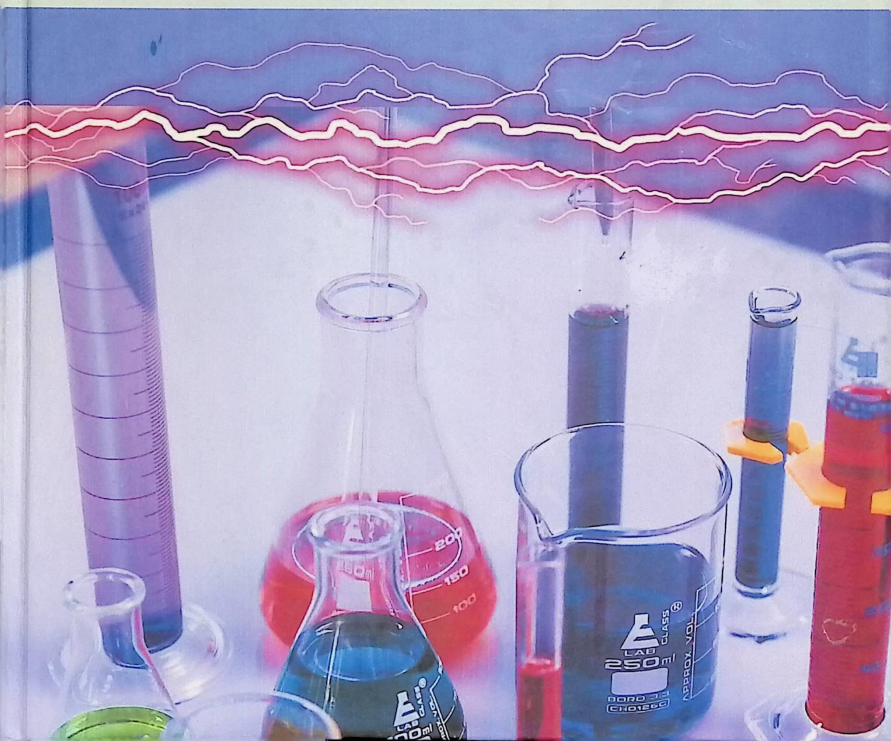


X.I. Akbarov, Yu.N. Rajabov, E.T. Berdimurodov

# FIZIKAVIY KIMYO

Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi



**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY TA'LIM,  
FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

**MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI  
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

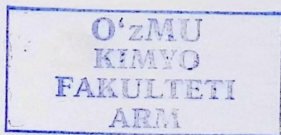
**X.I. Akbarov, Yu.N. Rajabov, E.T. Berdimurodov**

# **FIZIKAVIY KIMYO**

**Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi**

**Oliy ta'lim muassasalarining 60530100 – Kimyo (turlar bo'yicha)  
yo'nalishida tahsil olayotgan bakalavrlatura va 70530101 – Kimyo  
mutahassisligi bo'yicha magistratura talabalari uchun**

**O'quv qo'llanma**



**Toshkent–2024**

UO'K 544.164(075)

KBK 24.5ya72

**Akbarov X.I.** va boshq.

Fizikaviy kimyo. Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi. O'quv qo'llanma. X.I. Akbarov, Yu.N. Rajabov, E.T. Berdimurodov. – T.: "Dmal" nashriyoti, 2024-y. – 176 b.

Ushbu o'quv qo'llanma "Fizikaviy kimyo" hamda "Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi" kursining o'quv dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, universitetlarning 60530100 – Kimyo (turlar bo'yicha) yo'nalishida tahsil olayotgan bakalavrlar va 70530101 – Kimyo mutahassisligi bo'yicha magistratura talabalari uchun mo'ljallangan. Qo'llanmada fanning bazaviy tushunchalari, uning boshqa fanlar bilan bog'liqligi muxokama qilingan hamda elektrolit eritmalarning xossalari, elektrolitik dissotsilanish nazariyasi va uning qo'llanilishi, elektrolit eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi, qo'sh elektr qavat, elektr yurituvchi kuch, diffuzion va oksidlanish-qaytarilish potentsiali, galvanik element va akkumulyatorlar, elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi, metallar korroziyasi va uning oldini olish turlari bo'yicha ta'lim mashg'ulotlari bayon etilgan.

Taqrizchilar:

**A.S. Sidiqov** – TKTI professori, kimyo fanlari doktori, professor

**D.A. Ziyayev** – O'zMU kimyo fakulteti "Analitik kimyo" kafedrasida dotsenti, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori

Ushbu o'quv-uslubiy qo'llanma Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti Kengashining 2022-yil 22-dekabrda 4-sonli bayonnomasiga asosan nashr etishga ruxsat berildi.

ISBN 978-9910-723-97-1

© X.I. Akbarov, Yu.N. Rajabov,

E.T. Berdimurodov, 2024

© "Dmal" nashriyoti, 2024

## KIRISH

Ushbu o'quv qo'llanmada elektrokimyó fanining asosi hisoblangan elektrolitlar nazariyasi, elektrolit eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi, geterogen sistemalarning elektrokimyosi, elektrokimyoviy termodinamika va kinetika bo'limlari atroflicha yoritilgan. O'quv qo'llanma oliy o'quv yurtlarining fizikaviy kimyo faning umumiy kursi va elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi kursining dasturlariga muvofiq Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti kimyo fakultetida olib borilayotgan ma'ruzalar va amaliy mashg'ulotlar asosida yozilgan.

Ushbu o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7-fevraldagi PF-4947-son "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha harakatlar strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni va 2020 yil 12 avgustdagi PQ-4805-son "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida", 2020 yil 6 noyabrda PQ-4884 son "Ta'lim-tarbiya tizimini yanada takomillashtirishga oid qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda muayyan darajada xizmat qiladi.

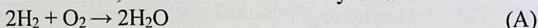
So'nggi yigirma yil davomida elektrokimyó fanining rivojlanishi bir qator mutlaqo yangi nazariy va amaliy yo'nalishlarning paydo bo'lishiga olib keldi. Bunga zamonaviy fizik yondashuvlar, eksperimental va jarayonlarni modellashtirishning yangi usullaridan foydalanish katta yordam berdi. Elektrokimyó nafaqat bilimning boshqa sohalari yutuqlaridan keng foydalanadi, hamda fanning o'zi fizika, kimyo va biologiyaning turli sohalarini yangi faktlar va g'oyalar bilan birlashtiradi. Bundan tashqari, elektrokimyoning asosida tug'ilgan alohida yo'nalishlar yillar davomida fanning mustaqil fanlararo tarmoqlariga va yangi ilmiy yo'nalishlarga aylangan. A.N. Frumkin aytganidek, "**...Elektrokimyó - bu ma'lum ma'noda o'zini "kesib qo'ygan" fan. Elektrokimyó kursi juda keng kurs bo'lishiga qaramasdan shu paytgacha kam material bilan yoritilgan**". Maskur o'quv qo'llanmada biz elektrokimyó g'oyasini, uning rivojlanish yo'llarini, muammolarini va amaliy qo'llanilishini misollar va tenglamalar ko'rinishida talabalar uchun imkon qadar tushunarli tarzda aks ettirdik.

O'quv qo'llanmada asosiy e'tibor nazariy elektrokimyó asoslarini, uning fundamental tushunchalari va g'oyalarini uslubiy jihatdan asosli va

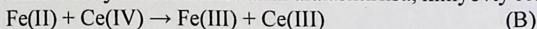
shu bilan birga juda qat'iy yondashuvlar asosida taqdim etilgan. Elektrod potentsialini o'rnatish mexanizmi metall/eritma sirtida elektron muvozanat tushunchasi asosida batafsil muhokama qilingan. Materialni taqdim etishda xalqaro birliklar tizimidan (SI), shuningdek, Xalqaro sof va amaliy kimyo ittifoqining (IUPAC) Elektrokimyo komissiyasi tomonidan taklif qilingan belgilar va terminologiyadan foydalanilgan.

“Elektrokimyo” atamasi ikki turdagi hodisalarni birlashtiradi: elektr va kimyoviy. Har qanday kimyoviy jarayon zaryadlangan zarralar - atom yadrolari va elektronlarning qayta joylashishi bilan bog'liq, shuning uchun kimyoviy va elektr hodisalari ajralmasdir. Elektrokimyo tomonidan ko'rib chiqiladigan hodisalar doirasini aniqlash uchun kimyoviy va elektrokimyoviy reaksiyalar o'rtasidagi farqga to'xtalib o'tish kerak.

