанатни аниқлаш;
- солиштирма оғирлик, солиштирма ҳажм ва босимни металлургик ҳисоблар билан аниқлаш;
- қаттиқ жисм ва суюқликлар солиштирма оғирлигини аниқлаш;
- физик ва техник атмосфералар фарқини қиёсий таҳлил қилиш;
- metallardagi коррозия турларини таснифлаш;
- metallar коррозиясини олдини олишда замонавий усуллардан фойдаланиш;
- metallarni коррозиядан сақлашда физик усуллардан фойдаланиш **кўникма ва малакаларини эгаллаши зарур.**

Тингловчи:

- имл-фан соҳасида янги хусусиятларга эга материалларни яратиш ва тадқиқот қилиш;
- тадқиқотларни амалий математика методлари ёрдамида ифодалаш;
- тадқиқот тажрибасидан олинган натижаларни баҳолаш ва унинг тизимишлиги оширишга оид таклифлар киритиш **компетенцияларига эга бўлиши лозим.**

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар

Модулни ўқитиши жараёнида таълимнинг замонавий методлари, педагогик технологиялар ва ахборот-коммуникация технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

- маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида презентацион ва электрон-дидактик технологиялардан;
- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, ақлий хужум, гурухли фикрлаш, кичик гурухлар билан ишлаш, коллоквиум ўтказиш, “Тушунчалар таҳлили”, “Инсерт”, “Холосалаш” ва бошқа интерактив таълим усулларини қўллаш назарда тутилади.

Модулнинг ўқув режадаги бошқа модуллар билан боғлиқлиги ва узвийлиги

“Материалларни тадқиқот қилишнинг илғор усуллари” модули ўқув режадаги қўйидаги фанлар билан боғлиқ: “Илғор материалшунослик ва инжиниринг”, “Илғор функционал материаллар”.

Модулнинг олий таълимдаги ўрни

Ўзбекистон Республикасида имл-фан соҳасида янги хусусиятларга эга материалларни яратиш ва тадқиқот қилишда, уларни амалий математика методлари ёрдамида ифодалаш ва тажрибада олинган натижаларни баҳолаш ва унинг тизимийлиги малакасини оширишда “Материалларни тадқиқот қилишнинг илғор усуллари” фани алоҳида аҳамиятга эга.

Модул бўйича соатлар тақсимоти

| № | Модул мавзулари | Тингловчининг ўқув йўқламаси, соат | | | | | | Мустақил таълим | |
|----|--|------------------------------------|--------------------------|-----------|-----------------|----------------|---|-----------------|--|
| | | Ҳаммаси | Аудитория ўқув йўқламаси | | | | | | |
| | | | Жами | Назарий | Амалий машгулот | Кўчма машгулот | | | |
| 1. | Сифат анализи асослари | 4 | 4 | 2 | 2 | | | | |
| 2. | Гетероген системаларда мувозанат | 4 | 4 | 2 | 2 | | | | |
| 3. | Миқдорий анализ | 4 | 4 | 2 | 2 | | | | |
| 4. | Титриметрик анализнинг оксидланиш-қайтарилиш усули | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 5. | Электр ўтказувчанлик | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 6. | Оптик анализ усуллари | 4 | 4 | 2 | 2 | | | | |
| 7. | Физик – кимёвий анализ | 4 | 2 | 2 | | | 2 | | |
| | Жами: | 24 | 22 | 14 | 8 | | | 2 | |

НАЗАРИЙ МАШГУЛОЛЛАР МАЗМУНИ

1-мавзу: Сифат анализи асослари.

Кимёвий анализ. Сифат анализи. Миқдорий анализ. Аналитик, умумий ва хусусий реакция. Реакцияларнинг сезгирилиги ва ўзига хослиги. Катионларнинг аналитик гурухлари. Гурух реагенти. Системали анализ.

Сифат анализининг усуллари. Аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари. Аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари, реакцияларнинг сезгирилиги, ўзига хослиги. Эритмани бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш. Гуруҳ реагенти. Катионларнинг аналитик гурухларга бўлинниши.

2-мавзу: Гетероген системаларда мувозанат

Чўктириш кимёвий анализ усули. Эрувчанлик кўпайтмаси. Эрувчанлик. Эувчанликка таъсир қилувчи омиллар. Чўкмаларнинг ҳосил бўлиши. Тўла чўкишга таъсир қилувчи омиллар. Туз эфекти.

3-мавзу: Микдорий анализ

Микдорий анализ. Микдорий анализ усуллари. Микдорий анализдаги хатолар. Гравиметрик анализ. Гравиметрик анализнинг турлари. Гравиметрик анализни бажариш тартиби. Чўктириладиган ва тортиладиган шакл. Кристалл ва аморф чўкма. Кристалл чўкмани чўктириш шартлари. Аморф чўкмани чўктириш шартлари. Чўктирувчини танлаш, гравиметрик анализнинг афзаллиги ва камчилиги. Гравиметрик анализдаги ҳисоблашлар. Микдорий анализдаги хатолар.

4-мавзу: Титриметрик анализнинг оксидланиш-қайтарилиш усули

Оксидланиш-қайтарилиш (оксидиметрик) усули. Оксидланиш-қайтарилиш усулининг турлари. Оксидланиш-қайтарилиш индикаторлари. Перманганатометрик усули. $KMnO_4$ ишчи эритмасини тайёрлаш ва сақлаш. $KMnO_4$ эритмасини титрини аниқлаш. Перманганатометрик титрлашни олиб бориш шартлари. Автокаталитик (Шилов реакцияси) реакция. Перманганатометрик титрлашда эквивалент нуқтани аниқлаш. Перманганатометрик усули билан моддалар микдорини аниқлаш. Перманганатометрик усулининг афзаллиги. Перманганатометрик усулининг камчилиги. Хроматометрик усул. Хроматометрик усулининг афзаллиги. Хроматометрик усулининг камчилиги. Ёдометрик усул; ёдометрик усулининг афзаллиги. Ёдометрик усулининг камчилиги. Оксидланиш-қайтарилишда титрлаш эгри чизиқлари.

5-мавзу: Электр ўтказувчанлик

Микдорий анализ. Микдорий анализ усуллари. Микдорий анализдаги хатолар. Гравиметрик анализ. Гравиметрик анализнинг турлари. Гравиметрик анализни бажариш тартиби. Чўктириладиган ва тортиладиган шакл. Кристалл ва аморф чўкма. Кристалл чўкмани чўктириш шартлари. Аморф чўкмани чўктириш шартлари. Чўктирувчини танлаш, гравиметрик анализнинг афзаллиги ва камчилиги. Гравиметрик анализдаги ҳисоблашлар. Микдорий анализдаги хатолар.

6-мавзу: Оптик анализ усуллари

Оптик анализ усуллари. Фотометрия усулининг моҳияти. Ютилиш спектрларининг табиати. Ёруғлик нури ютилишининг қонуни. Эритманинг оптик зичлиги. Бугер-Ламберт-Бер қонуни. Нур ютишининг моляр сўндириш коеффициенти. Нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициентига таъсир қилувчи омиллар. Бугер-Ламберт-Бер қонунидан четланишлар. Ёруғлик ютилишининг аддитивлик қонуни. Фотометрик усулнинг афзаллиги ва камчилиги. Фотометрик усулнинг ишлатиш соҳалари. Рефрактометрик усули. Моляр рефраксия. Рефрактометрик усулнинг ишлатилиши. Поляриметрик усул. Оптик актив моддаларнинг турлари. Поляриметрик усулнинг ишлатилиши.

7-мавзу: Физик – кимёвий анализ

Физик – кимёвий анализ усуллари. Анализ усулларининг тавсифи, сезгирилиги. Анализ натижалариниг қайта такрорланиши. Анализнинг қуйи чегараси, аниқлилиқ, потенсиометрик усулнинг назарий асоси, электрод. Галваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаш. Электроднинг турлари. Индикатор электроди. Таққослаш электроди. Ионселектив электроди. Тўғри потенсиометрия. Потенсиометрик титрлаш. Потенсиометрик титрлашда эквивалент нуқтани аниқлаш. Потенсиал сакраш. Потенсиал сакрашга таъсир қилувчи омиллар. Потенсиометрик титрлашда қўлланиладиган реакциялар. Потенсиометрик титрлашнинг афзаллиги ва камчилиги. Тўғри потенсиометрия ва потенсиометрик титрлашни ишлатиш соҳалари.

АМАЛИЙ МАШГУЛОТ МАЗМУНИ

1-амалий машғулот:

Сифат анализи асослари.

Металларнинг умумий олиниш усуллари. Пирометаллургик усул. Металларни оксидланиши. Галогенлар ва халкогенлар. Металлар билан кислота эритмалари орасидаги таъсирлашуви. Металларнинг кимёвий хоссалари ва улар асосида мисоллар бажариш

2-амалий машғулот:

Гетероген системаларда мувозанат

Металлургик жараёнларда хомашёнинг минералогик таркиби эритиш пайтида ҳосил бўладиган штейн. Шлак ва газларга доир мисол ва масалалар. Металлургик ҳисботлар учун мисоллар.

3-амалий машғулот:

Миқдорий анализ

Қаттиқ жисм ва суюқликлар солиширма оғирлиги. Ҳар хил моддалар аралашмасида солиширма ҳажм. Физик ва техник атмосфералар фарқи. Абсолют босим-монометрик ва барометрик босимлар алгебраик йифиндиси. Солиширма оғирлик, солиширма ҳажм ва босимни металлургик ҳисблар билан аниқлаш

4-амалий машғулот: Оптик анализ усуллари

Металларда коррозия турлари. Суюқ ёқилғилар таъсирида вужудга келадиган коррозия. Электрокимёвий коррозия. Металлар коррозиясини олдини олиш. Металл сиртини бошқа металлар билан қоплаш. Металларга турли қўшимчалар киритиш. Коррозион активатор ва ингибиторлар. Коррозия турлари. металларни коррозиядан саклаш.

Таълимни ташкил этиш шакллари

Таълимни ташкил этиш шакллари аниқ ўқув материали мазмуни устида ишлаётганда ўқитувчини тингловчилар билан ўзаро ҳаракатини тартиблаштиришни, йўлга қўйишни, тизимга келтиришни назарда тутади.

Модулни ўқитиш жараёнида қуидаги таълимнинг ташкил этиш шаклларидан фойдаланилади:

- маъруза;
- амалий машғулот;
- мустақил таълим.

Ўқув ишини ташкил этиш усулига кўра:

- жамоавий;
- гурухли (кичик гурухларда, жуфтликда);
- якка тартибда.

Жамоавий ишлаш – Бунда ўқитувчи гурухларнинг билиш фаолиятига раҳбарлик қилиб, ўқув мақсадига эришиш учун ўзи белгилайдиган дидактик ва тарбиявий вазифаларга эришиш учун хилма-хил методлардан фойдаланади.

Гурухларда ишлаш – бу ўқув топширигини ҳамкорликда бажариш учун ташкил этилган, ўқув жараёнида кичик гурухларда ишлашда (2 тадан – 8 тагача иштирокчи) фаол роль ўйнайдиган иштирокчиларга қаратилган таълимни ташкил этиш шаклидир. Ўқитиш методига кўра гурухни кичик гурухларга, жуфтликларга ва гурухларора шаклга бўлиш мумкин. *Бир турдаги гурухли иш* ўқув гурухлари учун бир турдаги топшириқ бажаришни назарда тутади. *Табақалашган гурухли иш* гурухларда турли топшириқларни бажаришни назарда тутади.

Якка тартибдаги шаклда - ҳар бир таълим олувчига алоҳида-алоҳида мустақил вазифалар берилади, вазифанинг бажарилиши назорат қилинади.

БАҲОЛАШ МЕЗОНИ

| № | Баҳолаш турлари | Балл | Максимал балл |
|----------|------------------------|-------------|----------------------|
| 1 | Кейс | 1.5 балл | |
| 2 | Мустақил иш | 1.0 балл | 2.5 |

II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ.

“Тушунчалар таҳлили” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод талабалар ёки қатнашчиларни мавзу буйича таянч тушунчаларни ўзлаштириш даражасини аниқлаш, ўз билимларини мустақил равишда текшириш, баҳолаш, шунингдек, янги мавзу буйича дастлабки билимлар даражасини ташхис қилиш мақсадида қўлланилади.

Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши

| босқичлар | Фаолият |
|------------------|---|
| 1-босқич | иштирокчилар машғулот қоидалари билан таништирилади. |
| 2-босқич | tinglovchilarга мавзуга ёки бобга тегишли бўлган сўзлар, тушунчалар номи туширилган тарқатмалар берилади (индивидуал ёки гурӯхли тартибда) |
| 3-босқич | белгиланган вақт якунига етгач ўқитувчи берилган тушунчаларнинг тугри ва тулиқ изоҳини уқиб эшиттиради ёки слайд орқали намойиш этади |
| 4-босқич | хар бир иштирокчи берилган тугри жавоблар билан ўзининг шахсий муносабатини таққослайди, фарқларини аниқлайди ва ўз билим даражасини текшириб, баҳолайди. |

Модулдаги таянч тушунчалар таҳлили

| Тушунчалар | Сизнингча бу тушунча қандай маънони англатади? | Кўшимча маълумот |
|-------------------|--|-------------------------|
| Гидроформинг | риформингнинг бир тури бўлиб, ароматик углеводородлар микдорини кўпайтириш учун хизмат қиласди.. | |
| Гидрогенизатсия | водород қўшилиши ҳисобига тўйиниш реакцияси | |
| Гидротозалаи | олтингугурт, азот ва кислород бирикмаларидан тозалашда қўлланилади. Бу усулда бу бирикмалар водород билан қайта тикланиб, сувда яхши эрийдиган олтингугурт сулфиди, аммиак ва сув ҳосил қиласди. | |

| | | |
|-------------------------|---|--|
| <i>Изомеризатсиялаш</i> | изомер структурали углеводородлар хосил бўладиган реакция. | |
| <i>Молекула</i> | берилган модданинг кимёвий хоссаларига эга булган энг кичик заррача. | |
| <i>Атом</i> | мусбат зарядланган атом ядрои билан манфий зарядланган электронлардан таркиб топган электр нейтрал заррачадир | |
| <i>Кимёвий элемент</i> | ядросининг мусбат заряди 1 хил булган атомларнинг муайян туридир. | |

Инсерт методи

Методнинг мақсади: Мазкур метод тингловчиларда янги ахборотлар тизимини қабул қилиш ва билмларни ўзлаштирилишини енгиллаштириш мақсадида қўлланилади, шунингдек, бу метод тингловчилар учун хотира машқи вазифасини ҳам ўтайди.

Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши

| босқичлар | Фаолият |
|------------------|--|
| 1-босқич | ўқитувчи машғулотга қадар мавзунинг асосий тушунчалари мазмунни ёритилган инпут-матнни тарқатма ёки тақдимот кўринишида тайёрлайди |
| 2-босқич | янги мавзу моҳиятини ёритувчи матн таълим олувчиларга тарқатилади ёки тақдимот кўринишида намойиш этилади; |
| 3-босқич | таълим олувчилар индивидуал тарзда матн билан танишиб чиқиб, ўз шахсий қарашларини маҳсус белгилар орқали ифодалайдилар. Матн билан ишлашда талабалар ёки қатнашчиларга маҳсус белгилардан фойдаланиш тавсия этилади. |
| 4-босқич | Белгиланган вақт якунлангач, таълим олувчилар учун нотаниш ва тушунарсиз бўлган маълумотлар ўқитувчи томонидан таҳлил қилиниб, изоҳланади, уларнинг моҳияти тўлиқ ёритилади. Саволларга жавоб берилади ва машғулот якунланади. |

| Белгилар | 1 матн | 2 матн | 3 матн |
|---|-----------|-----------|-----------|
| “V” – таниш маълумот. | | | |
| “?” – мазкур маълумотни тушунмадим, изоҳ керак. | | | |
| “+” бу маълумот мен учун янгилик. | | | |
| “–” бу фикр ёки мазкур маълумотга қаршиман? | | | |

1-матн: Аналитик реакция "қуруқ" ва "хўл" усуллар билан ўтказилиши мумкин. Қуруқ усулда текшириладиган модда ва реактивлар қаттиқ ҳолатда олинади ва реакция қиздириш йўли билан амалга оширилади...

2-матн: Кимёвий анализ кўпинча яrim микро усулида бажарилади, бунда реактивлар кам сарфланади, кичик ҳажмли идишлардан фойдаланиш ҳам мумкин. Агар анализ тўғри бажарилган бўлса, яrim микро усул жуда аниқ натижалар беради. Шунинг учун моддаларни сифат жиҳатдан кимёвий анализ қилишга асосан яrim микроанализ (сантиграмм) усулдан фойдаланилади.

3-матн: Анорганик моддаларни анализ қилишда кўпинча тузлар, кислоталар, асосларнинг сувдаги эритмалари билан иш кўрилади. Маълумки, бу моддалар электролитлардир, яъни улар сувдаги эритмаларида ионларга диссоциланган бўлади. Шу сабабли "хўл" усул билан ўтказиладиган реакциялар одатда, оддий ёки мураккаб ионлар ўртасида боради, бинобарин бу реакциядан фойдаланиб, тўғридан-тўғри элементларни эмас, балки улар ҳосил қилган ионлари топилади, топилган ионларга қараб текшириладиган моддада тегишли элементлар борлиги ҳақида хулоса чиқарилади.

“Хулосалаш” методи

Методнинг мақсади: Бу метод мураккаб, кўптармоқли, мумкин қадар, муаммоли характеридаги мавзуларни ўрганишга қаратилган. Методнинг моҳияти шундан иборатки, бунда мавзунинг турли тармоқлари бўйича бир хил ахборот берилади ва айни пайтда, уларнинг ҳар бири алоҳида аспектларда муҳокама этилади. Масалан, муаммо ижобий ва салбий томонлари, афзаллик, фазилат ва камчиликлари, фойда ва зарарлари бўйича ўрганилади. Бу интерфаол метод танқидий, таҳлилий, аниқ мантикий фикрлашни муваффақиятли ривожлантиришга имкон яратади. “Хулосалаш” методидан маъруза машғулотларида индивидуал ва жуфтликлардаги иш шаклида, амалий ва семинар машғулотларида кичик гуруҳлардаги иш шаклида мавзу юзасидан билимларни мустаҳкамлаш, таҳлили қилиш ва таққослаш мақсадида фойдаланиш мумкин.

Методнинг ўқув жараёнига татбиқ этилиши

| Босқичлар | Фаолият |
|-----------|---|
| 1-босқич | Гурухдан кичик гурухчалар шакллантириш |
| 2-босқич | Машғулотнинг мақсад ва вазифалари тушунтирилади. Ҳар бир гурухга умумий муаммонинг таҳлил қилиниши зарур бўлган қисмлари туширилган тарқатма материаллар тарқатилади. |
| 3-босқич | Ҳар бир гурух ўзига берилган муаммони атрофлича таҳлил қилиб, ўз мулоҳазаларини тавсия этилаётган схемага ёзма равишда баён қиласи. |
| 4-босқич | Гурухлар тақдимоти ўтказилади. Ўқитувчи томонидан билдирилган фикрлар умумлаштирилади, тўлдирилади ва аниқликлар киритилади. |

| Эритма концентрациясини аниқлаш йўллари | | | | | |
|---|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| Рефрактометрик | | Поляриметрик | | Оптик | |
| афзаллиги | камчилиги | афзаллиги | камчилиги | афзаллиги | камчилиги |
| Хулоса: | | | | | |

III. НАЗАРИЙ МАТЕРИАЛЛАР

1-мавзу: Сифат анализи асослари

Режа:

- Сифат анализининг усуллари ва аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари
- Аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари, реакцияларнинг сезгирилиги, ўзига хослиги
- Эритмани бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш, гуруҳ реагенти, катионларнинг аналитик гуруҳларга бўлиниши, катионлар аналитик классификациясининг Д.И.Менделеевнинг даврий системасига боғлиқлиги

Таянч сўз ва иборалар:

Кимёвий анализ, сифат анализи, миқдорий анализ, аналитик реакция, умумий ва хусусий реакция, реакцияларнинг сезгирилиги ва ўзига хослиги, катионларнинг аналитик гуруҳлари, гуруҳ реагенти, системали анализ.

1.1 Сифат анализининг усуллари

Аналитик реакцияларни бажаришда ишлатиладиган модданинг миқдорига қараб, сифат анализининг усуллари 1955 йилдан бошлаб, куйидагиларга бўлинади.

| Олдинги номланиш | Янги номланиш | Олинган модда миқдори | |
|----------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | Г | Мл |
| Макроанализ | Грамм – усул | 1 – 10 | 10 – 100 |
| Яриммикроанализ | Санти.грамм-усул | 0,05 – 0,5 | 1 – 10 ⁻² |
| Микроанализ | Миллиграмм-усул | 10 ⁻³ – 10 ⁻⁶ | 0,1 – 10 ⁻⁴ |
| Ультромикроанализ | Микрограмм-усул | 10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁹ | 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶ |
| Субмикроанализ | Нонограмм-усул | 10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹² | 10 ⁻⁷ – 10 ⁻¹⁰ |
| Субультромикроанализ | Пикограмм-усул | 10 ⁻¹² | 10 ⁻¹⁰ |

Кимёвий анализ қўпинча ярим микро усулида бажарилади, бунда реактивлар кам сарфланади, кичик ҳажмли идишлардан фойдаланиш ҳам мумкин. Агар анализ тўғри бажарилган бўлса, ярим микро усул жуда аниқ натижалар беради. Шунинг учун моддаларни сифат жиҳатдан кимёвий анализ қилишга асосан ярим микроанализ (сантиграмм) усулдан фойдаланилади.¹

¹Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 800-pp

Аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари

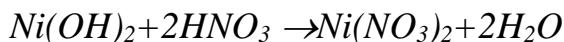
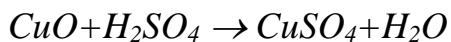
Аналитик реакция "қуруқ" ва "хўл" усуллар билан ўтказилиши мумкин. Қуруқ усулда текшириладиган модда ва реактивлар қаттиқ ҳолатда олинади ва реакция қиздириш йўли билан амалга оширилади:

Масалан: Металл тузларининг алангани бўяши, натрий тетраборат (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки натрий аммоний гидрофасфат $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ лар баъзи металларнинг тузлари билан қориштирганда рангли марварид (шиша) ҳосил бўладиган реакциялар қуруқ усул билан ўтказиладиган реакциялар қаторига киради.

Рангли шиша ҳосил қилиш ва алангани бўяш усуллари пирокимёвий усуллар деб аталади.

Эритмаларда ўтказиладиган модданинг анализи хўл усул билан анализ дейилади. Бунда текшириладиган модда олдиндан эритилган бўлиши керак. Одатда эритувчи сифатида сув ишлатилади. Агарда модда сувда эримаса, кислоталарда эритилади. Кислотада эритилган модда кимёвий ўзгаришга учраб сувда осон эрийдиган бирорта тузга айланади.²

Масалан:



Сифат анализда факат бирор ташки эфект, яъни реакциянинг ҳақиқатда бораётганлигини кўрсатувчи ҳар ҳил ўзгаришлар билан борадиган реакциялардангина фойдаланилади.

Бундай кимёвий реакцияларга аналитик реакциялар дейилади:

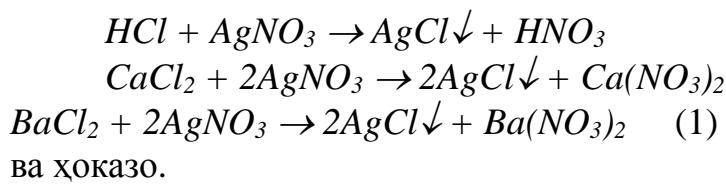
“Одатда бундай ташки эфектлар :

- 1) Газ ажралиб чиқиши
- 2) эритма рангининг ўзгариши
- 3) Чўкма тушиши (ёки эриб кетиши) дан иборат бўлади»

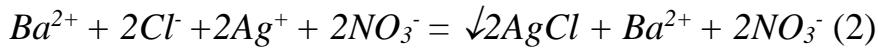
Анорганик моддаларни анализ қилишда кўпинча тузлар, кислоталар, асосларнинг сувдаги эритмалари билан иш кўрилади. Маълумки, бу моддалар электролитлардир, яъни улар сувдаги эритмаларида ионларга диссоциланган бўлади. Шу сабабли "хўл" усул билан ўтказиладиган реакциялар одатда, оддий ёки мураккаб ионлар ўртасида боради, бинобарин бу реакциядан фойдаланиб, тўғридан-тўғри элементларни эмас, балки улар ҳосил қилган ионлари топилади, топилган ионларга қараб текшириладиган моддада тегишли элементлар борлиги ҳақида хулоса чиқарилади.

Масалан: HCl ёки ҳлоридларнинг эритмасидан ҳлорни топиш учун AgNO_3 таъсир эттирилади. Бунда сузмасимон оқ чўкма AgCl ҳосил бўлади. Чўкмага қараб ҳлор борлиги аниқланади.

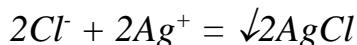
² Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 802-pp



Чўқмадан ташқари тузларнинг ҳаммаси эритмаларда тегишли ионларга ажралган ҳолда бўлади, яъни:



Бир ҳил ионларни реакция тенгламасидан тушириб қолдирилса, унда реакция тенгламаси қуийдаги кўринишда ёзилади:



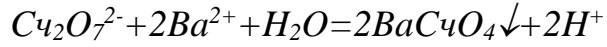
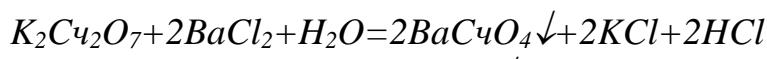
Тенгламанинг иккала томонини бир ҳил сонга қисқартириш мумкин бўлган ҳолларда қисқартирилади, масалан, юқоридаги реакция тенгламасини иккига қисқартириб ёзилади:



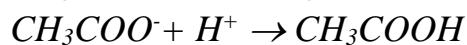
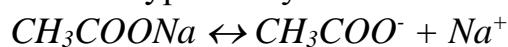
(1)-реакциянинг молекуляр тенгламаси, (2)-реакциянинг молекуляр ионли тенгламаси, (3)-реакциянинг молекуляр-ионли қисқартирилган тенгламаси.³

1.2 Аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари, реакцияларнинг сезирлиги, ўзига хослиги

Аналитик реакцияларни ўтказиш учун маълум бир шарт-шароит бўлиши керак. Масалан, кислоталарда эрийдиган чўқмалар, эритмада эркин ҳолатдаги кислота ортиқча бўлганда ажралиб чиқмайди, худди шунингдек, ишқорда эрийдиган чўқмалар ишқорий муҳитда чўқмайди. Агар чўкма кислотада ҳам, ишқорда ҳам эриса, уни фақат нейтрал муҳитда ҳосил қилиш мумкин ва ҳоказо. Бу мисоллардан кўриниб турибдики реакцияларни амалга оширишнинг энг муҳим шарт - шароитларидан бири, шу реакция учун зарур муҳит бўлиб, уни керак бўлган тақдирда, эритмага кислота, ишқор ёки бошқа бирор реагентлардан қўшиб вужудга келтириш мумкин. Масалан:



ҳосил бўлган BaCrO₄ кучли кислоталарда эрийди, сирка кислотада эса эримайди. Бу эрда реакциянинг ўзида кучли кислота ҳосил бўлиши сабабли реакция оҳиригача бормайди. Аммо эритмага K₂Cr₂O₇ дан ташқари CH₃COONa ҳам қўшилса, Ba²⁺ ни тўла чўқтириш мумкин, шунда кучли кислота ўрнига кучсиз кислота CH₃COOH ҳосил бўлади



Иккинчи бир муҳим шароит эритманинг ҳароратидир. Ҳароратнинг кўтарилиши билан эрувчанлиги ортиб кетадиган чўкмани иссиқ ҳолатдаги

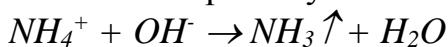
³ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 805-pp

эритмалардан ҳосил қилиш ярамайды, бундай реакцияларни "уй ҳароратида" баъзан эса совитиб ўтказиш керак бўлади. Баъзи реакциялар факат, қиздирилганда боради. Реакция боришининг муҳим шарт-шароитларидан яна бири, эритмада топиладиган ионнинг концентрацияси етарли даражада катта бўлишидир; унинг концентрацияси жуда оз бўлса, реакция чиқмай қолади. Бунинг сабаби шундаки, ҳар қандай модданинг эритмадаги концентрацияси унинг айни шароитдаги эрувчанлигидан ортиқ бўлгандағина, шу модда чўкмага тушади. Агар модда қийин эрийдиган бўлса, топиладиган ионнинг концентрацияси ниҳоятда оз бўлганда ҳам чўкма тушса, бундай реакциялар сезилувчан реакциялар дейилади.⁴

Реакциянинг сезилувчанлиги миқдорий жиҳатдан бир-бирига боғланган иккита кўрсаткич – топилиш минимуми ва суюлтириш чегараси билан ҳарактерланади. Топилиш минимуми модда ёки ионнинг реакцияга муайян шарт-шароитларда ўтказилганида топилиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Модда (ион) нинг шу реакция ёрдамида топилиши мумкин бўлган энг кам концентрацияси суюлтириш чегараси дейилади.

Реакцияларнинг сезилувчанлиги билан бир қаторда уларнинг ўзига ҳослиги ҳам жуда катта аҳамиятга эга.

Бир ион бошқа ионлар билан аралашган ҳолатда бўлганда ҳам уни тажриба шароитида ажратмасдан туриб тўғридан- тўғри аниқлашга имкон берадиган реакция, ўша ион учун хос (спесифик) реакция дейилади. Бунга ишқор таъсирида қиздирилганда, хиди ва бошқа хоссаларидан аммиак ажралиб чиқаётганлиги осонгина билинадиган NH_4^+ ни аниқлаш реакциясини мисол келтириш мумкин.



Аммоний тузларигина бундай шароитда аммиак ҳосил қиласи. Шунинг учун ишқор билан олиб борилган реакция NH_4^+ ионини топиш учун ҳос реакциядир.

Аналитик кимёда текширилаётган ион бир неча ионлар билан ўҳшаш натижа берадиган реакциялар ҳам учрайди. Бундай реакцияларга танлаб таъсир этувчи ёки селективлик даражаси шунча юқори бўлади.

Реакция ижобий натижа берадиган ионлар сони қанча кам бўлса, реакциянинг селективлик даражаси шунча юқори бўлади

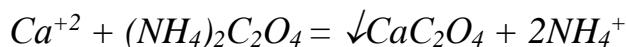
1.3 Эритмани бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш

Аниқланиши керак бўлган ионларни спесифик реакциялардан фойдаланиб текширилаётган эритманинг алоҳида улушларидан бевосита аниқлаш, бўлиб-бўлиб анализ қилиш дейилади. Лекин ҳамма ионлар учун спесифик реакциялар йўқ. Айрим ионлар иккинчисини топишга ҳалақит беради. Масалан, Ba^{2+} иони Ca^{2+} ни топишга ҳалал беради. Бундай ҳолларда ҳар

бир алоҳида ионни маълум кетма кетлиқда аниқлаш реакцияларини ишлаб чиқишига тўғри келадиган усулидан фойдаланилади. Бунда ҳар бир

⁴ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 810-pp

ионни топишдан олдин унинг топилишига ҳалақит берадиган бошқа ҳамма ионлар олдиндан топилади ва эритмадан ажратилади. Юқоридаги мисолни олсақ, агар эритмада Ba^{2+} ва Ca^{2+} ионлари бўлса, Ba^{2+} ионини тўлиқ чўктириб, чўкмани сентрифугалаб ажратиб ташланади. Бунинг учун Ba^{2+} ионига ҳос реакция, $K_2Cr_2O_7$ билан сариқ чўкмани ҳосил бўлишидан фойдаланилади. Чўкмадан ажратиб олинган эритмага яна озгина реагент кўшилади. Агар чўкма қайтадан ҳосил бўлмаса, эритмада Ba^{2+} иони қолмаган бўлади ва ундан Ca^{2+} ионини $(NH_4)_2C_2O_4$ таъсирида топиш мумкин. Оқ Ca_2CO_4 чўкманинг ҳосил бўлиши, энди эритмада Ca^{2+} иони борлигини билдиради.



Демак, систематик анализ қилишда айрим ионларни топиш реакциялари билан бир қаторда, уларни бир-биридан ажратиш реакцияларини ўtkазишига тўғри келади. Ажратиш реакцияларида, кўпинча ажратилаётган ионлар ҳосил қиласидиган, ўхшаш бирикмаларнинг эрувчанлиги бир-биридан фарқ қилишидан фойдаланилади. Масалан, Ba^{2+} ионини Ca^{2+} ионидан ажратиш $BaCr_2O_7$ ва $CaCr_2O_7$ эрувчанлик ($= 2,3 \cdot 10^{-10}$, $= 2,3 \cdot 10^{-2}$) ларининг ҳар ҳиллигига асосланган ва ҳоказо.⁵

Гурух реагенти. Катионларнинг аналитик гурухларга бўлиниши.

Системали анализ қилишда ионлар мураккаб аралашмадан айрим-айрим ҳолда эмас, гурух-гурух қилиб ажратилади. Бунда уларни гурух реагенти деб, аталувчи баъзи реактивлар таъсирига бир ҳил муносабатда бўлишидан фойдаланилади. Гурух реагентига қуидаги талаблар кўйилади: 1) у катионларни амалда тўлиқ чўктириши; 2) кейинги анализларни ўтказиш учун ҳосил бўлган чўкма кислоталарда осон эрийдиган бўлиши; 3) ортиқча қўшилган реагент эритмада қолган ионларни топишга ҳалал бермаслиги керак.

Катионларнинг аналитик гурухларга бўлинишининг бир неча усуллари бор. Улардан энг қулайи ва кўпроқ тарқалгани водород сульфидли ва кислота асосли усуллар билан танишамиз.

Водород сульфидли усул;

Бу усулни 1871 йилда Н.А.Меншуткин таклиф қилган.

I гурух: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} катионлари, гуруқ реагентига эга эмас.

II гурух: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} катионлари, гурух реагенти аммоний карбонат $(NH_4)_2CO_3$, аммиакли буфер эритма ($NH_4OH + NH_4Cl$) иштирокида, ҳарорат $70\text{--}80^\circ C$.

III гурух: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катионлари, гурух реагенти аммоний сульфид $(NH_4)_2S$, аммиакли буфер эритма (NH_4OH ва NH_4Cl) иштирокида, ҳарорат $70\text{--}80^\circ C$.

⁵ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 820-pp

IV гурух: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} катионлари, гурух реагенти кислотали мухитда водород сульфид H_2S .

V гурух: Ag , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} катионлари, гурух реагенти хлорид кислота.

2. Водород сульфидсиз гурухларга классификациялашнинг бир неча усуллари, жумладан (кислота-ишқорли, асетатли-амидли, аммиакли-фосфатли) усуллар мавжуд бўлиб, шулардан кислота-ишқорли классификациялаш усулини кўриб чиқайлик.

Кислота - асосли усул – катионларни кислота асос таъсирида ҳосил қиладиган қийин эрувчан хлоридлар, сульфатлар, гидроксидлар ва эрувчан аммиакли комплекс бирикмаларига асосланган бўлиб, олти аналитик гурухга бўлинади:

I гурух: Ag , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} катионлари, гурух реагенти 2n HCl .

