

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

ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

KURS ISHI

Mavzu: KISLOTALI-ASOSLI REAKSIYALARNING
TAHLILDA ISHLATILISHI

Bajardi:

Xursondov G'.

Tekshirdi:

dots. Murodov Q.

Samarqand 2013

KISLOTALI-ASOSLI REAKSIYALARNING TAHLILDA ISHLATILISHI

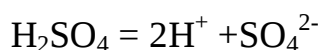
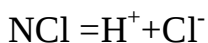
Reja:

1. Kislota-asoslar to'g'risidagi klassik nazaryalar
2. Kislota-asoslar to'g'risidagi hozirgi zamon nazaryalari
3. Kislota-asoslar to'g'risidagi protolitik nazaryalari
4. Kislota-asoslar to'g'risidagi elektron nazaryalar
5. Kislota-asoslar to'g'risidagi elektralik nazaryalar
6. Kislota-asoslar to'g'risidagi praton, electron va gidrid nazaryalar

Kislota-asoslar to'g'risidagi klassik nazaryalar

Kislota va asoslar haqidagi hozirgi tasavvurlar. Ostvald-Arrenius, Brensted-Louri, Lyuis, solvosistema va Kreshkov nazariyalari. Kislotali-asosli reaksiyalar. Kislota va asoslarning xossalari erituvchi tabiatining ta'siri. Suvning dissosiasiyasi. pH haqida tushuncha. Suvning ion ko'paytmasi, erituvchilarning avtoprotoliz konstantasi. Lioniy va liat ionlari. Kislotalik va asoslik konstantalarining analizda ishlatilishi. Kuchli va kuchsiz kislota va asoslar eritmalarining pH qiymatini baholash. Bufer eritmalar, ularning analizda ishlatilishi. Bufer mexanizmi, bufer sig'imi, bufer eritmalarning rN qiymatini hisoblash. Muayyan pH qiymatiga ega bo'lgan bufer erit-malar tayyorlash. Hidroliz va amfoterlik, ularning analizda qo'llanilishi. Hidroliz turlari (kation, anion va ham kation ham anion bo'yicha), gidroliz reaksiyalarining qaytarligi, gidroliz darajasi va konstantasi, ularni hisoblash. Hidrolizlanuvchi tuzlar eritmalarining pH qiymatini hisoblash. Hidrolizni kuchaytirish va susaytirish. Hidrolizning turli omillarga bog'liqligi.

Kislota va asoslar haqidagi nazariyaning asoschisi Arrenius bo'lib uning yaratgan nazariyasiga kura kislotalar deb suvdagi eritmalarida vodorod ionlari va kislota qoldig'iga ajraladigan birikmalarga aytiladi. Masalan:



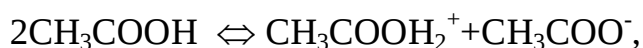
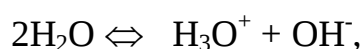
Kimyoning rivojlanish tarixida kislota va asoslar haqidagi tasavvurlar mukammallashib, to'ldirilib va aniqlashtirilib borildi. Agar ilgari olimlar asosan suvdagi eritmalar bilan ishlagan bo'lsalar, hozirgi vaqtda ko'plab boshqa erituvchilardan foydalanmoqdalarki, ular bizning odatdagi tushunchalarimizni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

Suvdagi eritmalarda biz kislotalar deb vodorod ionlari, asoslar deb esa gidroksid ionlari hosil qilib dissosilanuvchi moddalarni atar edik (Ostvald-

Arrenius nazariyasi). Suvsiz eritmalarda bu tushunchalarning noaniqligi ma'lum. Ushbu noaniqlikni oydinlashtirish maqsadida turli nazariyalar tavsiya qilingan.

Lioniy va liat ionlari. Vodorod ionlari hatto suvda ham erkin holda bo'lmaydi, ular gidratlar holida bo'ladi. Kislotalarning suvsiz eritmalarda dissosilanishi natijasida turli xil solvatlangan vodorod ionlari hosil bo'ladi.

N^+ ionlari suvda N_3O^+ (gidroksoniy), ammiakda NH_4^+ (ammoniy), piridinda $C_5N_5NH^+$ (piridiniy) ionlari hosil qiladi. Erituvchi molekulari bilan solvatlangan vodorod ion (proton) *lioniy* deb, erituvchining ionlanishi natijasida hosil bo'lgan anionlar *liat* ion deb ataladi. Masalan: erituvchi lioniy liat



Solvosistema nazariyasi. Suyultirilgan ammiakda KNH_2 (kaliy amid) suvdagi eritmada KON qanday kuchli asos bo'lsa, shunday kuchli asos hisoblanadi. Kaliy amid ham kaliy gidroksid ham tegishli erituvchilar muhitida fenolftaleinni qizil rangga bo'yaydi (kuchli ishqorlarning xossasi), kislotalarni birday neytrallaydi va elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Ammoniy xlorid suyultirilgan ammiak muhitida xuddi NSI suvda qanday kuchli kislota bo'lsa, shunday kislotalikni namoyon qiladi. Ammoniy xlorid va xlorid kislotalarning birday kuchli kislotaligini isbotlash uchun ularni tegishli erituvchilarda asoslar bilan neytrallash kerak. Binobarin, kislotalik va asoslik xossalarini faqat N^+ va ON^- ionlari namoyon qilib qolmasdan, boshqa gruppalar ham namoyon qilar ekan. Kislota va asoslarning ayrim neytrallash reaksiyalari natijasida erituvchi molekulari hosil bo'ladi. Masalan, suvda

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O,$$

suyultirilgan ammiakda $NH_4Cl + KNH_2 \rightleftharpoons KCl + 2NH_3,$

suvsiz sirka kislodata $HClO_4 + CH_3COONa \rightleftharpoons NaClO_4 + CH_3COOH.$

Solvosistema nazariyasiga asosan suv eritmalardagi akvobirikmalarning va boshqa eritmalardagi birikmalarning reaksiyalari orasida juda katta o'xshashlik bor.