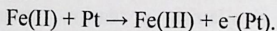
Har qanday oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi o'zaro bog'langan oksidlanish va qaytarilish jarayonlari nuqtayi nazaridan ko'rib chiqish mumkin. Masalan, suv hosil bo'lish reaksiyasida



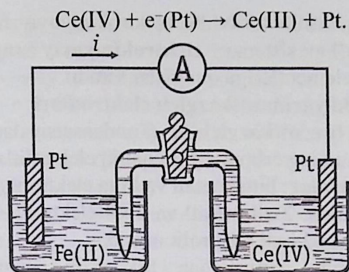
kislorod atomlari qaytariladi (elektronlarni qabul qiladi), vodorod atomlari esa oksidlanadi (elektronlarni beradi). Agar ikki valentli temir va to'rt valentli seriy tuzlari eritmalarini aralastirilsa, kimyoviy reaksiyada



oksidlovchi ro'lini Ce(IV) ioni, qaytaruvchi ro'lni esa Fe(II) ioni bajaradi. Yuqoridagi misollardagi kimyoviy reaksiyaning borish sharti elektron bulutlarining o'zaro qoplanishidir, bu faqat reaksiyaga kirishuvchi zarralar bir-biriga yetarli darajada yaqinlashganda sodir bo'ladi. Ushbu o'zaro bog'lanish natijasida elektron qaytaruvchidan oksidlovchiga o'tishi mumkin bo'ladi. Agar reaksiyalar eritma hajmida (gomogen reaksiyalar) amalga oshirilsa, u holda reaksiya zonasining joylashishiga hech qanday cheklovlar qo'yilmaydi. (A) va (B) reaksiyalar elektrokimyoviy usulda ham amalga oshirilishi mumkin. Bunda holda, oksidlovchi va qaytaruvchi vosita fazoviy ravishda ajratiladi va elektron uzatish metall o'tkazgich yordamida amalga oshiriladi (1-rasm). Fe (II) ionlari bo'lgan eritma ichiga botirilgan platina plastinka elektronlarni qabul qiladigan elektroddir.

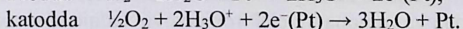
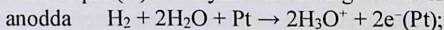


Ushbu elektrod anod deb ataladi. Elektronlar tashqi kontur orqali anoddan Ce(IV) ionlari bo'lgan eritmaga botirilgan boshqa platina elektrodda o'tadi. Ushbu elektrodda (katod) qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi:



**1-rasm.**  $\text{Fe(II)} + \text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Ce(III)}$  reaksiyalari ketadigan elektrokimyoviy zanjir sxemasi.

Shunday qilib, katod va anoddagi jarayonlarning yig'indisi natijasida (B) reaksiyasi sodir bo'ladi. Xuddi shunday, kislota eritmasiga botirilgan ikkita platina elektrodlarini kislorod va vodorod bilan ta'minlash orqali (A) reaksiyasi ham amalga oshirilishi mumkin:



Elektrokimyoviy reaksiyalar geterogendir, ya'ni ular faqat sirt yuzasi yaqinida sodir bo'lishi mumkin. Bu holda, elektronlarni tashilishi reagentlardan biri va elektrod o'rtasidagi elektron bulutlarning o'zaro ta'siri natijasidir, shuning uchun tashilish sharti reagentning elektrodga yaqinlashishi hisoblanadi. Shunga ko'ra, elektrod reaksiyalari uchun, gomogen reaksiyalardan farqli o'laroq, elektrod va eritma orasidagi fazalar aro sirt yuzaning tuzilishi juda muhim rol o'ynaydi. Oksidlovchi va qaytaruvchilarning oqim yo'nalishi ham muhim ahamiyatga ega (geterogen reaksiya jarayonida reagent zarralari oqimi doimo elektrod yuzasiga yo'nalgan, reaksiya mahsuloti zarralari oqimi esa doimo elektrod yuzasidan. eritma hajmiga yoki elektrod hajmiga yo'nalgan bo'ladi).

Elektrokimyoviy reaksiyaning gomogen reaksiyalardan muhim farqi shundaki, elektrokimyoviy reaksiya vaqtida kimyoviy energiyaning katta qismi elektr energiyasiga aylanadi, doimiy hajm sharoitida esa gomogen kimyoviy reaksiyaning butun energiyasi issiqlik shaklda chiqariladi. Elektrokimyoviy jarayonlarning ushbu o'ziga xos xususiyatlari tufayli elektrokimyofizik kimyoning mustaqil sohasi sifatida ajralib turadi.

1-rasmdan ko'rinib turibdiki, elektrokimyoviy reaksiyani amalga oshirish uchun ma'lum sistema – **elektrokimyoviy zanjir** kerak. Bunday zanjirning asosiy elementlariga quyidalar kiradi:

1. **metall yoki yarim o'tkazgich elektrodleri**

2. **ikkinchi tur o'tkazgichlar** (kondensatsiyalangan ion tizim - elektrolit eritmasi, uning eritmasi yoki qattiq elektrolitlari)

3. **faza chegaralar:** bitta metall va bitta elektrolit (yarim o'tkazgich va elektrolit) o'rtasida, 2 xil metall va 2 xil elektrolit, bitta metall, bitta yarim o'tkazgich va ikki xil elektrolit orasida.

Elektrokimyoviy zanjirlardan tok oqib o'tishini ifodalovchi qonunlar, shuningdek, elektrokimyoviy muvozanat qonunlari bu elementlarning barcha xususiyatlari bilan belgilanadi. Ko'p yillar davomida metallar va yarim o'tkazgichlarning tuzilishi, ularning elektr o'tkazuvchanligi an'anaviy ravishda fizik va kimyoviy tadqiqotlar predmeti bo'lib kelgan, shuning uchun elektrokimyo asosan ionli sistemalarni (ikkinchi tur o'tkazgichlarni) va fazalarni ajratuvchi chegaralarning tuzilishi va zaryadlangan zarrachalarni uzatish mexanizmi nuqtayi nazaridan o'rganadi. Hozirgi vaqtda elektrod materiallari doirasi keskin kengaymoqda va zamonaviy elektrokimyoviy tadqiqotlar asosida mavjud fizikaviy tadqiqot yo'nalishlari tobora rivojlanib bormoqda.

Fazalararo chegaralarda sodir bo'ladigan elektrokimyoviy jarayonlar uchun, tabiiyki, materiya va energiyaning saqlanish qonunlari qo'llaniladi. Elektrokimyoviy jarayonlar paytida energiyaning saqlanish qonunini to'liq ifodalash elektrokimyoviy sistemalarning muvozanat va nomuvozanat xususiyatlarini chuqur o'rganishni talab qiladi. **Demak, elektrokimyo kimyo fanining kondensatsiyalangan ion sistemalarning fizik-kimyoviy xossalarini, shuningdek zaryadlangan zarrachalar (elektronlar yoki ionlar) ishtirokidagi sirt jarayonlar va hodisalarni o'rganuvchi sohadir.** Shu tariqa elektrokimyo kondensatsiyalangan fazalardagi harakatlanuvchi zaryadlangan zarralar o'rtasidagi muvozanat holatida ham, sirt yuzada boruvchi reaksiyalar jarayonida ham, fazalararo ta'sirning barcha shakllarini o'z ichiga oladi.

Elektrokimyoviy zanjirlarning xossalari va qonuniyatlarini o'rganuvchi elektrokimyoning paydo bo'lishi elektrokimyoviy zanjirning tasodifan yaratilishi bilan bog'liq. 1791-yilda Italyan tabiatshunosi **L.Galvani** qismlarga ajratilgan baqaning fiziologik xossalarini o'rganar ekan, tasodifan qurbaqa muskuli va ikki xil metallardan tashkil topgan bir turdagi elektrokimyoviy sxemani aniqladi. 1800-yilda yana bir italyan olimi **A.Volta** tuz eritmasi bilan namlangan g'ovakli yarimo'tkazgich

parda bilan ajratilgan kumush va qalay elektrodlardan iborat bo'lgan birinchi kimyoviy tok manbai – “**volta ustuni**” ni yaratdi. Bu voqeadan so'ng elektrokimyoviy zanjirlarning noodatiy xossalari yangi fan - elektrokimyoning o'rganish predmetiga aylandi. Elektrokimyoviy zanjir (1-rasmga qarang) kimyoviy oqim manbai sifatida ishlaydi: o'z-o'zidan paydo bo'ladigan reaksiya (B) natijasida unda elektr toki paydo bo'ladi. Aksincha, elektrokimyoviy zanjir va tashqi tok manbai yordamida elektrolitlar eritmasi yoki suyuqlanmasida turli xil kimyoviy o'zgarishlarni amalga oshirish mumkin. Bunday elektrokimyoviy zanjir elektrolizator kabi ishlaydi. Elektrolizga eng oddiy misol suvning kislorod va vodorodga parchalanishidir.