II гурух: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} катионлари, гурух реагенти 2n H_2SO_4

III гурух: Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{+3} , As^{+5} катионлари, гурух реагенти 2n NaOH эритмаси.

IV гурух: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} катионлари, гурух реагенти 25% NH_4OH .

V гурух: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} катионлари, гурух реагенти 2 n NaOH бўлиб, ҳосил бўлган чўкма ортиқча 25% NH_4OH да эрийди (аммиакли комплекс бирикмалар ҳосил қилади).⁶

VI гурух: K^+ , Na^+ , NH_4^{+} катионлари, гурух реагентига эга эмас.

Демак, аналитик кимёда катионларни классификациялаш, улар ҳосил қиладиган бирикмаларининг эрувчанилиги турлича бўлишига асосланган. Бу эса бир гурух ионларни бошқасидан ажратишга ёрдам беради.

Гурух реагентларидан фойдаланиш анализни анча энгиллаштиради, чунки улардан фойдаланилганда анализда қилиниши керак бўлган мураккаб ишлар бир неча соддароқ ишларга бўлиниб кетади.

Катионлар аналитик классификациясининг Д.И.Менделеевнинг даврий системасига боғлиқлиги

Катионларнинг аналитик гурухларининг тартиб рақами Д.И.Менделеевнинг элементлар даврий системасида гурухлар тартибида анча яқин. Ҳақиқатан ҳам катионлар ҳосил қилган тузлари ва гидроксидларнинг эрувчанилиги уларнинг бошқа ҳамма ҳусусиятлари каби Д.И.Менделеевнинг даврий системасида жойлашган ўрни билан узвий боғлиқ.

Катионларни водород сульфидли классификасияси билан элементлар даврий системаси орасидаги боғлиқликни кўриб ўтайдик. Анализ давомида карбонатлар гидрооксидлар ва сульфидлар ҳолида чўкадиган катионлар, уларнинг баъзиларини хисобга олмагандан даврий системада қонуний равишда жойлашган. I ва II аналитик гурух катионлари Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} даврий системадаги ўша гурухнинг асосий гурухчасида жойлашган. Аммоний сульфид таъсирида гидроксидлар ҳолида чўкадиган учинчи

⁶ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 830-pp

аналитик гурух катионлари Al^{3+} , Cr^{3+} даврий системасининг III ва VI гурухларида жадвалнинг чап томонида жойлашган. Аммоний сульфид таъсирида сульфидлар ҳолида чўқадиган III аналитик гурух катионлари Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} эса, асосан, тўртинчи катта даврнинг ўртасида жойлашган. Қийин эрийдиган сульфидлар ҳосил қилувчи IV аналитик гурух катионлари Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , даврий системанинг ўнг томонида, катта даврларнинг биринчи ярмида VI гурухдан бошлаб жойлашади ва шу гурухнинг иккинчи ярмида тугайди. Ҳлоридлар ҳосил қилувчи В аналитик гурух катионлари Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} даврий системанинг чап томонида жойлашган. Агар тегишли катионлар электрон қаватининг тузилишига эътибор берсак, биринчи ва иккинчи аналитик гурухнинг натижалари, шунингдек, учинчи гурухнинг $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида гидроксид ҳолида чўқадиган катионлар, инерт газлар каби, 2 ёки 8 электрон ли тугалланган ташқи электрон қаватга эга эканлигини кўриш мумкин. Қийин эрийдиган сульфидлар ҳосил қилувчи учинчи ва бешинчи аналитик гурух катионлари эса тугалланган ташқи қаватга, ёки 8 электрондан 18 электронга ўтувчи тугалланмаган электрон қаватга, ёки ташқи иккита қаватида $18+2$ электронга эга бўлади.

Ташқи тугалланмаган электрон қаватидан олдинги қаватида 8 электрони бор катионлар одатда, кислоталарда (масалан, HCl) эрийдиган сульфидлар ҳосил қиласди, яъни учинчи аналитик гурухга киради. Ташқи тугалланмаган электрон қаватидан олдинги қаватда 18 электрони бор катионлар эса кислоталарда қийин эрийдиган сульфидлар ҳосил қиласди, яъни тўртинчи ва бешинчи аналитик гурухларга киради. Баъзан бу қонуниятлардан четга чиқиш ҳоллари ҳам учрайди. Масалан, Mg^{2+} катионини элементлар даврий системада тутган ўрнига қараб иккинчи гурух катионлари қаторига киритиш керак эди. Ҳақиқатдан ҳам CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 лар каби магний карбонат ҳам сувда қийин эрийди. Лекин у аммоний тузларида эрийди ва шунинг учун ҳам уни $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ таъсирида тўлиқ чўқтириб бўлмайди. Шунга кўра Mg^{2+} ионини I гурух билан бирга эритмада қолдириш мақсадида, I-II гурухни аммиакли буфер эритма (NH_4OH va NH_4Cl) иштироқида чўқтириш керак Mg^{2+} ионини I гурухга киритилишига сабаб ҳам, ана шу.⁷

Zn^{2+} катиони даврий системада жойлашган ўрнига қараб III аналитик гурухга эмас, балки IV аналитик гурухга киритилиши керак эди. Zn^{2+} катиони III аналитик гурух катионларидан фарқ қилиб, ўртача кислотали муҳитда, H_2S таъсирида IV гурух катионлари билан чўқтирилади. Лекин IV гурух катионлари кучли кислотали муҳитда ($[\text{H}^+] = 0,3\text{g-ion/l}$) чўқтирилади. Шунинг учун ҳам Zn^{2+} иони III гурух катионлари билан эритмада қолади ва ҳоказо, шунга ўхшашиб мисоллар келтириш мумкин.

⁷ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 840-pp

Назорат саволлари:

1. Сифат анализининг усуллари қандай?
2. Аналитик реакцияларнинг бажарилиш усулларини изоҳланг?
3. Аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари, реакцияларнинг сезгирилиги, ўзига ҳослиги қандай амалга оширилади?
4. Эритмани бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш қандай амалга оширилади?
5. Гурух реагенти. Катионларнинг аналитик гурухларга бўлиниши қандай?
6. Катионлар аналитик классификациясининг Д.И.Менделеевнинг даврий системасига боғлиқлигини изоҳланг?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

2-мавзу: Гетероген системаларда мувозанат

Режа:

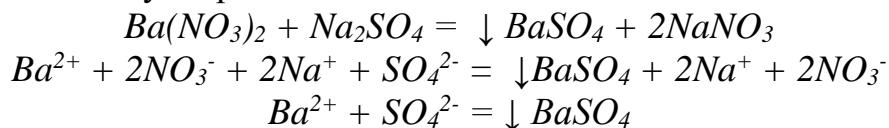
1. Чўқтириш – кимёвий анализ усули
2. Эрувчанлик кўпайтмаси
3. Чўкмаларнинг ҳосил бўлиши ва уларга таъсир қилувчи омиллар

Таянч сўз ва иборалар:

Чўқтириш, кимёвий анализ усули, эрувчанлик кўпайтмаси, эрувчанликка таъсир қилувчи омиллар, чўкмаларнинг ҳосил бўлиши, тўла чўкишга таъсир қилувчи омиллар, туз эффицити.

2.1 Чўқтириш – кимёвий анализ усули

Эритмаларда борадиган кўпгина аналитик реакциялар чўкма ҳосил бўлиши билан тугалланади. Модданинг чўкма қўринишида ажралиб чиқиши кимёвий анализнинг асосий усулларидан биридир. Одатда чўкма ион алмашиниш реакцияси натижасида ҳосил бўлади. Эритмадан қаттиқ фаза, чўкма ажралиши чўқтириш дейилади. Масалан; сульфат ионини барий сульфат қўринишида чўқтириш:

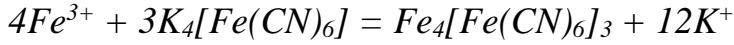


Модданинг хоссаси ва чўқтириш шароити (ҳарорат, концентрация, рп мухит ва бошқалар) га қараб чўкмалар ҳар хил қўринишда булади: паға-паға $Al(OH)_3$, ивиқ (H_2SiO_3), донадор ($PbSO_4$), кристалл ($BaSO_4$), сузмасимон ($AgCl$) ва бошқалар.

Кристалл тузилишли чўкмалар маълум кристалл шаклида бўлиб, ҳажми кичик, тез чўқади, осон фильтранади ва ювилади. Аморф чўкмалар эса паға-паға (ёки ивиқ) ҳажми катта, секин чўқади, қийин фильтранади ва ювилади.⁸

Чўқтириш усулидан кимёвий анализда қуйидаги мақсадларда:

1) Текшириладиган эритмадан тўғридан тўғри айрим ионларни очишида, Масалан: Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cl^- ионлари аралашмасига $K_4[Fe(CN)_6]$ таъсир эттирилганда, ўзига хос берлин лазури чўкмасини ҳосил бўлиши ва ҳоказо;



2) Катион ва анионларни ажратишда; ҳалақит берадиган ионларни йўқотишда;

3) Аралашмадан айрим ионларни ажратиб концентрлашда;

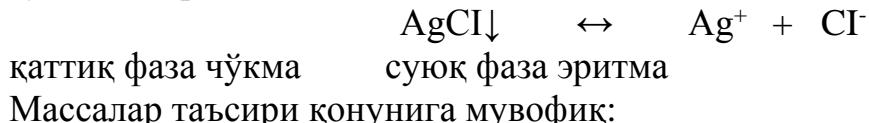
4) Аралашмадан айрим компонентлар микдорини аниқлашда (тортма анализ) фойдаланилади.

Табиатда мутлоқ эримайдиган модда бўлмайди. Чўкма ҳосил бўлиши билан қайтар эриш жараёни боради. Чўкма ва тўйинган эритма ҳар хил фаза, яъни гетероген системадан иборат. Гетероген системанинг бир-биридан

⁸ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 222-pp

чегара сиртлар билан ажраладиган айрим қисмлари (чўкма ва тўйинган эритма), фаза деб аталади.

Агар қийин эрийдиган тузни Масалан: AgCl олиб дистилланган -сув кўшсак, чўкмани ҳосил қилган Ag^+ ва Cl^- ионлари яқин турган сув диполлари томонидан тортилади ва ажралиб ионлар гидрати холида эритмага ўта бошлиди. Эриш жараёнига тескари Ag^+ ва Cl^- ионлари эритмада тўқнашиб AgCl молекулаларини ҳосил қилади ва чўкмада иккита бир бирига қарама-қарши жараён содир бўлиб, маълум вақтдан кейин динамик мувозанатга олиб келади. Чўкма билан динамик мувозанатда бўлган эритмага тўйинган эритма дейилади.



Массалар таъсири қонунига мувофиқ:

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

$[\text{Ag}^+]$ ва $[\text{Cl}^-]$ – мувозанатдаги кумуш ва ҳлор ионларининг концентрацияси

$[\text{AgCl}]$ – қаттиқ фазадаги модданинг концентрацияси

Гетероген системада эриган ва қаттиқ мода заррачаларининг тўқнашиши фазалар сиртида бўлиб, қаттиқ модда миқдорига боғлиқ бўлмайди ва унинг концентрацияси доимий қолиб реакция тезлигига таъсир қилмайди.

Кийин эрувчан электролитнинг тўйинган эритмасидаги ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси ўзгармас хароратда ўзгармас миқдордир. Бу миқдор эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади (ЕК).

Юқоридаги мисол учун $EK_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.. Умумий ҳолда $M_m A_n$ кўринишдаги электролит учун эрувчанлик кўпайтмасининг ифодаси:

$$EK_{M_m A_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Тўйинган эритмада ионлараро таъсир кучни ҳисобга олиш, учун ионлар концентрациясини уларнинг активлигига алмаштиришга тўғри келади. Ионлар активлигининг қиймати диссоциланиш жараёнида иштирок этаётган ионлар сонига тенг миқдор даражага қўтарилиб эрувчанлик кўпайтмаси ифодасига киради.

$$EK_{M_m A_n} = a_{M^{n+}}^m * a_{A^{m-}}^n$$

2.2 Эрувчанлик кўпайтмаси

Ионлар активлиги уларнинг концентрациялари билан активлик коеффициентлари кўпайтмасига тенг бўлгани учун эрувчанлик кўпайтмасини шундай ёзиш мумкин.⁹

$$EK_{M_m A_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n * f_{M^{n+}}^m * f_{A^{m-}}^n$$

Лекин, кам эрувчан бирикманинг ионлар концентрацияси унинг тўйинган эритмасида жуда кам бўлгани учун ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучи у қадар аҳамиятли эмас. Шунинг учун ҳисоблашларда $f_{M^{n+}}^m * f_{A^{m-}}^n$ ни

⁹ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 232-pp

бирга тенг деб олинса, хато бўлмайди. Бундан одатда, амалда қўлланиладиган таҳминий тенгламани ҳосил қиласиз:

$$\mathcal{E}K_{MnAn} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Осон эрийдиган электролитларда f нинг қиймати бирга тенг эмас. Шунинг учун улардаги ионлар активлигини концентрация билан алмаштириб бўлмайди. Агар берилган қийин эрувчан бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси $\mathcal{E}K < n * 10^{-7}$ бўлса, активлик коефисиентини ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Агар $\mathcal{E}K > n * 10^{-7}$ бўлса, активлик коефисиентини киритиш керак. Бироқ эрувчанлик кўпайтмаси қоидасига асосланган ҳисоблашларда катта аниқлик талаб қилинмайди, шунинг учун кўп ҳолларда активликлар концентрациялар билан алмаштирилади.

Қийин эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлик кўпайтмаси қиймати маълумотномаларда келтирилган.

Қийин эрувчан электролитларнинг эрувчанлик кўпайтмасини ҳисоблаш учун, унинг берилган ҳароратдаги эрувчанлиги аниқланади. Эрувчанликни била туриб, эрувчанлик кўпайтмасини ҳисоблаб топиш осон.

Масалан: CaCO_3 нинг эрувчанлиги 0,0069 г/л. Эрувчанлик кўпайтмаси ҳисоблансин.

Ечиш: эрувчанликни молларда ифодалаймиз: $M_{\text{CaCO}_3} = 100,69$

$$\mathcal{E}_{\text{CaCO}_3} = \frac{6,9 * 10^{-3}}{100,69} = 6,85 * 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Ҳар бир CaCO_3 молекуласи эритилганда биттадан Ca^{2+} ва CO_3^{2-} иони ҳосил бўлгани учун $\text{Ca}^{2+} = \text{CO}_3^{2-} = 6,85 * 10^{-5}$ моль/л.

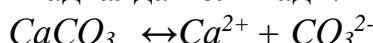
Демак,

$$\mathcal{E}K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 * 10^{-5} * 6,9 * 10^{-5} = 4,7 * 10^{-9}$$

Моддаларнинг эК қийматини билган ҳолда кам эрувчан модданинг эрувчанлигини ҳисоблаш мумкин.

$$\mathcal{E}_{MnAn} = \sqrt[m+n]{\frac{\mathcal{E}K_{MnAn}}{m^m \cdot n^n}}$$

Масалан: CaCO_3 сувдаги эрувчанлигини г/л ҳисобланг. Эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати 2 жадвалдан олинади.



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = X$$

$$\mathcal{E}K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = X * X = X^2$$

$$X = \mathcal{E} = \sqrt{\mathcal{E}K} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Ерувчанликни г/л да ҳисоблаш учун моляр концентрацияни модданинг молекуляр массасига кўпайтириш керак.

$$\mathcal{E} = 6,16 \cdot 10^{-5} \cdot 100,69 = 6,20 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

Чўкма қуйидаги ҳолларда қисман ёки тўлиқ эриши мумкин:

- комплекс бирикма ҳосил бўлиши ёки газ ажралиб чиқиши;
- ёнаки жараёнлар бориши ;
- оксидланиш даражасининг ўзгариши ;
- $[\text{H}^+]$ ионлари концентрациясининг ошиши ;

д) чўкмага ионлари бўлган бирор кучли электролитни қўшиш ва ҳоказо.¹⁰

2.3 Чўкмаларнинг ҳосил бўлиши ва уларга таъсир қилувчи омиллар

Агар қийин эрувчан электролитнинг ионлар концентрациясининг кўпайтмаси унинг эрувчанлик кўпайтмасидан кам бўлса, эритма тўйинмагандир. ЭК - қоидасига мувофиқ берилган, қийин эрийдиган электролит ионлари (активликларининг) концентрацияларининг кўпайтмаси берилган ҳароратда эрувчанлик кўпайтмасига тенг бўлган вақтдагина эритма шу электролитга нисбатан тўйинган бўлади, яъни

$$[Ag^+][Cl^-] < \mathcal{E}K_{AgCl} \text{ - тўйинмаган эритма}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = \mathcal{E}K_{AgCl} \text{ - тўйинган эритма}$$

$$[Ag^+][Cl^-] > \mathcal{E}K_{AgCl} \text{ - ўта тўйинган эритма}$$

Кам эрувчан электролитнинг ионлар концентрациясининг кўпайтмаси берилган ҳароратдаги эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ортиқ бўлган ҳолларда чўкма ҳосил бўлади.

Тўла чўкишга таъсир қилувчи омиллар:

1. Эритма концентрациясининг таъсири

2. Чўқтирувчи микдорининг таъсири. Тўла чўқтириш учун чўқтирувчининг микдори бир ярим баробардан ортиқча олинади. Чўқтирувчининг ортиқча қўшилишидан эритмадаги чўқтириладиган ионларнинг концентрацияларини мос равишда камайишига, яъни чўкманинг тўла чўкишига олиб боради.

3. Бир исмли ионнинг таъсири. Тўйинмаган электролит эритмасига бир исмли иони бўлган электролит қўшиб, тўйинган ва ўта тўйинган эритма ҳосил қилиш мумкин.

Ҳақиқатан агар $AgCl$ нинг тўйинган эритмасига оз-оздан HCl ёки KCl қўшсак, дастлаб $AgCl$ нинг ЭК қиймати (яъни $25^\circ C$ да $1,78 \cdot 10^{-10}$) дан кам бўлган ионлар кўпайтмаси аста-секин унга тенглашади ва ниҳоят, ундан ортиб кетади. Шунга мувофиқ тўйинган эритмага ва бундан кейин эса ўта тўйинган эритмага айланади.¹¹

Демак, қийин эрийдиган электролитларнинг эрувчанлиги, уларнинг эритмасига таркибида шу эритмадаги ионларнинг бири билан бир исмли иони бор бирорта кучли электролит киритилиши билан камаяди.

4. Гуз эффекти. Тажриба натижалари шуни кўрсатадики, бир исмли ионга эга бўлмаган тузлар ҳам электролитларнинг эрувчанлигига таъсир этади. Аммо бундай ҳолларда, одатда эрувчанлик ортади. Бу ҳодиса «гуз эффекти» деб аталади. Масалан K_2SO_4 ва Na_2SO_4 шунга ўхшаш тузлар қўшилганда $AgCl$ нинг эрувчанлиги ортади. Қўшилаётган тузларнинг концентрацияси қанча юқори бўлса, эриш шунча кўп бўлади.

Қийин эрувчан электролитга бир исмли ионга эга бўлмаган тузларни киритганда эритманинг ион кучи ортиши сабабли қийин эрувчан электролит

¹⁰ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 242-pp

¹¹ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 272-pp

ионларининг активлик коеффициентлари камаяди. Бунда эритма тўйинмаган бўлиб, электролитнинг эрувчанлиги ортади.

5. Ҳароратнинг таъсири. Ўзгармас ҳароратда эК ўзгармас миқдордир. ҳароратнинг ошиши билан эК қиймати ортиб боради. Чўкмани ҳарактерига (аморф, кристалл) қараб турли ҳароратда чўқтирилади.

Назорат саволлари:

4. Чўқтириш – кимёвий анализ усулини изохлаб беринг?
5. Эрувчанлик кўпайтмаси қандай?
6. Чўкмаларнинг ҳосил бўлиши ва уларга таъсир қилувчи омиллар нималардан иборат?

Фойдаланилган адабиётлар:

4. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
5. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
6. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

3-мавзу: Микдорий анализ

Режа:

1. Тортма (гравиметрик) анализ, микдорий анализдаги хатолар
2. Гравиметрик анализнинг бажарилиш тартиби, чўқтирувчи модда (реагент)ни танлаш
3. Гравиметрик шаклни тортиш ва анализ натижаларини ҳисоблаш

Таянч сўз ва иборалар:

Микдорий анализ, микдорий анализ усуллари, микдорий анализдаги хатолар, гравиметрик анализ, гравиметрик анализнинг турлари, гравиметрик анализни бажариш тартиби, чўқтириладиган ва тортиладиган шакл, кристалл ва аморф чўкма, кристалл чўкмани чўқтириш шартлари, аморф чўкмани чўқтириш шартлари, чўқтирувчини танлаш, гравиметрик анализнинг афзаллиги ва камчилиги, гравиметрик анализдаги ҳисоблашлар, микдорий анализдаги хатолар.

Текширилаётган модда таркибини ташкил этган элемент ёки ион (ёки компонент) лар микдорини аниқлашга имкон берувчи усуллар тўпламига микдорий анализ усули деб аталади.

Микдорий анализ усуллари тажриба машғулотларини бажаришда ишлатиладиган асбобларга кўра қуидагиларга бўлинади:

1. Гравиметрик анализ
2. Титриметрик анализ
3. Газ анализи
4. Физик-кимёвий (ёки инструментал) анализ усуллари.

Ушбу қўлланмада шулардан (айримлари) гравиметрик, титриметрик ва физик-кимёвий анализ усулларига тўхталиб ўтамиз.¹²

3.1 Тортма (гравиметрик) анализ

Гравиметрик анализ деб, микдорий анализнинг аниқланадиган модда микдорини, текшириладиган намуна массасини ўлчаш билан олиб бориладиган аниқлаш усулига айтилади.

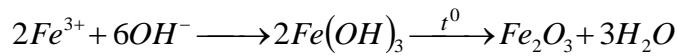
Гравиметрик анализ уч турга бўлинади:

- 1) ажратиш , 2) чўқтириш, 3) ҳайдаш

1) Ажратиш усулида аниқлананаётган модда аралашмадан ажратиб тозаланади ва массаси аналитик тарозида тортилади. Масалан: Темир билан олtingугуртнинг аралашмасидан темирни магнига тортилиш ҳусусиятидан фойдаланиб ажратиш мумуин.

2) Чўқтириш усулида аниқланадиган модда кимёвий реакция ёрдамида таркиби аниқ бўлган қийин эрийдиган бирикма ҳолида чўқтирилади. Бунда чўкма қиздирилиб таркиби аниқ бўлган бошқа моддага айлантирилади ва шу модданинг массаси аналитик тарозида тортилиб модда микдори аниқланади. Масалан:

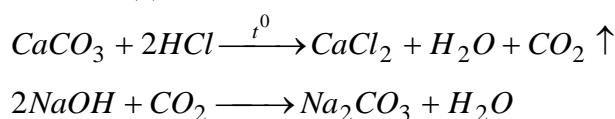
¹² T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 285-pp



аниқланадиган чуктириладиган тортиладиган
модда шакл шакл

3) Ҳайдаш усулида аниқланадиган модда учувчан бирикма ҳолида ҳайдалади. Бунда аниқланадиган модда қиздириш ёки бошқа модда (реактив) таъсирида учувчан бирикма ҳосил қиласынан ҳолига ўтказиш билан ажратилади. Ҳайдаш усуллари түғри ва тескари бўлиши мумкин.

Тўғри ҳайдаш усулларида аниқланадаган модда бирор ўзига ҳос ютувчига ютилади ва ютувчи массасининг ошишига қараб аниқладиган модданинг миқдори ҳисобланади.



Тескари аниқлаш усулларида аниқланадиган модда тўлиқ парчалангандан кейин қолган массаси ўлчанади. Ҳайдашдан олдинги ва кейинги массалар фарқи аниқланадиган модда миқдорини ҳисоблаш имконини беради.¹³

Миқдорий анализдаги хатолар

Миқдорий анализдаги хатолар ўз ҳарактерига кўра:

- 1) систематик хатолар
- 2) тасодифий хатолар
- 3) қўйол хатоларга бўлинади.

1. Систематик хатолар деб, катталиги доимий бўлган ёки маълум қонун бўйича ўзгарадиган хатоларга айтилади. Систематик хатоларни олдиндан назарда тутиш ва уларни йўқотиш, ёки тегишли тузатишлар киритиш мумкин. Систематик хатоларни куйидаги турлари мавжуд.

а) Услубий хатолар. Бу хатолар қўлланилаётган анализ усули хусусиятларига боғлиқ. Масалан: реакцияни миқдорий жиҳатдан тўла бормаслиги, чўкмани қисман эрувчанлиги, чўкма билан бирга қўшимча бегона ионларнинг чўкиши, чўкмани парчаланиши, модданинг гигроскопик эканлиги ва ҳоказо.

б) Ишлатилаётган асбоб ва реактивларга боғлиқ бўлган хатолар. Тарози элкаларини тенг эмаслиги, ҳажми аниқ ўлчовли идишларнинг текширилмаганлиги, текширилаётган эритмага бегона қўшимчаларнинг тушиб қолиши ва бошқалар.

в) Индивидуал хатолар. Бу хатолар аналитикнинг шаҳсий хусусиятларига боғлиқ бўлган хатолар. Масалан: эритма рангининг ўзгариш пайтини аниқ сеза билмаслиги, тарози ёки бюретка шкаласидан тўғри рақамни билиб олмаслиги ва ҳоказо.

2. Тасодифий хатолар. Келиб чиқиши маълум бир қонуниятга асосланмай, катталиги ва ишораси номаълум бўлган хатолар тасодифий

¹³ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 295-pp

хатолар деб айтилади. Тасодифий хатолар аналитикнинг ўзига боғлиқ бўлмаган ташқи омиллар таъсирида (ҳароратнинг ўзгариши, ҳаво намлигини ўзгариши, ҳавонинг ифлослиги, ҳонанинг этарли даражада ёритилмаганлиги, бинонинг тебраниши ва ҳоказолар) содир бўлади. Систематик хотолардан фарқли равишда тасодифий хатоларни бирор тузатма киритиш йўли билан йўқотиб бўлмайди. Фақат параллел аниқлашлар олиб бориш билан тасодифий хатони камайтириш мумкин.¹⁴

Кўпол хатолар. Бундай хатолар жумласига торозида нотўғри тортиш, бюретка шкаласи бўйича нотўғри ҳисоблаш.

Миқдорий аниқлашларда йўл қўйилган хатоларни қуидагича ифодалаш мумкин.

Абсолют хато. Аниқланаётган катталиктининг ҳақиқий miқdori билан олинган натижа ўртасидаги фарқнинг абсолют бирликларда ифодаланган қиймати абсолют хато дейилади. Масалан: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ таркибида 14,75% кристаллизация суви борлиги аниқланган, ҳақиқатда $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ таркибида 14,70% кристалланган суви бор. Демак, аниқлашнинг абсолют хатоси (Δ) $\Delta = 14,70 - 14,75 = -0,05\%$

Нисбий хато. Абсолют хатонинг аниқланаётган катталикка нисбати, нисбий хато дейилади ва % да ифодаланади.

$$\Delta_0 = \frac{0,05}{14,75} \cdot 100 = 0,34\% \text{ га тенг}$$

3.2 Гравиметрик анализнинг бажарилиш тартиби

Кўпчилик ҳолларда юқорида, айтиб ўтилган усуллардан биричўқтириш усулидан фойдаланилади. Моддаларнинг miқdorini тортма анализнинг чўқтириш усули билан аниқлаш бўйича қуидаги босқичларни ўз ичига олади:

- 1) анализ учун намуна олиш ;
- 2) олинган намунани эритиш ;
- 3) чўқтириладиган шаклни танлаш ;
- 4) чўқтирувчи модда (реагент) ни танлаш ;
- 5) чўқтириш шароитини танлаш ;
- 6) чўкмани ажратиш (фильтрлаш), ювиш ;
- 7) чўкмани қуритиш ва тортиладиган шаклга ўтказиш ;
- 8) анализ натижаларини ҳисоблаш .

Анализ учун намуна олиш

Анализ учун олинган модда miқdori намуна дейилади. Олинадиган намуна miқdori аниқлаш усулига (макро-, яриммикро-, микроанализ), чўкманинг хусусияти ва тузилишига (кристалл, аморф) боғлиқ.

Тажрибалар натижаси шуни кўрсатадики ҳосил бўладиган чўкма кристалл тузилишли бўлса, массаси 0,5 г, аморф тузилишли модда бўлса, 0,1

¹⁴ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 356-pp

- 0,3 г атрофида бўлиши керак. Намунанинг массаси чўктириш реакциясининг тенгламаси асосида қўйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\text{кристалл чўкма учун} - m_H = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,5}{b \cdot M_B}$$

$$\text{аморф чўкма учун} - m_H = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,1}{b \cdot M_B}$$

M_A – аниқланадиган молданинг молекуляр массаси.

M_B – тортиладиган шаклнинг молекуляр массаси.

a, b – реакция тенгламасидаги стехиометрик коеффициентлар.

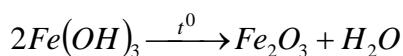
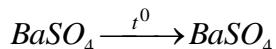
Намунанинг массаси аналитик тарозида $0,0001\text{g}$, тўрт ҳона (10^{-4}) аниқликда тортилади.¹⁵

Олинган намунани эритиш

Намунани эритиш учун зарур бўлган, тегишли эритувчи олдиндан танланади. Модда аввал сувда эритилади. Эримаса кислота ёки ишқорда, баъзан кислота (ишқор) билан оксидловчи аралашмасини қиздириб эритилади. Модда эритмага ўтказилгандан кейин аниқлаш давом эттирилади.

Чўктириладиган шаклни танлаш

Чўкманинг тортиладиган шакли кимёвий формуласига мос бўлиши керак. Чунки қиздириш вақтида кўпчилик чўкмалар кимёвий ўзгаришларга учрайди. Шунинг учун тортма анализда чўктириладиган ва тортиладиган шакл тушунчалари ишлатилади. Тегишли чўктирувчи (реактив) таъсирида эритмадан чўктирилган бирикма, чўктириладиган шакл дейилади. Анализнинг оҳирги натижасини олиш учун тарозида тортиладиган бирикма эса тортиладиган шакл дейилади. Масалан:



Чўктириладиган шаклга қўйиладиган талаблар:

- а) аниқ кимёвий формулага мос келиши;
- б) кам эрувчан бўлиши, яъни эрувчанлик кўпайтмаси 1.10^{-8} дан кичик бўлиши;
- в) кристалл тузилишга эга бўлиши;
- г) осон ювилиши ва фильтрланиши;

¹⁵T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 289-pp

д) тортиладиган шаклга осон ва тўлиқ ўтиши керак.

Тортиладиган шаклга қўйилган талаблар:

а) тортиладиган шаклнинг таркиби (аниқ бирор) кимёвий формуласига мос келиши ;

б) тортиладиган шакл кимёвий жиҳатдан барқарор бўлиши, яъни O_2 , ҳаво, оксидловчилар, SO_2 , нам таъсирида ўзгармаслиги;

в) катта молекуляр массага эга бўлиши керак .

Чўқтирувчи модда (реагентни танлаш

Чўкма кўринишга қўйилган талаблар чўқтирувчи моддани (реагентни) тўғри танлашни талаб қиласди.

Масалан: Ba^{2+} ни бир неча ҳил қийин эрувчан бирикмалар кўринишида чўқтириш мумкин. Қайси бир чўқтирувчи аниқланаётган моддани тўла чўкиш имконини берса, яъни ҳосил бўладиган чўкма эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати энг кичик бўлса, шу чўқтирувчидан фойдаланиш керак.¹⁶

Масалан Ba^{2+} ионини чўқтириш учун чўқтирувчи модда танлашда барийнинг қуйидаги кам эрувчи тузлари эрувчанлик кўпайтмаларини солиштирилса:

$$BaSO_4 - EK = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$BaCrO_4 - EK = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$BaMnO_4 - EK = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

$$BaCO_3 - EK = 8,1 \cdot 10^{-9}$$

$$BaClO_4 - EK = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Буларнинг ичида эрувчанлик кўпайтмаси энг кичик бўлгани $BaSO_4$.. Шунинг учун Ba^{2+} $BaSO_4$ ҳолида чўқтирилиши керак экан. Демак, чўқтирувчи сифатида H_2SO_4 ; Na_2SO_4 ; K_2SO_4 , яъни таркибида SO_4^{2-} - иони бўлган сувда яхши эрийдиган моддаларни ишлатиш керак.

Чўқтирувчига қўйиладиган асосий талаблар:

а) тез ва осон кам эрувчан чўкмани (бирикма) ҳосил қилиши ;

б) селектив бўлиши, яъни фақат шу аниқланаётган модда билан чўкма ҳосил қилиб, бошқа ионлар билан реакцияга киришмаслиги ;

в) осон ҳайдалиши ёки ажралиши;

Шунга кўра сульфатларни чўқтириш учун H_2SO_4 , гидроксидларни чўқтириш учун - NH_4OH , ҳлоридларни чўқтириш учун - HCl , карбонатларни чўқтириш учун - $(NH_4)_2CO_3$ ишлатилгани мақсадга мувофиқ бўлади.

г) заҳарли бўлмаслиги ;

д) ортиқча миқдорда олинганда (комплекс ҳосил бўлиши туфайли) чўкмани эритмаслиги, чўқтиручининг миқдори реакция тенгламаси бўйича хисобланганда 1,5 марта қўп олиниши керак.

Чўқтирувчи ҳажми қуйидаги формула билан хисобланади:

$$V_B = \frac{a \cdot M_A \cdot m_H \cdot 100 \cdot 1,5}{\varsigma \cdot M_B \cdot c \cdot \rho}$$

¹⁶ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 272-pp

m_h – намунанинг массаси, г

M_A – аниқланадиган модданинг молекуляр массаси, г

M_B – чўқтирувчининг молекуляр массаси, г

B_B – чўқтирувчи эритмасининг ҳажми, см³, (мл)

ρ - чўқтирувчи эритмасининг зичлиги, г/см³ ёки г/мл

c – чўқтирувчи эритмасининг фоиз концентрацияси

а,в – реакция тенгламадаги стехиометрик коеффициентлар

3.3 Гравиметрик шаклни тортиш ва анализ натижаларини хисоблаш

Чўқтириш шароитини танлаш

Тўла чўқтиришга таъсир қилувчи омиллар:

- а) эритманинг pH, , [H⁺],[OH⁻];
- б) ҳарорат;
- в) бегона ионларнинг бор ёки йўқлиги.

Шароитга қараб 2 ҳил:- кристалл ёки аморф чўкма ҳосил қилиш мумкин.¹⁷

Кристалл чўкмани чўқтиришнинг шарт-шароитлари

1) чўқтириш суюлтирилган эритмаларда олиб борилиши керак, бунда йирик кристаллар ҳосил бўлади;

2) чўқтирувчи эритмасини томчилаб қўшиш ва доимо аралаштириб туриш керак, акс ҳолда майда кристаллар ҳосил бўлади;

3) чўқтириш иссиқ эритмаларда олиб борилиши шарт. Қиздирилганда майда кристаллар эрийди ва йирик кристаллар ҳосил бўлиши осонлашади.