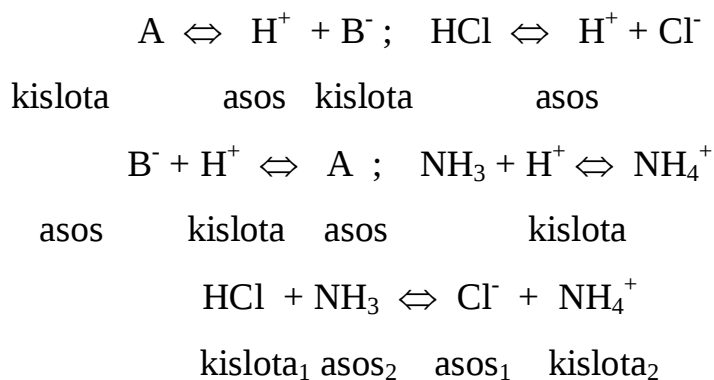
Solvosistema nazariyasiga binoan kislotalar deb berilgan erituvchi kationiga mos kation va asoslar deb erituvchi anioniga mos anion hosil qiladigan moddalarga aytiladi. Masalan, ammiak NH_4^+ va NH_2^- ionlarini hosil qiladi, suyultirilgan ammiak eritmasida NH_4Cl NH_4^+ ionini hosil qilgani uchun kislota, KNH_2 esa shu eritmada NH_2^- ionini hosil qilganligi uchun asosdir, HClO_4 sirka kislota eritmasida $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ kationini hosil qilgani uchun kislota va CH_3COONa tegishli asetat ionini hosil qilgani uchun asosdir.

Bu nazariyaning kamchiligi sifatida ionlashmaydigan erituvchilar muhitida kislota va asoslikni tushuntirib berolmasligini aytish mumkin.

Kislota-asoslar to'g'risidagi protolitik nazaryalari

Brensted-Louri (proton) nazariyasi. Bu nazariya kislotalik va asoslikni protonli reaksiyalar yordamida tushuntiradi. Kislota - proton donori, asos - proton akseptori. Demak, bu nazariyaga ko'ra kislotalar vodorod ioni-protonga ega bo'lishlari kerak. Brensted-Louri nazariyasiga ko'ra har bir kislotaga mos bo'lgan *tutash* asos va har bir asosga mos tutash kislota to'g'ri keladi.

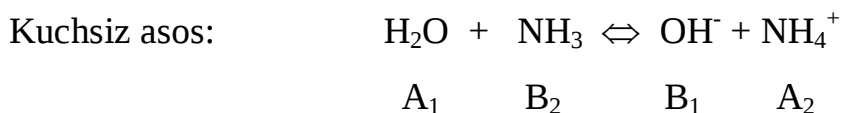
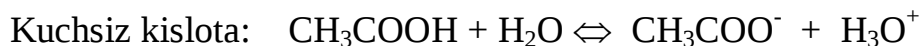
Proton donori bo'lmish kislota A ning dissosiasiyasi natijasida hosil bo'ladigan V asos, boshqa biror kislotadan proton qabul qilib kislotaga aylanadi:



Bu misollardan ko'rinadiki, muvozanatda bir juft kislota va bir juft asos ishtirok etmoqda, boshqacha aytganda muvozanatda HCl/Cl^- va $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tutash kislota-asos juftlari qatnashmoqda. Bu juftlar orasidagi muvozanatni matematik

ifodalasak, umumiy holda $A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$ muvozanat uchun $K = [B_1][A_2]/[A_1][B_2]$ ni yozish mumkin.

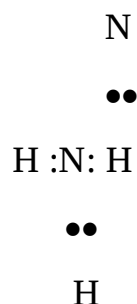
Mazkur nazariyaga asosan kuchsiz kislota va kuchsiz asoslarning dissosiasiya jarayoni quyidagicha ifodalanadi:



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

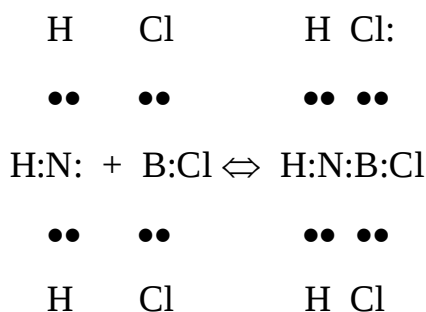
Kislota-asoslar to'g'risidagi elektron nazaryalar