Elektr tokining kimyoviy manbalari va elektroliz jarayonlari katta amaliy ahamiyatga ega. Nazariy elektrokimyo, elektrokimyoviy zanjirlarning xossalari ifodalovchi qonunlarga asoslanib, sistemani oqilona tanlash va tok manbai yoki elektrolizorning eng maqbul ishlash rejimini o'rnatish imkonini beradi. Bundan tashqari, elektrokimyo fundamental umumiy nazariy ahamiyatga ega, chunki u kimyoviy va elektrokimyoviy reaksiyalar paytida elektronlarning o'tish qonunlarini ko'rib chiqadi.

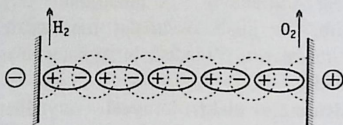
Nazariy elektrokimyoning an'anaviy bo'limlaridan biri - **elektrolitlar nazariyasi** bo'lib, bir jinsli sistemalar muvozanat va nomuvozanat jarayonlarining xossalari o'rganish bilan shug'ullanadi (bu bo'lim *ionika* deb ham ataladi).

Yana bir bo'lim - **geterogen sistemalar elektrokimyosi** – zaryadlangan sirt yuzalarda umumiy muvozanat shartlarini, sirt tuzilishini, zaryadlangan zarralarning yuzalar orqali o'tish mexanizmining termodinamik va kinetik qonuniyatlarini o'rganadi (bu bo'lim ba'zan *elektrodika* deb ham ataladi). Yuqoridagi ushbu tasniflash ham butunlay mukammal emas. Ikkinchi turdagi ko'plab o'tkazgichlar yoki aralash o'tkazuvchanlikka ega kompozitsiyalar elektrod materiallari (ya'ni, elektrokimyoviy reaksiyalar paytida elektronlarning manbalari yoki qabul qiluvchilari) sifatida ishlashi mumkin. Oxirgi ilmiy ishlar asosida ham elektrokimyoning yangi sohalari paydo bo'lmoqda. Shulardan kelib chiqqan holda elektrokimyoviy jarayonlarni to'liq tasniflash hali ishlab chiqilmagan.

# I BOB. ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH HAQIDAGI TASAVVURLARNING RIVOJLANISHI

## I.1. Elektrolit eritmalarining xossalari

Elektrolit eritmalarida erkin zaryadlangan zarralar – ionlar mavjudligi haqidagi g'oya elektrokimyoda darhol o'rnatilmagan. Ushbu g'oyasiz ham elektrokimyofani birimuncha rivojlanish bosqichlaridan o'tgan. Biroq, XIX asrning boshidan ikkinchi tur o'tkazgichlarda elektr o'tkazuvchanlik hodisasini tushuntiruvchi nazariy modellar paydo bo'la boshladi. Birinchi bunday model 1805-yilda T. Grotgus tomonidan suvning vodorod va kislorodga elektrokimyoviy parchalanish jarayoniga nisbatan taklif qilingan. Grotgus suv molekularini dipollar shaklida ifodalagan va ularni elektrolizatorning katod va anod orasidagi zanjirga joylashtirdi (I.1-rasm). Bundan tashqari, u elektroliz paytida katodga suv o'zining musbat dipollari bilan tortilgan bo'ladi va undan vodorod hosil bo'ladi, deb taxmin qildi. Xuddi shunday, dipolning anodga tortilgan manfiy qismidan kislorod hosil bo'lishini aytib o'tgan. I.1-rasmda keltirilgan sxemadagi dipollarning musbat va manfiy uchlari nuqtali chiziq bilan ko'rsatilgandek qayta tartibga solinadi.



I.1-rasm. Grotgus modeli bo'yicha elektr o'tkazuvchanlik mexanizmi

Natijada paydo bo'lgan yangi dipollar zanjiri tashqi elektr maydoniga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lib chiqadi, shuning uchun dipollar qayta yo'naltiriladi. Eritma butun hajmidan suv

molekulalari elektrodlar orasiga kirib qutblangan holatga o'tadi va jarayon shu tarzda takrorlanadi. Keyinchalik ma'lum bo'lishicha, elektr o'tkazuvchanligining bunday "estafeta" mexanizmi  $H_3O^+$  va  $OH^-$  ionlari tomonidan oqim o'tkazish mexanizmi bilan juda ko'p umumiy xususiyatlarga ega bo'lsa-da, ko'pchilik elektrolitlar uchun qo'llanilmaydigan bo'lib chiqdi.

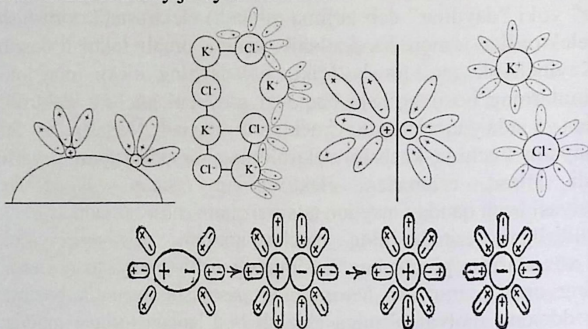
Elektrolit eritmalar tuzilishining zamonaviy konsepsiyasiga XIX asrning 30-yillarida M. Faraday tomonidan muhim qadam tashlangan. Faraday elektrolitlarning ionlarga ajralish imkoniyatini birinchilardan bo'lib ko'rsatdi. Biroq, Faradayning fikriga ko'ra, bu hodisa faqat elektr maydoni ta'sirida sodir bo'ladi. Faraday tomonidan taklif qilingan elektrolit atamasining so'zma-so'z ma'nosi shundan kelib chiqadi, bu

yunoncha "elektr toki bilan parchalangan" degan ma'noni anglatadi. Bunday parchalanish natijasida hosil bo'lgan *ionlar* (so'zma-so'z "sayyorlar" yoki "daydilar" deb tarjima qilinadi) elektrostatik tortishish ta'sirida elektrodlar tomon harakatlanib, eritma orqali tokni o'tkazib beradi. Keyinchalik ma'lum bo'ldiki, Faradayning elektr maydoni ta'sirida ionlarning hosil bo'lishi haqidagi g'oyalari kuchsiz elektrolit eritmalarida va juda yuqori maydon kuchlarida oqlanadi. Masalan,  $X \approx 50$  MV/m maydon kuchida kuchsiz elektrolitning dissotsiatsiyasi deyarli tugallanadi. Biroq, eritmadagi elektrolitning qisman yoki to'liq dissotsiatsiyasi hech qanday maydon ta'sirisiz ham sodir bo'ladi.

Suyultirilgan eritmalarining barcha umumiy xossalari, ya'ni kolligativ xossalari (to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi, qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosim) erigan moddaning molyar qismiga chiziqli bog'langan (erigan modda zarrachalarining soniga proporsional ravishda o'zgaradi) va uning tabiatiga bog'liq emas. Ushbu ta'rif suyultirilgan eritmalar uchun Raul va Vant-Goffning umumlashgan qonunini ifodalaydi. Bunday umumiy qonuniyat organik moddalarning suvdagi va organik erituvchilardagi eritmaları uchun adolatli bo'lib chiqdi. Ammo tuzlar, kislotalar va ishqorlarni suvdagi eritmalarining kolligativ xossalari yuqoridagi qonuniyatga bo'ysunmasligi aniqlandi. Masalan, *NaCl* molyar eritmasi muzlash haroratining pasayishi suvning krioskopik doimiysidan ( $1,86^\circ$ ) deyarli ikki baravar yuqori ( $3,36^\circ$ ). Demak kislota, ishqor va tuzlarning suvli eritmalaridagi zarrachalarning soni eritmaning molyar konsentratsiyasiga mos kelmaydi. Bundan tashqari, suyultirilgan eritmalar qonunlaridan chetlanuvchi eritmalar organik moddalarning suvdagi eritmalariga nisbatan ancha yuqori elektr o'tkazuvchanlikka ega, bu esa eritmada zaryadlangan zarrachalar mavjudligidan darak beradi. Eritmalari elektr tokini o'tkazuvchi bunday moddalar elektrolitlar deb ataladi. Elektrolitlarning xossalari elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asoschisi Arrenius (1887) tomonidan ko'rib chiqilgan va umumlashtirilgan.