Кристалл чўкмалар эритмадан осон ажратилади (фильтранади), ювилади ва ниҳоятда тоза бўлади.

Аморф чўкмаларни чўқтириш шарт-шароитлари

- 1) чўқтиришда аниқланаётган модда чўқтирувчининг қайноқ эритмаси ёрдамида чўқтирилади;
- 2) чўқтирувчи эритмасидан тез-тез қўшиб эритма доимо аралаштириб турилиши керак. Бунда ҳажми катта аморф тузилиши чўкма ҳосил бўлади;
- 3) чўқтириш коагуляторлар (NH₄Cl,, кислоталар) иштирокида олиб борилади, бунда чўкма ҳосил бўлиши тезлашади
- 4) чўқтиришда концентранган эритмалар ишлатилади.

Аморф чўкмалар, чўқтириш жараёнида ҳосил бўлган коллоид эритманинг коагулланиши (чўкиши) натижасида ҳосил бўлади ва Яна эритмага ўтиб кетиши мумкин. Бу жараён пептизасия деб аталади. Демак, коллоид эритмаларнинг коагулланишига имкон бериш керак.¹⁸

Коллоид эритмаларда бир ҳил электр зарядининг бўлиши ва бу зарядлар орасида электростатик итариш кучлари, коллоид заррачаларнинг бир-бири билан бирикишига тўсқинлик қиласи. Бу зарядлар эритмадаги ионларнинг заррачаларга адсорбиланиши натижасида пайдо бўлади ва қарама-қарши ишорали ионларнинг адсорбиланиши натижасида

¹⁷ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 272-pp

¹⁸ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 262-pp

нейтралланиши мумкин. Шу сабабли коллоид эритмаларга бирор электролит коагулятор қўшилади. Коагуляторнинг қарама-қарши зарядланган ионлари коллоид заррачалар сиртига адсорбсияланиб, уларни зарядсизлантиради ва ўзаро бирикишига имкон беради. Коагуляторнинг минимал концентрацияси коллоид заррача зардига қарама- қарши зарядли ион валентлигининг камайиши билан тез ортиб боради. Масалан, заррачалари манфий зарядланган As_2S_3 золи катионларнинг адсорбиланиши билан коагулясияланади, унда Al^{3+} , Ba^{2+} ва K^+ ионларининг коагулловчи концентрациялари 1:20:1000 нисбатида бўлади.

Коллоид системалар барқарорлигининг иккинчи омили; коллоид заррачаларнинг сольватланишидир, яъни уларнинг эритувчи молекулаларини адсорбилашидир. Ҳосил бўлган сольват қобиқлари коллоид заррачаларнинг бирикиб чўкишига тўсқинлик қиласди. Сольватланишга мойил бўлган золларнинг сольват қобиғини бузиш учун концентрацияси анча юқори бўлган электролитлар ишлатилади. Концентрацияси юқори бўлган электролит ионлари сольватланиб коллоид заррачалардан эритувчининг молекулаларини тортиб олади ва уларни зарядсизлантиради, натижада золь коагулланади. Бу жараён тузланиш дейилади.

Електролитлар қўшишдан ташқари, эритма ҳароратини қўтариш ҳам коагулланишга имкон беради. Ҳароратнинг қўтарилиши заррачаларни зарядловчи ионларнинг адсорбиланишини камайтиради ва сольват қобиқларининг бузилишига олиб келади.

Демак, коллоид системаларнинг ҳосил бўлишига йўл қўймаслик учун аморф чўқмаларни қайноқ эритмадан бирор электролит коагулятор иштирокида чўқтирилади.

Айни шароитда ишлатилаётган реактив билан чўкма бермайдиган бегона моддаларнинг чўқтирилаётган бирикма билан биргалашиб чўкмага тушиши, биргалашиб чўкиш дейилади.

Биргалашиб чўкиш тортма анализда ҳам салбий, ҳам ижобий аҳамиятга эга. Аввало у тортма анализда хатонинг асосий манбаларидан бири ҳисобланади, чунки таркибида бегона аралашмалар бўлган чўкма (тортиладиган шакл) тоза бўлмайди ва аниқ формулага жавоб бермайди. Тортиладиган модданинг формуласини аниқ билмай, унинг таркибидаги элементнинг миқдорини тўғри ҳисоблаш мумкин эмас.

Лекин бирга чўкишнинг ижобий аҳамиятини аналитик амалиётда кўриши мумкин. Агар аниқланаётган компонентнинг эритмадаги концентрацияси жуда кам бўлиб, уни чўқтириш қийин бўлса, ўзи билан чўкмага олиб тушувчи модда коллектор билан бирга чўқтириш мумкин.

Микрокомпонентларни коллектор билан бирга чўқтириш, усули тарқоқ ва сийрак элементларни ўрганишда фойдаланилади.

Аналитик кимё нуқтаи назаридан чўкма билан чўккан қўшимчалар чўкма заррачаларнинг сиртида (сиртқи адсорбсия) ёки ичидаги (окклузия) жойлашиши мумкин.¹⁹

¹⁹ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 242-pp

Қаттиқ фаза (чўкма) сиртида ионларни ютилиши адсорбсия дейилади. Адсорбсия ҳамма чўкмалар учун, айниқса сирти катта бўлган аморф чўкмаларга ҳос жараёндир.

Чўкма сиртига кристалл панжарада бўлган эритмадаги ортиқча ионлар (моддалар) адсорбилинади. Адсорбилинган моддалар ёки ионларни чўкмани ювиб йўқотиш мумкин.

Окклюзия сиртқи адсорбсиядан фарқли, чўкма билан бирга чўккан бегона қўшимчалар чўкма заррачаларининг сиртида эмас, ичида жойлашган бўлади. Шунинг учун окклюзияланган қўшимчаларни чўкмани ювиш билан йўқотиб бўлмайди. Уларни эритмага ўтказиш учун чўкманинг ҳаммасини эритиш зарур.

Окклюзиянинг олдини олиш мақсадида қуидагиларга, эътибор бериш керак: бегона катионларнинг ички адсорбсияланишини камайтириш учун чўқтиришни чўкманинг кристаллари таркибида чўкма катионлари ортиқча микдорда бўлган эритмада, аксинча, бегона анионлар окклюзияланмаган чўкма олиш учун, еса чўқтиришни таркибида чўқтирилаётган бирикманинг анионлари ортиқча микдорда бўлган муҳитда олиб бориш керак.

Биргалашиб чўкишда изоморф ҳодисасини ҳам кузатиш мумкин. Чўкиш жараёнида биргаликда кристалл панжара ҳосил қилиб кристалланиши мумкин бўлган моддалар изоморф моддалар деб аталади. Бу вақтда аралаш кристаллар ҳосил бўлади. Бундай моддалар (аччиқ тошлар) бир ҳил шаклдаги кристаллар ҳосил қиласи. “Изоморф” бир ҳил шакл деган маънени билдиради.

Изофорфизм ҳодисасини биринчи марта (1924 й) В.Г.Хлопин ва кейинроқ (1926 й) О.Хан ўрганган. Хлопин қоидаси: «Аралаш кристаллар ҳосил бўлишида бирга чўккан қўшимчанинг микдори, эритмадаги қўшимча чўқтириладиган ионнинг нисбий концентрацияларига боғлиқ».

Чўкмани фильтрлаш ва ювиш.

Чўкмани эритмадан ажратиш учун, чўкма турига қараб фильтранади. Фильтрлар тайёрланган материалига кўра (кулли, кулсиз) зичлигига ва ўлчамига кўр ҳар ҳил бўлади. Зичлиги катта бўлса, майда заррачали чўкмаларни фильтрлашда ишлатилади (ва аксинча). Чўкмани ажратиш (фильтрлаш) га босим, эритманинг ёпишқоқлиги (ҳарорат), фильтрнинг сирти каби омиллар таъсир қиласи.

Фильтрлашда фильтрнинг катта кичикилиги жуда муҳимдир. Фильтрни фильтранадиган суюқликнинг ҳажмига қараб эмас, балки чўкманинг микдорига қараб танланади. Чўкма фильтрга солингандা, унинг ярмидан ошмаслиги керак, акс ҳолда чўкмани яҳшилаб ювиб бўлмайди.

Воронка ўлчами шундай танланадики, фильтрнинг чеккалари 5-10 мм воронка чеккасидан паст бўлсин.²⁰

²⁰ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 222-pp

Фильтр тўрт букланади, тўртдан бир қисми очилади ва одатдаги 60° бурчакли воронка қўйилади. Фильтр сув билан ҳўлланиб, воронка деворларига зич қилиб ёпиштирилади.

Фильтрланаётганда фильтрнинг тешикчалари чўкма заррачалари билан тез бекилиб қолмаслиги учун, дастлаб суюқликни фильтрга шиша таёқча бўйлаб, чўкмани чайқатмасдан қуйилади.

Шиша таёқчани фильтр қоғознинг уч қаватли жойининг тепасида, ўртада верикал ушлаш керак. Таёқчанинг пастки учи фильтрдаги суюқликка тегмаслиги керак. Таёқча ё стаканда, ё фильтр тепасида туриши керак. Таёқча столга қўйилмайди.

Чўкмадан ундаги суюқликнинг кўп қисми фильтрга қуишиб, стакан тубида чўкма озгина суюқлиги билан қолганда чўкма декантация йўли билан ювилади.

Чўкмани ювишдан мақсад, юқоридаги мавзуда айтиб ўтганимиздек, унинг сиртига адсорбсияланган бегона қўшимчаларни ва чўкмага шимилган асосий эритмани йўқотишдир.

Юувучи суюқликлар сифатида чўқтирувчининг суюлтирилган эритмаси, электролит эритмаси, дистилланган сув ишлатилади. Бунинг учун ювгичдан суюқлик оқими шундай йўналтириладики, у стакан деворларидан унга ёпишган чўкма заррачаларини ювига туширсан. Чўкма чайқатиб лойқалантирилади ва стакан тубига чўкма йиғилиши учун қўйиб қўйилади. Тинган суюқлик фильтрга солинади. Бу иш 3-4 марта такрорланади. Охирида чўкмани қолган суюқлик билан чайқатиб тўлиқ фильтрга солинади. Стакан тубида ва деворларида қолган чўкма заррачаларини ювгичдаги юувучи суюқлик оқими билан фильтрга туширилади. Стакан ва шиша таёқчага мустаҳкам ёпишиб тушмай қолган чўкма заррачалари кулсиз фильтр бўлакчаси сув билан ҳўлланиб, артиб олинади. Фильтр бўлаги чўкмали фильтрга солинади ва яна стакан 2-3 марта ювилади.

Чўкма тўла ювилганлигини текшириш учун, фильтрдан ажралиб ўтаётган эритма (фильтрат)дан олиб тегишли ионга ҳос ҳусусий реакция қилиб кўрилади.

Чўкмани қуритиш ва тортиладиган шаклга ўтказиш

Ювилган чўкма қуритиш печида 90-105 °C атрофида маълум вақт давомида қурилилади. Қуритилган кукунсимон модда массаси аниқ бўлган бирор идиш (тигель) да қиздириш печида (муфель печь) юқори ҳароратда қиздириллади. Қиздирилгандан сўнг ҳона ҳароратига келгунча эксикаторда сақланади ва кейин анализнинг афзаллиги - аниқлиги катта.

Тортма анализнинг афзаллиги - аниқлиги катта.

Камчилиги - аниқлаш қўп босқичли бўлгани учун бу аниқлаш қўп вақт талаб қиласи, яъни тезкор - "експресс" аниқлаш эмас.²¹

²¹ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 372-pp

Тортма анализ усулида миқдори аниқланиши керак бўлган модданинг ўзини эмас, балки унга эквивалент бўлган иккинчи мода тортиладиган шакл тарозида тортилади.

Тортиладиган шаклнинг топилган миқдори (доимий оғирликка келтирилган чўкмали тигель ва бўш тигель оғирликларининг фарқи) аниқланадиган модданинг қанча миқдорига тўғри келиши ҳисоблаб топилади.

Аниқланадиган модда массаси граммларда қўйидаги формула билан ҳисобланади. $K_h = M_1 \cdot \Phi$

M_1 – тортиладиган шаклнинг массаси, г

Φ – аналитик кўпайтувчи ёки қайта ҳисоблаш омили аниқланадиган модда (элемент)нинг молекуляр (атом) массасини чўкма (тортиладиган шакл) нинг молекуляр массасига нисбати Φ ўзгармас сон бўлиб, анализ учун қанча модда тортиб олинганлигига боғлиқ эмас.

$$F = \frac{a * M_A}{b * M_T}$$

M_A – аниқланадиган модданинг молекуляр массаси, г

M_T – тортиладиган шаклнинг молекуляр массаси, г

a, b – реакция тенгламасидаги стехиометрик коеффициентлар.

Айрим моддалар учун аналитик кўпайтувчининг қийматлари "маълумотнома" ларда берилган.

Аниқланадиган модда массаси % - ларда қўйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$C \% = \frac{m_1 \cdot F \cdot 100}{m_H}$$

m_H – намуна массаси, г

Назорат саволлари:

1. Тортма (гравиметрик) анализни тушунтириб беринг?
2. Миқдорий анализдаги хатоларни изохлаб беринг?
3. Гравиметрик анализнинг бажарилиш тартиби қандай?
4. Чўқтирувчи модда (реагент)ни танлаш усулларини санаб ўтинг?
5. Гравиметрик шаклни тортиш ва анализ натижаларини ҳисоблаш қандай амалга оширилади?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

4-мавзу: Титриметрик анализнинг оксидланиш-қайтарилиш усули

Режа:

1. Тортма Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг моляр эквивалент массасини ҳисоблаш ва титрлаш эгри чизигининг моҳияти
2. Еквивалент нуқтани аниқлаш ва перманганатометрик усулнинг бажарилиши
3. Хроматометрик ва ёдометрикусул усул

Таянч сўз ва иборалар:

Оксидланиш-қайтарилиш (оксидиметрик) усули, оксидланиш-қайтарилиш усулининг турлари, оксидланиш-қайтарилиш индикаторлари, перманганатометрик усули, перманганатометрик титрлашни олиб бориш шартлари, автокаталитик (Шилов реакцияси) реакция, перманганатометрик титрлашда эквивалент нуқтани аниқлаш, хроматометрик усул, хроматометрик усулининг афзаллиги; хроматометрик усулининг камчилиги, ёдометрик усул; ёдометрик усулининг афзаллиги, ёдометрик усулининг камчилиги, оксидланиш-қайтарилишда титрлаш эгри чизиклари .

4.1 Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг моляр эквивалент массасини ҳисоблаш

Ҳажмий анализнинг оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланиб моддалар миқдорини аниқлаш усулига оксидланиш – қайтарилиш усули (редоксидиметрик ёки оксидометрик) деб айтилади.

Ҳамма оксидланиш-қайтарилиш усуллари ишлатиладиган асосий титрантнинг хоссасига кўра бир неча турларга бўлинади. Масалан: перманганат ион (MnO_4^-) ёрдамида оксидлашга асосланган усулга перманганатометрик, молекуляр ёд ёрдамида оксидланишга ёки ёд ионлари J- билан қайтаришга асосланган усулга ёдометрик, хром (VI) бирикмалари ($Cr_2O_7^{2-}$; CrO_4^{2-}) ёрдамида оксидлашга асосланган усулга хроматометрик, аскорбин кислотаси ёрдамида қайтаришга асосланган усулга – аскорбинометрик, титан (III) бирикмалари ёрдамида қайтаришга асосланган усулга титанометрик ва бошқа усулларга бўлинади.

Оксидланиш-қайтарилиш усуллари ҳам кислота-асосли титрлаш усуллари каби илмий текшириш ва ишлаб чиқариш лабораторияларида кенг қўлланилади. Бу усуллар турли ҳил анорганик ва органик моддалар, металлорганик бирикмалар, мономерлар, полимерлар, минерал ўғитлар, доривор моддалар, озиқ-овқат маҳсулотлари таркибидаги у ёки бу модда миқдорини аниқлаш имконини беради. Бу усуллардан баъзи бир кенг қўлланиладиган усуллари билан қўйида танишиб чиқилади.²²

²² Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 587-pp

Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг моляр эквивалент массаси реакцияда қабул қилган ёки берган электронлар сонига боғлиқ бўлиб, модда молекуляр массасининг қабул қилган ёки берган электронлар сонига нисбатига тенг:

$$M_{(э.экв)} = \frac{M}{n}$$

M - оксидловчи ва қайтарувчи модданинг моляр массаси;

n - қабул қилган ёки берган электронлар сони;

Қабул қилган ёки берган электронлар сонини билиш учун оксидловчи ва қайтарувчини бошланғич ва охирги оксидланиш даражаларини билиш шарт.

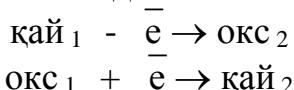
Титрлаш эгри чизиги

Оксидиметрик титрлашда реакцияга киришаётган модда ёки ионлар концентрацияси ҳар доим ўзгариб туради. Нернст тенгламасига кўра

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{оксид}]}{[\text{кайтар}]} \quad (1)$$

титрлашнинг турли нуқталарида оксидланиш потенсиали ҳам ўзгаради.

Титрлаш ярим реакция кўринишида



Титрлаш жараёнида системанинг потенсиали ошиб боради, эквивалент нуқтадаги оксидлаш потенсиали қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

бунда: n_1 ва n_2 – ярим реакция тенгламадаги берган ёки қабул қилган электронлар сони

E_1^0 ва E_2^0 – оксидловчи – қайтарувчи жуфтларнинг нормал потенсиали.

Масалан: 100 мл 0,1 н $FeSO_4$ эритмасини кислотали муҳитда $[H^+] = 0,1$ моль/л, 100 мл 0,1н стандарт $KMnO_4$ эритмаси билан титрлаш эгри чизигини чизинг.

Титрлаш жараёнининг айрим нуқталарида оксидланиш-қайтарилиш потенсиали қуйидагича ҳисобланади:

1. Титрлангунга қадар потенсиални ҳисоблаш:

$$E = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (3)$$

Fe^{2+} иони эритмасида оз микдорда Fe^{3+} иони бўлади, уни концентрациясини аниқлаш қийин, шунинг учун оксидиметрик титрлашда бу нуқтадаги потенсиал ҳисобга олинмайди.²³

2. Эквивалент нуқтагача бўлган потенсиал қуйидагича ҳисобланади. Фараз қиласлик, 100 мл 0,1 н $FeSO_4$ эритмасига 50 мл 0,1 н $KMnO_4$ қўшилди. Унда эритмада учта ион Fe^{2+} , Fe^{3+} ва Mn^{2+} бўлади. MnO_4^- эса жуда кам.

²³ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 567-pp

$$[Mn^{2+}] = \frac{50 \cdot 0,1}{150} - [MnO_4^-] = \frac{5}{150}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{50 \cdot 0,1}{150} - [MnO_4^-] = \frac{5}{150}$$

унда

$$[Fe^{2+}] = \frac{100 \cdot 0,1}{150} - \left\{ \frac{50 \cdot 0,1}{150} - [MnO_4^-] \right\} = \frac{5}{150}$$

Мувозанатдаги $[Fe^{2+}]$ ва $[Fe^{3+}]$ ионлари концентрацияси қийматини қўйиб қўйидагини олинади:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{5}{150} \cdot \frac{150}{5} = 0,77B$$

Демак, эритманинг 50 % титрланганда системанинг оксидланиш – қайтарилиш потенсиали аниқланадиган оксидловчи – қайтарувчи жуфтининг стандарт потенсиалига тенг.

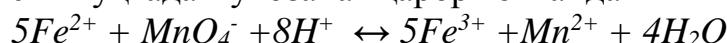
Агар 100 мл 0,1 н $FeSO_4$ эритмасига 99,9 мл 0,1 н $KMnO_4$ қўшилганда эритмада Fe^{2+} ионининг ҳажми 0,1 мл қолади:

$$[Fe^{3+}] = \frac{99,9 \cdot 0,1}{199,9} - [MnO_4^-] = \frac{9,99}{199,9}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{199,9} - [MnO_4^-] = \frac{0,01}{199,9}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99,9/199,9}{0,01/199,9} = 0,95B$$

3. Эквивалент нуқтада мувозанат қарор топганда



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

Тенгламани ҳадма – ҳад қўшсак

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg \frac{[Mn^{2+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

Еквивалент нуқтада ҳар бир $[MnO_4^-]$ ионига 5 $[Fe^{3+}]$ иони тўғри келади.

$$5[Fe^{2+}] = [MnO_4^-] \quad 5[Fe^{3+}] = [Mn^{2+}]$$

Иккинчисини биринчисига бўлганда

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{ба} \quad \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1$$

$\lg 1 = 0$ унда,

$$6 E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$$

$$E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39B$$

4. Эквивалент нуктадан кейинги нукталарда потенсиални ҳисоблаш. 100 мл 0,1 н FeSO₄ эритмасига 100,1 мл KMnO₄ қўшилганда [MnO₄⁻] ионлари ортиқча бўлиб [Fe²⁺] ионлари жуда кам бўлганда ²⁴

$$[Fe^{3+}] = \frac{100,1 \cdot 0,1}{200,1} - [Fe^{2+}] = \frac{10,01}{200,1}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{100,1 \cdot 0,1}{200,1} - [Fe^{2+}] = \frac{10,01}{200,1}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1}{200,1} + [Fe^{2+}] = \frac{0,01}{200,1}$$

Бу нуктадаги системанинг потенсиали:

$$E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,01/200,1}{10,01/200,1} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,48 \text{ В}$$

Олинган натижалар 17-жадвал кўринишида ёзилиб, титрлаш эгри чизиги чизилади (1-чизма).

100 мл 0,1000 FeSO₄ эритмасини 0,1000 н KMnO₄ эритмаси билан [H⁺] = 0,1000 г – ион/л бўлганда титрлашда оксидланиш – қайтарилиш потенсиали қийматининг ўзгариши.

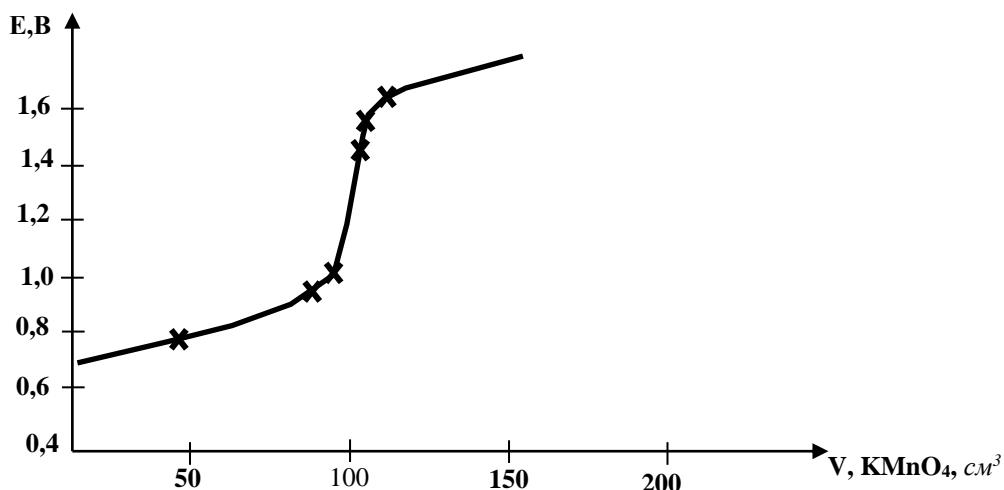
17-жадвал

| Титрлан боскич | Кўшилг ан KMnO ₄ ҳажми (мл) | Ортиқча, мл ҳисобида | | $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ | $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ | Ҳисоблашлар | E, В |
|-------------------|--|-------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|--------|
| | | ΦeC O_4 | KMn O_4 | | | | |
| 2 | 50 | 50 | - | 50/50=1 | - | E = 0,77 | 0,77 |
| | 91 | 9 | - | 91/9=10 | - | E=0,77+0,059lg10 | 0,829 |
| | 99 | 1 | - | 99/1=100 | - | E=0,77+0,059lg100 | 0,889 |
| | 99,9 | 0,1 | - | 99,9/0,1=1000 | - | E=0,77+0,059lg1000 | 0,9470 |
| 3 | 100 | - | - | - | - | $E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{5 + 1}$ | 1,387 |
| | 100,1 | - | 0,1 | - | 0,1/100=0,001 | $E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,001$ | 1,475 |
| | 101,0 | - | 1,0 | - | 1/100=0,01 | $E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,01$ | 1,486 |
| | 110 | - | 10 | - | 10/100=0,1 | $E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,1$ | 1,498 |

²⁴ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 567-pp

| | | | | | | | |
|--|-----|---|-----|---|---------------|------------------------------------|-------|
| | 200 | - | 100 | - | $100/100 = 1$ | $E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 1$ | 1,510 |
|--|-----|---|-----|---|---------------|------------------------------------|-------|

Потенсиал сакрама $1,48 - 0,95 = 0,53$ В га тенг.



1 - чизма. pH = 1 бўлганда FeSO₄ нинг KMnO₄ билан титрлаш эгри чизиги.

Чизмадан кўриниб турибдики, оксидиметрик титрлаш эгри чизиги, шакл жихатидан нейтраллаш усулидаги титрлаш эгри чизигига ўҳшайди, яъни эквивалент нуқта яқинида потенсиал кескин ўзгаради. Лекин эквивалент нуқтага яқин бўлмаган нуқталарда чизик бир текис ўзгириб боради, яъни Е нинг қиймати титрлаш вақтида жуда секин ўзгаради. Оксидиметрик титрлаш эгри чизигида кескин ўзгариш соҳаси борлигидан фойдаланиб, эквивалент нуқтани аниқ белгилаш учун маҳсус индикаторлар ишлатиш мумкин.

Оксидиметрик титрлаш эгри чизиқлари эритманинг суюлтирилишига боғлиқ эмас, чунки Нернст тенгламасига эритма суюлтирилгани билан ўзгармайдиган оксидланган ва қайтарилган формалар концентрацияларининг нисбати киритилган. Оксидиметрик усул титрлаш эгри чизигининг эритма концентрациясига боғлиқ эмаслиги билан нейтраллаш усулидан афзал туради.²⁵

Бу усулнинг иккинчи афзаллиги шундаки, реакция натижасида ҳосил бўлган ионлардан бирини комплексга боғлаш билан титрлаш эгри чизигидаги потенсиалнинг кескин ўзгариш соҳасини бир оз кенгайтириш мумкин. Бу эса аналитик кимё тажрибасида аҳамиятли.

4.2 Эквивалент нуқтани аниқлаш

Оксидиметрик титрлашда эквивалент нуқта икки усул билан аниқланиши мумкин:

²⁵ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 577-pp

1. Индикаторсиз усул. Титрлашда ишлатиладиган эритмалардан бири түк рангли бўлса, ортиқча бир томчи қўшиш билан эритма ранги ўзгаради. Масалан: перманганометрик титрлаш.

2. Индикаторли титрлаш. Улар ишлатилишига кўра оксидланиш – қайтарилиш ва ўзига ҳос индикаторларга бўлинади.

а) Оксидланиш – қайтарилиш индикатори.

Оксидланиш – қайтарилиш индикаторлари сифатида қайта оксидланиш ёки қайтарилиш ҳусусиятига эга бўлган органик бирикмалар ишлатилади. Уларнинг оксидланган ($Jnd_{окс}$) ёки қайтарилиган ($Jnd_{қай}$) формалари хар ҳил рангга эга



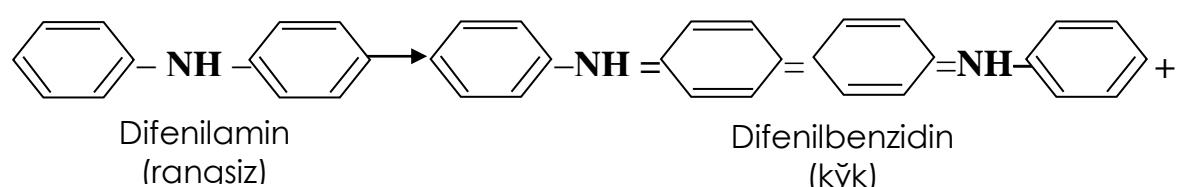
Оксидланиш – қайтарилиш системаси учун Нернст тенгламаси куйидагича ёзилади.

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Jnd_{окс}]}{[Jnd_{қай}]}$$

Оксидланиш – қайтарилиш индикаторлари потенсиалнинг маълум қийматида ўз рангини ўзгартириш хоссасига эга. Индикатор рангининг ўзгариши $[Jnd_{окс}] / [Jnd_{қай}]$ нисбатга боғлиқ, $n = 1$ нисбат 10:1 ёки 1:10 бўлганда, индикаторнинг ўзгариш соҳаси

$$E = E^0_{Jnd} \pm 0,059 \text{ формула билан хисобланади.}$$

Е нинг қиймати титрланаётган эритма потенсиалига боғлиқ, чунки эритмада индикатор жуда кам бўлади. Оксидометрик титрлашда эквивалент нуқтани аниқлаш учун рангининг ўзгариш соҳаси потенсиал сакраш оралиғида, яъни эквивалент нуқта яқинида ётадиган индикаторлар ишлатилади. Бундай индикаторларнинг аниқланган E^0 қиймати $i+ 0,76$ В бўлади. Масалан, дифениламин ($E^0 = + 0,76$ В) ана шундай индикаторлар туриданdir.



Дифениламин $\varnothing = + 0,73$ В қийматда рангиз, $\varnothing = + 0,79$ В да эса кўк рангли дифенилбензидинга ўтади (хроматометрик титрлашга қаранг).

Демак, $+ 0,73$ В дан $+0,79$ В оралиғида дифениламин ўз рангини ўзгартиради.

б) Ўзига ҳос индикатор.

Ўзига ҳос дисперс коллоид индикаторга краҳмал мисол бўлади. Краҳмал ёд билан тўқ кўк ранг адсорбсияланган комплекс бирикма ҳосил қиласи ($pH = 0$) (ёдометрик титрлашга қаранг).²⁶

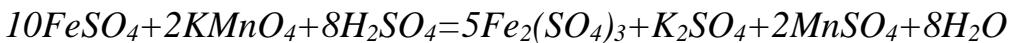
²⁶ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 487-pp

Перманганатометрик усул

Бу усул моддалар микдорини перманганат ион MnO_4^- билан оксидлаш реакцияси ёрдамида аниқлашга асосланган. Перманганат иони кислотали, ишқорий ва нейтрал мұхитда қайтарувчилар билан реакцияға киришади.

Калий перманганатни кислотали мұхитда қайтарилиши.

Масалан:



қайтарувчи $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$ 1 | 10 оксидланиш

оксидловчи $Mn^{7+} \xrightarrow{+5e} Mn^{2+}$ 5 | 2 қайтарилиш

Бу реакцияда $KMnO_4$ нинг моляр эквивалент массаси $M_{(KMnO_4)} = M/n = M(KMnO_4) : 5 = 158,04 : 5 = 31,61$ г/екв га тенг.

$FeSO_4$ моляр эквивалент массаси $M(FeSO_4) : 1 = 55,85$ г/екв га тенг. Калий перманганатни нейтрал ёки кучсиз ишқорий мұхитда қайтарилиши.

Масалан:



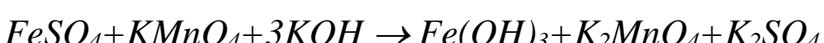
қайтарувчи $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$ 1 | 3 оксидланиш

оксидловчи $Mn^{7+} \xrightarrow{+3e} Mn^{4+}$ 3 | 1 қайтарилиш

Бу реакцияда $KMnO_4$ моляр эквивалент массаси $M (KMnO_4) : 3 = 158,04 : 3 = 52,68$ г-екв. $FeSO_4$ моляр эквивалент массаси $M(FeSO_4) : 1 = 55,85$ г-екв.

Калий перманганатни ишқорий мұхитда қайтарилиши.

Масалан:

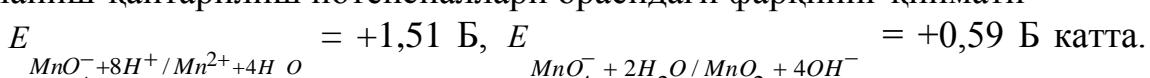


қайтарувчи $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$ 1 | 1 оксидланиш

оксидловчи $Mn^{7+} \xrightarrow{+e} Mn^{6+}$ 1 | 1 қайтарилиш

Електрон тенгламага кўра $FeSO_4$ ва $KMnO_4$ моляр эквивалент массаси молекуляр массаларига тенг. $M(FeSO_4) : 1 = 55,85$; $M(KMnO_4) : 1 = 158,04$

Калий перманганатнинг кислотали мұхитда оксидловчилик хоссаси нейтрал ва ишқорий мұхитта қараганда анча кучли. Биринчидан, оксидланиш-қайтарилиш потенсиаллари орасидаги фарқнинг қиймати



Иккинчидан, MnO_4^- ионлари кислотали мұхитда рангиз Mn^{2+} ионларигача қайтарилади, ортиқча MnO_4^- ион эса әритмани оч пушти рангга бўяди. Эквивалент нүқтани аниқлаш жуда осон бўлгани учун перманганатометрик усул билан боғлиқ бўлган барча аниқлашлар кислотали мұхитда олиб борилади.²⁷

$KMnO_4$ әритмасининг титрини аниқлаш учун турли ҳил аниқловчи моддалардан фойдаланиш мумкин. Булардан $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, темир кукуни ва ҳоказолар. Кўпчилик ҳолларда $Na_2C_2O_4$

ёки $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ каби қайтарувчиларнинг стандарт эритмасидан фойдаланилади.

Перманганатометрик титрлаш усулиниң ишлатилиши.

Перманганатометрик титрлаш усули заводларнинг аналитик кимё лабораторияларида, илмий текшириши ва ўқув лабораторияларида кенг қўлланиладиган оксидланиш-қайтарилиш усулларидан биридир. Перманганатометрик усул билан турли ҳил органик ва анорганик моддаларни аниқлаш мумкин:

Масалан: қайтарувчилар: Fe , Bi , Ag , Cd , Zn , Sb , As , P , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Ti^{3+} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , NO_2^- , альдегид, мочевина, аскорбин кислота, полифеноллар, шакар ва ҳоказо.

оксидловчилар: Fe^{3+} , Ce^{+4} , V^{+5} , Mo^{+6} , W^{+6} , Cr^{+6} , MnO_2 , PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , JO_3^- , ва ҳоказолар.

Перманганатометрик титрлаш усулиниң афзаллиги:

1) эквивалент нуктани $KMnO_4$ нинг ортиқча 1 томчисини томизиб эритмани пушти рангга киришига қараб билиш мумкин (тўғри титрлашда)

2) Титрлашни кислотали ёки ишқорий муҳитда олиб бориш мумкин.

3) $KMnO_4$ оксидланиш -қайтарилиш потенсиалининг юқори ($E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,51$ В) бўлганлиги сабабли кучсиз оксидловчилар ёрдамида аниқлаб бўлмайдиган моддаларни ҳам бу усул билан аниқлаш мумкин

4) $KMnO_4$ арzon ва қулай реактив

5) Оксидланиш-қайтарилиш хоссасига эга бўлмаган моддаларни ҳам аниқлаш мумкин.