Lyuising (elektron) nazariyasi. Moddalarning tuzilishi ularning xossalarini (shu jumladan, kislotalik-asoslik xossalarini ham) belgilaydi. Lyuis nazariyasiga ko'ra *asoslar* deb, molekulasida bog'lar hosil qilishda ishtirok etmagan elektron juftlari bo'lgan va ushbu juftlar mustahkam elektron gruppasi (oktet) hosil qilishga moyil bo'lgan kimyoviy birikmalarga aytiladi. Masalan, ammiak asosdir, chunki uning molekulasida erkin elektron jufti mavjud:

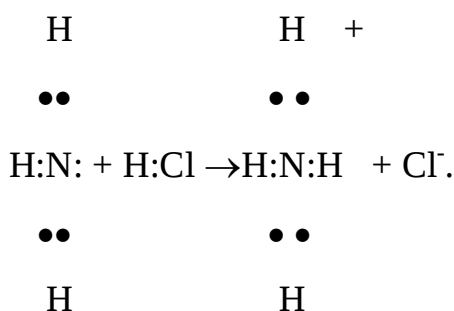


Kislota deb, molekulasida barqaror elektron gruppasi hosil qilish uchun elektron juftlari bo'lmagan va asoslarning shunday gruppalari bilan birikib barqaror oktet hosil qilishga moyil bo'lgan moddalarga aytiladi. Bu nazariyaga

asosan BCl_3 kislota hisoblanadi, chunki uning molekulasida bir juft elektron uchun bo'sh (vakant) joy mavjud. Binobarin, elektron jufti donorlariga asoslar, akseptorlariga esa kislotalar deyiladi. Tarkibida protoni bo'lmagan kislotalar aproton kislotalar hisoblanadi. Lyuis kislotalari va asoslari orasidagi kimyoviy muvozanatni quyidagicha tasvirlash mumkin:



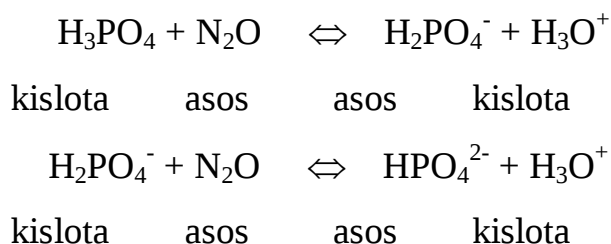
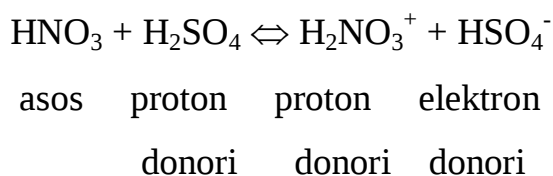
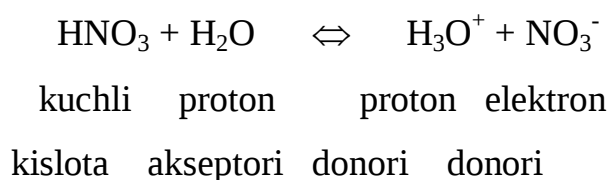
Koordinasion kovalent bog'ning hosil bo'lishi kislotali-asosli (ko'chma ma'noda, neytrallanish) reaksiyasining birlamchi jarayoni bo'lib, uning ketidan ionizasiya va dissosiasiya jarayonlari sodir bo'lishi mumkin:



Proton-elektron-gidrid konsepsiyasi.

Qarab chiqilgan barcha kislota-asos nazariyalari kislotalik va asoslikning tabiatini tushuntirib berolmadi. Shuning uchun A.P.Kreshkov barcha ma'lum nazariyalarni umumlashtirib, proton-elektron-gidrid konsepsiyasini olg'a surdi. Unga ko'ra proton bilan elektron orasidagi reaksiyani kislotali-asosli reaksiya deb qarash mumkin: $\text{r} + \text{ye} \Leftrightarrow 1/2\text{H}_2$. Vodorod ioni (proton) ning kislota ekanligini barcha nazariyalar tan oladi, unga elektronning birikib, vodorod elementi atomi hosil bo'lishi, vodorod atomining beqarorligi, vodorod molekulasining esa barqarorligi bizga anorganik kimyodan ma'lum. Demak, $\text{H}_{\text{colv}}^+ + \text{H}_{\text{solv}}^- \Leftrightarrow \text{H}_{2\text{solv}}$.

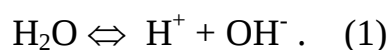
Binobarin, proton kuchli kislota, gidrid esa kuchli asos, gidridning asoslik kuchi elektronnikidan kattaligi vodorod molekulasining atomidan ko'ra barqarorligi bilan tushuntirilishi mumkin. Xulosa qilib aytganda, barcha erkin proton tutgan (vodorod emas) moddalarni kislotalar deyish mumkin. Shuni ham aytish kerakki sharoitga qarab, bitta moddaning o'zi ham kislota, ham asos bo'lishi mumkin:



Xulosa qilib aytganda, kislotalarning asosiy belgisi sifatida ularning elektronlar bilan neytrallanishi, asoslarning asosiy belgisi sifatida ularning yaqqol ifodalangan protonga (musbat zarracha yoki vakant joyga) moyilligi hisoblanadi. Asoslarning kuchi ularning protonga moyilligi ortishi bilan kuchayadi. Demak, eng kuchli asosning protonga moyilligi eng katta bo'ladi. Barcha manfiy zaryadli zarralar (ionlar)ning protonga moyilligi bo'lganligi uchun ularni asoslar deb qarash mumkin. Xuddi shu negizda barcha kationlarning elektronga moyilligi bo'lgani uchun ularni kislotalar deyish mumkin. Analitik kimyoda kislotali-asosli reaksiyalar keng qo'llanilishi yuqorida aytib o'tilgan edi. Amalda biz u yoki bu nazariyadan foydalangan holda moddalarni tekshiramiz, ayrim hollarda nazariyalarning xususiy hollari qo'llaniladi. Jumladan, gidroliz kislotali-asosli ta'sirlashishning xususiy holidir. Bunda erituvchi sifatida suv olinadi va erigan

modda bilan suv orasidagi muvozanat barcha jarayonlarni boshqaradi. Erituvchining erigan modda xossalariga ta'siri yuqorida ko'rib o'tilgan edi. Ko'pchilik moddalar suvda eriganda eritma muhiti o'zgaradi. Masalan, kuchli asos va kuchsiz kislotalardan tashkil topgan tuzlarning suvdagi eritmasi kislotali, kuchsiz asos va kuchli kislotalardan iborat tuzlarning eritmasi esa asosli bo'ladi. Bu xol faqatgina suv bilan erigan modda orasidagi gidroliz reaksiyasi oqibati bo'lib qolmasdan, erigan modda tarkibidagi ionlarning tabiatiga ham bog'liqligini yuqorida aytib o'tdik.

Suvning dissosilanishi. Ko'pchilik analitik reaksiyalar suvda o'tkaziladi, shuning uchun ham kuchsiz elektrolit bo'lmish suvning dissosilanish jarayonini ko'rib o'tish muhimdir. Kimyoviy toza suyuq suv eng oddiy gomogen sistemadir. Suv molekulasiidagi vodorod atomlari orasidagi burchak 105^0 , yadrolararo masofa $O-H$ 0,978 va $H-H$ 1,63 angstromni tashkil etadi, suvning dipol momenti $1,8 \cdot 10^{-18}$ el.st. birlikka teng. Suvning dipol momentining yuqoriligi uning birikish mahsulotlari hosil qilishga moyilligi va ionlash xususiyatining kuchliligini ko'rsatadi. Suvning dielektrik o'tkazuvchanligi 80,4. Bu qiymat ko'pchilik suyuqliklarnikidan ancha katta. Qiyoslash uchun ayrim suyuqliklarning dielektrik o'tkazuvchanliklarini keltiramiz: formamid-109,5; sianid kislota-106,8; suvsiz sulfid kislota-101; suyuq vodorod ftorid-83,6; chumoli kislota-58,5; etanol-24,3; sirka kislota-6,15; dioksan-2,2. Uy haroratida ham, nol gradusda ham suvning ustida sezilarli miqdorda bug' bosimi bo'ladi, bu suv ustidagi gazlarning hajmini o'lchashda e'tiborga olinishi kerak. Suyuq holatda suv molekulalari birikkan, assosilangan $(H_2O)_n$ holda bo'ladi. Assosiasiya bosimning oshishi va haroratning pasayishi bilan kuchayadi. Organik erituvchilarda suv to'lig'icha *dimer* molekula $(H_2O)_2$ holida bo'ladi. Odatda suvning assosiasiya darajasi $n=2-4$, harorat nolga yaqinlashganda 8 ga teng bo'ladi. Dimer molekula mustahkam bo'ladi, u kuchli vodorod bog'lanish tufayli hosil bo'ladi. Suv elektrolit sifatida kuchsiz dissosilanadi:



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

$$K_{H_2O}=[H^+][OH^-]/[H_2O]=1,8*10^{-16} \quad (2),$$

bu yerda K_{H_2O} - suvning elektrolitik dissosiasiya konstantasi.

Suvning dissosilangan molekulalarining muvozanatdagi konsentrasiyasi $[H_2O]=C_{H_2O}-[H^+]=C_{H_2O}-[OH^-]$, (3)

S_{H_2O} - suvning dissosilangan va dissosilanmagan molekulalarining umumiy konsentrasiyasi (doimiy kattalik). Suvning elektrolitik dissosiasiya darajasi juda kichik bo'lganligi uchun ayirmadagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ qiymatlarni tashlab yuborish mumkin, u vaqtda $[H_2O]=C_{H_2O}$. 1 litr suvda taxminiy hisoblashga ko'ra $1000/18=55,5$ mol H_2O bor. Bu qiymat massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi $K_{H_2O}=[H^+][OH^-]/[H_2O]$ ga qo'yilsa:

$$[H^+][OH^-]=K_w=K_{H_2O}*55,5=1,8*10^{-16}*55,5=1*10^{-14} \quad (4) .$$

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

$$[H^+]=[OH^-]=(K_w)^{1/2}=(10^{-14})^{1/2}=10^{-7} \text{ mol.} \quad (5)$$

$[H^+]$ va $[OH^-]$ qiymatlarning oshishi yoki kamayishi muhitning o'zgarishiga olib keladi. Masalan, $[OH^-]$ kamaysa, muhit kislotali, oshsa esa ishqoriy bo'ladi.

Kislotali muhitda $[H^+]>[OH^-]$; $[H^+]>10^{-7}$, $[OH^-]<10^{-7}$ mol. Ishqoriy muhitda $[H^+]<[OH^-]$; $[H^+]<10^{-7}$, $[OH^-]>10^{-7}$ mol.