Erituvchining qutbli molekullari bilan erigan modda zarrachalari orasidagi ta'sir natijasida elektrolitik dissotsilanish sodir bo'ladi (I.2-rasm). Bunday ta'sir hattoki kovalent bog'larni ham, masalan, vodorod xloridni qutblantiradi. Ushbu gazni suvda eritayotganda dielektrik doimiysi katta bo'lgan muhitda H-Cl bog'ining kuchsizlanishi hisobiga vodorod va xlor ionlari hosil bo'ladi. Gidratlanish natijasida ionlar

eritmaga o'tadi. Ion kristallarini (masalan,  $NaCl$ ) suvda eritayotganda ham xuddi shunday jarayon kuzatiladi.



I.2-rasm. Elektrolitik dissotsilanish jarayonining sxematik ko'rinishi

$NaCl$  ning kristall panjarasida  $Na^+$  va  $Cl^-$  ionlari bo'lmasa ham, erituvchining qutbli molekulari bilan ta'sirlashishi kristalldagi bog'larning qutblanishiga, ularning kuchsizlanishiga va zarrachalarning gidratlangan ionlar hosil qilib eritmaga o'tishiga imkoniyat yaratadi. Gidratlanish jarayoni kuchli ekzotermik bo'lib, entalpiyaning kamayishi bilan o'z-o'zidan boradi. Odatda, gidratlanish darajasi (har bir ionni o'rab olgan erituvchi molekularining miqdori) juda katta bo'ladi. Faqat kislotaning ionlanishida gidratlanish darajasi 1 ga teng, bu esa vodorod ionining kichik o'lchami bilan bog'liqdir. Gidratlanish jarayonida proton  $H_2O$  molekulasi sferasiga kirib, giroksoniy  $H_3O^+$  ionini hosil qiladi. Yangi kovalent bog' kislorodning erkin elektron jufti hisobiga donor-akseptor mexanizmi bo'yicha hosil bo'lib, to'yingan bo'ladi.

Elektrolitlarning ushbu qonunlardan chetlanishini baholash uchun Vant-Goff osmotik koeffitsiyent  $i$  tushunchasini kiritishni taklif qildi:

$$i = \frac{P_{haj}}{P_{n.c.}} = \frac{\Delta T_{haj}}{\Delta T_{n.c.}} = \frac{\Delta T_{m.c. haj}}{\Delta T_{m.c. n.c.}} = \frac{\Delta P_{haj}}{\Delta P_{n.c.}} \quad (I.1)$$

(I.1) tenglama elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari haqidagi tajribaviy ma'lumotlar asosida osmotik koeffitsiyentni hisoblash uchun ishlatilishi mumkin. Eng sodda elektrolitlar uchun osmotik koeffitsiyent  $2 > i > 1$ , murakkabroq elektrolitlar uchun  $3 > i > 2$  ekanligi tajribada aniqlangan. Bunday chetlanishlar ko'proq yoki kamroq darajada, istisnosiz, barcha elektrolitlar uchun tegishlidir. Demak

elektrolit eritmalarining noelektrolitlar uchun oʻrnatilgan qonunlardan chetlanishi qandaydir umumiy sabablardan kelib chiqadi. Yuqorida aytganimizdek, noelektrolitlar elektr tokini oʻtkazmaydi, elektrolit eritmalariga esa, elektr oʻtkazuvchanlik xosdir. Elektrolitlarga tuzlar, mineral va organik kislotalar va asoslar kiradi. Ushbu moddalarning hammasi katta amaliy ahamiyatga ega va shuning uchun, ularning xossalari batafsil oʻrganilgan, xususan, ushbu eritmalarining elektr xossalari har tomonlama koʻrib chiqilgan.

Maʼlumki, elektr tokini oʻtkazuvchilar birinchi va ikkinchi tur oʻtkazgichlarga boʻlinadi. Birinchi tur oʻtkazgichlarda, yaʼni metallarda, elektr tokini elektronlar tashib oʻtadi. Bunday oʻtkazgichlardan tok oʻtishining oʻziga xos tomoni kimyoviy oʻzgarishlarning kuzatilmasligidadir (faqat issiqlik ajralib chiqadi).

Ikkinchi tur oʻtkazgichlarda, yaʼni elektrolit eritmalarida, elektr tokini ionlar tashib oʻtadi. Ikkinchi tur oʻtkazgichlardan oʻzgarish tokning oʻtishi faqat issiqlik ajralishini emas, balki kimyoviy oʻzgarishlarni ham keltirib chiqaradi (elektroliz hodisasi). Oʻtkazgichlarning faqat birinchi va ikkinchi turlarga boʻlinishi toʻliq sinflanish emasligini eslatib oʻtish lozim, chunki ulardan tashqari tabiatda yarim oʻtkazgichlar (elektron yoki teshikli oʻtkazuvchanlik) va aralash (elektron va ion) oʻtkazuvchanliklarga ega eritmalar va turli moddalarning suyuqlanmalari mavjuddir.

Elektrolit eritmalaridan oʻzgarish elektr tokining oʻtishi ionlarning elektr maydonning qutblariga yoʻnalgan harakati bilan, yaʼni musbat zaryadlangan zarrachalar–kationlarning manfiy qutbga–katodga va manfiy zaryadlangan zarrachalar–anionlarning musbat qutbga–anodga harakati bilan belgilanadi.

XIX asrning oxirigacha elektrolit eritmalarida tashqi elektr maydonning taʼsiridagina elektrolit molekularining parchalanishi natijasida ionlar paydo boʻladi, deb hisoblangan. Ammo elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari oʻrganish natijalari ushbu qarashlarni oʻzgartirishga olib keldi.

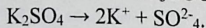
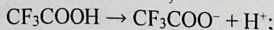
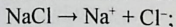
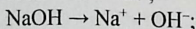
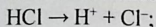
Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari tushuntirish uchun Arrenius elektrolitlarning molekulari ionlarga elektr maydoni taʼsirida emas, balki eritilgandayoq ajraladi, deb taxmin qildi. Elektrolit molekularining ionlarga bunday ajralishini Arrenius elektrolitik dissotsilanish deb atadi. Ushbu gipoteza keyinchalik kimyoda keng qoʻllaniladigan nazariyaga aylandi. Xususan, analitik kimyoning koʻp qismlari elektrolitik dissotsilanish nazariyasiga asoslangan. Bundan

tashqari, ushbu nazariya koordinasion birikmalar kimyosida hamda kislota va asoslar nazariyalarini tushuntirishda katta ahamiyatga ega.

### 1.2. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy holatlari

Elektrolit molekularining eritmada ionlarga ajralishi nima uchun ushbu eritmalarning termodinamik xossalari kutilayotgandan kattaroq natija berishini tushuntiradi. Haqiqatan ham, agar eritma 1 l da  $C$  g-mol  $CH_3COOH$  tutsa, uning osmotik bosimi, Vont-Goff qonuni bo'yicha,  $P_{noz} = CRT$  ga teng bo'ladi. Faraz qilaylik,  $CH_3COOH$  ning har bir molekulasini 2 ta ionga ajraladi. Unda eritmaning umumiy konsentratsiyasi  $2C$  bo'ladi. Osmotik bosim erigan modda zarrachalarining miqdorigagina bog'liq bo'lganligi sababli, amaldagi osmotik bosim  $P_{taj} = 2CRT$  ga teng bo'lishi kerak, osmotik koeffitsiyent esa  $i=2$ . Haqiqatda esa, osmotik koeffitsiyent  $2 > i > 1$  oraligida o'zgaradi va dissotsilanish kuzatilmagan holatdagidan kattaroq hamda to'liq dissotsilanish kuzatilgan holdan kichikroq qiymatlarni oladi. Ushbu natijalardan Arrenius elektrolitik dissotsialanish oxirigacha bormasligi va eritmada ionlar bilan bir vaqtda dissotsilanmagan molekular ham mavjud ekanligi haqida xulosa qildi. Shunday qilib, elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida quyidagi taxminlar yotadi:

**1. Noorganik va organik kislotalar, asoslar va tuzlarning molekulari eritilganda o'z-o'zidan ionlarga ajraladi. Bu hodisa elektrolitik dissotsiatsiya eyladi. Masalan:**



Ionlar - bu bitta atom yoki bir nechta atomlardan tashkil topgan zaryadlangan zarralar. Eritmadagi ionlar ideal gaz molekulari kabi harakat qiladi, ya'ni bir-biri bilan o'zaro ta'sir qilmaydi deb taxmin qilingan. Elektrolitlarning dissotsilanishiga olib keladigan fizik sabablar Arrenius nazariyasida ko'rib chiqilmagan. elektrostatika qonunlariga bo'ysunishi kerak bo'lgan zaryadlangan zarralar nima uchun eritmalarda bir-biri bilan o'zaro ta'sir qilmaydi, degan savol ham muhokama qilinmagan.