Перманганатометрик титрлаш усулиниң камчиликлари:

1) Бошлангич $KMnO_4$ эритмасини олиш қийин.

2) $KMnO_4$ вақт ўтиши билан ўзини титрини ўзгартиради, шунинг учун ишлатишдан олдин, $KMnO_4$ ни титри аниқланиши керак.

3) Перманганатометрик усул Cl^- ионлари билан биргаликда олиб борилмайди, чунки $2Cl^- \xrightarrow{-2e} Cl_2^0$ оксидланади.

4) Перманганатометрик титрлашни ҳона ҳароратида олиб борилганда реакция секин боради, шунинг учун қиздириш талаб қилинади.

4.3 Хроматометрик усул

Хроматометрик усул биҳром - $Cr_2O_7^{2-}$ иони таъсирида борадиган оксидланиш реакциясига асосланган. Биҳромат ионининг оксидловчилик хоссалари, маркибидаги валентли ҳром бўлган $Cr_2O_7^{2-}$ анионининг Cr^{3+} ионига ўтиш реакцияси билан тушунтирилади.



Бу реакциядан кўриниб турибдики, агар оксидланиш учун $K_2Cr_2O_7$ ишлатилса, унинг моляр эквивалент масса $294,2 : 6 = 49,03$ г га тенг бўлади. $Cr_2O_7^{2-}$ иони Cr^{3+} ионига қадар қайтарилганда H^+ ионлари иштирок этади. Шунинг учун хроматометрик титрлашлар кислотали муҳитда олиб борилади.

Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенсиалининг қиймати $[H^+]=1$ моль/л бўлганда

$$E_{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / Cr^{3+} + 7H_2O}^0 = 1,33 \text{ га тенг.}$$

Еквивалент нуқтани аниқлашда бир томчи ортиқча $K_2Cr_2O_7$ эритмаси билан кўк рангга кирадиган оксидланиш-қайтарилиш (ред-окс) индикатори дифениламин ишлатилади. $E = + 0,76$ В.

Хроматометрик титрлаш усулининг афзаллиги

1. $K_2Cr_2O_7$ ни тоза ҳолда олиш осон. Унинг стандарт эритмаси аниқ ўлчаб олинган намунадан тайёрланади.

2. $K_2Cr_2O_7$ эритмаси жуда барқарор, вақт ўтиши билан титри ўзгармайди.

3. Дистилланган сувга тушиб қолган органик моддалар таъсирида $K_2Cr_2O_7$ қийин қайтарилиади.

4. $K_2Cr_2O_7$ билан титрлашни паст ҳароратда ҳам олиб бориш мумкин.

5. Қайтарувчилардан ташқари оксидловчиларни ҳам (Mn^{+7} , Mo^{+6} , Cu^{+2}) миқдорини аниқлаш мумкин. Fe^{+2} ионлари таъсирида оксидловчилар бирор тузи кўринишида қайтарилиб, ортиқча Fe^{+2} иони $K_2Cr_2O_7$ билан титрланади.

Хроматометрик титрлаш усулининг камчиликлари

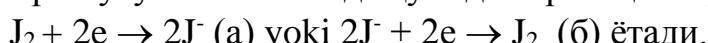
1. $K_2Cr_2O_7 KMnO_4$ га нисбатан кучсиз оксидловчи.

2. Оксидланиш - қайтарилиш реакцияси $K_2Cr_2O_7$ таъсирида нисбатан секин боради.

3. Индикаторсиз эритма рангини ўзгаришига қараб эквивалент нуқтани аниқлаш қийин.

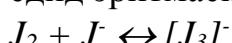
Ёдометрик усул

Титриметрик анализ J (J_2) нинг оксидловчилик (ёки ёд ионлари (J^-) нинг қайтарувчилик) хоссаларига асосланган усули ёдометрик усул дейилади. Ёдометрик усулининг асосида қуйидаги реакциялар:



Бу усул билан (а) реакция ёрдамида қайтарувчиларни (H_2SO_3 , H_3AsO_3 , $HSbO_3$ нинг тузлари, эркин H_2S , $SnCl_2$ ва бошқалар) ва (б) реакция ёрдамида оксидловчиларни (Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$, H_2O_2 , Cu^{+2} , Fe^{+3} ва бошқалар) аниқлаш мумкин.²⁸

Қаттиқ ҳолдаги (кристаллик) ёд сувда кам эрийди. Шунинг учун стандарт эритма сифатида ёднинг КJ даги эритмаси ишлатилади. Ёд калий ёдид эритмасида эриганда $[J_3^-]$ комплекс ионларини ҳосил қиласи.



Триёдад - ёдид оксидланиш-қайтарилиш жуфтининг нормал оксидланиш - қайтарилиш потенсиали $E = + 0,5355$ В га, $E_{[J_2]/2J^-} = +$

$$\left[J_3^- \right] / 3J^-$$

²⁸ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 387-pp

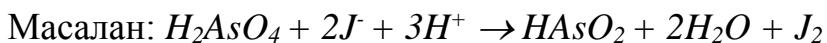
0,5345 В тенг бўлгани учун $J_2/2J^-$ ва $[J_3^-]/3J^-$ оксидланиш - қайтарилиш жуфтларининг оксидланиш потенсиалларини тенг деб олишимиз мумкин.

Ёдометрик аниқлашда борадиган реакциянинг асосий тенгламасини куйидагича ифодалаш мумкин:



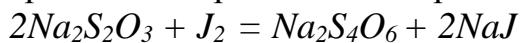
Бу реакцияда системанинг оксидланиш потенсиали водород ионларининг концентрациясига боғлиқ эмас.

Аммо таркибида кислород тутган моддалар J_2 ёки $[2J^-]$ билан водород ионлари иштирокида реакцияга киришиб нейтрал сув молекуласи ҳосил бўлади.

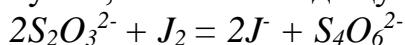


Бундай ҳолларда эса системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенсиали эритмадаги $[H^+]$ ионларига боғлиқ бўлади.

Қайтарувчиларни аниқлаш: Агар натрий тиосульфат ($Na_2S_2O_3$) эритмасига эркин ёд таъсир эттирилса, куйидаги реакция содир бўлади:



Реакция натижасида натрий тетратионат деб аталадиган $Na_2S_4O_6$ бирикма ҳосил бўлади. Бу реакция иодометрик усулнинг муҳим реакцияси бўлиб, ионли шаклда куйидагича ёзилади:



Натрий тиосульфатнинг моляр-еквиваленти 248,2 Ч 2:2=248,2 г. га тенг ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ формулага мувофиқ). Ёднинг моляр-еквиваленти унинг моляр-массасига тенг. $Na_2C_2O_4$ нинг титрлаш учун олинган ҳамма эритмаси титрланиб бўлганда, титрланаётган суюқлик бир томчи ёд эритмаси қўшилиши билан оч сариқ тусга киради. Демак, бу ҳолда ҳам худди хроматометрик ва перманганатометрикдаги каби индикатор ишлатмай туриб титрлаш мумкин. Лекин ёднинг титрлаш оҳирида намаён бўладиган ранги билинар-билинмас бўлиши сабабли эквивалент нуктанинг аниқланишини қийинлаштиради. Шунинг учун индикатор сифатида ёд учун ниҳоятда сезгир реактив-краҳмал эритмаси ишлатилади. Маълумки, краҳмал ёд билан бирикиб, кўк тусли адсорбсион бирикма ҳосил қиласи, краҳмал эритмасидан фойдаланилганда, титрлаш оҳирида суюқликка ёд эритмасидан ортиқча бир томчи қўшиш билан у кўк тусга киради, натижада титрлашнинг охирги нуктаси аниқланади.²⁹

Ёдометрик титрлаш усулининг афзалликлари

1. Ёдометрик усул билан кўпгина J_2 ва J^- билан реакцияга киришмайдиган моддаларни аниқлаш мумкин: Масалан: H_2O ни Фишер усули билан.
2. Бошқа оксидланиш-қайтарилиш усулларига нисбатан аниқлиги катта.
3. J_2 ўзига ҳос рангга эга бўлганлиги сабабли эквивалент нуктани индикаторсиз ҳам аниқлаш мумкин.
4. J_2 сувли эритмадан ташқари органик эритувчиларда яҳши эрийди, шу сабабли титрлашни сувсиз эритмаларда ҳам олиб бориш мумкин.

²⁹ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 387-pp

Ёдометрик титрлаш усулиниң камчиликлари

1. J_2 учувчан.
2. J^- ҳаво O_2 таъсирида оксидланади $4J^- + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2J_2 + 2H_2O$
3. Ёдометрик титрлаш усулини ишқорий мухитда олиб борилмайди, чунки диспропорсияланиш реакцияси боради.
4. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси секин боради.
5. Реакция натижасида ҳосил бўлган чўкма ёки бошқа актив моддаларда J_2 адсорбсияланади.

Назорат саволлари:

1. Тортма Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг моляр эквивалент массасини хисоблаш қандай амалга оширилади?
2. Титрлаш эгри чизиги қандай?
3. Еквивалент нуқтани аниқлаш қандай амалга оширилади?
4. Перманганатометрик усул қандай?
5. Хроматометрик усулни тушунтириб беринг?
6. Ёдометрик усулни тушунтириб беринг?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

5-мавзу: Электр ўтказувчанлик

Режа:

1. Электр ўтказувчанликка таъсир қилувчи омиллар.
2. Юқори частотали титрлаш.
3. Тажриба машғулотлари.

Таянч сўз ва иборалар:

Миқдорий анализ, миқдорий анализ усуллари, миқдорий анализдаги хатолар, гравиметрик анализ, аморф чўкма, кристалл чўкмани чўқтириш шартлари, аморф чўкмани чўқтириш шартлари, чўқтирувчини танлаш, миқдорий анализдаги хатолар.

5.1 Электр ўтказувчанликка таъсир қилувчи омиллар

Кондуктометрик анализ усуллари электролитлар (кислота, асос, туз) эритмаларининг электр ўтказувчанлигини ўлчаш билан эритмада эриган модда миқдорини аниқлашга асосланган бўлиб, токнинг частотасига кўра паст частотали (10^3Гс) - кондуктометрия ва юқори частотали (10^6Гс) - юқори частотали титрлашга бўлинади.

1. Электр ўтказувчанлик. Қаршиликка тескари катталик-электр ўтказувчанлик дейилади ва қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$W = \frac{1}{R}, \text{ Ом}$$

бунда, R - эритманинг қаршилиги, Ом.

W - эритманинг электр ўтказувчанлиги, Ом-

Еритманинг қаршилиги, ($R, \text{Ом}$) эритмага туширилган электродлар орасидаги масофага 1 (см) тўғри пропорсионал ва электродларнинг сирт юзасига S (см²) тескари пропорсионал:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

бунда: ρ (Ом, см)-пропорсионаллик коефициенти ёки аниқроғи ўтказгичнинг солиштирма қаршилиги дейилади.

Агар ўтказгичнинг узунлиги l=1 см ва кўндаланг кесим юзаси S=1 см² бўлса, $\rho = R$ бўлади. Демак, солиштирма қаршилик 1 см узунликдаги, кесим юзи 1 см² га teng бўлган ўтказгичнинг қаршилигидир.

2. Солиштирма электр ўтказувчанлик. Солиштирма қаршиликка тескари қиймат солиштирма электр ўтказувчанлик (χ) дейилади ва қуйидаги формула билан ифодаланилади:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Ом-см}^{-1})$$

Шундай қилиб, солиширилма электр үтказувчанлик деб юзалари 1 см^2 бўлган ўзаро 1 см масофада жойлашган электродлар орасидаги эритманинг электр үтказувчанлигига айтилади.

3. Эквивалент электр үтказувчанлик. Қалинлиги 1 см ва унга туширилган электродларнинг сирт юзаси 1 см^2 тенг бўлган 1 г-екв электролит сақлаган эритманинг электр үтказувчанлигига эквивалент электр үтказувчанлик дейилади ($\chi, \text{Ом- см}^2 / \text{г-екв}$) ва у қўйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\lambda = H \frac{1000}{C}; \quad \lambda = H \cdot V$$

бунда, С - электролитнинг концентрацияси, г-екв,

В - 1 г-екв эриган модда сақлаган эритманинг, см^3 даги ҳажми.

Ион (катион, анион) ларнинг 1 сек-да ташиган ток миқдори (кулонда) қўйидаги формула билан ҳисобланади:

$$J = \frac{\alpha \cdot C \cdot E}{1000 \cdot l} SF(v_+ + v_-)$$

бунда, α - электролитнинг диссоциацияланиш даражаси

Е - электродлар орасидаги потенсиаллар фарқи, В

v_+ + v_- - потенсиал 1 V бўлганда катион ва анионларнинг 1 см масофани ўтишдаги абсолют ҳаракат тезлиги

F - Фарадей сони, 96500 кулон .

Ом қонунига мувофиқ $W = J/E$, бунда электр үтказувчанлик:

$$W = \frac{\alpha \cdot C \cdot S}{1000 \cdot l} F(v_+ + v_-)$$

Умуман, $S = 1 \text{ см}^2$, $l = 1 \text{ см}$ бўлганда аниқланган электр үтказувчанлик W, солиширилма электр үтказувчанликни H ифодалайди.

$$H = \frac{\alpha \cdot C}{1000} F(v_+ + v_-)$$

Еквивалент электр үтказувчанлик $\lambda = H \cdot V$, $V=1000/S$ эканлигини билган ҳолда:

$$\lambda = \alpha F(v_+ + v_-)$$

келиб чиқади.

Ионларнинг абсолют тезлиги жуда кичик бўлганлиги сабабли, F марта катта бўлган қиймат-ионларнинг ҳаракатчанлигидан ($\lambda_+ + \lambda_-$) (21-жадвал 287 бет.) фойдаланамиз:

$$H = \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda_+ + \lambda_-)$$

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad \text{ёки} \quad \lambda = \alpha \cdot \lambda^0$$

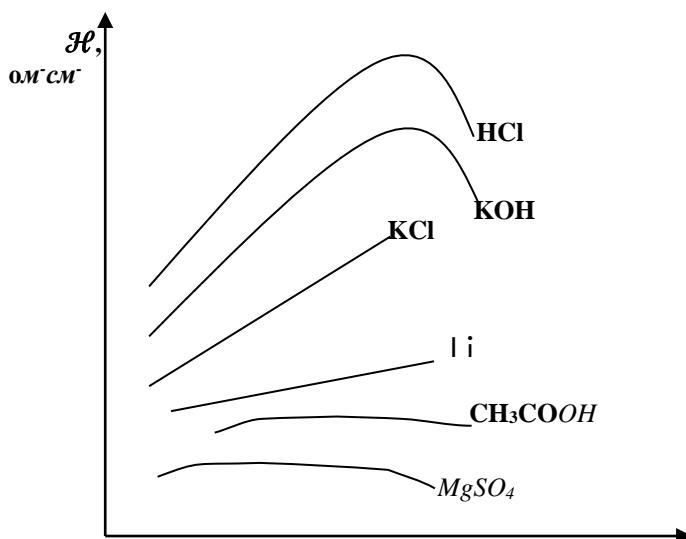
$$\alpha = 1 \text{ болганда}, \lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Шундай қилиб, (чегара) чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр үтказувчанлиги суюлтирилган эритма (чегара) эквивалент электр үтказувчанликларнинг йифиндисига ёки чексиз суюлтирилган эритмадаги катион ва анионлар ҳаракатчанликларнинг (21-жадвал) йифиндисига тенг. Бу Кольрауш томонидан таърифланган аддитивлик (ионлар ҳаракатининг

мустақиллик) қонуни дейилади. Электр ўтказувчанликнинг қиймати эритма концентрацияси, ҳарорат, эриган модда ва эритувчи табиатига боғлиқ.³⁰

Эритма концентрациясининг таъсири.

Электр ўтказувчанликнинг концентрациясига боғлиқлиги электролитнинг табиатига боғлиқ бўлиб, концентрациянинг ошиши солиштирма электр ўтказувчанликнинг ортишига ва маълум қийматдан кейин камайишига олиб келади (1-чизма).



1-чизма. Солиштирма электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги.

Эритма концентрацияси ошиши билан эритмада зарядли заррачалар сони ошади, натижада электр ўтказувчанлик маълум қийматгача ошади, кейин эса камаяди, чунки эритма концентрацияси ошиши билан эритманинг ион кучи ошади, натижада ионлар орасидаги масофа кичрайиб, ион жуфтлари ҳосил бўлиб, ионларнинг ҳаракатчанлиги камаяди. Демак, концентрация ва ионларнинг заряди қанча катта бўлса, эритманинг ион кучи шунча катта бўлади. Бу боғланиш Онзагер тенгламаси билан ифодаланди.

$$\lambda = \lambda^0 - \beta \sqrt{\mu^0}$$

λ - берилган концентрациядаги эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги;

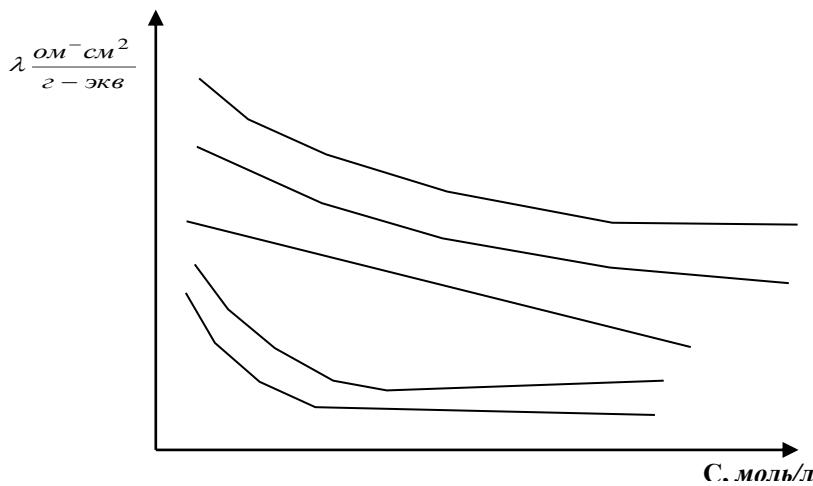
λ^0 - чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги;

μ^0 - эритманинг ион кучи;

β - эритувчининг кимёвий табиатига боғлиқ бўлган катталик.

Эквивалент электр ўтказувчанлик эритманинг суюлтирилиши билан ўзгариб, эритма чексиз суюлтирилганида ўзининг энг катта қийматига ётади. Чунки эритма суюлтирилиши билан ионлар орасидаги ўзаро таъсир сусайиб, ионларнинг ҳаракат тезлиги ортади (2- чизма).

³⁰ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 598-pp



2 – чизма. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрациясига боғлиқлиги.

Кучсиз электролит эритмаларида концентрациянинг камайиши билан диссосиацияланиш даражаси ортади; чексиз суюлтирилганда электролит амалда тўлиқ диссоилисанган деб ҳисобланади. Бундай ҳолда эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрациясига боғлиқлигини Кольрауш тенламаси билан ифодаланади.³¹

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

λ - берилган концентрациядаги эквивалент электр ўтказувчанлик.

λ_{∞} - чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлик
A - доимий қиймат

2. Ҳароратнинг таъсири. Ҳароратнинг ошиши билан эритманинг қовушқоқлиги камайиб, ионларнинг ҳаракатчанлиги ошади. Ҳарорат 1°C га ошганда эритманинг электр ўтказувчанлиги 2-2,5% га ошади. Бу боғлиқлик қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$H_t = (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

Ht - 0°C ҳароратдаги эритманинг солиштирма электр ўтказувчанлиги;

α, β - электролитнинг кимёвий табиати ва концентрациясига боғлиқ бўлган катталиклар;

t^0 - ҳарорат.

Ҳароратнинг жуда ҳам ошишиб кетиши ионлар ҳаракатини оширади. Натижада ионларнинг тўқнашлар сони кўпайиб қаршилик ошади электр ўтказувчанлик камаяди.

3. Эритувчи кимёвий табиатининг таъсири. Эритманинг диссоциаланиш даражаси, яъни эритмадаги ионлар микдори (\pm) эритувчининг диелектрик сингдирувчанлигига боғлиқ. Бу катталик қанча кичик бўлса, диссоциаланиш шунча кам бўлади, эритманинг ўтказувчанлиги ҳам кам бўлади.

³¹ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 598-pp

Масалан: Сувнинг диелектрик сингдирувчанлиги 78,3, бензолники эса 2,3. Демак, сув яҳши эритувчи ҳисобланади. Бу боғлиқликни қуидаги тенгламадан ҳам билиш мумкин.

$$F = \frac{g_1 \cdot g_2}{\epsilon^2}$$

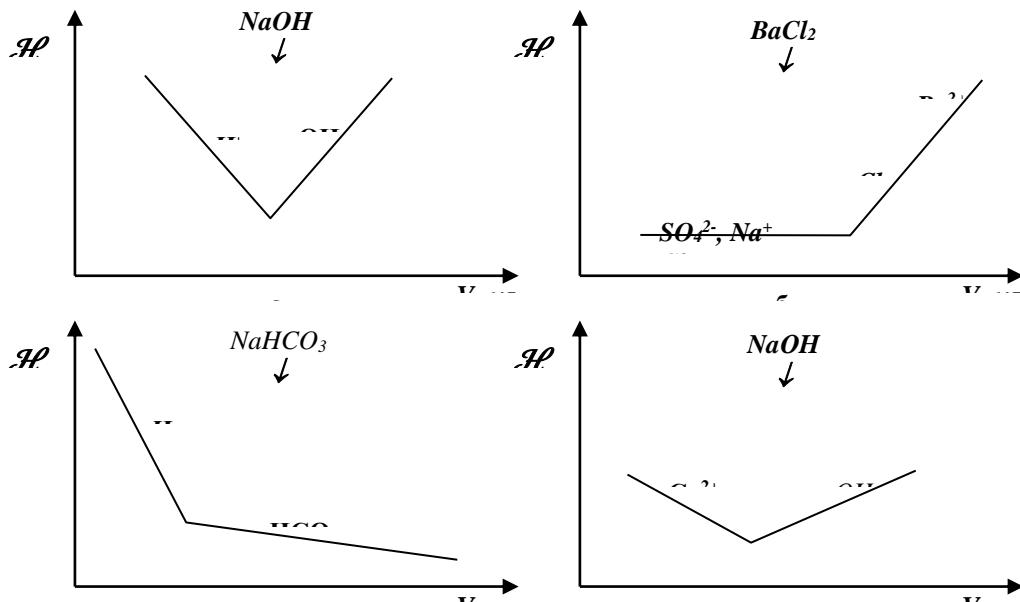
Ионлар орасидаги таъсир кучи, шу ионлар миқдорига тўғри пропорсионал, улар орасидаги масофанинг квадратига ва эритувчининг диелектрик сингдирувчанлигига тескари пропорсионал. Ҳудди шундай эритманинг электр ўтказувчанлиги эритувчининг қовушқоқлигига ҳам боғлиқ. Агар эритувчининг қовушқоқлиги қанча кичик бўлса, ионлар ҳаракати шунча тез бўлиб, электр ўтказувчанлик шунча катта бўлади.

Кондуктометрик анализ усули тўғри (бевосита) кондуктометрия ва кондуктометрик титрлашга бўлинади.

Тўғри кондуктометрия асосида эритма концентрацияси билан электр ўтказувчанлиги орасидаги боғланиш ётади. Бу усул билан эритмада бўлган алоҳида электролитларни миқдорини аниқлаш, айниқса, озиқ-овқат маҳсулотлари сифатини назорат қилиш мумкин.

Масалан: Сувнинг тозалигини, сут, вино, шифобаҳш ичимликлар ва бошқалар таркибий қисмини аниқлаш мумкин.

Кондуктометрик титрлаш – титрлаш жараёнида эритманинг электр ўтказувчанлиги ўлчаб борилади. Олинган натижалар асосида (электр ўтказувчанликни титрант ҳажмига боғиқлик) титрлаш эгри чизиқлар чизилади. Аниқланадиган моддадаги ионларнинг ҳаракатчанлигини турлича бўлганига қараб, титрлаш эгри чизиқларини кўриниши қуидагича бўлади.



- Кучли кислотани кучли асос билан титрлаш;
- Чўкма ҳосил қилиш реакциясига асосланган титрлаш;
- Кучли кислотани, кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузи билан титрлаш;

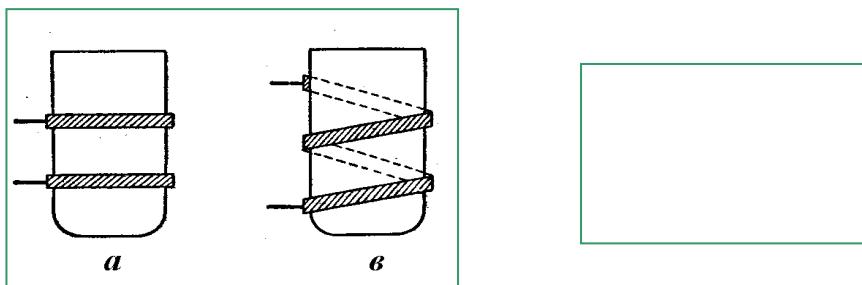
г) Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузни кучли асос билан титрлаш эгри чизиқлари.³²

Еквивалент нуқта титрлаш эгри чизиқларидан топилади ва хисоблашлар олиб борилади. Кондуктометрик титрлашда нейтралланиш, оксидланиш-қайтарилиш, чўқтириш, комплекс ҳосил қилиш, қайтар ва қайтмас реакциялардан фойдаланиш мумкин.

5.2 Юқори частотали титрлаш

Юқори частотали титрлаш усули ҳам эритманинг электр ўтказувчанлигини ўлчашга асосланган бўлиб, анализ қилинадиган эритма юқори частотали тебраниш контурига (электр майдонига) қўйилади. Бунда токнинг частотаси мегогерс ва бир неча лигогерсга teng бўлади. Электр майдонига жойлаштирилган эритмадаги ионлар кичик частотада тебранади. Частота амплитудаси оширилганда ионларнинг тебраниши камаяди, охирида ионлар ҳаракат қилмайди. Айни вақтда юқори частота молекулаларни деформасиялаб, деформасион кутбланиш ҳосил қиласи. Кутбланган молекулалар юқори частотали ўзгарувчан ток майдонида ҳаракат қила бошлайди, натижада орентацион кутбланишни ҳосил қиласи. Кутбланишнинг ҳар иккаласи эритмадаги ионларни силжишига олиб келади, натижада эритмада қисқа муддатли ток пайдо бўлади. Молекулани кутбланиши эритманинг электр ўтказувчанлигини, диелектрик ва магнит кири тувишни ҳусусиятини ўзgartираади.

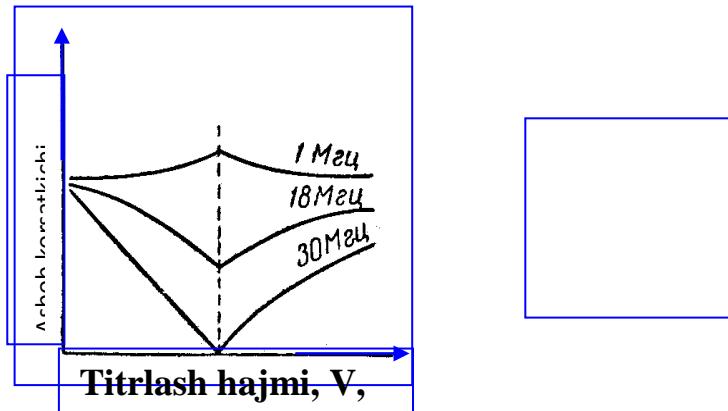
Юқори частотали титрлаш асбобларининг схемаси кондуктометрик (куйи частотали) титрлаш асбоблари схемасидан фарқ қилиб, анализ қилинадиган эритма ячейкаси конденсатор пластинкалари орасида ёки индуктив галтак ичидаги жойлаштирилади (3 - чизма).



3-чизма. Ячейкалар: а) конденсаторли ёки С - сифимли, С-ячей ка.
в) индуктив ёки Л - ячейка.

Юқори частотали титрлашда электродлар эритмага туширилмайди. Юқори частотали титрлашда асбобнинг асосий қисми юқори частотали

³² Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 698-pp



тебраниш генератори ҳисобланади. Генераторнинг тебраниш частотаси титрлаш эгри чизигининг кўринишига кучли таъсир қилади. (4 - чизма)

4-чизма. Асбоб кўрсатгичини титрант ҳажмига боғлиқлиги

Чизмадан кўринаяптики эквивалент нуқта частота 25-30мс. дан катта бўлганда аниқ топилади. Юқори частотали титрлаш усулининг қуи частотали (кондуктометрик) ва потенсиометрик титрлашга нисбатан сезгирилиги катта. Бундан ташқари юқори частотали титрлаш бир неча афзалликларга эга: электродлар эритмага туширилмайди, рангли, қуюқ смола, эмульсия, заҳарли сув, органик эритувчилик мухитида ҳам анализни олиб бориш мумкин.³³

Юқори частотали титрлаш усулида нейтралланиш, чўқтириш, комплекс ҳосил қилиш ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан фойдаланиш мумкин.

Юқори частотали титрлаш усулининг камчилиги асбобларининг мураккаб тузилганлиги, ячейка доимийлигини сақлаб туриш қийинлигига.

Тажриба машғулотлари.

1- иш. Арапашмадаги кислота, асос ва туз эритмаларининг миқдорини аниқлаш.

Керакли асбоб - усқуна ва реактивлар:

- 1) кондуктометр, ячейкаси билан;
- 2) 10 дона 50,00 мл ли ўлчов колбаси;
- 3) 5,00 мл. ли пипетка ;
- 4) маҳсус шприс;
- 5) 200 мл. ли стакан;
- 6) Ювгич.

Асбобнинг ишга тайёрлигини текшириш (ўқитувчи текширади). Кондуктометр 15 мин олдин ёқиб, қиздирилади. Даражалаш (калибропка) тугмачасини ва оралиқ «ишлиш соҳаси» тугмачаларидан бирини босиб,

³³ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 578-pp

даражалаш бурагичи ёрдамида кўрсаткич 80 сМ/м қийматига қўйилади. Ҳудди шундай даражалашни ишлаш соҳаси тугмачаларининг ҳаммаси учун текшириб кўрилади.

Асбобнинг кўрсаткичи 80 сМ/м га қўйилади.

Даражалаш (калибровка) эгри чизигини чизиш учун бир неча стандарт эритмалар суюлтириш усули билан тайёрланади.

Ўлчаш. Электр ўтказувчанлик ячейкаси икки марта дистилланган сув билан, кейин аникланадиган электролит эритмаси билан ювилади. Ячейкага маҳсус шприс билан электролит эритмаси қўйилади ва асбобга уланади (ўлчаш доимо энг кичик концентрацияли эритмадан бошланади). Ўлчанадиган ишлаш соҳаси тугмачаларнинг тегишлисини босиб асбобнинг кўрсаткичи ёзиб олинади (W). Ҳудди шундай ҳамма эритмада ўлчаб, натижаларини қуидаги жадвалга кўрсатилган тартибда ёзиб борилади.

| Қолба рақами | C_h | - ИгС | W | $H = W - 0,909$ | $\lambda = \frac{H - 1000}{C}$ | \sqrt{C} |
|--------------|---------|-------|---|-----------------|--------------------------------|------------|
| 10 | 0,00195 | | | | | |
| 9 | 0,0039 | | | | | |
| 8 | 0,0078 | | | | | |
| 7 | 0,0156 | | | | | |
| 6 | 0,0312 | | | | | |
| 5 | 0,0625 | | | | | |
| 4 | 0,125 | | | | | |
| 3 | 0,25 | | | | | |
| 2 | 0,5 | | | | | |
| 1 | 1 | | | | | |

Жадвал натижалари асосида ($W - \lg C$), ($H - \lg C$), ($\lambda - \lg C$), ($\lambda - \sqrt{C}$) боғлиқлик графиклари чизилади.

2 - иш. Кучли кислота (асос) ни кучли асос (кислота) билан титрлаш.

Керакли асбоб – ускуна ва реактивлар:

- 1) юқори частотали титратор TV-6L;
- 2) микробюретка;
- 3) 10,00 мл ли пипетка;
- 4) 50,00 мл. ли ўлчов колба;
- 5) аралаштиргич ўзаги;
- 6) 0,0100 н NaOH ёки KON;
- 7) ~ 0,1 н H_2SO_4 ёки HCl.

Аникланадиган модда эритмасининг концентрацияси титрантнинг концентрациясига нисбатан 10 марта кичик бўлиши керак.³⁴

³⁴ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 538-pp

Ишни бажариш тартиби: Титрлаш стаканига пипетка билан 5 мл 0,1 н H₂SO₄ нинг эритмасидан қуийлади. Стаканни ячейкага жойлаштириб, эритмани ҳажми юқориги ҳалқадан 3 – 5 мл баланд бўлгунча дистилланган сув билан суюлтирилади. Идишга аралаштиргич ўзагини туширилиб, магнитли аралаштиргич уланади ва унинг тезлигини танланади (қадаҳ ҳосил бўлиши олди олинади). Ўлчов асбобининг стрелкасини шкаланинг чап томонидаги 5-10 қийматларига келтирилади («грубо», «точно» бурагичлар ёрдамида). Эритма микробюреткадаги 0,0100 н. ишқор эритмаси билан титрланади. Дастреб титрантни 1 мл дан қўшиб 30 – 40 секундда асбобининг кўрсаткичи ёзиб борилади. Кейин титрантнинг микдори 0,5 (0,2) мл. дан қўшилади. Микроамперметрнинг кўрсаткичи қўйилган қийматдан энг катта четланиб қайтиб ўз ҳолига келгунча титрлаш давом эттирилади. Олинган натижаларни жадвал кўринишида расмийлаштирилиб, микроамперметр кўрсаткичини (I, мА) титрант ҳажмига (V, мл) боғлиқлик титрлаш эгри чизги чизилади, эквивалент нуқтадаги титрантни ҳажми аниқланади.

Еритмадаги кислота микдори қуйидаги формула билан ҳисобланади.

$$g = \frac{\mathcal{E}_{k-ma} \cdot V_{uu} \cdot N_{uu} \cdot V_k}{V_n}$$

Назорат саволлари:

1. Электр ўтказувчанликка таъсир қилувчи омиллар қандай?
2. Юқори частотали титрлашни изохлаб беринг?
3. Тажриба машғулотлари қандай амалга оширилади?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

6-мавзу: Оптик анализ усуллари

Режа:

1. Ёруғлик нури ютилишининг асосий қонуни. (Бугер-Ламберт-Бер қонуни)
2. Оптик анализ усуллари билан эритма концентрациясини аниқлаш йўллари ва рефрактометрик анализ усули
3. Поляриметрик анализ усули

Таянч сўз ва иборалар:

Оптик анализ усуллари, фотометрия усули, спектрлар, ёруғлик нури, эритманинг оптик зичлиги, Бугер-Ламберт-Бер қонуни, нур ютилишининг моляр сўндириш коэффиценти, нур ютилишининг моляр сўндириш коэффицентига таъсир қилувчи омиллар, Бугер-Ламберт-Бер қонунидан четланишлар, фотометрик усул, , рефрактометрик усул,, моляр рефраксия, рефрактометрик усул.