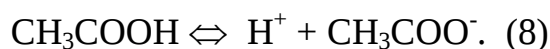
Muhitni bunday belgilash noqulayligi uchun vodorod ko'rsatkich - rN tushunchasi kiritilgan.

$$rN = -\lg[H^+] \text{ yoki } [H^+] = 10^{-rN}. \quad (6) \quad rOH = -\lg[OH^-] \text{ yoki } [OH^-] = 10^{-rOH}. \quad (7)$$

$[H^+]$ kamayganda rN ortadi, $[OH^-]$ kamayganda rON ortadi.

Agar eritmadagi $[H^+]$ qiymati berilgan bo'lsa, suvning ion ko'paytmasi (avtoprotoliz konstantasi) formulasidan foydalanib $[OH^-]$ qiymatini, $[OH^-]$ berilgan bo'lsa, $[H^+]$ qiymatini hisoblab topish mumkin. Shuningdek, bu qiymatlar asosida eritmaning rN qiymatini baholash mumkin.

Kuchsiz kislotalar va kuchsiz asoslar eritmalaridagi muvozanat. Kuchli kislota va kuchli asoslar suvdagi eritmalarda to'la dissosilanadi, shuning uchun ularning rN va rON qiymatlari $rN = -\lg[H^+]$ va $rON = -\lg[OH^-]$ formulalar yordamida bevosita hisoblanadi. Biroq, kuchsiz kislota va asoslar suvdagi eritmalarda to'la dissosilanmaydilar. Masalan, sirka kislota suvdagi eritmada kuchsiz kislota ekanligi yuqorida ko'rsatilgan edi, uning dissosiasiyasi (suvning hosil qiluvchi assosiyati -gidroksoniy hisobga olinmaganda):



Bu muvozanatga massalar ta'siri qonuni tadbiiq etilsa,

$$K = [H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH] \quad (9)$$

Masalan, faraz qilaylik sirka kislota suvdagi eritmasida uning umumiy konsentrasiyasi 0,01 M bo'lsa va kislota "x" ulushi dissosilangan bo'lsa, bu qism $[H^+]$ va $[CH_3COO^-]$ larga teng bo'ladi, demak, kislota suvdagi umumiy konsentrasiyasi ana shu "x" qiymatga kamayadi, u holda uning dissosilangan qolgan qismining konsentrasiyasi $[CH_3COOH] = 0,01 - x$ (10) bo'ladi. Hosil qilingan qiymatlarni yuqoridagi muvozanat konstantasi formulasiga qo'ysak:

$$K_a = x \cdot x / (0,01 - x) \text{ bo'ladi.}$$

K_a -kislota suvdagi dissosiasiya konstantasi, uning son qiymati $1,76 \cdot 10^{-5}$. Ushbu tenglama yechilsa $x = 4,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Umumiy holda $[H^+] = (K_a \cdot c)^{1/2}$ (bu yerda c - kislota suvdagi umumiy konsentrasiyasi). Kuchsiz asoslar uchun mos ravishda

$$[OH^-] = (K_b \cdot c)^{1/2} \quad (c - \text{asosning umumiy konsentrasiyasi}).$$

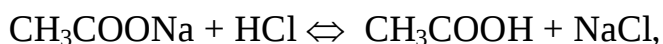
Bu qiymatlar asosida eritmaning rN yoki rON qiymatlari hisoblanishi mumkin: $rN = -1/2(\lg K_a + \lg c)$ va $pOH = -1/2(\lg K_b + \lg c)$.

Bufer eritmalar va ularning analizda ishlatilishi. Agar biror kislota yoki ishqor eritmasiga erituvchi - suv qo'shilsa, eritmadagi vodorod va gidroksil ionlarining konsentrasiyalari mos ravishda kamayadi. Masalan, 0,001 n. HCl eritmasini 10 marta suyultirsak, eritmadagi kislotaning konsentrasiyasi 10 marta kamayadi, ya'ni $0,001:10=0,0001$ mol/l bo'ladi. Agar shunday eritmaga teng hajmli kuchliroq kislota eritmasi qo'shilsa, vodorod ionining konsentrasiyasi ortadi. Agar 0,01 n. HCl eritmasiga teng hajmli 0,01 n. NaOH eritmasi qo'shilsa, eritma neytrallanadi. Kuchsiz kislota va uning tuzi, kuchsiz asos va uning tuzi aralashmasining suvdagi eritmasida $[H^+]$ va $[OH^-]$ ularning absolyut miqdorlariga emas, balki ular tuzlarining o'zaro nisbatlariga bog'liq. Demak, $[H^+]$ qiymati kattaligi bunday aralashmalarda suyultirishga bog'liq emas. Agar biror kislota va uning tuzi eritmasi 10 marta suyultirilsa, eritmadagi tarkibiy qismlar konsentrasiyalari 10 marta kamayadi, biroq aralashmadagi kislota va uning tuzi orasidagi o'zaro nisbat o'zgarishsiz qoladi va $[H^+]$ kattalik o'zgarmaydi. Ayrim eritmalarini suyultirish natijasida ham, kislota yoki ishqor eritmalaridan oz miqdorda qo'shganda ham vodorod ionlari konsentrasiyasi o'zgarishsiz qoladi. Eritmalarning bunday xossasi bufer ta'siri deyiladi. Bir vaqtning o'zida qandaydir kuchsiz kislota (asos) va uning tuzi bo'lgan va bufer ta'siri ko'rsatayotgan eritmalar *bufer eritmalar* deyiladi.