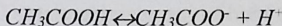
**2. Elektrolitlar suvli eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi eritmadagi ionlarning umumiy konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional;**

**3. Elektrolitik dissotsilanish jarayoni qaytardir.**

Arrenius taklif qilgan gipoteza (Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi<sup>1</sup>) avvaliga ko'p e'tirozlarni keltirib chiqardi, buning sababi zamondosh olimlarning ionlar bilan atomlarning xossalari orasidagi prinsipial farqlarni tushunmaganlaridir. Shu sababli, Arrenius ko'p yillar davomida elektrolitik dissotsilanish nazariyasini tizimli ravishda asoslashga majbur bo'ldi.

### 1.3. Dissotsilanish darajasi va uni aniqlash

Arrenius bo'yicha,  $CH_3COOH$  eritmasida quyidagi muvozanat o'ratiladi:



Ushbu jarayon oxirigacha bormaganligi sababli, barcha molekularning qanday qismi ionlarga ajralishini belgilaydigan kattalik kiritish zarur. Arrenius ushbu kattalikni elektrolitik dissotsilanish darajasi  $\alpha$  deb atadi. Demak,  $\alpha$  ionlarga ajralgan molekular miqdorining erigan modda molekularining umumiy miqdoriga nisbatiga teng.  $\alpha$  noldan birgacha o'zgarishi mumkin. Dissotsilanish darajasi ayrim hollarda foizlarda ham ifodalanadi. Arrenius  $\alpha$  ni aniqlash usullarini ishlab chiqdi. Birinchi usul  $\alpha$  ning osmotik koeffitsiyent bilan bog'liqligiga asoslangan bo'lib, eng sodda 1-1 turdagi binar elektrolitlar uchun  $i = \frac{P_{osm}}{P_{mz}} = 1 + \alpha$ . Har qanday elektrolitning (masalan, 3 ta ionlarga ajraluvchi ternar elektrolit) dissotsilanish darajasi bilan osmotik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlik uchun Arrenius quyidagi

$$i = 1 + (v-1)\alpha$$

ifodani taklif qildi, bu yerda  $v = v_k + v_a$  – dissotsilanuvchi ionlarning soni.

Dissotsilanish darajasini hisoblashning boshqa, birinchi usul bilan bog'liq bo'lmagan, mustaqil usulini ishlab chiqish juda ham muhim bo'lgan, chunki, bu turli yo'llar bilan aniqlangan  $\alpha$  ning qiymatlari bir xil bo'lishini ko'rsatib, Arrenius nazariyasini asosiy holatlarining to'g'ri ekanligidan dalolat berar edi. Arrenius  $\alpha$  ni hisoblashning ikkinchi mustaqil usulini ham taklif qildi. Bunda  $\alpha$  ni eritmalarning elektr o'tkazuvchanliklari orqali aniqlash mumkinligi ko'rsatildi.

Ushbu bir-biri bilan bog'liq bo'lmagan ikki usulda hisoblangan dissotsilanish darajalarining qiymatlari deyarli bir xil chiqdi, bu esa Arrenius nazariyasining to'g'ri ekanligining birinchi isboti bo'ldi.

<sup>1</sup>1903-yilda Svante Arrenius ushbu nazariyani ishlab chiqqani uchun kimyo bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

Dissotsilanish darajasining qiymati bo'yicha barcha elektrolitlarni ikki guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruhga konsentrlangan eritmalarda ( $0,1-1,0 n$ ) ham  $\alpha > 0,5$  bo'lgan kuchli elektrolit eritmaları (barcha tuzlar, mineral kislotalar va ishqorlar) kiradi. Ikkinchi guruhga esa, kuchsiz elektrolitlar (organik kislotalar va asoslar) kiradi, ularda  $\alpha < 0,5$ . Shuni aytib o'tish kerakki, kuchli va kuchsiz elektrolitlar chegaraviy hollar bo'lib, oraliq kuchga ega bo'lgan elektrolitlar ham mavjud. Moddaning dissotsilanish darajasi faqat uning xossalarigagina bog'liq emas, balki erituvchining xossalariga ham bog'liq. Bir moddaning o'zi biror muhitda kuchli, boshqa muhitda kuchsiz bo'lishi mumkin. Shunday qilib, erigan moddaning o'zigina elektrolit emas, balki erigan modda bilan erituvchidan iborat bo'lgan eritma elektrolit hisoblanadi. Erituvchining yuqori dielektrik singdiruvchanligi elektrolitik dissotsilanish jarayonini kuchaytiradi, lekin bu kuchli dissotsilanishning birdan-bir sababchisi emas. Erituvchining erigan modda bilan kompleks birikmalar hosil qilishi mumkinligi ham dissotsilanishni kuchaytirishi ko'rsatilgan. Ammo bunday komplekslarning tabiati hozirgacha to'liq o'rganilmagan, shuning uchun biz oldindan moddaning u yoki bu erituvchida dissotsilanishini nazariy aytib bera olmaymiz.

Dissotsilanish darajasi tashqi sharoitlar – harorat va eritma konsentrasiyasiga ham bog'liq. Harorat ortishi bilan sistemada endotermik jarayonlar ketadi. Dissotsilanish musbat va manfiy issiqlik effektiga ega bo'lishi mumkinligi tufayli, harorat ortishi bilan dissotsilanish darajasi ortishi yoki kamayishi mumkin. Eritmaning konsentrasiyasi kamayishi bilan dissotsilanish darajasi ortishi va  $C \rightarrow 0$  da  $\alpha \rightarrow 1$  ga intilishi kerak. Kuchli elektrolitlarning eritmalarini suyultirilganda dissotsilanish darajasi ayniqsa tez ortadi. Yuqoridagi fikrlar tajribada tasdiqlangan.

#### **1.4. Elektrolitik dissotsilanishni keltirib chiqaruvchi sabablar**

Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasi juda katta yutuqlarga erishgani sababli, olimlar tomonidan tan olindi. Ammo ushbu nazariya chegarasida tushuntirib berish mumkin bo'lmagan dalillar ham bor edi, ayniqsa kuchli elektrolitlar uchun. Ushbu nazariyani kuchli elektrolitlarning eritmalariga qo'llash mumkin emasligi ko'p vaqt o'tgandan so'ng aniqlandi.

Elektrolitik dissotsilanish mexanizmini ion panjaraga ega bo'lgan moddalar ( $NaCl$  va boshqalar) uchun tushuntirish oson, chunki ularda ionlar qattiq holatda ham mavjud bo'ladi. Bunday elektrolitlar eriyotganda faqat ionlar orasidagi tortilish kuchi kamayadi, xolos. Buni

soddalashtirgan holda muhit dielektrik singdiruvchanligining o'zgarishi bilan tushuntirish mumkin. Haqiqatdan ham, kristall panjarada Kulon qonuniga muvofiq, ikkita bir zaryadli ionlar orasidagi tortilish kuchi  $f = \frac{e^2}{\epsilon r^2}$ , bu yerda:  $e$  – elektronning zaryadi;  $r$  – ionlarning kristallokimyoviy radiuslarining yig'indisiga teng bo'lgan panjaraning ionlari orasidagi masofa;  $\epsilon$  – muhitning dielektrik singdiruvchanligi. Kristallning havodan ( $\epsilon \approx 1$ ) erituvchiga, masalan, suvga ( $\epsilon \approx 81$ ) o'tishida ionlar orasidagi tortilish kuchlari 81 marta kamayadi va ularni panjaradagi tebranishlarining (issiqlik tebranishlari) energiyasi pasayib, panjaraning buzilishiga va ionlarning ozod bo'lishiga olib keladi. Ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarining kamayishidan tashqari, ularning erituvchi bilan kimyoviy ta'sirlashishi (solvatlanish) ham juda ahamiyatlidir. Moddalarning qutbliligi bilan ularning dielektrik konstantasi orasida ma'lum bog'lanish bor: qutblilik oshgan sari dielektriklik doimiysi ham osha boradi. Buning uchun erituvchining qutbliligi oshgan sari uning dissotsilanish xususiyati ham osha boradi. 25°C da HCN ( $\epsilon = 107$ ), HCHO ( $\epsilon = 57,0$ ) lar ham kuchli dissotsilovchi erituvchilar hisoblanadi.