6.1 Ёруғлик нури ютилишининг асосий қонуни. (Бугер-Ламберт-Бер қонуни)

Анализнинг оптик усуллари моддаларнинг электромагнит нурланиш (ёруғлик нури) энергияси билан таъсирлашиши натижасида ўзгарадиган параметрларни ўлчашга асосланган. Анализнинг оптик усуллари куйидагиларга бўлинади:

1. Рефрактометрик – модданинг ёруғлик нури синдириш кўрсатгичини ўлчашга асосланган.
2. Нефелометрик – эритмага тўшаётган ёруғлик нурининг эритмада ёйилиш интенсивлигини ўлчашга асосланган.
3. Турбидиметрик - эритмадан ўтган ёруғлик нури интенсивлигини ўлчашга асосланган.
4. Поляриметрик - қутбланган нур текислигининг бурилиш бурчагини ўлчашга асосланган.
5. Эмиссион – атомнинг қўзгалган ҳолатида, яъни электроннинг бир энергетик қаватдан бошқа энергетик қаватга, ўтишида чиқсан нур интенсивлигини ўлчашга асосланган.
6. Абсорбсион – моддаларнинг электромагнит нурларни танлаб ютишига асосланган, бўлиб ёруғлик нури ютилишининг асосий қонунига бўйсунади.³⁵

Маълумки, модда атом ёки ионлар ёруғликни ютганда уларнинг энергетик ҳолати ўзгаради, аниқроги энергияси кам э₁ ҳолатдан энергияси юқори э₂ ҳолатга ўтади. Шу пайтда модда таркибида "электрон ўтиш" рўй беради, бу ўтиш фақат аниқ энергияли ёруғлик нури (квант) ютилганда рўй беради. Бу ютилиш фақатгина ютиладиган энергия квантининг микдори шу электрон ўтишга тўғри келувчи энергия фарқи (ΔE) га teng бўлганда амалга ошади, яъни

³⁵ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 589-pp

$$\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \chi v$$

χ - Планк доимийси $6,625 \times 10^{-34}$ жоуль. Сек;

v - ютилган ёруғликнинг тебраниш частотаси, Гс.

Кўриниб турибдики, тўшаётган ёруғликнинг бир қисми моддага ютилиб қолади. Натижада тўшаётган нурнинг бир қисми "қатлам" га ютилиб ўз интенсивлигини камайтиради. Моддадан ўтаётган нур интенсивлиги (J) нинг камайиши (J/J_0), ютувчи модда миқдори (S) ва қатлами қалинлиги (l) орасидаги боғланиш ёруғлик ютилишининг асосий қонуни дейилади. Ўтаётган нур интенсивлиги камайишини ўлчаш учун, шу нурнинг тоза эритувчидан ўтгандаги интенсивлиги J_0 -, аниқланаётган модданинг шу эритувчидағи эритмасидан ўтгандаги интенсивлиги J - ни солиштириш билан эриган модда миқдори аниқланади. Бир ҳил материалдан иборат тенг қалинликдаги қатламда эритмадан ўтган ёруғликнинг тарқалиши ва қайтиши тенг бўлиб, улар интенсивлигининг камайиши эритманинг концентрациясига боғлиқдир.³⁶

Ҳар қандай эритмадан ўтган нур интенсивлигининг камайиши ўтказувчанлик коефисиенти билан ҳарактерланади:

$$T = \frac{J}{J_0}$$

бунда, T - ўтказувчанлик коефисиенти

J ва J_0 - ўтган ва тушган нурлар интенсивлигидир

Ўтказувчанликнинг манфий ишорали ўнли логарифми эритманинг оптик зичлиги дейилади:

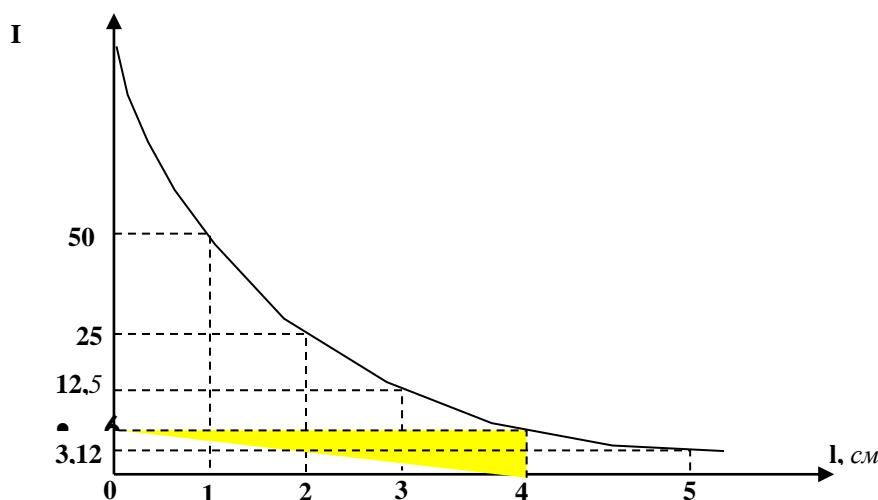
$$A = -\lg T = -\lg \frac{J}{J_0} = \lg \frac{J_0}{J}; A = \lg \frac{J_0}{J}$$

Еритманинг оптик зичлиги (A) билан ютувчи қатлам қалинлиги орасидаги боғланиш Бугер (1729 й) ва Ламберт (1760 й) томонидан ўрганилган бўлиб, куйидагича ифодаланади:

$$A = P \cdot l$$

P - пропорсионаллик коефисиенти;

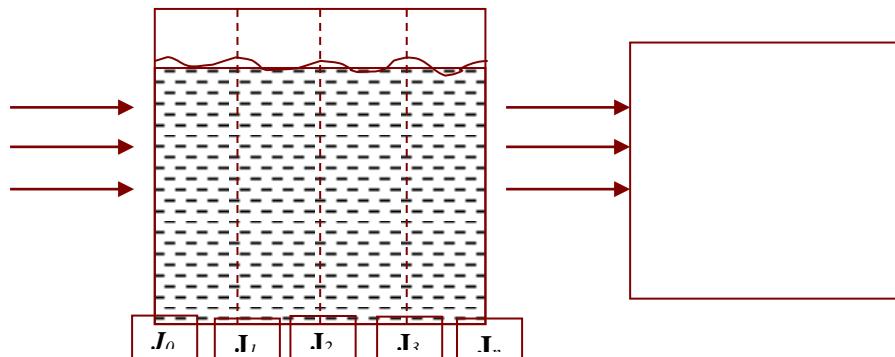
l - эритма қаватининг қалинлиги, яъни кюветанинг ўлчами (см).



1 - чизма. Бугер - Ламберт қонуининг график кўриниши

Таъриф: Модданинг бир ҳил қалинликка эса бўлган бир жинсли қатламлари унга тушаётган ёруғлик энергиясини тенг улушларда ютади. Бу боғланиш графикда (1-чизма) қўйидаги кўринишда бўлади.

Ютувчи қатлам тенг қийматларга бўлинган ёруғлик интенсивлиги ҳар бир бўлакдан ўтганда (2- чизма) н мартадан камайиб боради, яъни.



2-чизма. Ёруғлик оқими интенсивлигининг ютувчи қатлам қалинлигига боғлиқ ҳолда ўзгариши.

$$J_1 = \frac{J_0}{n}; \quad J_2 = \frac{J_1}{n} = \frac{J_0/n}{n} = \frac{J_0}{n^2} \quad \text{ва ҳоказо.}$$

Умумий ҳолда $J = J_0/n^l$ модда концентрацияси доимий бўлганда юқоридаги формуладан фойдаланиб ютувчи қатлам қалинлигини, ёруғлик кучи қанчага камайишини нур ютилишнинг моляр сўндириш коеффициентини ҳам ҳисоблаш мумкин.

$$n^l = \frac{J_0}{J} \quad \text{логарифимласак,}$$

$$\lg \frac{J_0}{J} = l \cdot \lg n : \lg n = \varepsilon \quad \text{билин белгиланиб,}$$

нур ютилишнинг моляр сўндириш коеффициенти дейилади. Унда, $\lg \frac{J_0}{J} = l \cdot E$ ифодага эга бўламиш.

Еритма консенрасияси билан эритма оптик зичлиги орасидаги боғланиш эса Бер қонуни (1852 й) билан таърифланади:

"Ютувчи қатлам қалинлиги ўзгармас бўлганда эритманинг оптик зичлиги эриган модда концентрациясига тўғри пропорсионал бўлади.

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = R_1 C$$

R_1 - пропорсионаллик коеффициенти.

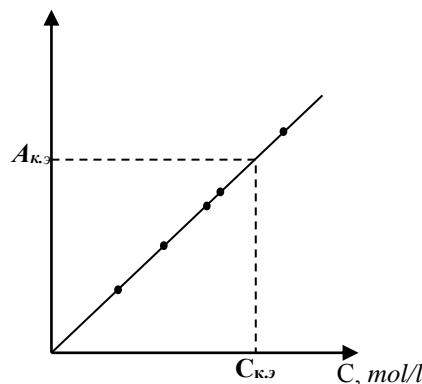
Бугер - Ламберт ва Бер қонунларини умумлаштириб, ёруғлик ютилишнинг асосий қонуни формуласига эга бўламиш:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{ёки} \quad T = 10^{-\varepsilon \lambda \cdot C_l}$$

$$-\lg T = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

яъни, эритманинг оптик зичлиги аниқланувчи модданинг моляр нур ютилишининг моляр сўндириш коефисиенти (ε) га, концентрациясига (C , мол/л) ва ютувчи қатлам қалинлиги (л, см) га тўғри пропорсионал.

l -сонст бўлганда эритмага монохроматик нур тушганда, эритманинг оптик зичлиги билан эритма концентрацияси орасидаги боғланиш графиги қуидагича бўлиб (3-чизма) даражалаш графиги ҳам дейилади.



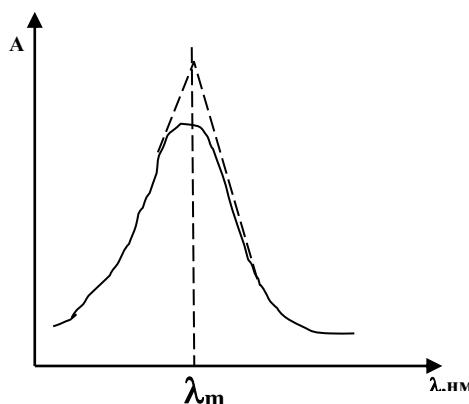
3 - чизма. Даражалаш графики.

Нур ютилишининг моляр сўндириш коефисиенти.

Нур ютилишининг моляр сўндириш коефисиентининг физик маъноси, $l = 1$ см ва $C=1$ мол/л бўлганда эритманинг оптик зичлиги $A = \varepsilon C$ л :

$$A = \varepsilon$$

Ҳар бир модда ўзининг нур ютилишининг моляр сўндириш коефисиенти билан ҳарактерланади.



4-чизма. Ютилиш спектрининг максимумини аниқлаш.

ε - нинг қиймати нурнинг тўлқин узунлиги (λ), эритманинг ҳароратига, эриган модда ва эритувчининг табиати (хусусияти) га боғлиқ бўлиб, эритма концентрация ва ютувчи қатлам қалинлигига боғлиқ эмас. Анализ қилинадиган ҳар бир модда маълум бир тўлқин узунликдаги нурни

күпроқ (4-чизма) ютади ва модданинг нур ютилиш коеффициенти шу түлқин узунлигидаги нур билан белгиланади - ε_λ .

Анализ қилиниши мумкин бўлган моддалар учун $\varepsilon \geq 10^3$ бўлиши керак. Таркибида бир нечта рангли моддалар сақлаган эритманинг оптик зичлиги аддитив ҳусусиятга эга, яъни бир модданинг ёруғлик ютиш ҳусусияти, шу эритмадаги бошқа моддаларнинг иштирок этишига боғлиқ эмас. Эритманинг оптик зичлиги эритмадаги ҳар бир рангли модданинг оптик зичликларини йиғиндинисига тенг.³⁷

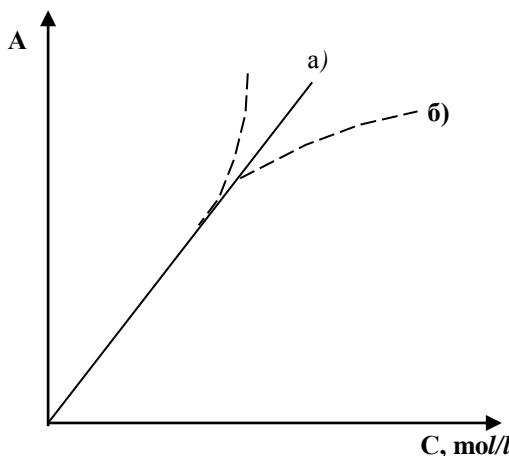
$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$A_1, A_2 \dots A_n$ моддани ва ҳоказо н-чи модданинг (оптик зичлиги).
 $A = \varepsilon C l$ ни ҳисобга олганда

$$A = l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n)$$

Бугер - Ламберт - Бер қонунидан четланишлар.

Бугер-Ламберт-Бер қонуни тажрибаларда (а) бир неча марта тўғри текширилган бўлса, ҳам айрим ҳолларда тажрибада Бер қонунига эътибор берилмаса четланишлар (б) бўлади. (5- чизма) Бугер-Ламберт-Бер қонунини қўллаш учун қуйидагиларга эътибор бериш керак.



5- чизма. Эритма оптик зичлигини эритма концентрасиясига боғлиқлиги.

1. Тўшадиган нур монохроматик ($\lambda = \text{сонст}$) бўлиши керак, шунда бу чекланишини кўрсатиш учун формула қўйидагича ёзилади:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

2. Нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициенти (ε) муҳитнинг нурни синдириш кўрсатгичига боғлиқ. Шу сабабли кичик концентрациядаги эритмалар ишлатилади, чунки уларни нур синдириш кўрсатгичлари, эритувчини нур синдириш кўрсатгичи билан бир хил бўлади. Агар концентрацияси катта бўлса, нур синдириш кўрсаткичини ўзгариши қонундан четланишга олиб келади.

3. Аниқлаш доимий ҳароратда олиб борилиши керак (яъни термостатларда бажарилади).

³⁷ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 589-pp

4. Тўшадиган нур боғи дастаси (пучок) параллел бўлиши керак.

5. Нур ютадиган заррачанинг таркиби доимий бўлиши керак, агар концентрация ўзгариши билан диссосиацияланиш парчаланиш полимерланиш ва бошқа ўзгаришлар бўлса, оптик зичликнинг концентрацияга боғлиқлиги тўғри чизиқдан иборат бўлмайди, натижада ε нинг қиймати ҳам ўзгаради.³⁸

Масалан: $K_2Cr_2O_7$ эритмасини суюлтирилганда $Cr_2O_7^{2-}$ -ионларининг концентрациясини камайиши билан биргаликда, кимёвий таъсир содир бўлади:



Натижада эритмада $Cr_2O_7^{2-}$ ионлари ўрнига CrO_4^{2-} ионлари ҳосил бўлади ва - қийматлари турлича бўлиб, оптик зичликнинг қиймати ҳам ўзгаради.

6.2 Оптик анализ усуслари билан эритма концентрациясини аниқлаш йўллари

1. Даражалаш график усули. Бугер-Ламберт-Бер қонунига асосланиб эритманинг оптик зичлиги билан эритма концентрацияси (стандарт эритма ишлатилади) орасидаги боғланиш графиги чизилади, бу кўпинча даражалаш графиги дейилади. График кам деганда Зта ёки 5та нуқта асосида чизилади. Номаълум концентрациядаги эритманинг оптик зичлиги аниқланиб, даражалаш графигидан экстраполяция усулида эритма концентрацияси топилади (З-чизма).

2. Нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициенти усули. Бу усулда бир нечта стандарт эритмаларнинг оптик зичликлари аниқланиб, нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициентининг қиймати $\varepsilon = A_{cm}/\ell C_{cm}$ хисобланади. Хисобланган нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициентининг ўртача қиймати олинади. Номаълум эритманинг оптик зичлиги ўлчаниб, эритма концентрацияси $C_x = A_h/\varepsilon \ell$ формула билан хисоблаб топилади. Модда микдори (m) = $\frac{C_x * M_A * V_a * V_k}{V_{пипетка}}$ формуладан фойдаланиб хисобланади.

M_A - аниқловчи модданинг моляр массаси (ионлар учун элементнинг атом массаси)

B_a - (аликвот) рангли эритма тайёрлаш учун олинган эритма ҳажми

$B_{пипетка}$ - эритма тайёрлаш учун олинган ҳажм (ўлчов пипеткасининг ҳажми)

B_K - анализ қилинаётган эритманинг умумий ҳажми (ўлчов колбаси ҳажми)

Усулнинг чекланганлиги шундаки, эритма концентрацияси Бугер-Ламберт-Бер қонунига бўйсунадиган чегарада тайёрланади.³⁹

³⁸ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 589-pp

3. Стандарт таққослаш усули. Бу усулда ε -сонст ва л-сонст бўлганда стандарт ва номаълум эритмаларнинг оптик зичликлари ўлчаниб,

$$A_{cm} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{cm}$$

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x$$

тенглама тенглаштириб ўзгармас қийматлар ташлаб юборилади,

$$\frac{A_{CT}}{A_x} = \frac{C_{CT}}{C_x} \quad \text{бундан} \quad C_x = \frac{A_x \cdot C_m}{C_{CT}}$$

Анализ қилинаётган эритма суюлтириш усули билан тайёрланган бўлса, модда миқдорини грамм ёки мг. да ифодаланади.

$$g_x = C_x \cdot V_0 \cdot V_K / V_a$$

g_x - аниқланувчи модда миқдори, мг.

B_0 - оптик зичлиги ўлчанаётган рангли эритма ҳажми, мл.

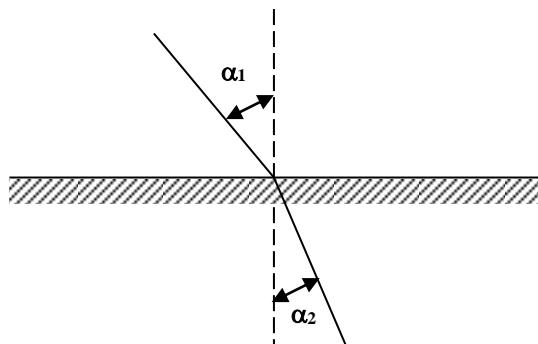
B_K - анализ қилинаётган эритманинг умумий ҳажми (ўлчов колбаси ҳажми), мл.

V_a (аликвот) - рангли эритма тайёрлаш учун олинган эритма ҳажми, мл.

Рефрактометрик анализ усули

Рефрактометрик анализ усули анализ қилинадиган моддаларнинг нур синдириш кўрсатгичининг ўлчанишига асосланган. Ҳар қандай тоза модда маълум бир нур синдириш кўрсатгичига эга. Нур синдириш кўрсатгичини қийматига қараб, моддаларнинг тозалик даражаси аниқланади.

Ёруғлик йўналишининг бир муҳитдан иккинчи муҳитга ўтишида ўзгариши ёруғликнинг синиши ёки рефраксияси дейилади. Моддаларнинг



синдириш кўрсаткичини ўлчайдиган асбоблар рефрактометрлар деб, анализ усулига эса рефрактометрик анализ усули дейилади.

Ёруғлик нури икки шаффоғ муҳит сирт фазасида тўшаётганда бир қисми қайтади, бир қисми иккинчи муҳитда тарқалади (синади).

Ёруғликнинг иккинчи муҳитда тарқалиши ёруғликнинг синиши қонунларига бўйсунади (физика курсидан маълум).⁴⁰

1. Тушувчи нур, синган нур ва муҳитлар чегарасидаги нурнинг тушиш нуқтасига туширилган перпендикуляр бир текисликда ётади.

⁴⁰ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 389-pp

2. Нурларнинг тушиш бурчаги синуси (син α_1) нинг нурни синиш бурчаги синуси (син α_2) га бўлган нисбати берилган мухитлар учун ўзгармас микдор бўлиб, иккинчи мухитнинг биринчи мухитга нисбатан синдириш кўрсаткичи (n) дейилади.

$$n_2 = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} \quad (1)$$

Стандарт шароитда моддаларнинг вакуумга нисбатан олинган синдириш кўрсаткичи, абсолют синдириш кўрсаткич дейилади.

$$n_{2(abc)} = \frac{\sin \alpha_{(вакуум)}}{\sin \alpha_2} \quad (2)$$

$$n_{1(abc)} = \frac{\sin \alpha_{(вакуум)}}{\sin \alpha_1} \quad (3)$$

унда $n_{2(huc)} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{\sin \alpha_{(вакуум)} \cdot n_{2(abc)}}{\sin \alpha_{(вакуум)} \cdot n_{1(abc)}} = \frac{n_{2(abc)}}{n_{1(abc)}} \quad (4)$

нисбий синдириш кўрсаткич абсолют синдириш кўрсаткичларининг нисбатига тенг. (4) тенгламадан $n_{1(abc)} \sin \alpha_1 = n_{2(abc)} \sin \alpha_2$.

Ҳавога нисбатан олинган синдириш кўрсаткич тўғридан-тўғри синдириш кўрсаткич (n) дейилади.

$$N_{abc} = n_{abc(abo)} \cdot n$$

Атмосфера босими ва ҳона ҳароратида $n_{abc(iavo)} = 1,00027$ унда $n_{abc} = 1,00027 \alpha n$

Модданинг синдириш кўрсатгичи унинг табиатини аниқлайди. Унинг қиймати тушаётган нурнинг тўлқин узунлигига ва ҳароратга боғлиқ. Тўшаётган ёруғликнинг тўлқин узунлигини катталашиши билан синдириш кўрсаткичнинг қиймати камаяди. Бир ҳил натижаларни олиш учун ёруғлик манбаи сифатида маълум тўлқин узунлигига эга бўлган (натрийли, симобли, водородли) лампалар ишлатилади.

Ҳарорат кўтарилиши билан суюқликларнинг синдириш кўрсаткичларини қиймати камаяди. Шунинг учун синдириш кўрсаткичининг қиймати символи ёнига t^0 ва α ни қиймати кўрсатилади.

Масалан: n_{589}^{25}

Лекин тўғридан - тўғри ҳаво ва суюқлик чегарасида тушиш ёки синиш бурчагини ўлчаш нокулай. Рефрактометрларда суюқлик ва ички чегарасида тушиш ва синиш бурчаги - тўла кайтиш усулидан фойдаланиб ўлчанади.

Синдириш кўрсаткичи билан модданинг зичлиги (d) орасида (симбат) боғланиш мавжуд. Модданинг зичлиги ошиши билан синдириш кўрсаткичини қиймати ҳам ошади.

$$f_{(n)} = rd$$

r-пропорсионаллик коеффициенти солиштирма рефраксия дейилади.

r-нинг модданинг молекуляр оғирлигига кўпайтмаси молекуляр (молляр) рефраксия дейилади.⁴¹

⁴¹ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 189-pp

$$R = \mu \cdot r$$

Рефраксиянинг ҳисоблашда Лоренс - Лорентснинг назарий формуласи келтирилган

$$R = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{\mu}{d}$$

n – синдириш кўрсаткич

μ - моляр масса

d – зичлик

Моляр рефраксияни ҳисоблаш учун бир хил ҳароратда модданинг зичлиги ва синдиргич кўрсаткичи ўлчаниб юқоридаги формулага қуйиб ҳисобланади.

Моляр рефраксия аддитив хоссага эга бўлиб, молекуладаги атомлар рефраксиясининг йифиндисига тенг.

Масалан: $R_{CCl} = R_C + 4R_{Cl} = 2,42 + 4 \cdot 5,97 = 26,36$

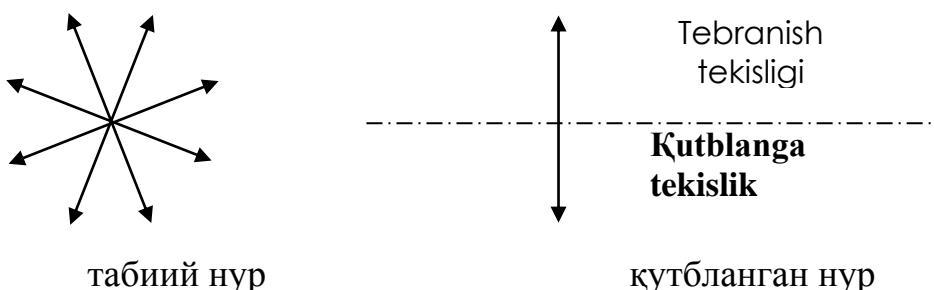
Атом рефраксия ҳар бир элемент учун аниқланган (маҳсус маълумотномаларга келтирилган). Тажриба йўли билан ҳисобланган моляр рефраксия қиймати билан назарий ҳисобланган рефраксия қиймат солиштирилиб, янги аниқланган модда формуласи тўғрисида хулоса қилинади. Демак, моляр рефраксия моддаларнинг таркибини индентификациялашда, айниқса, аҳамиятли.

Рефрактометрик анализ усули озиқ-овқат саноатида (ёғ, асал, кофе) моддаларни тозалигини аниқлашда фойдаланилади.

Бу усул энг оддий инструментал анализ усули бўлиб, анализ учун оз модда миқдори талаб қилиниб, тез ва осон бажарилади.⁴²

6.3 Поляриметрик анализ усули

1811 йил Д.Араго кварс кристаллида ва 1815 йил Ж.Био эритмаларни аниқлашда қутбланган текислик бурилишини аниқладилар. Қутбланган нурнинг бурилиш бурчагини ўрганишга асосланган анализ усулига поляриметрик анализ усули дейилади. Маълумки, бир текислика тебранадиган нур қутбланган нур, текислик эса тебраниш текислиги дейилади.



⁴² T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 689-pp

Кутбланган нурга перпендикуляр текислик қутбланган текислик дейилади.

Барча модда ва эритмалар қутбланган нурга бўлган муносабатига қараб 2 га бўлинади.

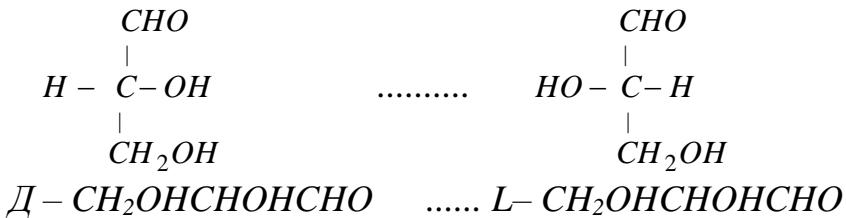
1. Қутбланган нур текислигини ўзгартирадиган оптик актив моддаларга.

2. Қутбланган нур текислигини ўзгартирмайдиган оптик ноактив моддаларга бўлинади.

Моддаларнинг оптик актив ҳусусияти уларнинг кристал панжараси ва молекуланинг тузилиши билан ҳарактерланади. Ана шу ҳусусиятлариға қараб оптик актив моддалар икки турга бўлинади:

1) Қаттиқ кристаллар: кварс SiO_2 , $NaClO_3$ ва бошқалар. Айрим ионларни очишда ҳосил қилинадиган кристалл чўқмалар. Масалан: $TlAuCl_4$ * $5H_2O$ ва $PbCl_2$ оптик актив хоссага эга. Бундай моддаларнинг кристал панжараси бузилса, эритилса оптик актив ҳусусияти йўқолади.

2) Иккинчи тур оптик актив моддаларга эритилган ёки газ ҳолидаги моддалар киради. Уларнинг оптик активлиги молекуланинг тузилишига боғлиқ. Буларга органик моддалар: глюкоза, вино кислотаси, морфин, олма кислотаси ва бошқалар мисол бўлади. Масалан: олма кислотаси молекуласининг тузилишини кўрайлик.



Поляриметрик анализ усулининг вазифаси иккинчи тур моддаларни аниқлашга асосланган. Агар оптик актив моддадан қутбланган нур ўтса, у қутбланган текисликни айлантиради. Қутбланган текисликни маълум бир бурчакга бурилиши қутбланган текисликни бурилиш бурчаги дейилади. Қутбланган текисликни бурилиш бурчаги эритмадаги оптик актив модда концентрациясига ($C, \text{г}/\text{мл}$), эритма қаватининг қалинлигига (l) боғлиқ.

$$\alpha = \alpha_{sol} \cdot l \cdot C$$

бунда,

α_{sol} – қутбланган текисликни солиштирма бурилиши.

α_{sol} – қиймати қутбланган нурнинг тўлқин узунлигига, ҳароратга, модда ва эритувчининг табиатига боғлиқ.⁴³

Қутбланган текисликни моляр бурилиши (Φ) солиштирма бурилиши (α_{sol}) ва моляр масса (μ) кўпайтмасига teng.

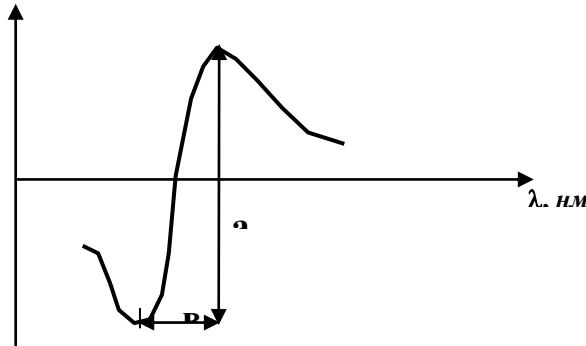
$$\Phi = \alpha_{sol} \cdot \mu$$

Қутбланган текисликни солиштирма ёки моляр бурилишининг ёруғликни тўлқин узунлигига боғлиқлиги оптик бурилишининг дисперсияси дейилади.

⁴³ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 789-pp

Түлқин узунликни камайиши билан оптик бурилиш ошади. Ютилиш спектри чизиклари чегарасида, у максимум қийматга эришиб, кейин тезда минимумга тушиб, аста-секинлик билан ошади (6-чизма). Бу ўзгариш Коттон эффекти дейилади.

$$a = (\Phi_{max} - \Phi_{min})/100$$



6- чизма. Оптик бурилиш дисперсиясининг эгри чизиги. a – амплитуда, b – Коттон эффектини эни

Солиштирма ва моляр бурилиш ўз ишорасини ўзгартириши маълум таҳлилий қизиқишига олиб келади. Қутбланган текисликни бурилиши кузатилмайдиган ёруғликни түлқин узунлигига, түлқин узунлигини ноль бурилиши дейилади. Қутбланган текисликдаги түлқин иккита доимий қутбланган компонент (унга буриладиган D ва чапга буриладиган L) дан иборат бўлиб, тегишли муҳитда ҳар бири маълум моляр нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициенти ΔL ва ΔD қийматларида маълум синдириш кўрсаткичи π_L ва π_D қийматларга эга бўлади. Нур ютилишининг моляр сўндириш коеффициентларини фарқи айланма дихроизмни ҳарактерлайди.

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_L + \varepsilon_D$$

У, худди шунда моляр эллиптикликни ифодалайди.

$$Q = 2,303 \frac{4500}{\pi} (\varepsilon_L - \varepsilon_D) = 3300 \Delta \varepsilon$$

Коттон эффекти, оптик бурилиш дисперсиясининг эгри чизиги ёрдамида органик ва координацион биримларни структура кимёвий ва фазовий конформация тузилишини баҳолаш мумкин.⁴⁴

Поляриметрик анализ усули ҳозирги кунда минералогия, микрокимё саноатида минерал ва кристалл чўқмаларни ўрганишда. Қанд саноатида моддалар таркибидаги қанд миқдорини аниқлашда. Ёғ саноатида рефрактометрик анализ усули билан биргаликда ёғ таркибини индентификация (таҳлил) лашда ишлатилади. Формасевтика саноатида дорилар таркибини индентификациялашда ишлатилади.

⁴⁴ T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008 581-pp

Назорат саволлари:

1. Ёруғлик нури ютилишининг асосий қонуни. (Бугер-Ламберт-Бер қонуни) изохлаб беринг?
2. Оптик анализ усуллари билан эритма концентрациясини аниқлаш йўллари қандай?
3. Рефрактометрик анализ усули қандай?
4. Поляриметрик анализ усули қандай?
5. Тажриба машғулотлари

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

7-мавзу: Физик – кимёвий анализ

Режа:

1. Физик – кимёвий анализ усуллари ва анализ усулларининг тавсифи
2. Потенсиометрик усулда қўлланиладиган асосий тушунчалар
3. Тажриба машғулотлари

Таянч сўз ва иборалар:

Физик – кимёвий анализ усуллари, қайта такрорланиш, анализнинг куйи чегараси, аниқлилик, потенсиометрик усул, электрод, галваник элементнинг ЭЮК ни ўлчаш, электроднинг турлари, индикатор электроди, таққослаш электроди, ионселектив электроди, тўғри потенсиометрия, потенсиометрик титрлаш, потенциал сакраш.⁴⁵

7.1 Физик – кимёвий анализ усуллари

Анализнинг физик-кимёвий усуллари модданинг кимёвий реакциялари жараёнида физикавий хоссаларининг ўзгаришини аниқлашга асосланган.

Физик – кимёвий анализ усулларининг турлари жуда қўп. Улардан ҳозирги вақтда саноат корҳоналарида маҳсулотларнинг хоссаларини ўрганишда, илмий-текшириш лабораториялари ишларида кенг фойдаланиладигани қўйидагилар:

1. Електрокимёвий анализ усуллари - електрокимёвий ҳодисалар вақтида анализ қилинадиган эритмада ўзгарадиган електрокимёвий кўрсаткичларни

⁴⁵ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

үлчашга асосланган (потенсиометрик, кондуктометрик, амперометрик ва бошқалар).

2. Спектрал ва бошқа оптик анализ усуллари - модда билан электромагнит нурларнинг таъсири натижасида турли ўзгаришларни ўлчашга асосланган (емиссион спектрал анализ, атом-ютилиш спектроскопияси, инфрақизил нурлар спектроскопияси, спектрофотометрик ва бошқалар)

3. Ажратиш ва концентрлаш усули - моддаларнинг икки фаза орасида тақсимланишига асосланган (екстраксия, хроматография ва ҳоказо).

Анализ усулларининг тавсифи

Хар қандай анализ усуллари, сезгирилиги, очилиш оралиғи, натижаларнинг қайта тақрорланиши (воспроизведимость) ва аниқлиги билан характерланади.⁴⁶

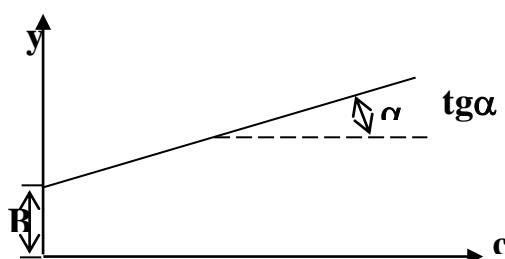
1. Анализ усулларининг Сезгирилиги - концентрация ўзгариши билан ўлчанадиган кўрсаткичнинг ўзгариши демакдир. Сезгирилик микдорий жиҳатдан сезгирилик коеффициенти билан баҳоланади.

$$S = \frac{dy}{dc} \quad \text{ёки} \quad S = \frac{\delta y}{\delta c}$$

Функция бўлиб, тажрибада (й) нинг (с) га боғлиқлиги қуидаги тенглама билан ифодаланади.

$$\check{u} = ac + b$$

бунда, а-сезгирик коефисиенти, б-анализ қилинадиган компонент бўлмагандаги ($c=0$) у нинг қиймати б нинг қиймати графикдан топилади. (1-чизма)



1-чиズма. Даражалаш графиги.