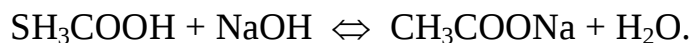
Bufer eritmalarini bir ismli ioni bor elektrolitlar aralashmasi deb qarash mumkin. Bufer eritmalar qatoriga ammiakli ($NH_4Cl + NH_3$), asetatli ($CH_3COOH + CH_3COONa$), karbonatli ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) va boshqa bufer sistemalar kiradi.

Bufer aralashmaga biror kislota yoki ishqordan oz miqdorda qo'shilsa, vodorod va gidroksil ionlari o'zaro ta'sirlashadi va kuchsiz elektrolit hosil bo'ladi.

Masalan, $SH_3COOH + CH_3COONa$ ga kislota qo'shilsa, kislota CH_3COONa bilan reaksiyaga kirishadi:



agar unga ishqor qo'shilsa, ishqor CH_3COOH bilan ta'sirlashadi:



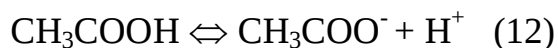
Boshqa bufer aralashmalarga kislota yoki ishqor qo'shilganda ham xuddi shunga o'xshash reaksiyalar amalga oshadi. Bu xildagi reaksiyalar *bufer mexanizmini* tasvirlaydi. Bunday reaksiyalar natijasida eritmadagi $[\text{H}^+]$ ionlari konsentrasiyasi sezilarli o'zgarmaydi. Biroq bu qo'shiladigan kislota yoki ishqorning miqdori (konsentrasiyasi va hajmi)ga bog'liq. Agar bufer aralashmaga ko'p miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilsa, eritmaning rN qiymati sezilarli darajada o'zgaradi. Bufer aralashmalar tarkiblariga qarab turlicha *bufer ta'siriga* ega. Binobarin, bufer aralashmalarni kislota yoki ishqorga ko'rsatayotgan qarshilik kuchi bilan farqlash mumkin. *Bufer aralashmaning* rN qiymatini bir birlikka o'zgartirish uchun ketgan kislota yoki ishqor miqdoriga *bufer sig'imi* deyiladi. Agar ikki xil bufer aralashmaga bir xil miqdordagi kislota yoki ishqor eritmasi tomizilsa, bu eritmaning birining rN qiymati ikkinchisidan kamroq o'zgarsa, aralashmaning bufer sig'imi katta hisoblanadi. Bufer sistema eritmasining sig'imi, uning tarkibiy qismlarining konsentrasiyasiga bog'liq bo'lib, konsentrasiya ortishi bilan eritmaning bufer sig'imi ortadi. Bufer aralashmalari eritmalaridagi vodorod ionlari konsentrasiyasi muhim kattalik bo'lganligi uchun uni *aniqlashni* quyida ko'rib chiqamiz.

Ma'lumki, muayyan konsentrasiyalı kuchsiz kislota (asos) eritmasiga shu kislota (asos)ning muayyan konsentrasiyalı tuzi eritmasidan qo'shsak, bu eritmalar o'zaro bir-birovini suyultiradi, natijada ularning konsentrasiyalari kamayadi.

Masalan, 30 ml 0,1 M sirka kislota eritmasiga 50 ml 0,3 M natriy asetat qo'shildi deylik. Bunda konsentrasiya kamayishini quyidagicha baholash mumkin:

$$s_{\text{HAn}} = (30/80) \cdot 0,1 = 0,0375 \text{ M/l}; \quad s_{\text{NaAn}} = (50/80) \cdot 0,3 = 0,1875 \text{ M/l},$$

bu yerda 80 eritmaning umumiy hajmi. Olingan misolda H^+ ionlari sirka kislota ning dissosiasiyasi natijasida hosil bo'ladi, shuning uchun quyidagi muvozanatni ko'rib chiqamiz:



va unga massalar ta'siri qonunini tadbqiq etsak:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (13)$$

formula yuzaga keladi. Muvozanat tenglamasiga ko'ra $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ekanligi ma'lum. Dissosilanmay qolgan kislotaning konsentrasiyasi: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]$. (14)

Odatda tuz to'la dissosilanadi:



Shuning uchun ham $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ har ikkala muvozanatda hosil bo'lganligi uchun:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{NaAn}} + [\text{H}^+] \quad (15) \text{ bo'ladi.}$$

Hosil qilingan qiymatlarni yuqoridagi (13) tenglamaga qo'ysak:

$$K = \{[\text{H}^+][c_{\text{NaAn}} + [\text{H}^+]]\} / \{c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]\} \quad (16)$$

hosil bo'ladi. (16) tenglamada yig'indi va ayirmadagi $[\text{H}^+]$ qiymatlar kichik son bo'lganligi uchun ularni tashlab yuborib (katta bo'lsa, tashlab yuborish mumkin emas) ko'paytmadan $[\text{H}^+]$ ni topsak: $[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}} * c_{\text{HAn}} / c_{\text{NaAn}}$. (17)

$$\text{Bundan rN topilsa: } \text{pH} = \text{p}K_{\text{HAn}} - \lg c_{\text{HAn}} + \lg c_{\text{NaAn}}. \quad (18)$$

Xuddi shunday kuchsiz asos va uning tuzidan iborat bo'lgan bufer sistemaning pH qiymatini hisoblash mumkin, bunda $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ formuladan foydalaniladi: $\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{B}} + \lg c_{\text{B}} - \lg c_{\text{BH}}$.