Moddalarning dissotsilanishiga yuqorida bayon etilganlardan tashqari vodorod bog'lanish hosil bo'lishi ham katta ta'sir qiladi. H<sub>2</sub>O va HF ning yaxshi dissotsilana olmasligiga sabab vodorod bog'lanish hosil qilishidir. Etil spirti bilan dinitrobenzolning dielektrik konstantasi taxminan baravar, lekin vodorod xlorid etil spirtida nitrobenzoldagiga qaraganda birmuncha yaxshi dissotsilanadi, chunki etil spirtida vodorod bog'lanish xususiyati bor. Ma'lumki, suvning vodorod bog' hosil qilish xususiyati anchagina kuchli, shu tufayli, suvning hatto molekular kristallangan moddalarni ham dissotsilashga kuchi etadi. Erituvchilarning dissotsilash qobiliyatiga, dielektrik konstantasidan tashqari, erigan modda bilan erituvchi o'rtasidagi ta'sir natijasida oson dissotsilanuvchi yangi molekula, kompleks birikma hosil bo'lishi ham ta'sir etadi.

Ion – dipol bog'lanish faqat ion bilan erituvchi orasidagina emas, balki polyar (qutblangan) molekula bilan erituvchi orasida ham sodir bo'ladi. Bunday ta'sir, ayniqsa, polyarlik ortgan sari kuchayib boradi. Buning uchun molekullarda bir necha polyar bog' bo'lsa, bunday molekullar o'zlaridagi eng kuchli polyar bog'ning uzilishi bilan dissotsilanadi. NH<sub>4</sub>OH va CH<sub>3</sub>COOH molekularining ikkalasida ham OH guruhi va bo'lishiga qaramasdan, NH<sub>4</sub>OH molekulasida NH<sub>4</sub><sup>+</sup> va OH<sup>-</sup> ionlarga, sirka kislotasi esa H<sup>+</sup> va CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ionlarga parchalanadi, chunki,

$\text{NH}_4\text{OH}$  molekulasida  $\text{NH}_4 - \text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  molekulasida esa  $\text{O} - \text{H}$  bog'lanishning qutbliligi boshqa bog'lanishlardagiga qaraganda kuchliroqdir. Dissotsilanish jarayonini amalga oshirish uchun ma'lum energiya kerak bo'ladi bu energiya solvatlanish jarayonida ajralib chiqadi va dissotsilanish ana shu energiya hisobiga boradi.

Qattiq holatda molekulyar panjaraga ega bo'lgan elektrolitlarning dissotsilanish mexanizmi murakkabroqdir. Ushbu jarayon elektrolitning qutbli molekullari bilan erituvchi molekullarining dipollari o'rtasidagi o'zaro ta'sir orqali tushuntiriladi. Dipollarning elektrolit molekulasiga ta'siri natijasida hosil bo'lgan ionlar erituvchi molekullari bilan ta'sirlashib, mustahkam solvatlarni hosil qiladi.

Elektrolitik dissotsilanish mexanizmida ionlar solvatlanishining ahamiyati haqidagi tasavvurlarni birinchi bo'lib 1891 yilda I.A.Kablukov taklif qildi va Arrenius nazariyasini yanada rivojlantirdi. D.I. Mendeleyevning eritmalariga oid gidratlar nazariyasini elektrolitik dissotsatsiya nazariyasi bilan bog'lash kerakligini ham birinchi bo'lib I.A. Kablukov aytgan edi. Hozirgi zamon tushunchalariga ko'ra, ionlar eritmada kuchli solvatlangan va erituvchining ma'lum sonli oriyentatsiyalangan dipollari bilan o'ralgan bo'ladi, ular ionning yaqinida mahkam ushlanadi va ion bilan bir butundek issiqlik harakatida qatnashadilar. Ushbu solvat qavat erituvchi molekullarining ikkinchi qavati bilan o'ralgan bo'lib, undagi molekullarning oriyentatsiyasi unchalik to'g'ri bo'lmaydi va issiqlik harakatini mustaqil ravishda bajaradilar.

Elektrolitlarning kristall panjarasidagi ionlar bilan erituvchi dipollari ( $\mu$ ) o'rtasida F tortishish kuchi vujudga keladi.

$$F = -\mu e/r^3$$

bunda: e-ion zaryadi, r-ion bilan dipol o'rtasidagi masofa. Bu kuch ta'sirida erituvchi molekullari ion atrofida zich joylashadi va uni qurshab oladi, demak erish erituvchining siqilishi bilan boradi. Natijada, ion erituvchi molekullari bilan qurshalgan bo'ladi. Bu qursham – **solvat kompleksi** deyiladi (erituvchi suv bo'lganida gitrat), bu hodisa esa **solvatlanish** (gidratlanish) deyiladi. Demak, gidratlanish jarayoni solvatlanish jarayonining xususiy holidir. Solvatni kinetik jihatdan bitta modda deb qarash kerak. Ion solvat qavat bilan birgalikda harakat qiladi. Ionlarning haqiqatdan ham gidratlanishini bir qancha dalillar isbotlab berdi. Ba'zi metall xlorid va nitratlarning suvdagi eritmaları uchun krioskopik konstanta (K) o'lchanilib, bu konstantaning qiymati eritma konsentratsiyasi oshgan sari ortib borishi aniqlangan. Vaholanki,

eritmalarining klassik nazariyasiga ko'ra, bu kattalik eritma konsentratsiyasining o'garishi bilan o'zgarishligi kerak edi.

Suyultirilgan eritmalarda K qiymati konsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarmaydi, konsentrlgan eritmalarda konsentratsiyaning bir oz o'garishi ham K ning qiymatiga ta'sir qiladi. Bu hodisaning sababini quyidagicha tushuntirish mumkin. Eritmada ionlar gidratlanishi natijasida erituvchi (suv)ning miqdori kamayadi, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi o'zgaradi, natijada K ning qiymati ham o'zgaradi. Suyultirilgan eritmada esa ionlarning gidratlanishiga sarflangan suv umumiy suvga nisbatan olganda kam foizni tashkil qiladi va shuning uchun eritmaning konsentratsiyasi sezilarli darajada o'zgarmaydi. Shu sababli K ning qiymati ham o'zgarmaydi. Shunday qilib, eritmalar krioskopik konstantasining konsentratsiyaga qarab o'zgarishi ionlarining gidratlanishini isbot qiladigan xodisalardan biridir. Shunday qilib, har bir ionning atrofida eritmada mustahkam solvat qavat joylashadi va ushbu qavat ionlarning dissotsilanmagan molekullargacha birlashishiga to'sqinlik qiladi. Tuzlarning solvatlanish issiqligi oddiy kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlaridan ham yuqori bo'lib, yuzlab  $kcal/mol$  larni tashkil qiladi. Bunday yuqori solvatlanish issiqligi ionlarning kichik ichki energiya bilan tavsiflanuvchi juda mustaxkam solvatlar hosil qilishini ko'rsatadi. Ionning zaryadi qanchalik yuqori va radiusi qanchalik kichik bo'lsa, solvatlanish issiqligi shunchalik yuqori bo'lishi aniqlangan. Ionlarning solvatlanishi erituvchining molekulyar strukturasi buzib yuborishini alohida ta'kidlash lozim, suvli eritmalar uchun buning ahamiyati ayniqsa kattadir.