Бу түгри чизик даражалаш графиги дейилди.

2. Анализ натижаларининг қайта тақрорланувчанлиги
(вопроизводимость)-тасодифий хатоларни ифодалайдиган ва тақрорий параллел ўлчашлардаги четланишлар даражасини қўрсатадиган катталик. Анализ натижаларининг қайта тақрорланиш мезони бўлиб ҳар бир аниқлаш натижаси билан ўртacha арифметик натижа ўртасидаги фарқdir.

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 \dots + y_n}{n}$$

⁴⁶ Mikell P Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing, Materials, Processes, and Equipment, John Wiley and Sons Inc USA, 2010, 369 pp.

$$y_n = (y_n - \bar{y})$$

n – ўлчашлар сони

y_n - нинг қиймати қанча кичик бўлса, аниқлаш шунчалик аниқ бажарилган бўлади ва тажрибада тасодифий хатоларга шунча кам йўл қўйилган бўлади. Стандарт четланиш, дисперсия, вариасия коеффициентлари ҳам тасодифий хатоларни ҳарактерлайди.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n-1} (y_1 - \bar{y})^2}{n-1}}$$

- стандарт четланиш

$$B = C^2$$

- дисперсия

$$S_\gamma = \frac{S}{\bar{y}}$$

- нисбий стандарт четланиш

Ҳозирги кунда анализ натижаларининг қайта такрорланишини ҳисоблаш учун, маҳсус дастурлар асосида ЭХМ - лардан фойдаланилади.⁴⁷

3. Анализнинг қуи чегараси C_{min} - маълум шароитда топилиши мумкин бўлган модданинг энг кам миқдори

$$C_{min} = \frac{y_{min} - \bar{y}_{sinov}}{S}$$

y - берилган намунада ўлчаниши мумкин бўлган катталиктининг энг кичик қиймати.

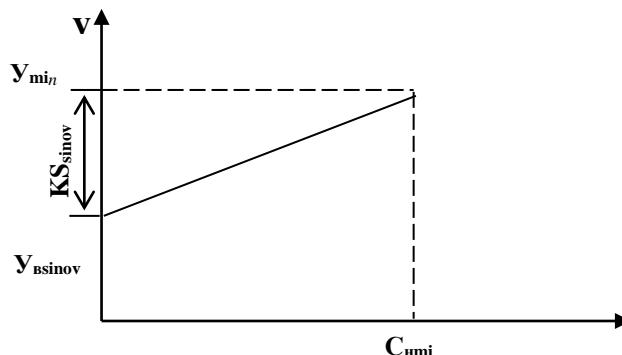
\bar{y}_{sinov} - катталиктининг ҳолис тажрибадаги ўртача қиймати.

C - сезгирилик коеффициенти.

y_{min} - баҳолаш учун статистик мезон к дан (ишончлилик эҳтимоллигини ифодалайдиган коеффициент) ва C ҳолис тажрибадаги стандарт четланишдан фойдаланилади.

$$y_{min} = \bar{y}_{sinov} + \kappa S$$

$K=2,3 \dots$ (кўпинча 3). Агар к нинг қиймати қанча катта бўлса, очилиш чегараси (аналитик сигнал) шунча катта бўлади.



2- чизма. Очилиш чегараси ва энг кичик аналитик сигнал орасидаги боғлиқлик.

Анализнинг қуи чегарасини баҳолаш учун синов тажрибаларидағи (камида 12 марта тажрибани такрорлаш керак) стандарт четланишини ва сезгирилик коеффициентини ҳисоблаш керак

⁴⁷ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

$$C_{\min} = \frac{\kappa S_{\sinov}}{S}$$

$n > 20$ ўлчашларда C_{\sinov} шунинг учун очилиш чегара баҳолаш учун 2,3 ёки 6 ли мезон қабул қилинган.

4. *Аниқлилик* - олингандык натижаларнинг ҳақиқий қийматта яқинлигини ҳарактерлайдиган катталик. Аниқлилик – систематик, индивидуал (шахснинг хатоси) ва услубий хатоларни ҳарактерлайди.⁴⁸

Систематик хатоларни камайтириш учун қуидагилардан фойдаланиш мүмкін: 1) Стандарт намуналардан фойдаланиш; 2) тортим массасини танлаш (варьирование); 3) күшиш усули; 4) анализ натижаларини бөглиқ усул натижалари билан таққослаш. Анализнинг аниқлилиги қуидаги формула билан ҳисобланади.

$$\varepsilon_x = t_{\alpha,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

ε - ишончлик (0,95; 0,98; 0,99).

$t_{\alpha,f}$ - эркинлик даражаси

n - ўлчашлар сони

$t_{\alpha,f}$ - Стыюдент коеффициенти (18-жадвал 285 бет.)

α у S ишончлик чегараси топилади.

Анализнинг потенсиометрик усули

Бу анализ усули электрокимёвий анализ усулларининг асосийларидан биридир. Бу усул эритмага туширилған электродлар (гальваник элементлар) да юзага келадиган потенсиаллар фарқи электр юритувчи кучни ўлчаш билан эритмада эриган модда миқдорини (концентрациясини) аниқлашга асосланған.

Маълумки, күпчилик технологик жараёнларда фойдаланиладиган ёки хосил бўладиган эритмалардаги бирор модда миқдорини аниқлаш учун шу модда таркибидаги бирор ион миқдори аниқланади. Аксарият ҳолларда эритмадаги водород иони – H^+ миқдори, баъзи ҳолларда CJ , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , NH_4^+ . ионларнинг миқдори аниқланади. Шу олингандык натижаларга асосланиб ишлаб чиқариш жараёнлари назорат қилинади ёки бошқарилади.

Потенсиометрик усулнинг қисқача назарий асослари

Еритмада эриган модда (ион, ионнинг активлиги) миқдори (C_{ion}) билан электродларда юзага келадиган потенсиал ўртасида ўзаро тўғри боғланиш мавжуд бўлиб, у Нернст формуласи орқали ифодаланади:

$$E = E^0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg C_{ion}$$

Бу эрда:

E - электродда юзага келадиган потенсиал, В ёки мВ.

R - универсал газ доимийси, 8,314 кЖ моль/град.

⁴⁸ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 469-pp

T - абсолют ҳарорат , К.

F - Фарадей сони, 96500 Кл.

n - ионнинг заряди ёки берилган (қабул қилинган) электронлар сони.

E^0 - микдори аниқланаётган ионнинг стандарт оксидланиш потенсиали бўлиб, эритмада $C = 1\text{ моль}/\text{л}$ бўлганда электродда юзага келадиган потенсиал қиймати. Унинг қиймати маълумотномаларда берилган бўлади.

$$\frac{2,3 RT}{nF} = Q \quad \text{билинади, унинг қиймати}$$

$n=1, t=25^0 \text{ С}$ бўлганда $0,059 \text{ Б}$

$n=2, t=25^0 \text{ С}$ бўлганда эса , $0,029 \text{ Б}$

Ушбу формуладан кўриниб турибдики, электродларда юзага келадиган потенсиал эритма билан электроднинг сирт чегарасида электрон алмашинувигагина эмас, балки эритмадаги потенсиал аниқловчи ион концентрациясининг ўзгаришига ҳам боғлиқдир. Шунинг учун потенсиометрик усулида нейтраллаш, оксидланиш-қайтарилиш, чўкма ҳосил бўлиш ва комплекс ҳосил бўлиш реакцияларидан фойдаланилади.

Нернст формуласига кўра электродларда юзага келадиган потенсиалнинг қиймати, потенсиал ҳосил қилувчи ионнинг табиатига, ҳароратга, нормал оксидланиш-қайтарилиш потенсиали $-E_{окси/кайт}^0$ ҳамда ионнинг концентрациясига $-C_{ион}$ боғлиқ⁴⁹

7.2 Потенсиометрик усулда қўлланиладиган асосий тушунчалар

Электрод – эритма билан ўзининг сирт чегарасида электронлар ёки ионлар алмашинуви натижасида потенсиаллар фарқи юзага келадиган эритма ва унга тусирилган металл пластинкадан иборат электрокимёвий системадир.

Енг оддий электрод - рух сульфат тузи эритмасига тусирилган рух пластинкасидир. Бунда эритмага тусирилган рух пластинка "актив металл" бўлгани учун эрий бошлайди, яъни оксидланади.

Натижада пластинка сиртида электронлар қолади, эритмага эса рух ионлар Zn^{2+} ўтади. Пластинка сирти манфий зарядланади, пластинканинг сиртига тегиб турган эритма мусбат зарядланади, яъни эритма билан пластинка (ўртасида) сирт чегарасида қўш электр қават ҳосил бўлади. Қўш электр қаватда потенсиаллар фарқи юзага келади ва бу электрод потенсиали деб айтилади.

Електродда юзага келадиган потенсиал Нерст тенгламаси

$$E = E_{Zn/Zn}^0 + \frac{2,3 RT}{nF} \lg C_{Zn^{2+}}$$

билин ифодаланади. Ҳар бир электрод учун юқоридаги сингари электрод потенсиалини ҳисоблаш формулалари мавжуд.

Електродлар уларда борадиган электрокимёвий реакциянинг механизмига ва ишлатиш мақсадига кўра бир неча турли бўлади.

⁴⁹ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

Биринчи тур электродлар – электрод потенсиали эритмадаги потенциал ҳосил қылувчи ионнинг концентрациясига боғлиқ бўлган электродлар. Бу электродлар эритмада ўз ионларига нисбатан қайтар ишлайдиган, эритмага туширилган металл пластинкалардир. Биринчи тур электродларга мисоллар: Кумуш электроди $AgNO_3$ эритмасига туширилган Ag пластинкаси ($Ag/AgNO_3$); Мис электроди $CuSO_4$ эритмасига туширилган Си пластинкаси ($Cu/CuSO_4$); водород электроди, хингидрон электроди, шиша электроди ва ҳоказолар. Бу электродлар ишлатилиш мақсадига кўра индикатор электродлар дейилади.⁵⁰

Шу электродлардан айримлари билан яқиндан танишиб чиқайлик.

Нормал водород электроди. Нормал водород электроди (НВЕ) - таркибида водород ионлари бўлган эритма (H_2SO_4) га туширилган сиртига водород гази сингдирилган платина (Pt) пластинкасидан иборат система.

Бу электрод сиртида қуидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси боради:



Електродда юзага келадиган потенциал қуидаги формула билан ифодаланади:

$$E = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_H}{p_{H_2}^{1/2}} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{H^+} - \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2}$$

бунда, - водород газининг босими.

Водород электроднинг потенсиали шартли равишда исталган хароратда ҳам нолга тенг деб олинган. Электрод $pH=1$ атм водород билан тўлдирилиб, $a_{H^+} = 1$ бўлган кислотага туширилганда электроднинг потенциали:

$$E_{\text{НВЕ}} = -0,059pH$$

кўринишига келади.

Демак, нормал водород электроднинг потенсиали эритманинг pH -ига, яъни эритманинг кислоталилигига тўғри пропорсионалдир. Нормал водород электрод асосан металларнинг стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенсиалини ўлчашда фойдаланилади.

Водород электроднинг потенсиали қуидаги шартларга риоя қилинганда доимий бўлади:

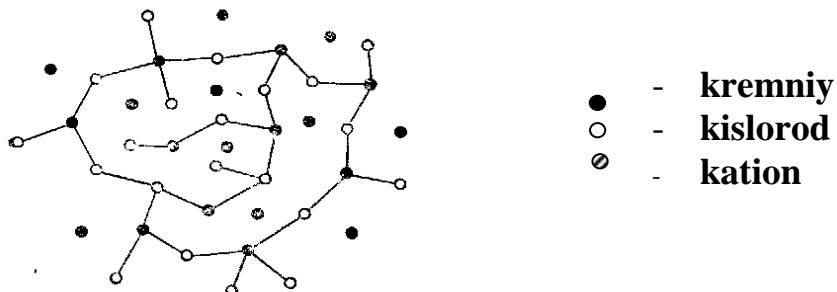
- 1) жуда тоза водород ва электролит қўлланилганда;
- 2) электродни эритмага муайян чуқурликкача ботирилганда;
- 3) электродга жуда оз микдорда ток берилганда;

Водород электродни нитрат, ҳлорат, перманганат, манганат, темир (III) сингари оксидловчилар ва қайтарувчилар бўлган, шунингдек тўйинмаган органик бирикмалар, аминлар, нитрофеноллар, алколлоидлар иштирок этганда ишлатиб бўлмайди.

Шиша (ионоселектив мембанали) электрод. Шиша электрод назариясини академик Б.П.Никольский томонидан ишлаб чиқилган. Шиша электродидаги шиша мембрана водород ионнинг концентрацияси ҳар ҳил

⁵⁰ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

бўлган икки эритмани бир-биридан ажратиб туради. Бу вақтда электрод сиртида потенсиал юзага келади. Текширишларнинг кўрсатилишига кўра шиша тўрсимон кремний-кислород занжирларидан иборат бўлиб, орадаги бўш жойлар ишқорий металларнинг катионлари билан банд (1-чизма).



1-чизма. Шишанинг тузилиши.

Бўш жойлардаги катионлар турнинг тузилишини бузмасдан қайтар равишда алмашиниш реакциясига кириша олади. Водород селектив шиша электроднинг шарсимон қисмига кумуш ҳлоридли электрод жойлаштирилади ва у 0,1 м HSI (ёки бошқа электролит) билан тўлдирилади. Бу текширилайдиган эритмага туширилайдиган ярим элементни ташкил этади. Шиша электрод потенсиали шиша мемрананинг ҳар иккала томонидаги эритмалар потенсиалларининг айирмасига тенгдир.⁵¹

Одатда ички эритманинг потенсиали доимий бўлганлиги учун бу айирма электрод туширилган эритманинг потенсиалига тенг бўлади ва қуйидаги формула билан ифодаланади.

$$\vartheta_{ш.eэ} = \text{Сонст} + 0,059 \lg a_{H^+}$$

$$E_{ш.eэ} = \text{Сонст} - 0,059 pH$$

Ушбу формулалардан кўриниб турибдики, шиша электроди H^+ - ионларига нисбатан қайта ишлайдиган электрод бўлиб, ундан асосан эритмаларнинг рН -ини ўлчашда, водород ионларининг микдори – H^+ ни ва шу катталикларга мос келадиган эритма потенсиалини ўлчашда фойдаланилади.

Иккинчи тур электродлари - электрод потенсиали электродни ҳосил қилувчи металл билан кам эрийдиган бирикма ҳосил қилувчи анионга нисбатан қайтар бўлган ва потенсиали ташқи эритмадаги бошқа ионлар концентрациясига боғлик бўлмаган электродлардир.

Бу тур электродлар амалиётда асосан солиширувчи электродлар сифатида ишлатилади. Солиширувчи (таққослаш) электродларга мисоллар: Каломель электроди - KE, кумуш ҳлоридли электроди-КХЕ (20-жадвал).

Кумуш ҳлоридли электрод.. Кумуш ҳлоридли электроди - КСИ нинг тўйинган эритмасига туширилган ва сирти кам эрийдиган AgSI моддаси билан қопланган кумуш симдир. Унинг формуласи: Ag/AgSI, SI-.

⁵¹ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

КХЕ нинг потенсиали Ag^+ га боғлиқ бўлиб, электрод ички эритмасидаги SI - ионларига нисбатан қайта электроддир. Бунинг сабабини КХЕ потенсиали -КХЕ ни ҳисоблаш формуласини келтириб чиқариш билан тушуниш мумкин.⁵²

$$\text{Умуман, КХЕ учун: } E_{\text{KХE}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Лекин ички эритмада Ag^+ ионлари йўқ. Бу ион электрод сиртидаги AgSI нинг диссоцияланиши туфайли ҳосил бўлади.

$$\text{Шунга асосан: } \mathcal{E}K_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

Бу ифодадан электро-кимёвий жараёнда қатнашадиган кумуш ионнинг актив концентрацияси: $a_{\text{Ag}^+} = \frac{\mathcal{E}K_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$

га тенглигини эътиборга олсак, ЭКХЕ қуйидаги ифодага тенг бўлади:

$$E_{\text{KХE}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{\mathcal{E}K_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0,059 \lg \mathcal{E}K_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Бу формуладаги $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0,059 \lg \mathcal{E}K_{\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ га тенг бўлиб, 20°C да унинг қиймати $+0,2220$ в га тенг. Бу қийматни юқоридаги формулага қўйсак: $\mathcal{E} = 0,2220 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$ бўлади, бу формула КХЕ нинг потенсиалини ҳисоблаш формуласи дейилади.

Юқорида айтилганидек, бу электроднинг потенсиали $a\text{Cl}^-$ -га боғлиқ. Агар ички эритма сифатида $0,1$ н КСИ (HSI) эритмасидан фойдаланилса ЭКХЕ $= +0,2900$ в; агар 1n КСИ (HSI) эритмаси бўлса, ЭКХЕ $= +0,2370$ в бўлади.

Учинчи тур электродлари. Бир ҳил анионга эга бўлган икки катиондан бирига нисбатан қайтар электродлардир. Бунга симобнинг симоб ва кальсий оксалатидаги электродини мисол қилиб келтириш мумкин. Унинг потенсиали иккичи металл ионнининг активлиги билан белгиланади.

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

Учинчи тур электродларнинг қайтарлик даражаси юқори ва улар электрод металига нисбатан бегона бўлган катионларни аниқлаш учун индикатор электрод сифатида ишлатилади.

Електродлар ишлатилишига кўра икки ҳил бўлади:

Индикатор электродлар - текшириладиган эритмадаги ионнинг электрод активлигига қараб потенсиалини ўзгартирадиган электродлардир. Индикатор электродлари электрод-еритма сирти чегарасида борадиган электрокимёвий жараённинг меҳанизмига кўра қуйидагиларга бўлинади:

1) оксидланиш-қайтарилиш (редокс) электродлар; бундай электродларда электронлар алмашиниши кузатилади;

2) биринчи, иккичи тўр металл ва металлмас электродлар; бундай электродларда электрон-ион алмашиниши кузатилади;

⁵² Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 469-pp

3) Ионоселектив мембранали электродлар, бундай электродларда ион алмасиниши содир бўлади.

Электродлар агрегат ҳолатларига кўра қаттиқ (платина, кумуш, графит ва бошқалар), суюқ (симоб) ва газ (водород, ҳлор) электродларга бўлинади. Бундан ташқари, электродлар актив (кумуш, мис ва бошқалар) ва бефарқ (платина, олтин, графит ва бошқалар) электродларга бўлинади.

Солиширма электродлар - сифатида электрод потенсиалини ўлчаш учун мўлжалланган қайтар (нормал водород тўйинган каломель, кумуш ҳлоридли, таллий ҳлоридли ва бошқа) электродлар (еталон сифатида) ишлатилади.⁵³

Солиширма электродлар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1. потенсиал белгиловчи электроднинг ички реакцияси термодинамик қайтар бўлиши керак;
2. электрод кам қутбланувчан бўлиши, яъни ундан ток ўтганда ўз потенсиалини нихоятда кам ўзгартириши керак;
3. электрод узоқ вақт сақланганда ва турли ҳил шароитларда ҳам ўз потенсиалини ўзгартирмаслиги шарт.

Потенсиометрик анализ усули тўғри потенсиометрия ва потенсиометрик титрлашга бўлинади.

Тўғри потенсиометрик усули ёрдамида ионларнинг активлигини (p_n , pHO_3 ва pK), диссоциасия константаси, мувозанат константаси, комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константаси, ёмон эрийдиган моддаларнинг эрувчаник кўпайтмаси каби физик-кимёвий катталикларнинг қийматлари ўлчанади.

Бу усул ионларнинг активлигини тўғридан-тўғри аниқлашга имкон берадиган ягона усул ҳисобланади.

Бу усул қуйидаги турларга бўлинади:

p_n -метрик - эритмаларнинг p_n қийматлари, кислота ва асосларнинг (протолитларнинг) кислотали-асосли константалари, протолитик хусусиятга эга бўлган комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константалари ва шу кабиларни аниқлашга имкон беради.

Ионометрик - p_n -метрияning ривожланиши натижасида мустақил усул бўлиб ажралган замонавий усуллардан бири. Бу усулда индикатор электроди сифатида турли ҳил ионоселектив электродлар кўлланилади.

Редоксметрик - оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ва редокс жуфтларнинг потенсиалларини ўлчашга асосланган усул бўлиб, унинг ёрдамида редокс жуфтларнинг стандарт ва реал потенсиаллари, улар асосида эса турли ҳил константалар ҳамда кинетик катталиклар аниқланади.

Потенсиометрик титрлаш – аниқланаётган модда миқдорига эквивалент миқдорда аниқловчи модда (стандарт) эритмасидан қўшилганда электродлар системасида юзага келадиган, потенсиаллар айрмасиннинг кескин ўзгаришига асосланган миқдорий анализ усулидир. Эквивалент нуқта

⁵³ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

яқинида электрокимёвий реакцияларнинг бири иккинчиси билан алмашинади.⁵⁴

Потенсиалнинг кескин ўзгаришига потенсиал сакраш ёки титрлашнинг охирги нуқтаси (т.о.н) дейилади. Потенсиал сакрашга қуйидаги омиллар таъсир қиласы:

- эритувчи ва электролит фони табиати (Δ , $K_{\text{дис}}$);
- электролитнинг концентрацияси;
- электрод материали ва сирт юзаси;
- харорат.

Потенсиометрияда титрлашнинг охирги нуқтасини топиш учун қуйидаги усуллардан фойдаланилади:

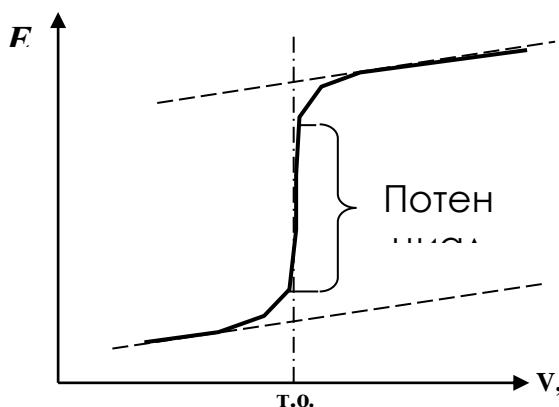
- Хисоблаш усуллари.
- Чизма усуллари.

1. Хисоблаш усулларида титрланадиган модда эритмасига титрантнинг эритмасидан тенг (1мл.дан) миқдорда қўшиб ҳар бир қўшилган ҳажм, унга тўғри келадиган потенсиалнинг қиймати ва ҳар икки яқин нуқта орасидаги потенсиаллар фарқи ҳам қайд қилинади.

ΔE энг катта бўлган соҳа эквивалентлик нуқта жойлашган соҳа хисобланади.

2. Чизма усуллар. Титрлашни охирги нуқтасини аниқлашнинг чизма усуллари интеграл (тўлиқ), дифференсиал (фарқли), иккинчи тартибли ҳосила ва бошқа усулларга бўлинади.

а) Интеграл усулида эЙК нинг титрант ҳажми (B) га боғлиқлик чизмаси чизилади.



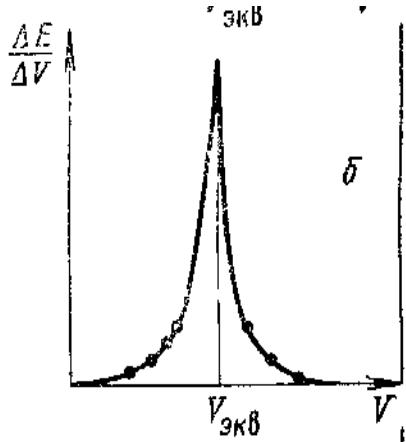
2- чизма. Потенциометрик титрлашнинг интеграл эгри чизиги

Бу чизма асосида эквивалент нуқта ва титрлашнинг охирги нуқтасини топиш учун ўринмалар ўтказилади. Ўтказилган ўринмалар кесиши нуқталарининг абсиссалар ўқига перпендикуляр бўлган баландлиги топилади. Бу баландлик тенг икки қисмга бўлинади ва кесишган нуқтадан титрлаш эгри чизиги билан кесишгунча ординаталар ўқига параллел ўтказилади. Шу параллельнинг титрлаш эгри чизиги билан кесиши нуқтасидан эса абсиссалар ўқига перпендикуляр туширилади. Ушбу

⁵⁴ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

перпендикулярнинг абсиссалар ўқи билан кесишиш нуқтаси т.о.н сига тўғри келади. (2-чизма)

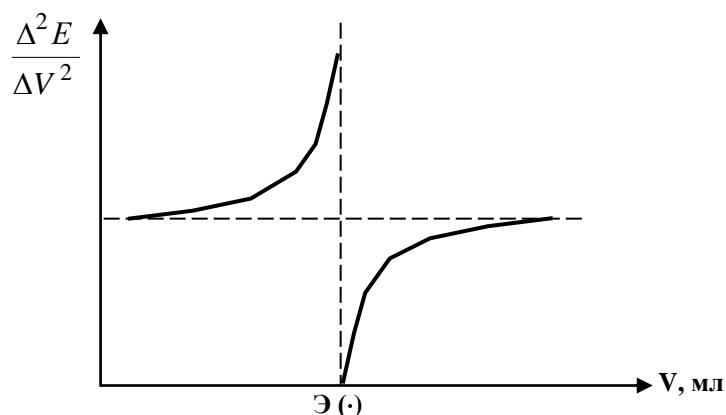
б) Дифференсиал усул т.о.н сини топишнинг анча осон ва аниқ усулидир; бунда $\Delta E/\Delta V$ нисбатнинг қўшилган титрант ҳажмига боғлиқлиги чизмаси чизилади. Чўққисимон эгри чизик чўққисидан абсиссалар ўқига туширилган перпендикуляр титрлашнинг эквивалент нуқтасига (т.о.н сига) тўғри келган ҳажмини кўрсатади. (3-чизма)⁵⁵



3-чизма. Потенциометрик титрлашнинг дифференсиал эгри чизиги.

Дифференсиал усулда т.о.н сини топишнинг аниёлигини ошириш учун иккинчи тартибли ҳосила олиш усулидан фойдаланилади.

в) Иккинчи тартибли ҳосила олиш усулида $\Delta^2 E / \Delta V^2$ нинг қўшилган титрант ҳажмига боғиқлик чизмаси чизилади.



4-чизма. Потенциометрик титрлашнинг иккинчи даражасининг титрлаш эгри чизиги.

Чизмадан кўринаяптики, эгри чизиклар абсисса ўқининг ҳар иккала томонида жойлашган (4-чизма). Эгри чизикларнинг учларини туташтирганда абсисса ўқи билан чизикнинг кесишиш нуқтаси т.о.н сига тўғри келади.

Потенциометрик титрлаш кислота - асосли (нейтраллаш), оксидланиш-қайтарилиш, чўқтириш ва комплекс ҳосил бўлиш реакциялари асосида, шундай хоссаларга эга бўлган моддаларни аниқлаш ва текшириш учун кенг

⁵⁵ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modem Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 769-pp

кўлланилади. Натижада, моддаларнинг концентрациясинигина эмас, балки уларнинг турли ҳил константаларини ҳам аниқлаш мумкин.⁵⁶

Потенсиометрик титрлашда борадиган реакциялар қуидаги талабларга жавоб бериши керак:

- а) реакция тегишли йўналишда стехиометрик нисбатда оҳиригача бориши;
- б) кимёвий реакциянинг тезлиги этарли даражада катта бўлиши;
- в) кимёвий реакция мувозанати тез қарор топиши;
- г) қўшимча реакциялар бўлмаслиги керак.

Потенсиометрик ва бошқа асбоблар ёрдамида титрлаш усулларининг, визуал (кўз билан кузатиладиган) усулларга кўра бир қатор афзалликлари мавжуд. Улар қуидагилардан иборат:

- а) титрлашда субъектив хатоларга йўл қўйилмайди;
- б) аниқлашнинг сезувчанлиги анча юқори бўлади;
- в) лойқа ва рангли эритмаларни титрлаш мумкин;
- г) бир вақтнинг ўзида аралашмадаги бир неча компонентни табақалаб (кетма-кет) титрлаш мумкин;
- д) титрлаш жараёнини осонгина автоматлаштириш мумкин.

7.3 Тажриба машғулотлари

1- иш. Эритмадаги водород иони миқдори $[H^+]$ ни аниқлаш
(рн-метрия)

Тажриба иши эритмадаги водород ионларига нисбатан қайтар ишлайдиган шиша электроди ва кумуш-хлоридли электрод ёрдамида тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучини ўлчашга асосланган. Бунинг учун қуидаги тизимда гальваник элемент тузилади:

| | | |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Шиша электрод | Текширилаётган эритма | Кумуш хлоридли электрод |
| Индикатор электрод | | Солиширима электрод |

Ушбу гальваник элементда юзага келадиган потенсиаллар фарқи ΔE Δ (ЕЙК) ва рн ўртасидаги боғланиш:

$$\text{ЭЮК} = \Delta E = E_{\text{солиширима эл-д}} - E_{\text{шиша эл-д}} = -0,059 \text{ лг } [H^+] = 0,059 \text{ рн} \text{ га тенг}$$

(1)

Шиша электродни даражалаш

Керакли асбоб – ускуна ва реактивлар:

- 1) pH – метр;
- 2) индикатор электрод (шиша электрод);

⁵⁶ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 569-pp

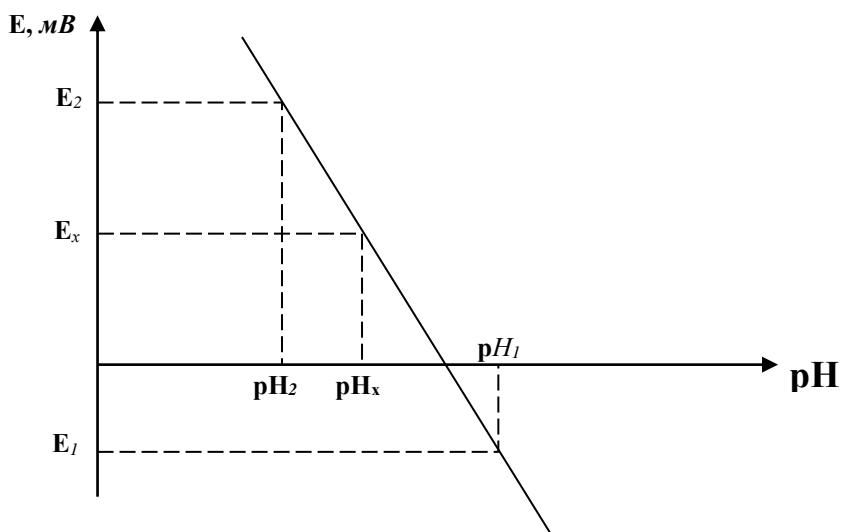
- 3) солиширма электрод (кумуш ҳлоридли электрод);
- 4) 6 дона 50 мл .ли стаканча;
- 5) фильтр қофоз;
- 6) ювгич;
- 7) 1 дона 500 мл.ли стакан;
- 8) стандарт буфер эритмалар ($pH = 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,34$).⁵⁷

Ишни бажариш тартиби: Шиша электродни даражалаш нима дегани?

Маълумки, электродлардаги юзага келадиган потенциаллар фарқи - эЮКнинг қиймати билан эритмадаги водород ионлари концентрацияси ўртасида (1) формулага мувофиқ ўзаро боғлиқлик бор. Шу боғлиқлик ($E - pH$) ни амалда сақланиб қолганини текшириш «електрод (шиша)ни даражалаш» дейилади. Шиша электродни даражалаш учун рн қиймати доимий ва жуда аниқ бўлган буфер эритмаларда электроднинг потенциал қиймати ўлчанади. Бунда рн қиймати энг кичик бўлган эритмадан бошлаб, аввал эритманинг рн и, кейин эса шу рн га тўғри келган потенциал – э нинг қиймати ўлчаниб (қолган эритмаларда ҳам ҳудди шундай) олинган натижалар қуйидаги жадвал кўринишида расмийлаштирилади.

| | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| pH – буфер эритма (наз) | 1,68 | 3,56 | 4,01 | 6,86 | 9,18 | 12,34 |
| pH – буфер эритма (ўлчанганди) | | | | | | |
| E_x – буффер эритма потенсиали (мВ) | | | | | | |

Жадвалдаги қийматлардан фойдаланиб, «даражалаш графиги» чизилади. Бунинг учун координаталар системасининг «у – ордината ўқи» га потенциал ($\pm E$) қийматлари, «х – абсисса ўқи»нинг «0» ноль нуқтасидан бошлаб рн қийматлари қўйилади ва расмдагидек график чизилади.



Графикдан фойдаланиб, «шиша электроднинг функцияси» ҳисобланади. Эритманинг рн и 1 бирликка ўзгарганда электроднинг потенсиали неча мВ

⁵⁷ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 269-pp

(ёки В) га ўзгариши электроднинг функсияси дейилади ва у қуидагича ҳисобланади:

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta E}{\Delta pH} = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} = 59 \pm 1 mV$$

Агар электроднинг функсияси 59 ± 1 мВ қийматга тенг бўлса, бу электрод тўғри ишлайди, деб ҳисобланади.⁵⁸

2 - иш. Номаълум эритмадаги $[H^+]$ ни аниқлаш.

Ўқитувчи томонидан берилган номаълум эритма тегишли ҳажмгача суюлтирилади, яҳшилаб аралаштирилади, тоза стаканга 25-30 мл олиниб, унинг потенсиали Э_x – ўлчанади. Эх ни қиймати даражалаш графикидан топиб. График билан кесишган нуктасидан – рн қийматлари қўйилган абсисса ўқига перпендикуляр туширилади. Абсисса ўқи билан перпендикуляр кесишган нукта – «рн_x» – номаълум эритманинг рн – қиймати бўлади. рн – қийматни бўлган ҳолда $[H^+] = -10^{-\text{рн}}$ формулага қўра водород иони концентрацияси ҳисобланади (моль/л ёки г-ион/л).

3 - иш. Эритмадаги NO_3^- - ионлари миқдорини аниқлаш

Тажрибани бажариш индикатор электрод – NO_3^- - селектив электроди солиштирма электрод – кумуш – ҳлор электроди асосида тузилган гальваник элемент э.Й.К эритмадаги NO_3^- - ионлари миқдорига боғлиқлигига асосланган.

| | | |
|--|---------------------------|--|
| NO_3^- - селектив электрод | Текшириладига н эритма | Солиштирма электрод $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ |
|--|---------------------------|--|

NO_3^- - селектив электродни даражалаш

Керакли асбоб – ускуна ва реактивлар

- 1) иономер;
- 2) индикатор электрод – NO_3^- - селектив электрод;
- 3) солиштирма электрод – кумуш – ҳлор электрод ;
- 4) 5 дона 50,00 мл.ли ўлчов колбаси ;
- 5) 5 дона 50 мл.ли стаканча;
- 6) 1 дона 1 литр (1000 мл) ўлчов колбаси;
- 7) фильтр қофоз;
- 8) ювгич;
- 9) 1 дона 500 мл.ли стакан;
- 10) 1 м K_2SO_4 эритмаси ;
- 11) KNO_3 тузи;
- 12) 1 дона 5 мл.ли пипетка .