Bufer sistemalar eritmaning rN qiymatini aniq qiymatda saqlash va reaksiyaning to'raligini ta'minlash maqsadida ishlatiladi. Ko'pchilik bufer aralashmalarining rN qiymatlari quyidagicha:

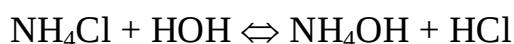
Asetatli bufer - 5; formiatli bufer - 2; ammiakli bufer - 9; fosfatli bufer - 8 va h.k.

Shuni ham ta'kidlash kerakki, har qanday aralashma ham bufer aralashma bo'lolmaydi. Bufer aralashma tarkibida xalaqit beruvchi ionlar yoki aniqlanishi kutilayotgan ionlar (moddalar) bo'lsa, bunday buferni ishlatib bo'lmaydi. Bufer aralashmalar analiz qilinadigan moddaning (obyektning) tabiati, tarkibi va reaksiya uchun zarur bo'lgan rN qiymati asosida tanlanadi.

Gidroliz va amfoterlikning analizda ishlatilishi. **Yuqorida aytilganiday tuz va suv orasida eritmaning rN qiymati o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyaga gidroliz reaksiyasi deyiladi.**

Tuzning tarkibiga ko'ra gidroliz *kation bo'yicha, anion bo'yicha* va ham *kation, ham anion bo'yicha* gidrolizga bo'linadi.

Kation bo'yicha gidrolizda tuzning (kuchsiz asos va kuchli kislotalardan hosil bo'lgan) kationi qatnashib, muhit kislotali bo'ladi, shuning uchun uni kislotali gidroliz deb ham ataydilar:

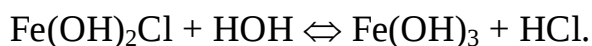
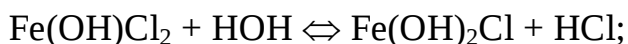
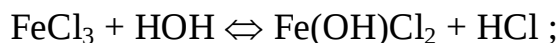


Qisqartirilgan holda: $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$. (19)

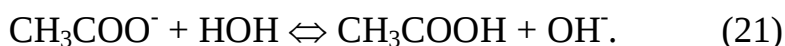
Bu muvozanatga massalar ta'siri qonunini tadbiq etsak: $K_{\text{gidr}} =$

$$[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]. \quad (20)$$

Ko'p zaryadli kationlardan hosil bo'lgan tuzlar ko'p bosqichli gidrolizlanadi.



Tajribalarning ko'rsatishicha gidrolizning oxirgi bosqichi amalga oshmaydi. Anion bo'yicha gidrolizda tuzning (kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan) anioni qatnashib, muhit ishqoriy bo'ladi, shuning uchun unga asosli gidroliz ham deyiladi:



(21) tenglamaga massalar ta'siri qonuni tadbiq etilsa,

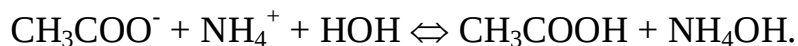
$$K_{\text{gidr}} = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]. \quad (22)$$

Ko'p zaryadli anionlardan tashkil topgan tuz ham yuqoridagiday ko'p bosqichli gidrolizlanadi.

Kation va anion bo'yicha gidroliz reaksiyalari qaytar bo'lib, ham kation, ham anion bo'yicha gidroliz reaksiyasi qaytmas bo'ladi.

Ham kation, ham anion bo'yicha gidrolizda kation ham, anion ham qatnashadi: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Bunday reaksiyaning qisqartirilgan shakli bo'lmaydi, uni quyidagicha ham tasvirlash mumkin:



Unga massalar ta'siri qonuni tadbiq etilsa:

$$K_{\text{gidr}} = [\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+].$$

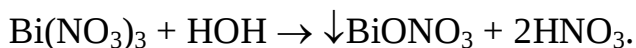
Gidroliz reaksiyasini boshqarish mumkin, chunki ayrim hollarda gidroliz analizga halaqit berishi, ayrim hollarda esa analizni osonlashtirishi mumkin.

Gidrolizni kuchaytirish yoki susaytirishning quyidagi uch usulini keltiramiz:

1) gidrolizlanuvchi tuz eritmasiga boshqa bir gidrolizlanuvchi elektrolit eritmasini, kislota yoki ishqor eritmasini qo'shish; 2) tuz eritmasining konsentrasiyasini o'zgartirish (oshirish yoki pasaytirish); 3) tuz eritmasining haroratini oshirish yoki pasaytirish. Masalan, kation bo'yicha gidrolizni kuchaytirish uchun hosil bo'layotgan vodorod ionlarini bog'lash kerak, buning uchun eritmaga ishqor qo'shiladi, gidrolizni susaytirish uchun esa, aksincha eritmaga kislota eritmasi qo'shish kerak. Eritmani suyultirish va isitish gidrolizni kuchaytiradi.

Gidroliz jarayoni kimyoviy analizda turli xil maqsadlarda qo'llaniladi.