Ionlar harakat tezligining (yoki eletrolitlar elektr o'tkazuvchanligining) ion radiusiga qarab o'zgarishi ham ionlarning eritmada solvatlanishini ko'rsatadi. Kichik ionlar ko'p solvatlanib, qo'pollashganligidan sekin harakatlanadi. Ionning elektr potentsiali quyidagidek bo'ladi:

$$E = \frac{e}{r}$$

bu yerda  $e$  – ion zaryadining miqdori,  $r$ - ion radiusi. Shunday qilib, ionning potentsiali uning radiusiga teskari proporsionaldir. Binobarin, ionning radiusi qanchalik kichik bo'lsa, qarama-qarshi zarrachaga shunchalik kuchli tortiladi. Shuning uchun, kichik radiusli ionlar katta radiusli ionlarga qaraganda kuchliroq solvatlanadi. Buning natijasida ularning hajmi kattalashib, harakati sekinlashadi. Misol uchun ishqoriy metallar xloridlarining ( $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$ ,  $CsCl$  ning) elektr

o'tazuvchanligini ko'rib chiqaylik. Ma'lumki, Li, Na, K, Rb, Cs qatorida ionlarning radiusi chapdan o'ngga tomon kattalasha boradi, ya'ni eng kichik ion  $\text{Li}^+$ , eng katta ion  $\text{Cs}^+$  ionidir. Agar bu tuzlar yuqori haroratda suvsiz sharoitda suyuqlantirilib, ularning elektr o'tazuvchanligi o'lhansa, elektr o'tazuvchanlik chapdan o'ngga tomon kamayib boradi. Bu tabiiy holdir, chunki chapdan o'ngga qarab ionlarning hajmi kattalashadi va shunga muvofiq, ularning harakat tezligi sekinlashadi. Lekin bu tuzlar suvdagi eritmasining elektr o'tkazuvchanligi o'lhansa, aksincha hol kuzatiladi, ya'ni elektr o'tkazuvchanlik chapdan o'ngga qarab orta boradi. Bu qarama-qarshilikning sababi ionlarning solvatlanish darajasi turlicha bo'lishidadir.  $\text{Li}^+$  dan  $\text{Cs}^+$  gacha solvat hajmi kamaya boradi. Natijada, eritmadagi haqiqiy hajmi jihatidan bu ionlar quyidagi qatorga teriladi:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Shuning uchun  $\text{Cs}^+$  ioni eng tez,  $\text{Li}^+$  ioni esa eng sekin harakatlanadi. Quyida  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  va  $\text{Cs}^+$  ionlarning va ularning gidratlarining radiusi berilgan:

Ionlar	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
Ionlarning radiusi, Å	1,42	1,76	2,20	2,21	2,57
Gidratning radiusi, Å	10,03	7,90	5,32	5,09	5,05

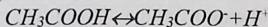
Ionlarning gidratlanish darajasi yoki gidratlangan suv molekularining miqdori elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash yoki Stoks qonunini ionlarga tatbiq etish orqali spektroskopik va boshqa usullar bilan aniqlanishi mumkin.

### 1.5. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasini tajribaviy asoslash

Dissotsilanishda bir xil ionlar hosil qiluvchi barcha elektrolit eritmaları (kislota va ishqorlarning eritmaları) o'xshash xossalarni namoyon qiladi. Tarkibida bir xil rangli ionlarni tutuvchi elektrolit eritmaları bir xil yutilish spektrlariga ega. Eritmalarning ko'pgina xossalari elektrolitning umumiy konsentrasiyasiga emas, balki ozod ionlarning konsentrasiyasiga proporsionaldir, masalan, kislotalarning katalitik ta'siri.

Arreniusning tasavvurlari adolatli ekanligini elektrolit eritmalarining termokimyosi ham isbotlaydi. Masalan, barcha kuchli kislotalarning xohlagan kuchli asos bilan neytrallanish issiqligi bir xil va  $13,7 \text{ kkal/g-ekv}$  ga teng. Agar dissotsilanmagan turli molekular o'zaro ta'sirlashadi, deb hisoblasak, ushbu natijani hych qanday tushuntirib bo'lmaydi. Arrenius bo'yicha, barcha hollarda birdan-bir reaksiya  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 13,7 \text{ kkal/g-ekv}$  borayapti desak, hammasi oydin bo'ladi.

Elektrolit eritmalorida ionlar va dissotsilanmagan molekularlar o'rtasida muvozanat holatining mavjudligi haqidagi taxminni tekshirish natijasida Arrenius nazariyasining yana bir isboti olindi. Gomogen sistemalarda haqiqiy muvozanat uchun keltirib chiqarilgan barcha qonunlarni, birinchi navbatda, massalar ta'siri qonunini, ushbu holatga qo'llashimiz mumkin. Massalar ta'siri qonunini elektrolit eritmaloridagi muvozanatga qo'llab, Arrenius nazariyasini tekshirish uchun natijalar olindi. Misol uchun sirka kislotasining elektrolitik dissotsilanish jarayonini ko'rib chiqamiz:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha, ushbu jarayon uchun

$$\frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (1.2)$$

deb yozishimiz mumkin, bu yerda:  $K_D$  – dissotsilanish doimiysi bo'lib, eritmaning konsentrasiyasiga bog'liq emas. Agar Arrenius nazariyasi adolatli bo'lsa, eritma suyultirilganda  $K_D$  ning qiymati o'zgarmasligi kerak ( $T = const$ ). Bu esa elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yana bir bor tekshirish imkoniyatini beradi.

(1.2) tenglamani ushbu ko'rinishda tekshirib bo'lmaydi, chunki unga ionlar va dissotsilanmagan molekularning konsentrasiyalari kiradi, ularni tajribada aniqlab bo'lmaydi. Ammo ushbu tenglamani tajribaviy tekshirish mumkin bo'lgan ko'rinishga keltirish oson. 1 l eritmada  $C$  g-mol  $CH_3COOH$  bo'lsin va uning dissotsilanish darajasi  $\alpha$  ga teng deylik. Unda  $\alpha C$  g-mol dissotsilangan va shuning uchun

$$C_{CH_3COOH} = C(1 - \alpha); \quad C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = \alpha C \quad (1.3)$$

Olingan qiymatlarni (1.2) tenglamaga qo'ysak

$$\frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = K_D \quad (1.4)$$

ifodani olamiz. Ushbu ko'rinishda massalar ta'siri qonunining elektrolit eritmaloriga qo'llanishi tajribada tekshirilishi mumkin, buning uchun turli konsentrasiyalarda  $\alpha$  aniqlanadi va  $K_D$  hisoblab tekshiriladi. (1.4) tenglamani **Ostvaldning suyultirish qonuni**<sup>2</sup> deyiladi. Ushbu ko'rinishda u faqat binar elektrolitlarga qo'llanishi mumkin, ammo uni xohlagan elektrolitga oson umumlashtirsa bo'ladi. Kuchsiz elektrolitlar uchun Ostvaldning suyultirish qonuni tajriba bilan kelishadi. Yuqoriroq

<sup>2</sup>Vilgelm Ostvald Arrenius g'oyalari fizik-kimyoviy jarayonlarning katta guruhiga tatbiq etgan. 1909 yilda kataliz, kimyoviy muvozanat va reaksiya tezligini boshqarishning asosiy tamoyillarini ishlab chiqish sohasidagi faoliyati uchun Nobel mukofoti bilan taqdirlangan.

konsentrasiyalardagina chetlanishlar kuzatiladi, ammo ushbu chetlanishni, konsentrasiya oʻrniga aktivlik qoʻyib, yoʻqotish mumkin.

Kuchli elektrolit eritmaları uchun Ostvald qonuni oʻzini oqlamaydi va kichik konsentrasiyalarda ham  $K_D$  oʻzgaradi. Demak, Arreniusning kuchli elektrolit molekularining qisman dissotsilanishi haqidagi nuqtai nazari notoʻgʻri ekan.

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi amalda keng qoʻllaniladi, xususan, analitik kimyoning koʻpgina qismlari batamom Arrenius nazariyasiga asoslangandir. Ammo ushbu nazariya boʻyicha miqdoriy hisoblarni faqat kuchsiz elektrolitlar uchun qilish mumkinligini yana bir bor taʼkidlamogʻ lozimdir.

### **1.6. Elektrolit eritmalarining termodinamik nazariyasi**

Dissotsilanish darajasi katta boʻlgan kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi konsentrasiyaga bogʻliq, chunki eritmada koʻp sonli ionlarning toʻplanishi natijasida ularning oʻzaro taʼsiri sezilarli boʻladi. Bogʻning ionliligi yuqori boʻlgan koordinasion turdagi kristall strukturada moddalar kuchli elektrolitlarning xossalriga ega boʻladi. Bunday moddalarga koʻpgina tuzlarni misol qilish mumkin. Ularning kristall panjarasida alohida molekulanı ajratish mumkin emas. Shuning uchun bunday moddalarning kutbli erituvchilarda (suv) erishida eritmaga alohida solvatlangan ionlar oʻtadi va buning natijasida elektrolitik dissotsilanish toʻliq boradi, yaʼni eritmada dissotsilanmagan zarrachalar boʻlmaydi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi haqidagi tushunchani qoʻllab boʻlmaydi, chunki ushbu tushuncha eritmada dissotsilanmagan zarachalarning bir qismi mavjudligini hisobga oladi.