⁵⁸ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

Ишни бажариш тартиби: Тортим усул билан KNO_3 нинг 5 та стандарт концентрацияси 1×10^{-5} дан 1×10^{-1} моль/л гача бўлган эритмалари тайёрланади. Эритманинг ион кучини доимий сақлаб туриш учун K_2SO_4 нинг 1 м эритмасидан фойдаланилади.⁵⁹

Еритма тайёрлаш тартиби: 10,10 г KNO_3 тузи 1 литр K_2SO_4 нинг 1 молярли эритмасида эритилади ва бунда $C_{\text{NO}_3^-} = 1 * 10^{-1}$ моль/л бўлган эритма хосил бўлади. Кейин бу эритмадан 5 мл пипеткада олиб 50 мл ўлчов колбасига қўйилади. Эритмани колбанинг белгисигача K_2SO_4 ниг 1м.ли эритмаси билан суюлтирилади. $C_{\text{NO}_3^-} = 1 * 10^{-2}$ моль/л эритма хосил бўлади ва ҳоказо суюлтириш усули билан ҳамма эритмани тайёрланади. Эритмаларнинг оҳиргисидан бошлаб pNO_3 ва E_x аниқланади. Олинган натижаларни жадвалга ёзиб орилади.

| $C_{\text{NO}_3^-}$, мол/л | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| pNO_3 | | | | | |
| E_x , мВ | | | | | |

Жадвалдаги натижалар асосида даражалаш графиги чизиб, график ёрдамида $\Delta\varphi_{\text{NO}_3^-}$ - аниқланади (1-ишга қаранг). $\Delta\varphi_{\text{NO}_3^-} = 59 \pm 1$ мВ бўлиши керак.

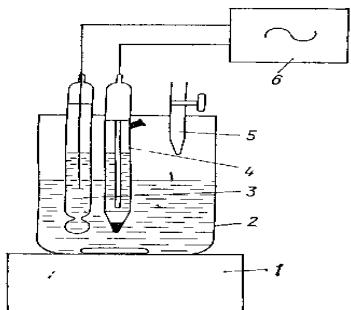
Номаълум эритмадаги NO_3^- ни аниқлаш.

Номаълум эритма сифатида таркибида NO_3^- иони бўлган тузлар, тарвуз, қовун, меваларнинг шарбатлари ишлатилади. Бунинг учун аниқ микдорда шу «намуна»лардан (ўқитувчи томонидан берилади) олинади ва 1м.ли K_2SO_4 эритмасида эритилади. Эритмадан 20-30 мл олиб унинг қиймати ўлчаниб, графикдан NO_3^- нинг микдори топилади.

4 - иш. Потенсиометрик (кислота – асосли) титрлаш.

Потенсиометрик титрлаш усули билан эритмадаги оксидловчи, қайтарувчи, асос ва кислоталарнинг микдори аниқланади. Айниқса, озиқовқат маҳсулотлари ишлаб чиқаришда фойдаланиладиган кўпчилик эритмаларда кислота ва асос (ишқор) ларнинг микдорини аниқлашга тўғри келади. Шу сабабли дастлаб эритмалардаги кислота ёки асос микдорини аниқлаш усули билан танишиб чиқамиз (5-чизма).

⁵⁹ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 379-pp



5-чизма. Потенсиометрик титрлаш учун қурилма.

1-магнитли аралаштиргич; 2-ячейка; 3-индикатор электрод; 4-бюretка; 5-кумуш хлоридли электроди; 6-рн-метр

Еритмадаги кучсиз кислота ва кучсиз асос миқдорининг потенсиометрик титрлаш усули билан аниқлаш ҳам эритмадаги H^+ ва OH^- ионлари ўртасида борадиган нейтралланиш реакциясига асосланган:



Реакция натижасида эритмадаги H^+ (H_3O^-) ионлари миқдори ўзгаради. H^+ - иони қийматининг ўзгариши эса $\approx 0,059$ лг $[H^+]$ формулага мувофиқ эритмага туширилган шиша электроднинг потенсиал ўзгаришига олиб келади. Эритмада $[H^+] = [OH^-]$ бўлганда электродлар системасида юзага келадиган потенциаллар айрмаси кескин ўзгаради, яъни потенсиал сакраш рўй беради. Шу ҳолат титрлашнинг эквивалент нуқтаси ҳисобланади.⁶⁰

$NaOH$ нинг титрини аниқлаш.

Керакли асбоб – ускуна ва реактивлар:

- 1) Иономер;
- 2) шиша электрод;
- 3) кумуш хлоридли электроди;
- 4) магнитли аралаштиргич ва ўзаги ;
- 5) штативга ўрнатилган 25,00 мл.ли бюретка ;
- 6) 10,00 мл.ли пипетка;
- 7) Ювгич;
- 8) 10 % $NaOH$ эритмаси;
- 9) 0,1000 н.ли HCl эритмаси;
- 10) 10 мл.ли ўлчов силиндри;
- 11) 3 дона 50 мл.ли стакан.

Ишни бажариш тартиби: 100 мл □ 0,1 н $NaOH$ нинг ишчи эритмасини тайёрлаш. $NaOH$ нинг ишчи эритмасини тайёрлаш учун (анализнинг кимёвий нейтралланиш усулидаги сингари) $NaOH$ нинг 10 % ли эритмасидан (хисоблашлар натижасида) 4 мл ўлчов силиндр билан олиб, 100 мл ўлчов

⁶⁰ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

колбага қуйилади. Силиндрни 3 марта дистилланган сув билан чайилиб шу колбага қуйилади. Кейин колбанинг белгисигача дистилланган сув билан суюлтириб, таҳминан 0,1 н ли 100 мл NaOH нинг ишчи эритмаси тайёрланади.

Ишчи эритманинг титрини аниқлаш

Тоза стаканчага 0,1000 н HCl нинг стандарт эритмасидан аниқ ҳажмда (пипетка билан) 10 мл қуйиб олинади. Шу стаканчага аралаштиргич ўзаги тушуриб, магнитли аралаштиргич устига шундай ўрнатилади-ки, электродлар эритмага тушиб турсин, лекин аралаштиргични айланишига ҳалақит бермасин. Аралаштириш тезлиги шундай бўлиши керакки, эритма стакандан сакраб чиқмасин ва электрод атрофида қадаҳ ҳосил бўлмасин. Сифими 25 мл бўлган бюреткани тайёрлаган 0,1 н NaOH нинг ишчи эритмаси билан тўлдирилади ва бюреткани титрлашга тайёрлаб, унинг пипетка қисмидан эритма томчиси титрлаш стаканчасига тушадиган ҳолатда штативга ўрнатилади. Магнитли аралаштиргични электр тармоғига уланиб эритма доимо аралаштирилиб турилади. Тирлашни бошламасдан аввал стакандаги HCl ритмасининг потенсиалини аниқланиб жадвалдаги «Е» устунига ёзиб қўйилади. «В» устунига ноль «0» рақамини ёзиб, кейин титрлашни бошланади.

Бюреткадан 1 мл (10 чизиқча) NaOH эритмасидан стаканчага томизилиб, 30 – 60 сек.дан кейин эритма потенсиали ўлчаниб, қиймати жадвалнинг «Е» устунига ёзиб, «В» устунига 1 қиймат ёзилади. Шу тартибда титрлаш давом эттирилади. Эритма потенсиали катта қийматга ўзгара бошласа, бюреткадан эритма 0,2 мл (2 чизиқча)дан қўйилади. Потенсиал ўзгариши яна кескин бўла бошласа, қўшиладиган ишқор эритмасининг ҳажмини камайтирилиб 0,1 мл дан қўйилади. Титрлашнинг шу босқичида жуда диққат қилинади, чунки эквивалент нуқта атрофида потенсиал сакрама юз беради. Ҳар бир титрлаш натижасида олинган қийматлар жадвалдаги «Е» ва «В» устунларга ёзиб борилади. Эритма потенсиали жуда кам (5-10 мВга) ўзгара бошлаганда титрлашни тутатилади.⁶¹

| B_{NaOH} , мл титрантнинг ҳажми | E, мВ эритма потенсиали | ΔE – потенсиал ўзгариши, мВ | ΔV – ҳажм ўзгариши, мл | $\Delta E / \Delta V$ | $\Delta^2 E / \Delta V^2$ |
|--------------------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 0 | 296 | - | - | - | |
| 1 | 280 | 16 | 1 | 16 | |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| ... | | | | | |

Тажриба натижаларига асосланиб титрлаш эгри чизиги чизилади:

- 1) Титрлашнинг интеграл э – В NaOH боғланиш эгри чизиги чизилади.

⁶¹ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 369-pp

2) Титрлашнинг дифференсиал $\frac{\partial E}{\partial B} - B$ NaOH боғланиш эгри чизиги чизилади.

3) Титрлашнинг (потенциал бўйича дифференсиал) $\frac{\partial^2 E}{\partial B^2} - B$ NaOH боғланиш эгри чизиги чизилади.

Титрлаш эгри чизиқларидан фойдаланиб эквивалент нуқта топилгандан сўнг аввалдан маълум бўлган формулалар асосида тайёрланган ишчи NaOH эритмасининг титри ҳисобланади:

$$N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = N_{HCl} \cdot V_{HCl} \quad dan$$

$$N_{NaOH} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

$$T_{NaOH} = \frac{\mathcal{E}_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{1000}$$

Титри аниқ бўлган NaOH эритмасидан фойдаланиб, номаълум эритма таркибидаги кислота миқдори аниқланади.

5 – иш. Эритма таркибидаги кислота миқдорини аниқлаш.

Номаълум эритмадаги кислота миқдорини аниқлаш учун юқоридаги сингари тажриба бажарилади. Фақат бунда титрлаш стаканчасига HCl эритмаси ўрнига ўқитувчи (ёки лаборант) томонидан берилган «контрол» эритмадан қуйиб олинади ва титрлаш юқоридаги қоидалар асосида амалга оширилади. Олинган натижалар асосида эквивалент нуқта аниқланади ва қуйидаги формула асосида ҳисобланади:

$$g_A = \frac{N_{titrant} \cdot V_{titrant} \cdot \mathcal{E}_A}{1000}$$

$$Q_{(%)A} = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_{titrant} \cdot V_{titrant} \cdot V_{qolba} \cdot 100}{1000 \cdot V_{qonceritma} \cdot V_{nun}}$$

6 –иш. Пивонинг кислоталилигини аниқлаш

Кимёвий (нейтраллаш) усули билан кислоталилигини аниқлаб бўлмайдиган тўқ рангли пивони потенсиометрик титрлаш усули билан аниқлаш мумкин.⁶²

Керакли асбоб – ускуна ва реактивлар:

- 1) Иономер;
- 2) шиша электрод – индикатор электроди;
- 3) кумуш ҳлоридли электроди – солишиштирма электроди ;
- 4) магнит ўзаги;
- 5) магнитли аралаштиргич;
- 6) штативга ўрнатилган 25,00 мл ли бюретка;
- 7) 10,00 мл ли пипетка;
- 8) 0,1000 н NaOH эритмаси;
- 9) Пиво;
- 10) сув ҳаммоми;
- 11) 200 мл ли стакан.

⁶² Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 469-pp

Ишни бажариш тартиби: 159-бетдаги 6 - тажриба ишига қараб, титрлаш учун намуна тайёрланади ва 200 мл стаканга қуйиб ичига магнит ўзаги туширилади. Стаканни магнитли аралаштиргич устига қўйиб, электродлар тушириб титрлаш бошланади. Олинган натижалар жадвал кўринишида расмийлаштирилади.

| B_{NaOH} , мл | E, мВ | ΔB , мл | ΔE , мВ | $\Delta E/\Delta B$ |
|-----------------|-------|-----------------|-----------------|---------------------|
| | | | | |

Жадвал натижалари асосида титрлаш эгри чизиқлари (4-ишга қаранг) чизилиб, эквивалент нуқтадаги титрантни ҳажми аниқланади.

Пивонинг кислоталилиги 100 мл пивода бўлган сут кислотанинг граммлардаги микдори билан ёки 100мл пивони титрлаш учун сарф бўлган 0,1 н NaOH нинг ҳажми билан ифодаланади.

*7 – иш. Ҳамиртурушнинг кислоталилигини аниқлаш
Керакли асбоб-ускуна ва реактивлар:*

- 1) Иономер;
- 2) шиша электрод – индикатор электроди;
- 3) кумуш хлоридли электроди – солишибтирма электроди ;
- 4) магнит ўзаги;
- 5) магнитли аралаштиргич;
- 6) 0,1000 н NaOH эритмаси;
- 7) штативга ўрнатилган 25,00 мл ли бюретка;
- 8) 25,00 мл ли пипетка;
- 9) 5 г ҳамиртуруш.

Ишнинг бажариш тартиби: 5 грамм ҳамиртуруш техник тарозида тортиб олиниди ва 50 мл.ли ўлчов колбасига дистилланган сувда эритилади. Эритманинг 25,00 мл.ли ни пипеткага олиниб титрлаш стаканчасига қўйилади. Стаканчага аралаштиргич ўзаги туширилиб, магнитли аралаштиргич устига қўйилади, эритмага электродлар туширилиб титрлаш бошланади. Олинган натижалар жадвал кўринишида ёзинг борилади.⁶³

| B_{HaOx} , мл | E, мВ | ΔB , мл | ΔE , мВ | $\Delta E/\Delta B$ |
|-----------------|-------|-----------------|-----------------|---------------------|
| | | | | |

Жадвал натижалари асосида титрлаш эгри чизиқлари (4-ишга қаранг) чизилиб эквивалент нуқтадаги титрантни ҳажми аниқланади.

Ҳамиртурушнинг кислоталилиги Нейман градусда ифоланади, 5 г. қандолатчилик маҳсулотини титрлаш учун сарф бўлган 0,1 н NaOH нинг микдори бир Нейман градус деб қабул қилинади.

$$H^0 = 4 \cdot K \cdot B$$

⁶³ Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010 869-pp

бунда

К – тузатгич коеффиценти;

$$K = \frac{N_{NaOH} nazariy}{N_{NaOH} tajriba}$$

H_{NaOH} – NaOH нинг 0,1 н эритмаси;

В – титрлашга сарф бўлган 0,1 н NaOHнинг ҳажми.

Назорат саволлари:

1. Физик – кимёвий анализ усулларини изохлаб беринг?
2. Анализ усулларининг тавсифи қандай?
3. Анализнинг потенсиометрик усули қандай?
4. Потенсиометрик усулнинг қисқача назарий асосларини изохланг?
5. Потенсиометрик усулда қўлланиладиган асосий тушунчалар қандай?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

IV.АМАЛИЙ МАШГУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

1-амалий машгүлот: Сифат анализи асослари

Ишдан мақсад: Металларнинг умумий олиниш усуллари, пиromеталлургик усул, Металларни оксидланиши, галогенлар ва халкогенлар, Металлар билан кислота эритмалари орасидаги таъсирилашувини ўрганиш ва таҳлил қишиш.

Масалани қўйилиши: Металларнинг кимёвий хоссалари ва улар асосида мисоллар бажариш.

Керакли жиҳозлар: Компьютер, проектор, компьютернинг дастурий таъминотлари.

Ишни бажсарии учун намуна:

Металларнинг умумий олиниш усуллари

Халқ хўжалигида металларни кўп микдорда олиш соҳасини *металлургия* деб аталади. Бу соҳа технологияси иккита катта қисмдан иборат, улардан бири темир, оғир рангли металлар ва тарқоқ элементлар технологияси бўлса, иккинчи соҳа технологиясини енгил, тарқоқ элементларга бўлиш мумкин.

Биринчи соҳада металл рухларидан тўғридан-тўғри пиromеталлургик ва гидрометаллургик усулларда ажратиб олинади.

Пиromеталлургик усулда чўян, пўлат, мис, кўрғошин, никел, титан ва бошқа муҳим металлар олинади. Баъзан металларни олишда пиromеталлургия усули гидро ва электрометаллургия усуллари билан биргаликда қўлланилиши мумкин.⁶⁴

Металларнинг кимёвий хоссаларидан энг муҳими уларнинг оксидланишга бўлган муносабати жуда кенг чегарада ўзгаради. Кўпчилик металлар ҳаво кислородли таъсирида одатдаги уй температурасида оксидланади, лекин бу жараён тезлиги ва реаксия маҳсулотлари ҳам турлича бўлиши мумкин. Ишқорий металлардан фақат литий оддий оксид Li_2O ни ҳосил қиласа, натрий оксидланганда субпероксидлар – Me_2O_4 ҳосил бўлади.

Металларни оксидланишдан сақлайдиган оксид пардаларининг хоссаси – оксиднинг моляр ҳажми металнинг моляр ҳажмига нисбати $\text{B(оксид)}/\text{B(металл)}$ 1 дан катта бўлса, унинг зичлиги туфайли оксид парда мустахкам бўлади, металнинг бундай пардаси яхлит, ғоваксиз бўлиши хисобига унинг ички қатламларида кислороднинг диффузияси юз бермайди. Бундай хосса Al , Ti ва хром металларининг активлиги яхши бўлишига қарамай улар ҳавода барқарорлиги ҳаммага маълум. Металл оксиднинг металл юзаси билан боғланиб туриши яхши бўлмаслиги юқоридаги нисбат бирдан кичик бўлганда металларни оксидланишдан сақлаш қийин бўлади. Ҳаво таркибидаги азот билан литий осон реаксияга киришиб нитрид Li_3N ни

⁶⁴ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 425-pp

хосил қиласи. Магний, сирконий, гафний, титанлар азот билан қиздирилгандың реакциясы кириша олади.

Күпчилик металлар водород, галогенлар ва халкогенлар (олтингүгүрт, селен ва теллурлар) билан реакцияда қатнаша оладилар.

Металларнинг стандарт электрод потенциаллари қиймати – 0,413 В дан манфийроқ бўлса, улар сув билан таъсирлашиб водород ажратиб чиқади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлари сув билан жуда осон реакцияда киришади, лекин рух ва темир каби металлар сув буғ билан юқори температуралардагина сезиларли даражада реакцияда киришади.

Ишқорлар эритмалари билан гидроксокомплекслар $[Me(NO)_n]^{(m-n)}$ -хосил қиласидиган, оксидлари амфотер хусусиятга эга бўлган металлар (Be, Zn, Al, Ga, Sn) таъсирлашади ва реакцияда водород ажралиб чиқади. Кремний ҳам шундай хусусиятга эга.



Металлар билан кислота эритмалари орасидаги таъсирлашув стандарт электрод потенциаллари манфий бўлган, яъни электркимёвий, кучланиш қаторида водороддан олдин жойлашган металлар учун хосдир. Шу сабабли бундай жараён оксидловчи хоссага эга бўлмаган (хлорид ва сулфат) кислоталар таъсирида осон амалга ошади. Оксидланиш даражалари паст бўладиган металлар бундай реакцияларда катион ҳолига ўтади (масалан, рух), агар метал ионлари учун юқори оксидланиш ҳолати туғун бўлса, унда металл оксидловчи кислотада эриганда анион таркибига ўтади.



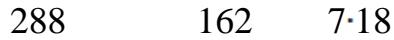
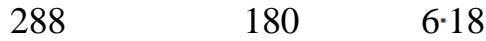
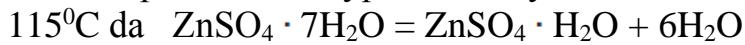
Суюлтирилган нитрат кислота осон оксидлай олади, лекин концентрлантган кислота баъзи металларни пассивлаштиради.

Стандарт электрод потенциали юқори мусбат қийматга эга бўлган металлар – Pt ва Au эритмага ўтказиш учун оксидловчи хоссага эга бўлган кислотадан ташқари шу металлар ионлари билан турғун анион координатсион бирикма ҳосил қилишда қатнашадиган лиганда манбай тутган моддалар аралашмаси – “шох ароғи” (ёки “зар суви”) концентранган HNO_3 ва HCl (мол нисбатлари 1:3) ёки HNO_3 ва HF аралашмаси ишлатилади.⁶⁵

Мавзуга доир масалалар ечиш

1-мисол. Кристалли рух сулфати $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ қуритилгандың 115^0C да 6 мол сувда ва 225^0C да бутун сувда ажралади. Сулфатлардаги Zn нинг таркибини қуритишгача ва ундан кейин шу температуралардаги фоиз миқдорини аниқлаш керак.

Ечиш: Кристалли сулфатнинг қуритиш давридаги ажралишини қуйидаги тенглама орқали тасаввур қилиш мумкин.



⁶⁵ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 415-pp

Рухнинг 65 атом оғирлигига рухнинг миқдори қуидагини ташкил этади:

$$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ да: } \frac{65 \cdot 100}{288} = 22,75 \%$$

$$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ да: } \frac{65 \cdot 100}{180} = 35,43 \%$$

$$\text{ZnSO}_4 \text{ да: } \frac{65 \cdot 100}{162} = 40,5 \%$$

Қуритиш даврида оғирликнинг йўқолиши

$$115^{\circ}\text{C} \text{ гача } \frac{6 \cdot 18 \cdot 100}{288} = 37,6 \%$$

$$225^{\circ}\text{C} \text{ гача } \frac{7 \cdot 18 \cdot 100}{288} = 43,8 \%$$

2-мисол. Тадқиқотлар бўйича табиий оҳактошда 46 г CaO мавжуд. Аниқлансин: а) шу оҳактошнинг частоталар даражаси; б) қиздириш натижасида CO₂ гази ва CaO нинг чиқиши; д) қиздириш натижасида олинган оҳактошнинг частоталар даражаси.

Ечиш: а) CaSO₃ нинг молекулар оғирлиги 100 га teng, CaOники 56. У ҳолда тоза оҳактошнинг таркибида 56 кг. CaO бўлиши керак. Оҳактошда 46 кг. CaO бўлиши натижасида қуидагидан иборат бўлади:

$$56\text{кг} ----- 100\%$$

$$46\text{кг} ----- X\%$$

$$X = \frac{100 \cdot 46}{56} = 82\% \text{ CaSO}_3$$

Бу рақамлар оҳактошнинг частоталар даражасини характерлайди.

б) CaSO₃ ни қиздирганимизда қуидагиларга бўлинади:⁶⁶



$$100 \quad 56 \quad 44$$

Бундан кўриниб турибдик, 56 масса оғир. CaO да 44 масса оғир. CO₂ ҳосил бўлади. У ҳолда, қиздириш натижасида ҳар 100 кг оҳактошда бўлади:

$$\frac{46 \cdot 44}{56} = 36 \text{ кг CO}_2$$

Ҳажмий бирлеклар учун Авагадро қонуни бўйича қуидагини тузамиз:

$$V = \frac{22,4}{M} = 36 \frac{22,4}{44} = 18,4 \text{ m}^3$$

Шунга кўра қиздирганда 100 кг оҳактошдан 36 кг CO₂ чиқиб кетади, у ҳолда

$$100 - 36 = 64 \text{ кг CaO}$$

д) 100 кг оҳактошдан қиздириш натижасида 46 кг CaO маҳсулотга ўтади, у ҳолда, олинган оҳактошнинг частоталар даражаси, яъни ундаги CaO нинг миқдори

$$\frac{46 \cdot 100}{64} = 72 \% \text{ га teng.}$$

⁶⁶ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 325-pp

Назорат саволлари:

1. Ҳозирги кунда таҳлилнинг қандай усуллари мавжуд?
2. Нима эритманинг нор-мал концентрасияси ҳисобланади?
3. Просент концентрасия нима?
4. Моляр концентрасия нима?
5. Реагент нима?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

2-амалий машғулот: **Гетероген системаларда мувозанат**

Ишдан мақсад: Металлургик жараёнларда хомашёning минералогик таркиби эритиш пайтида ҳосил бўладиган штейн, шлак ва газларга доир мисол ва масалалар, металлургик ҳисботлар учун мисолларни ечиш.

Масалани қўйилиши: Металлургик ҳисботлар учун мисолларни ечиш

Керакли жиҳозлар: Компьютер, проэктор, компьютернинг дастурий таъминотлари.

Ишни бажарии учун намуна:

Металлургик жараёнларда хомашёning минералогик таркиби эритиш пайтида ҳосил бўладиган штейн, шлак ва газлар таркибига жуда катта таъсир кўрсатади. Булардан ташқари, ёқилғи ва электренергия сарфига ҳам салмоқли таъсир кўрсатади.

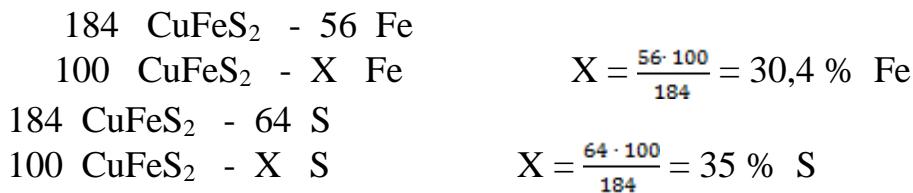
Илмий тадқиқотлар натижасига кўра ҳозирги замоновий техникалар мутахасис ва соноат ходимларига хомашё минералогик таркибини аниқлашнинг кенг имкониятларини очиб бермоқда. Булардан биринчи навбатда айтишимиз ўринли бўлган усул бу микроскопиядир. Бунинг натижасида этарлича ишончли ва сифатли хомашё таркибини аниқлаш имконини беради. Хомашёning сифати тўғрисидаги маълумотни рентгенографик ва электронографик тадқиқотлар ҳам бериши мумкин. Минералларнинг эритувчиларга нисбатан турлича муносабатда бўлиши натижасида минерал таркибини кимёвий усуллар ёрдамида аниқлаш имконини беради. Масалан оксидланган мисли минералларни, сулфат кислота ва унинг аралашмаларида эритиш имкони мавжуд. Бунда сулфидли минераллар бу эритувчиларда эримайди. Шу усуллар ёрдамида минерал таркибидаги мис ва бошқа моддалар миқдорини аниқлаш мумкин. Бошқа турдаги минераллар таркибини аниқлашда сианидлар ҳам қўлланилади бу

усулда минерал таркибида қанча халкопирит ва халкозин миқдорларини билиш имконини беради. Бу турдаги кимёвий тадқиқотлар фазавий ёки ратсионал таҳлил деб аталади.⁶⁷

Күп ҳолларда, юқорида қайд этилган таҳлиллар кутилган натижани бермаслиги ҳам мүмкін, яғни руданинг кимёвий таркибини билсак-да металлнинг қандай минераллар, бирикмалар таркибида мужассамлигини ёки ажратиб олиш керак бўлган металлнинг фазали таркибини билиш алоҳида аҳамият касб этади. Хомашё ёки руда таркибидаги минераллар ҳамда бирикмаларни ва фазавий таркибини аниқ билишимиз эса металлургия жараёнини тўғри танлашимизга ва қайси усул билан уни қайта ишлаб, эритиб, иқтисодий самара бера оладиган технологияни қўллашимизга имкон яратади. Шунингдек металлургик ҳисоб унинг ратсионал таркибини ҳисоблаш, ашёлар тенглигини келтириб чиқаришда, руданинг фазали ҳамда минералли таркибини билган ҳолдагина амалга оширилади.

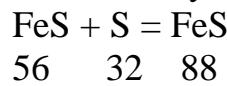
1- мисол. Халкопиритнинг CuFeS₂ фоизли таркибини аниқлаш.

Ечиш: Халкопиритнинг формуласидан CuFeS₂ келиб чиқадики, унда икки атом олтингугурт (32x2=64), бир атом мис (64) ва бир атом темир (56) билан боғланган. CuFeS₂ нинг молекулар оғирлиги 64+56+64=184 га teng. Пропорсия тузамиз ва уни ечамиз:



2-мисол. 500 кг. Темир сулфиди FeS олиш учун қанча темир ва олтингугурт керак бўлади?

Ечиш: FeS нинг ҳосил бўлиш реаксиясидан



Кўриб турибмизки, 88 кг FeS учун 56 кг Fe ва 32 кг S керак бўлади. У ҳолда 500 кг олиш учун керак бўлади:

$$\text{Fe} \frac{56 \cdot 500}{88} = 317 \text{ kg}$$

$$\text{S} \frac{32 \cdot 500}{88} = 183 \text{ kg}$$

3-мисол. Тадқиқотлар бўйича мис рудаларида 0,40 % мис холкопирит CuFeS₂ кўринишида бўлади. Унинг рудадаги таркибини аниқланг.

Ечиш: Халкопирит формуласи бўйича CuFeS₂ масса оғирлиги 64 мис, унда 184 масса оғирлигига минерал ҳосил бўлади, у ҳолда 0,40 % мис қуйидагини ташкил қиласи.⁶⁸

⁶⁷ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 125-pp

$$Cu \frac{184 \cdot 0,40}{64} = 1,15 \%$$

1-мисол. 150 л. CO₂ газини олиш учун таркибида 90 % ли CaCO₃ бўлган оҳактош ва 20 % ли хлорид кислотадан қанча сарф бўлиши аниқлансин (0°C да 1 атм.)

Ечиши: Реакциядан



$$\begin{array}{cccc} M & 100 & 2 \cdot 37 & 22,41 \end{array}$$

Бундан кўриниб турибдики, 22,4 л CO₂ да 100 г CaCO₃ ва 73 г HCl керак бўлади.

150 л CO₂ олиш учун эса,

$$1) \frac{100 \cdot 150}{22,4} = 670 \text{ г тоза CaSO}_3 \text{ ёки}$$

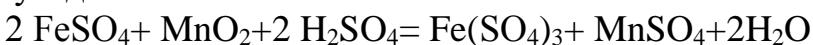
$$2) \frac{670 \cdot 100}{90} = 744 \text{ г оҳактош}$$

$$3) \frac{73 \cdot 150}{22,4} = 489 \text{ г HCl ёки}$$

$$4) \frac{489 \cdot 100}{20} = 2245 \text{ г 20% ли хлорид кислота}$$

2-мисол. Марганеснинг 47 % ли таркиби MnO₂ кўринишида бўлиб, FeSO₄ нинг оксидланиши учун H₂SO₄ 1 м³ да шундай шароитда бўлиши керакки, қайсики эритмада Fe нинг (II)-валентли таркиби 2,7 г/л бўлса ва назарий жиҳатдан оксидланиш сарфи 2 марта ошганда (Mn) марганесли руданинг сарфини аниқлаш.

Ечиши: FeSO₄ нинг оксидланиши H₂SO₄ да қўйидаги реаксия бўйича оқиб ўтади.



$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot 56 & & 87 \end{array}$$

Реаксиядан келиб чиқадики 112 г FeSO₄ да 87 г MnO₂ керак бўлади. У ҳолда MnO₂ нинг назарий микдори 2,7 г нинг оксидланиши учун керак бўлган, 1 л эритма таркибида қўйидагига тенг:

$$112 \text{ г} -- 87 \text{ г}$$

$$2,7 \text{ г} -- X \text{ г}$$

$$X = \frac{87 \cdot 2,7}{112} = 2,1 \text{ г MnO}_2$$

Икки карра ортиқликда бу 1 л эритмада MnO₂ $2,1 \cdot 2 = 4,2$ г ни ёки 1 м³ эритмада 4,2 кг MnO₂ ни ташкил қиласи.⁶⁹

Енди Mn ли руданинг сарфини аниқлаймиз, унда 47 % Mn бор, Mn нинг 55 атом оғирлигига

$$\frac{87 \cdot 47}{55} = 74 \% \text{ MnO}_2 \text{ бор.}$$

4,2 кг MnO₂ олиш учун Mn ли руданинг сарфи 1 м³ эритмада

⁶⁸ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 225-pp

⁶⁹ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 325-pp

$$\frac{4,2 \cdot 100}{74} = 5,6 \text{ кг.ни ташкил қиласи.}$$

З-мисол. Мис сулфиди руда борнит, халкопирит ва жинсдан (порода)дан иборат. Анализлар бўйича унда 16,2 % мис сулфиди, 9,0 % олтингугурт сулфиди торилган. Рудадаги борнит ва халкопиритнинг таркибини ториш талаб этилади.

Ечиш: Аввал мисолни умумий кўринишда ечамиз. Борнитнинг ратсионал формуласи $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$ ($M=686$), халкориритники $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ ($M=367$), яъни иккала минерал ҳам Cu_2S ва Fe_2S_3 дан иборат. Рудадаги Cu нинг таркибини билган ҳолда, иккала минералдаги Cu_2S ($M=159$) нинг миқдорини ҳисоблаш мумкин. Ундаги олтингугурт сулфидини билгани ҳолда, улардаги Fe_2S_3 ($M=208$) нинг миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин. Ҳисоблаб топилган Cu_2S миқдорини A билан, Fe_2S_3 миқдорини M билан, борнит миқдорини X билан ва халкопиритни Y билан белгилаб, тенглама тузамиз.

1)
минералдаги Cu_2S нинг миқдори бўйича

Иккала

$$\frac{3 \cdot 159 \cdot X}{686} + \frac{159 \cdot Y}{367} = A$$

1) Fe_2S_3 нинг миқдори бўйича

$$\frac{208 \cdot X}{686} + \frac{208 \cdot Y}{367} = B$$

Тенгламалар системасини ечиб, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$ учун белгилаш оламиз:

$$X = 2,15 A - 1,65 B$$

$\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$ миқдори учун

$$Y = 2,65 B - 1,15 A$$

Бу вазиятимизга қараб, рудадаги миснинг таркибини ундаги Cu_2S миқдори бўйича аниқлаймиз:

$$\frac{159 \cdot 16,2}{2 \cdot 64} = 19,9 \% A$$

Олтингугурт Cu_2S да боғланган $19,9 - 16,2 = 3,7 \%$, олтингугурт сулфидининг қолдиги $9,0 - 3,7 = 5,3 \%$ Fe_2S_3 ҳосил қиласи.

$$\frac{208 \cdot 5,3}{3 \cdot 32} = 11,4 \% B$$

Тенгликка бу белгилашни қўйиб,

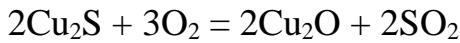
$$X = 2,15 \cdot 19,9 - 1,65 \cdot 11,4 = 24 \% \text{ борнит}$$

$$Y = 2,65 \cdot 11,4 - 1,15 \cdot 19,9 = 7,3 \% \text{ халкопирит оламиз.}$$

4-мисол. Си ли штейнни оқ мат Cu_2S билан ҳаво пуркаш орқали конвертрлашнинг иккинчи даврида 20 т Си олинган. Пуркашда сарфланган оқ мат миқдори ва назарий ҳавонинг сарфини аниқлаш талаб этилади.⁷⁰

Ечиш: Конвертрлаш натижасида оқ мат аввал ҳаво билан оксидланади, кейин мис оксиidi ҳосил бўлади, яъни бир вақтда икки реаксия оқиб ўтади.