Ionlarni topish: $\text{BeCl}_2 + \text{HOH} \rightarrow \downarrow \text{Be(OH)Cl} + \text{HCl}$, $2\text{Be(OH)Cl} \rightarrow \text{Be}_2\text{OCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

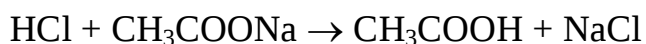
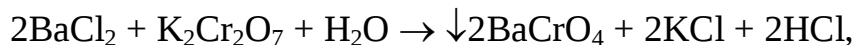


2. Ionlarni ajratish: Cr^{3+} ionini Al^{3+} ionidan ajratish uchun eritmaga mo'l ishqor qo'shiladi, bunda amfoterlik tufayli kationlar anion CrO_3^{3-} va AlO_3^{3-} shakliga o'tadi, eritma qaynatilganda yana amfoterlik tufayli CrO_3^{3-} ion Cr^{3+} ionga aylanadi va gidroliz tufayli Cr(OH)_3 hosil qilib cho'kadi: $\text{CrO}_3^{3-} + 3\text{HOH} \rightarrow \downarrow \text{Cr(OH)}_3 + 3\text{OH}^-$.

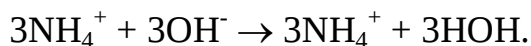
Bunda AlO_3^{3-} eritmada qoladi.

3. Eritmaning kislotaligi yoki ishqoriyligini kuchaytirish yoki susaytirish: Kislotalikni susaytirish (ishqoriylikni kuchaytirish) uchun moddalarning suvdagi

eritmasiga natriy asetat yoki natriy karbonat singari gidrolizlanganda ishqoriy muhit hosil qiladigan tuzlar qo'shiladi, natijada eritmadagi ON^- ionlari konsentrasiyasi oshib, uning rN qiymati ko'tariladi. Masalan, bariy ionini kaliy dixromat bilan topishda reaksiya natijasida hosil bo'ladigan xlorid kislotani neytrallash uchun eritmaga natriy asetat qo'shiladi:



Kislotalikni kuchaytirish (ishqoriylikni pasaytirish) uchun moddalarning suvdagi eritmalariga ammoniyning xloridi, nitrati yoki sulfati qo'shiladi, bu tuzlar kislotali gidrolizlanganligi uchun eritmadagi vodorod ionlari konsentrasiyasini oshirib, gidroksillarni bog'laydilar.



Gidroliz jarayonini gidroliz konstantasi va darajasi

shaklida tasvirlash uchun yuqoridagi konstanta qiymatlaridan foydalanadilar. Masalan, kation bo'yicha gidroliz uchun (21) tenglamada gidroliz konstantasi baholangan edi. Uning yordamida eritmaning rN qiymatini, gidroliz darajasi qiymatlarini aniqlash mumkin. (21) tenglama o'ng tomonining surat va maxrajini $[\text{OH}^-]$ ga ko'paytirib, $K_{\text{gidr}} = [\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$ (23) ni olish mumkin. Agar ushbu tenglamaga diqqat bilan qaralsa, u $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_4\text{OH}]$ va $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ formulalardan tarkib topganligini ko'rish mumkin. Ushbu qiymatlardagi konstantalar (23) formulaga qo'yilsa: $K_{\text{gidr}} = K_w/K_b$ hosil bo'ladi. Demak, gidroliz konstantasi erituvchining avtoprotoliz konstantasi bilan asos (yoki kislota) ning dissosiasiya konstantasi nisbatlariga teng ekan.

(20) tenglamadan eritmadagi N^+ ionlari konsentrasiyasini topish mumkin. Buning uchun quyidagi belgilashlarni qabul qilamiz: $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+] = x$; $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - x$.

Bu qiymatlarni (20) tenglamaga qo'ysak,

$K_{\text{gidr}} = x/[C_{\text{NH}_4\text{Cl}} - x]$ yoki $x + Kx + Ks = 0$. Bundan x topilsa, eritmadagi vodorod ionlari konsentrasiyasi va, demak, gidroliz darajasi topilishi mumkin.

Xulosa

Kislota-asoslar to'g'risidagi klassik nazaryalarning yutuq va kamchiliklari o'rganildi.

Kislota-asoslar to'g'risidagi hozirgi zamon nazaryalari sifatida kislota-asoslar to'g'risidagi protolitik nazaryalar, yani Bernsted-Louri nazaryasi o'rganildi.

Kislota-asoslar to'g'risidagi elektron nazaryalardan Luyis nazaryasining yutuq va kamchiliklari o'rganildi.

Kislota-asoslar to'g'risidagi praton, elektron va gidrid nazaryalari sifatida Kreshkovning electron-proton-gidrid konsepsiyasining nazariy asoslari o'rganildi.

Adabiyotlar

1. O. Fayzullev., N. Turobov., E. Ro'ziyev., A. Quvatov., N. Muhammadiyev. 'Analitik kimyo' laboratoriya mashg'ulotlari. "Yangi asr avlodi" T.2006.
2. «Основы аналитической химии», 2 книга pod.red. Yu.A.Zolotova, M. «Vsshaya shkola», 1999, 494 s.
3. «Основы аналитической химии», 2 книга 3-ye izd. dop. i pererab. pod.red. Yu.A.Zolotova, M. «Vsshaya shkola», 2004, 502 s.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы, 2 том, Редакторы R.Kelner, i dr. M., Mir, AST, 2004, 729 s.
5. Mirkomilova M. «Analitik kimyo», T. «O'zbekiston», 1996, 335 b.