⁷⁰ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 455-pp



Бу ердан келиб чиқадики, 6 кг атом мис (Cu) олиш учун (6·63,6) 3 кг мол Cu₂O (3·159) керак ва 3 мол кислород (O₂) (3·22,4 м³)

20 т қора мис олиш учун керак.

$$\frac{3 \cdot 159 \cdot 20}{6 \cdot 63,6} = 25 \text{ Cu}_2\text{O} \text{ (оқ мат) ва}$$

$$\frac{3 \cdot 22,4 \cdot 20000}{6 \cdot 63,6} = 3522 \text{ м}^3 \text{ кислород}$$

Хавода 21 % O₂ бор, 25 т оқ матдаги пуркашда ҳавонинг сарфи қуидагини ташкил қилади:

$$\frac{3522 \cdot 100}{21} = 16771 \text{ м}^3 (0^\circ\text{C} \text{ ва } 1 \text{ атм.}) \text{ ёки ҳавонинг ўртача}$$

молекулар оғирлигига, 29 да тенглигига

$$\frac{16771 \cdot 29}{22,4} = 21712 \text{ кг ҳаво}$$

Назорат саволлари:

1. Кислотали – асосли титр-лашда қанақа индиқа-торлар ишлатилади?
2. Аналитик реаксиялар деб нимага айтилади?
3. Аналитик реаксия билан борувчи реаксияни кўрсатинг?
4. Оксидланиш-қайтарилиш-чўқтириш реаксиясини кўрсатинг?
5. Гидратлар деб нимага айтилади?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

З-амалий машғулот:

Микдорий анализ

Ишдан мақсад: Қаттиқ жисм ва суюқликлар солиштирма оғирлиги, хар хил моддалар аралашмасида солиштирма ҳажм, физик ва техник атмосфералар фарқи, абсолют босим-монометрик ва барометрик босимлар алгебраик йиғиндиси.

Масалани қўйилиши: Солиштирма оғирлик, солиштирма ҳажм ва босимни металлургик ҳисоблар билан аниқлаш

Керакли жиҳозлар: Компьютер, проектор, компьютернинг дастурий таъминотлари.

Ишни бажсарии учун намуна:

Солиштирма оғирлик ёки зичлик деб, жисм оғирлигини (массасини) унинг ҳажмига нисбатига айтилади.

$$\Delta = \frac{m}{V} = \frac{g}{V}$$

ва 1 см³ моддада гаммларда ифодаланади (ёки 1л да кг, 1 м³ да) Шунингдек 4°C ва 1 атм.да сувнинг зичлиги 1 г/см³ ни ташкил қиласи. Қоидага күра, солиштирма оғирлик ва зичлик тушунчалари ўртасида фарқ йўқ, лекин кўпинча қаттиқ жисмларда нисбатан солиштирма оғирлик термини, газлар учун зичлик, суюқликлар учун эса ҳам у, ҳам бу термин ишлатилади.

Қаттиқ жисм ва суюқликлар солиштирма оғирлиги харорат ва босимда жуда кам боғлиқ. Аксинча, газлар зичлиги кўп даражада юқоридаги шарт шароитларда (харорат ва босимда) боғлиқ ва иш шароитлар инобатга олиниши керак.⁷¹

Ҳар хил моддалар аралашмасида, агар аралашма ҳажми ўзгармаса, бунда солиштирма оғирлик қуидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$D = \frac{100}{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2} + \frac{c}{d_3} + \dots}$$

a,b,c – аралашмадаги ҳар хил комронентларни оғирлик процентлардаги миқдори.

d_1, d_2, d_3 – уларнинг солиштирма оғирлиги.

Масалан, агар руда таркибида 65 % ририт ($d_1=5$), 12% халкопирит ($d_2=4,2$), 5% ZnC ($d_3=4$), 18% SiO₂ ($d_4=2,7$) бўлса ушбу рудани солиштирма оғирлиги қуидагича ҳисобланади:

$$D = \frac{100}{\frac{65}{5} + \frac{12}{4.2} + \frac{5}{4} + \frac{18}{2.7}} = 4.2$$

Солиштирма ҳажм (В / г) – бу 1 г. 1 кг ёки 1 т. Модда эгаллайдиган ҳажм ҳисобланади ва см³ ёки м³ да ифодаланади.

Солиштирма ҳажм бу солиштирма оғирлиқда тескари катталиқ бўлиб ҳисобланади.

Босим. (P, p) – деб бирор юзага таъсир этувчи кучни иш юза майдонида нисбатида айтилади. Механикада босим ўлчов бирлиги атмосфера ҳисобланади, мм симоб устуни (мм.сим.уст.) ёки 1 см² ҳисобланади.

Физик ва техник атмосфералар фарқланади. 760мм баландликдан (0°C да) таъсир этаётган (таъсир) босим 1 физик атмосфера ёки нормал босим дейилади ва 1033,3 г/см² босимга тўғри келади.

Техник ёки атмосфера 1 см² да 1 кг босимда тўғри келади (кг/см²) 1 физик атмосфера 760 мм сим.уст. тенг бўлганда симобни 13,596 солиштирма оғирликка тенг бўлганда, у 13,596 x 760 = 10333 мм сим.уст. (10,3 м) ёки 1,0333 м атмосфера ёки 1,0333 кг/см² ёки 10333 кг/м² га тенг.⁷²

Монотермик босим монометрларда ўлчанади ва атмосфера босимидан ўртача босим, яъни барометрик босимдан ўртача босимни кўрсатади.

Монометрик ёки ўртача босим (P атм) ва абсолют ёки ҳақиқий (Па, атом) босим фарқланади.

Абсолют босим-монометрик ва барометрик босимлар алгебраик йиғиндиси:

⁷¹ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 425-pp

⁷² Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 525-pp

$R_a = R_v + R_n$ (агар босим атм. босимидаң баланд бўлса)

$R_a = R_v - R_n$ (сийракланган ҳолатда)

Масалан: Агар барометрик босим 750 мм.сим.уст. бўлганда ҳаво ўтказгичда манометр $1,83 \text{ кг}/\text{см}^2$ босим кўрсатганда ҳаво ўтказгичдаги абсолют босим қуидагича бўлади.

$$R_a = R_v + R_n = 0,00136x750+1,83 = 2,85 \text{ кг}/\text{см}^2$$

Худди шундай барометрик босимда шу аппаратда вакууметр сийракланишини 529 мм.сим.уст. кўрсатганда апаратдаги абсолют босим:

$$P_a = P_v - P_n = 750 - 259 = 221 \text{ мм.сим.уст.} = 1,00136 \cdot 221 = 0,3 \text{ кг}/\text{см}^2$$

Кўпинча монометрик ҳисоблаш формуулаларида абсолют босим (P_a атм) эътиборга олинади.

Температура (T, m) – техникада температура ${}^\circ\text{C}$ ўлчанади, фақат инглиз давлатларида Ферендеут шкаласидан фойдаланилади.

Назария ва кўпчилик t^0 ҳисоб-китобларда Келвин (K) шкаласидан фойдаланилади. Бу шкала бўйича олинганда халқаро температура бу абсолют температура $T = 273^0 + t^0 \text{ C}$ га тенг.

Иссиқлик (K, κ) – Металлургияда иссиқлик калорияда (кал), катта калория (ккал) билан ўлчанади.

Кам калория деб, $t^0 \text{ C}$ да 1 кг сувни қайнатиш учун кетган иссиқлик микдорида айтилади. 1 ккал = 1000 кал шунинг учун катта калория килокалория дейилади

Назорат саволлари:

1. “Ташқи эфектда” нима кузатилади?
2. Еритиш-оксидланиш-қайтарилиш реаксиясини кўрсатинг?
3. Еритувчи, эриган модда ва уларнинг ўзаро таъсири маҳсулотларидан таркиб топган бир жинсли гомоген системага нима деб айтилади?
4. Оксидланиш-қайтарилиш-кислотали-асосли ўзаро таъсрланиш-комплекс ҳосил қилиш реаксияларини кўрсатинг?
5. Фақат бир йўналишда борадиган ва реаксияга киришаётган бошланғич моддалар оҳирги маҳсулотларга тўлиқ айланадиган реаксиялар қандай реаксиялар?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

4-амалий машғулот: Оптик анализ усуллари

Ишдан мақсад: Металларда коррозия турлари, Суюқ ёқилғилар таъсирида вужудга келадиган коррозия, электрокимёвий коррозия, металлар коррозиясини олдини олиш, металл сиртини бошқа металлар билан қоплаш, металларга турли құшымчалар киритиш, коррозион активатор ва ингибиторлар.⁷³

Масалани қўйилиши: Металларни коррозиядан олдини олишни таҳлил қилиш

Керакли жихозлар: Компьютер, проектор, компьютернинг дастурий таъминотлари.

Ишни бажарииш учун намуна:

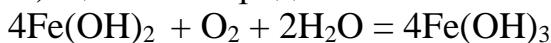
Кўпчилик металлар ҳаво, сув, кислота, ишқор ва тузларнинг эритмалари таъсирида емирилади. Бу ҳодиса *коррозия* дейилади. Коррозия сўзи лотинча «*корродоре*» - *емирилиши* деган маънони англатади. Коррозия ўзининг физик-кимёвий характеристикаларидан икки хил бўлади: *кимёвий* ва *электрокимёвий коррозия*. Металларда қандай турдаги коррозия содир бўлиши металлни қуршаб турган мухитга боғлиқ бўлади. Металларга қуруқ газлар (кислород, сулфит ангидрид, водород сулфид, галогенлар, карбонат ангидрид ва х.к.), электролит бўлмаган суюқликлар таъсир этганда *кимёвий коррозия* содир бўлади. Бу айниқса юқори ҳароратли шароитда кўп учрайди, шунинг учун бундай емирилиш металларнинг *газ коррозияси* деб ҳам аталади. Газ коррозияси айниқса, металлургияга катта зарар келтиради. Темир ва пўлат буюмларини газ коррозиясидан саклаш учун уларнинг сирти алюминий билан қопланади.

Суюқ ёқилғилар таъсирида вужудга келадиган коррозия ҳам кимёвий коррозия жумласига киради. Суюқ ёқилғининг асосий таркибий қисмлари металларни коррозиялантиrmайди, лекин, нефт ва сурков мойлари таркибидаги олтингугурт, водород сулфид ва олтингугуртли органик моддаларнинг металларга таъсири натижасида коррозия вужудга келади. Сувсиз шароитидагина бу таъсир намоён бўлади. Сувда электро-кимёвий коррозияга айланади.

Електролитлар таъсирида бўладиган коррозия *электрокимёвий коррозия* дейилади. Кўпгина металлар асосан электрокимёвий коррозия туфайли емирилади. Электрокимёвий коррозия металда кичик галваник элементлар ҳосил бўлиши натижасида содир бўлади. Галваник элементлар ҳосил бўлишига сабаб: 1) кўп металлар таркибида қўшымча сифатида бошқа металлар бўлиши; 2) метал ҳамма вақт сув, ҳаво намлиги ва электролитлар қуршовида туришидир. Масалан, нам ҳавода темирга мис метали тегиб турган бўлсин. Бунда галваник элемент ҳосил бўлади (темир – анод, мис – катод вазифасини ўтайди). Темир оксидланади: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

⁷³ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 425-pp

Fe^{2+} ионлари OH^- ионлари билан бирикиб, Fe(OH)_2 ни ҳосил қиласы; Fe(OH)_2 ҳаво кислороди ва намлик таъсирида Fe(OH)_3 га айланади;



Натижада темир коррозияга учрайди. Агар водород ионлари мүл бўлса, темирдан чиқсан электронлар ҳаводаги кислородни қайтармасдан водород ионларини қайтаради; $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ Темир қалайга тегиб турса, коррозия темир мисга тегиб тургандагига қараганда сустроқ содир бўлади, темир рухга тегиб турса зангламайди, чунки темир рухга қараганда асл металдир; электролитлар иштирокида рух билан темир ҳосил қилган галваник элементда рух – анод, темир – катод вазифасини бажаради.⁷⁴

Металлар коррозиясини олдини олиш

Металларни коррозиядан сақлашуучун бир неча чоралар қўлланилади: а) металл сиртини бошқа металлар билан қоплаш; б) металл сиртини металл бўлмаган моддалар билан қоплаш; д) металларга турли қўшимчалар киритиш; э) металл сиртини кимёвий бирикмалар билан қоплаш.

Металл сиртини бошқа металлар билан қоплаши. Металл сиртини бошқа металлар билан қоплаш усулларидан бири *анод қоплаши* ҳисобланади. Бу мақсадда ишлатиладиган металлнинг стандарт электрод потенсиали металларнинг активлик қаторида коррозиядан сақланиши керак бўлган металлникуга қараганда манфий қийматга эга бўлиши лозим. Масалан, темирни рух билан қоплаш (анод қоплаш) ниҳоятда катта фойда келтиради, чунки темир буюм унинг сиртини қоплаган рухнинг ҳаммаси тугамагунча емирилмайди. Темирни қалай билан қопланганда *катод қоплами* олинади, чунки қопловчи металл қопланувчи металлга нисбатан асрор. Катод қопламанинг бирор жойи кўчса, ҳимоя қилинувчи металл, яъни темир жуда тез емирилади.

Металл сиртини металл бўлмаган моддалар билан қоплаши. Металларнинг сиртини лак, бўёқ, резина, сурков мойлари (солидол, техник вазелин) билан қоплаш, эмаллаш ва ҳоказолар металларни коррозиядан сақлайди.

Металларга турли қўшимчалар киритиш. Одатдаги пўлатга 0,2-0,5% мис қўшиш билан пўлатнинг коррозияга бардошлигини 1,5-2 марта ошириш мумкин. Зангламайдиган пўлат таркибида 12% га қадар хром бўлади, бу хром пассив ҳолатда бўлиб, пўлатга мустаҳкамлик беради. Пўлатга никел ва молибден қўшилганида, унинг коррозияга чидамлилиги янада ортади. Бундай пўлатлар легирланган пўлатлар дейилади.

Металл сиртини кимёвий бирикмалар билан қоплаши. Махсус кимёвий оператсиялар ўтказиб, металл сиртини коррозияга чидамли бирикмалар пардаси билан қоплаш мумкин. Бундай пардалар - оксидли, фосфатли, хроматли ва ҳоказо пардалар номи билан юритилади. Металл сиртида коррозияга чидамли оксид парда ҳосил қилиш жараёни *оксидирлаши* дейилади. Металл буюмни оксидирлашнинг уч усули мавжуд: 1) металл

⁷⁴ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 425-pp

буом сирти юқори ҳароратда органик моддалар билан оксидлантирилади (қорайтирилади, күкартирилади ва ҳоказо); 2) металл буом (MnO_2 ; $NaNO_3$; $K_2Cr_2O_7$ каби) оксидловчи моддалар иштирокида концентранган ишқор эритмаси суюқликнинг қайнаш ҳароратигача қиздирилади; 3) металл буомни бирор электролит эритмаси ичидаги анод қутбга жойлаб электролиз ўтказилади, бу жараён *анодирлаш* дейилади.⁷⁵

Коррозион активатор ва ингибиторлар. Коррозия жараёнинг тезлигига эритмаларда бўлган ионлар, яъни H^+ ва OH^- ионлари концентрасияси, эритманинг (рН и катта таъсир кўрсатади. H^+ ионлари концентрасияси ортса, коррозия кучаяди, OH^- ионлари концентрасиясининг ортиши темирнинг коррозияланишини сусайтиради. Лекин гидроксидлари амфотер хоссага эга бўлган металлар (Zn , Al , Pb) нинг коррозияси OH^- ионлари концентрасияси ортганда тезлашади. Коррозияни тезлатувчи моддалар *коррозион активаторлар* дейилади. Буларга фторидлар, хлоридлар, сульфатлар, нитратлар ва ҳоказолар киради. Коррозион муҳитга қўшилганида металлар коррозиясини сусайтирадиган моддалар *коррозион ингибиторлар* деб аталади. Масалан, аминлар, мочевина, алдегидлар, сульфидлар, хроматлар, фосфатлар, нитритлар, силикатлар ва ҳоказолар коррозион ингибиторлардир.

Мавзуга доир масалалар ечиш

1-мисол: $1m^2$ юзали пўлат листни коррозиядан сақлаш учун $0,1\text{mg}$ рух сарфланса, $500 m^2$ юзали худди шундай пўлат листни юзасини рух билан қоплаш учун сарфланадиган рухнинг миқдорини (г) топинг.

Ечиш: $1m^2 - 0,1 \text{ mg}$

$$500 m^2 - x = 50 \text{ mg} = 0,05 \text{ g} \quad \text{Жавоб: } 0,05 \text{ g Zn.}$$

2-мисол $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$ реаксияда 180 kg темир (ИИ) гидроксидни қанча ҳажмдаги кислород (н.ш.да) тўла темир (III) гидроксидга айлантиради?

Ечиш: $4 \cdot 90 = 360 \text{ kg Fe(OH)}_2$

$$360 \text{ kg} - 22,4 m^3 O_2$$

$$180 \text{ kg} - X = 11,2 m^3 \quad \text{Жавоб: } 11,2 m^3 O_2.$$

3-мисол: 1200^0 C да 15 kg алюминий гидроксидни парчалаш натижасида неча kg алюминий оксида олиш мумкин?

Ечиш: жараён реаксияси қўйидагича:



$$2 \cdot 78 = 156 \text{ kg} - 102 \text{ kg}$$

$$15 \text{ kg} - x = 9,8 \text{ kg} \quad \text{Жавоб: } 9,8 \text{ kg Al}_2O_3.$$

⁷⁵ Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014 525-pp

Мустақил ечиш учун масалалар

1. 1 m^2 юзали пўлат листни коррозиядан саклаш учун 0,1мг рух сарфланса, 1600 m^2 юзали худди шундай пўлат листни юзасини рух билан қоплаш учун сарфланадиган рухнинг микдорини (г) топинг.

2. $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe(OH)}_3$ реаксияда 200 кг темир (II) гидроксидни қанча ҳажмдаги кислород (н.ш.да) тўла темир (III) гидроксидга айлантиради?

3. 1200 $^{\circ}\text{C}$ да 60 кг алуминий гидроксидни парчалаш натижасида неча кг алуминий оксиди олиш мумкин?

Назорат саволлари:

1. Қайтар реаксиялар деб нимага айтилади?
2. Кимёвий реаксияларнинг тезлиги деб нимага айтилади?
3. Кимёвий реаксиялар-нинг тезлиги қандай омилларга боғлиқ?
4. Реаксияга кириша-ётган моддалар систе-масининг тўғри ва тескари реаксияларнинг тезлиги ўзаро тенг бўлган ҳолати нима дейилади?
5. Нима сабабдан муво-занат ҳаракатдаги ёки динамик мувозанат дейилади?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010

V.КЕЙСЛАР БАНКИ

“Кейс-стади” методи

«Кейс-стади» - инглизча сўз бўлиб, («case» –аниқ вазият, ҳодиса, «stadi» – ўрганмоқ, таҳлил қилмоқ) аниқ вазиятларни ўрганиш, таҳлил қилиш асосида ўқитишни амалга оширишга қаратилган метод ҳисобланади. Мазкур метод дастлаб 1921 йил Гарвард университетида амалий вазиятлардан иқтисодий бошқарув фанларини ўрганишда фойдаланиш тартибида қўлланилган. Кейсда очиқ ахборотлардан ёки аниқ воқеа-ходисадан вазият сифатида таҳлил учун фойдаланиш мумкин. Кейс ҳаракатлари ўз ичига қўйидагиларни қамраб олади: Ким (Who), Қачон (When), Каерда (Where), Нима учун (Why), Қандай/ Қанақа (How), Нима-натижа (What).

1-кейс

Материалларни чўзишишга ва сиқилишишга мустахкамлигини аниқлашга

мўлжалланган қурилмадаги муаммоли вазият

“Материалларни тадқиқот қилишнинг илфор усуллари” модулидан лабораториялар “УзКТЖМ” АЖ билан келишилган шартнома бўйича институт лабораториясида ўтказилар эди. Материалларни чўзишишга ва сиқилишишга мустахкамлигини аниқлашга мўлжалланган қурилма билан деталларнинг механик хоссалари аниқланадиган эди.



Ишлаб турган қурилма бирданига тўхтаб бузилиб қолди. Текширишлар натижасида қурилмага ортиқча юклама қўйилганлиги ва тадқиқот қилиш жараёнида ГОСТ талабларига амал қилинмаганлиги аниқланди.

Савол: Нима учун юқорида келтирилган материалларни чўзишишга ва сиқилишишга мустахкамлигини аниқлашга мўлжалланган қурилма бузилиб қолди? Тадқиқот қилиш жараёнида айнан қандай талабларга амал қилинмаган?

! Топшириқларни кетма-кетлиқда бажаринг ва кейс ечимини топинг

| Босқичлар | Бажарилиши кўзда тутилган топшириқлар |
|------------------|--|
| 1-босқич | Кейс билан танишинг муаммони келтириб чиқарган сабабларни аниқланг. |
| 2-босқич | Материалларни чўзишишга ва сиқилишишга мустахкамлигини аниқлашга мўлжалланган қурилмага қандай юкламалар таъсир кўрсатишини тушунтиринг? |
| 3-босқич | Ўлчанаётган намунанинг механик хоссалари қурилманинг имкониятлари орасидаги боғлиқликни тушунтиринг? |
| 4-босқич | Тадқиқот қилиш жараёнида айнан қандай талабларига амал қилинмаганлигини тушунтиринг? |
| 5-босқич | Содир этилган хатоликка нима сабаб бўлганлигини аиқланг ва муаммо ечимини топинг. |
| 6-босқич | Кейс ечимига оид фикр-мулоҳазаларни билдиринг. |

Қуйидаги расмда материалларни чўзишишга ва сиқилишишга мустахкамлигини аниқлашга мўлжалланган қурилма кўрсатилган.



1.1-расм Материалларни чўзишишга ва сиқилишишга мустахкамлигини аниқлашга мўлжалланган қурилма

| Техник кўрсаткичлари | | | | | | | | |
|----------------------|--------------|-----------------|-----------|---------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|
| Эни, мм | Узунлиги, мм | Баландлиг и, мм | Масса, кг | Ишлаб чиқарувчи мамалакат | Нархи АҚШ доллари | Аналог, русуми ва мамалакат | Тармоқ Кучланиш | Истеъмол қуввати |
| 610 | 700 | 2750 | 6700 | Россия | 38500 | Хитой | 220-380 В | 5 кВт |

1.1.-жадвал. Материалларни чўзишишга ва сиқилишга мустахкамлигини аниқлашга мўлжалланган қурилманинг техник кўрсаткичлари.

2-кейс “Spaghetti competition” конкурсидағи муаммоли вазият

«Материалшунослик ва материаллар технологияси» кафедраси қошидаги «Ёш материалшунослар» тўгараги 15-16 март кунлари механика-машинасозлик факультетида бакалавр талабалари ўртасида “Spaghetti competition” конкурсида талабалар макарон (спагетти) ёрдамида кўприк қуриш вазифаси ва унинг зарбий қовушқоқлигини аниқлаш юклатилди. Тадқиқот қилиш жараёнида “Маятникили копёр” материалларни зарбий қовушқоқлигини аниқлашда ишлатиладиган қурилмадан фойдаланилди. “Срагетти”дан тайёрланган кўприкни зарбий қовушқоқлигини аниқлаётганда қурилманинг капёри қулочиidan чиқиб отилиб кетти. Изланишлар натижасида капёри қулочиidan отилиб чиқиб кетишига сабаб капёри нотўғри бурчак остида кўтарилилганлиги аниқланди.

Савол: Қандай сабабларга кўра “Маятникили копёр”нинг капёри қулочиidan отилиб чиқиб кетиш жараёни кузилган? Изланишлар жараёнида қандай кўрсаткичлар инобатга олинмаган?



! Топшириқларни кетма-кетлиқда бажаринг ва кейс ечимини топинг

| Босқичлар | Бажарилиши кўзда тутилган топшириқлар |
|------------------|---|
| 1-босқич | Кейс билан танишинг муаммони келтириб чиқарган сабабларни аниқланг. |
| 2-босқич | “Маятникили копёр” материалларни зарбий қовушоқлигини аниқлашда ишлатиладиган қурилмадан фойдаланишда мухим хоссаларни тушунтириб беринг? |
| 3-босқич | Қурилма капёрининг кўтарилиш бурчак ости даражасини ва унга тушириладиган юкламалар орасидаги ўзаро боғлиқликни изохланг? |
| 4-босқич | “Срагетти”дан тайёрланган кўприкни тайёрлаш жараёнида кўзда тутилган юкламаларни инобтга олинг. |
| 5-босқич | Содир этилган хатоликка нима сабаб бўлганлигини аиқланг ва муаммо ечимини топинг. |
| 6-босқич | Кейс ечимига оид фикр-мулоҳазаларни билдиринг. |

Куйидаги расмда “Маятникили копёр” материалларни зарбий қовушоқлигини аниқлашда ишлатиладиган қурилма ва унинг механик кўрсаткичлари тасвирланган.



2.1-расм. Маятникили копёр” материалларни зарбий қовушоқлигини аниқлашда ишлатиладиган қурилма

| Техник кўрсаткичлари | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| 450 | Эни, мм | | | | | | |
| 630 | Узунлиги, мм | | | | | | |
| 1250 | Баландиги, мм | | | | | | |
| 89,0 | Масса, кг | | | | | | |
| Россия | Ишлаб чиқарувчи мамалакат | | | | | | |
| 22 000 | Нархи АҚШ доллари | | | | | | |
| Хитой | Аналог, русуми ва мамалакат | | | | | | |
| 220-380 В | Тармок кучланиш | | | | | | |
| 5 кВт | Истеммол куввати | | | | | | |

VI. МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ МАВЗУЛАРИ

Мустақил таълим модули бўйича ишлаб чиқилган топшириқлар асосида ташкил этилади ва унинг натижасида тингловчилар битирув иши (лойиҳа иши) ни тайёрлайди.

Битирув иши (лойиҳа иши) талаблари доирасида ҳар бир тингловчи ўзи дарс берётган фани бўйича электрон ўқув модулларининг тақдимотини тайёрлайди.

Электрон ўқув модулларининг тақдимоти қуидаги таркибий қисмлардан иборат бўлади:

Кейслар банки;

Мавзулар бўйича тақдимотлар;

Бошқа материаллар (фанни ўзлаштиришга ёрдам берувчи қўшимча материаллар: электрон таълим ресурслари, маъруза матни, глоссарий, тест, кроссворд ва бошқ.)

Электрон ўқув модулларини тайёрлашда қуидагиларга алоҳида эътибор берилади:

- тавсия қилинган адабиётларни ўрганиш ва таҳлил этиш;
- соҳа тараққиётининг устувор йўналишлари ва вазифаларини ёритиш;
- мутахассислик фанларидағи инновациялардан ҳамда илгор хорижий тажрибалардан фойдаланиш.

Мустақил иш мавзулари

1. Металларнинг макротаҳлили ва тавсифи.
2. Деталларнинг макро ва микроструктура тузилишига қараб, уларнинг сифати ҳақида хulosса бериш.
3. Металл ва қотишмаларнинг термик таҳлили.
4. Термик таҳлилни бажаришда фойдаланиладиган термопаралар ва темпера-турани кўрсатувчи жиҳозлар ҳақида хulosса бериш.
5. Материалшунослик соҳасидаги турли янгиликлар бўйича презентация тайёрлаш.
6. Микротаҳлил учун ишлатиладиган реактивлар.
7. Темир – углерод ҳолат диаграммасини тузиш принсипи.
8. Кристаллик панжара турлари.
9. Термик ишлаш усуллари ва технологияси.
10. Пўлатларни турлари ва белгиланиши.
11. Чўянларни турлари ва белгиланиши.
12. Рангли металлар (Al, Ti, Mg, Si) турлари белгиланиши.
13. Композитсион материаллар.
14. Кукун материаллар.
15. Қийин эрийдиган металлар.
16. Махсус пўлатлар.
17. Асбобсозлик материаллари.
18. Асбобсозлик материалларини термик ишлаш хусусиятлари.

VII. ГЛОССАРИЙ

| Термин | Ўзбек тилидаги шархи | Инглиз тилидаги шархи |
|------------------------|---|---|
| <i>Гидроформинг</i> | <p>риформингнинг бир тури бўлиб, ароматик углеводородлар микдорини кўпайтириш учун хизмат қиласи.</p> <p>Жараён бошланғич ашёдаги углеводородларни дегидрлаш ва шу вақтнинг ўзида сикллаштиришдан иборат. Гидроформинг учун ашё бўлиб оғир углеводород фраксиялари хизмат қиласи.</p> | <p>World systems theory to describe the theoretical bases of mutual relations and mutual bog`liqliklarini sort of quality. The system described in this concept a few they are conditionally divided into 3 groups.</p> |
| <i>Гидрогенизация</i> | <p>деб кўшилиши тўйиниши айтилади.</p> <p>водород ҳисобига реаксияга</p> | <p>This whole concept of bilateral relations, including mutual harmony, depending on the interaction of moving parts depending on the nature of its system.</p> |
| <i>Гидротозалаи</i> | <p>олтингугурт, азот ва кислород бирикмаларидан тозалашда қўлланилади. Бу усулда бу бирикмалар водород билан қайта тикланиб, сувда яхши эрийдиган олтингугурт сулфиди, аммиак ва сув ҳосил қиласи.</p> | <p>input, output, process, or influence, me`zon and playback limitations</p> |
| <i>Изомеризациялаи</i> | <p>деб изомер структурали углеводородлар ҳосил бўладиган реаксияга аитилади.</p> | <p>supply, obtrtga foreign facilities were affected by the incident.</p> |

| | | |
|--------------------------------------|--|---|
| <i>Молекула</i> | берилган модданинг кимёвий хоссаларига эга булган энг кичик заррачадир. | Configuring these two basic working and is not working out. Not working out it does not work |
| <i>Атом</i> | бу мусбат зарядланган атом ядрои билан манфий зарядланган электронлардан таркиб топган электр нейтрал заррачадир | This systematic approach to management systems, ie a comprehensive research professionals through the process of mutual dialogue, on the other hand the development of the general theory of the system, and automated management and configuration issues. |
| <i>Кимёвий элемент</i> | бу ядросининг мусбат заряди 1 хил булган атомларнинг муайян туридир. | This highly organized trustmark to coincide with the opening of the components of the system and analyze and manage complex interaction |
| <i>Модификатсия (аллатропия)</i> | кимёвий электр тузилиши ва хоссалари турлича булган 1 неча оддий моддалар ҳосил қилиши | Its segments (each system independently of purpose) represents the organization of systems. Requested him to achieve a common goal to achieve than the system as a whole. |
| <i>Стехиометрия</i> | реакцияга киришаётган моддалар орасидаги масса ва хажмий нисбатлар куриб чиқлади. | This system and its elements interact with a response time of the external environment changed. Speaker system, reduction or may be averted. The concept of social peculiarities of the system represents a number of complex issues. |
| <i>Екзотермик</i> | <i>(Бирикими реакцияси)</i> иссиқлик чиқиши билан | The reasons for the development of these systems tasavurlar |

| | | |
|------------------------|---|--|
| | борадиган реакциялар | objective factors and the analysis of the methods and theories of development; the learning process itself |
| <i>Ендотермик</i> | (Ажралиш реакцияси) иссиқлик ютилиши билан борадиган реакциялар | reducing the possibility of carrying out experiments to determine the nature or comments on the logical structure and logic devices. |
| <i>Термокимё</i> | кимёнинг турли жараёнлардаги иссиқлик эфектларини урганадиган булим | providing the original study of the original features of Deputy |
| <i>Дальтонидлар</i> | узгармас бирикмалар таркибли | Its replacement with another object, object, object, information about the nature of major orginals. Thus, the experiments were held on the object model to get the necessary information. |
| <i>Бертоллидлар</i> | узгарувчан таркибилилар | trustworthiness of the results of the experiment confirmed the model and gives the opportunity to acknowledge the prophecy of this process. Model adequacy depending on the model and the target acceptance criteria |
| <i>Изотоп (нуклид)</i> | ядродаги протон ва нейтронларнинг сони узгармас бўлган атомдир. | Its Management Process; the involvement of the management operations, ensuring the achievement of the objectives of operating the system in accordance with an algorithm and wrote it. U.S. automatic control systems. |

| | | | |
|--------------------------------|---|------------------------|---|
| <i>Ковалент</i> | бирлашган биргаликда этиш | ёки иширок | as the direction of scientific research processes and events in the study of mathematical modeling. Research and systematic method to use as part of a systematic approach to organizational learning to make optimal decisions |
| <i>Гомеополяр</i> | (атом бирикмалар) ковалент боғланишли бирикмалар. | | instrument to achieve this goal, the researchers concluded the process of mathematical expression. For example, you can see the black box model. |
| <i>Донор</i> | бўлинмаган электронлар жуфтини берадиган атом | | is a Greek word, which are legally represented by elements linked to one of a number of known integrity |
| <i>Актсептор</i> | уни бириктириб оладиган атом | | burdensome elements that have been an integral part of what the model and modeling structures. Always under the mutual influence of the elements of the system depends on this process between elements of the system |
| <i>Тўйинувчанлик</i> | атомларнинг чекланган сондаги ковалент боғланиш хосил килиш хусусияти. | | objective is one of the most important substance in the world. Being due to the presence of world events yeg`indisi not randomly, but in the process of legal action. |
| <i>Емпирик (молекуляр)</i> | формула молекуларнинг микдорий ва таркибини бирикмалардаги атомларнинг тури ва | факат сифат яъни | All models of the content and structure of a derivative of the model. Council common cause of mathematical research is |

| | | |
|----------------|--|---|
| | сонини курсатади | treated as a separate object. |
| <i>Катализ</i> | реакцияларнинг тезлигини узгартирадиган модда лекин узи иштирок этмайди | structural scheme of the system of material and structural scheme of the system set sales all important Contacts and communicate with some of the elements of the environment. |
| <i>Мусбат</i> | катализ реакцияни тезлаштиради | Good luck to communicate with any elements of nature that are called Contacts between the bow and the determination to find content |
| <i>Манфий</i> | катализ реакцияни секинлаштиради | There may be a relationship between the elements of his |

VIII. ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

Махсус адабиётлар:

1. Callister William D. Jr., Materials Science and Engineering, an Introduction. Wiley and Sons. UK 2014
2. T.Fischer., Materials Science for Engineering Students, 1st Edition Elsevier UK, 2008
3. Mikell P.Groover., Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Equipment John Wiley and Sons inc USA 2010
4. Salokhiddin D. Nurmurodov, Alisher K. Rasulov, Nodir D. Turahadjaev, Kudratkhon G. Bakhadirov. Development of New Structural Materials with Improved Mechanical Properties and High Quality of Structures through New Methods. Canadian jornal of science and education.[Америка мамлакатлари №5].
5. Нурмуродов С.Д., Норкулов А.А. Теплофизические основы структурообразования в литых биметаллических композитах. Монография. – Ташкент: Фан ва технология, 2010. 160 с.
6. Нурмуродов С.Д. Теоретические и технологические аспекты создания конструкционных материалов на основе мелкодисперсных порошков тугоплавких металлов. Монография. – Ташкент, ТашГТУ, 2012.-136 с.
7. Нурмуродов С.Д., Расулов А.Х Создание конструкционных материалов с использованием ультрадисперсных порошков вольфрама: Монография - Ташкент, ТашГТУ, 2015. 168 с.

Интернет ресурслари:

1. <http://www.ziyonet.uz>
- 2.<http://www.edu.uz>
- 3.<http://www.infocom.uz>
- 4.<http://www.press-uz.info>
- 5.<http://www.fueleconomy.gov>