Maʼlum sharoitlarda, masalan, erituvchining dielektrik singdiruvchanligi kichik boʻlgan vaqtda, qarama-qarshi zaryadli solvatlangan ionlarning oʻzaro elektrostatik taʼsirlashishi uchun sharoit yaratiladi. Bunda solvatlangan ionlar bir biriga juda yaqin masofagacha yaqinlashadi va ion juftini hosil qiladi. Ion jufti murakkab agregat boʻlib, erituvchi molekulari bilan oʻrab olingan ikkita qarama-qarshi zaryadlangan ionlardan iborat boʻladi, unda elektr zaryadlari oʻzaro kompensasiyalangandir. Bunday jarayon assosilanish deyiladi. Oʻzining tabiati va hosil boʻlish mexanizmi boʻyicha ion juftlari kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanmagan molekulariga ayniy emas.

Kuchli elektrolitlar eritmalarida ion juftlarining hosil boʻlishi haqidagi tushuncha Byorrum va Semenchenkolar tomonidan kiritilgan. Ushbu tushunchaga binoan har bir erituvchi uchun maʼlum  $q$  parametri

(Byorrum parametri) mavjud bo'lib, bu parametr ion jufti hosil bo'lishi jarayonida ionlarning bir biriga qanchalik yaqin kelishini ko'rsatuvchi masofani bildiradi. Ushbu parametr

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{(2\epsilon k T)} \quad (I.5)$$

munosabatdan aniqlanadi, bu yerda:  $z_+$ ,  $z_-$  – kation va anionlarning zaryadlari;  $e$  – elektronning zaryadi  $4,8 \cdot 10^{-10}$  el.st.birlik;  $k$  – Bolsman doimiysi,  $J/K$ ;  $T$  – absolyut harorat,  $K$ ;  $\epsilon$  – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi.

(I.5) munosabatdan ko'rinishicha, ionlar zaryadining ortishi ularning o'zaro ta'sirlashish masofasini orttiradi. Aksincha, erituvchi dielektrik singdiruvchanligining ortishi ionlar o'rtasida elektrostatik o'zaro ta'sirlashish kuchini  $\epsilon$  marotaba kamaytiradi. Shu sababli, dielektrik singdiruvchanligi katta bo'lgan qutbli erituvchilarda ion juftlarining paydo bo'lishi qiyinlashadi. Hattoki nisbatan kichik masofalarda ionlarning o'zaro ta'sirlashishini hisobga olmasa bo'ladi ( $q$  ning qiymati kichik), shuning uchun ionlarni izolyasiyalangan deb hisoblasa bo'ladi. (I.5) tenglamaga muvofiq harorat ortishi bilan Byorrum parametri kamayadi va ionlarning o'zaro ta'sirlari kichikroq masofalarda kuchsizlanadi, bu esa ionlarning issiqlik harakati energiyasining ortishi bilan tushintiriladi. Berilgan harorat va ionlarning zaryadida Byorrum parametri har bir erituvchi uchun aniq qiymatga ega bo'ladi. Masalan, bir zaryadli ionlar uchun suvda ( $z_+ = z_- = 1$ )  $25^{\circ}C$  da

$$q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 8} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ sm} = 0,357 \text{ nm}.$$

Agar ionlar orasidagi masofa ushbu kattalikdan kichik bo'lsa, u holda molekulanı dissotsilanmagan deb hisoblasa bo'ladi. Agar  $q > 0,357$  nm bo'lsa, ionlarni izolyasiyalangan deb hisoblasa bo'ladi.

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarida ionlar Byorrum parametridan ancha kattaroq masofalarda joylashadilar, o'zaro ta'sirlashmaydilar va bunda elektrolit to'liq ionlangan bo'ladi. Eritmaning konsentrasiyasi oshirilganda, ionlar orasidagi masofa qisqaradi, bu esa ionlararo o'zaro ta'sirni kuchaytiradi. Buning natijasida kuchli elektrolitlar eritmalarining (eritma zarachalarining umumiy miqdoridan bog'liq bo'lgan) tajribada aniqlanadigan xossalari ( $\Delta p$ ,  $\Delta T_{qay}$ ,  $\Delta T_{muz}$  va boshqalar) to'liq ionlangan hol uchun hisoblangandan kichik bo'ladi. Masalan,  $K_2SO_4$  ning ionlanishida izotonik koeffitsiyentning nazariy qiymati 3 ga teng bo'lishi kerak, chunki ushbu tuz eritmada 3ta ionga

ajraladi. Eritmani muzlash haroratining kamayishi bo'yicha aniqlangan izotonik koeffitsientning tajribaviy qiymati 2,42. Shu sababli, dissotsilanishning ehtimoliy darajasi  $\alpha=71\%$ . Ionlanish to'liq bo'lmagan va eritmada dissotsilanmagan zarrachalarning ma'lum miqdori bordek fikr tug'iladi. Aslida esa ushbu effekt solvatlangan ionlarning assosilanishi natijasida ion juftlarining hosil bo'lishi bilan bog'liqdir. Shu sababdan, tajribada aniqlanadigan kuchli elektrolitlar eritmalaridagi ionlanish darajasi tuyulgan deyiladi. Shunday qilib, kuchli elektrolitlar eritmaları uchun ideal eritmalar qonunlarini qo'llab bo'lmaydi. Bunday eritmalarining xossalarini miqdoriy ifodalash eritmadaagi zarrachalarning umumiy sonini belgilaydigan omillarning ko'pligi bilan murakkablashadi.

Hozirgi paytdagi tassavurlarga ko'ra kuchli va kuchsiz elektrolitlar erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda kimyoviy birikmalarning ikkita turlicha holatidir. Bitta erituvchida (masalan, suvda) elektrolit kuchli bo'lishi, boshqa erituvchida (masalan, organik erituvchi) esa, ushbu elektrolit kuchsiz dissotsilanishi mumkin.

Elektrolit eritmalarida ideallikdan chetlanish kuchliroq bo'ladi. Bu ionlar orasida elektrostatik ta'sirlar bilan tushuntiriladi. Kuchsiz elektrolitlarda bunday ta'sirlar kuchsizroq, chunki kuchsiz elektrolitlar qisman dissotsilanadi. Kuchli elektrolitlarda ionlararo elektrostatik ta'sirlar kuchli bo'lganligi sababli, ularni noideal eritmalar deb qarab, aktivlik usulidan foydalanish kerak. Real eritmalarining xossalarini ifodalashda ideal eritmalarining sodda munosabatlaridan foydalanish mumkin bo'lishi uchun 1907 yili Lyuis effektiv konsentrasiya, ya'ni aktivlik degan formal tushunchani fanga kiritdi. Aktivlik erigan moddaning haqiqiy konsentrasiyasi bilan

$$a = \gamma C \quad (1.6)$$

ifoda orqali bog'langan, bu yerda:  $a$  – aktivlik;  $C$  – konsentrasiya;  $\gamma$  – aktivlik koeffitsiyenti. Aktivlik konsentrasiyaning o'lchov birliklarida ifodalanadi, chunki aktivlik koeffitsienti o'lchov birligi bo'lmagan kattalikdir. U ushbu eritma xossalarini ideal eritma xossalaridan chetlanish darajasini tasvirlaydi. Ionlar orasida o'zaro ta'sir deyarli bo'lmagan cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmaları uchun aktivlik konsentrasiyaga teng bo'lib qoladi va aktivlik koeffitsiyenti birga teng bo'ladi. Agar konsentrasiya o'miga Raul, Genri, Vant-Goff va boshqa qonunlarni ifodalovchi tenglamalarga aktivlikning tajribaviy qiymatlarini qo'ysak, ushbu tenglamalar real eritmalar, xususan, kuchli elektrolitlarning eritmaları uchun ham adolatli bo'lib qoladi. Aktivlik

tushunchasining kiritilishi real eritmadagi zarrachalarning o'zaro ta'sirlashishini murakkab tomonlariga e'tibor bermasdan, sistema xossalarning ideallikdan chetlashishga olib keluvchi ushbu ta'sirlashishning umumiy effektini baholash va ideal eritmalar qonunlarini real sistemalarga qo'llash imkoniyatini beradi.

$M_{v_+} A_{v_-}$  kuchli elektrolitni ko'rib chiqamiz:

$$M_{v_+} A_{v_-} \leftrightarrow v_+ M^{Z^+} + v_- A^{Z^-}; \quad v = v_+ + v_- \quad (I.7)$$

Eritmaning elektroneytral bo'lishi talabiga muvofiq elektrolitning kimyoviy potentsiali  $\mu_2$  ionlarning kimyoviy potentsiallari bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (I.8)$$

Elektrolitni tashkil qiluvchilarning kimyoviy potentsiallari aktivliklar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2; \\ \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+; \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_-; \end{aligned} \quad (I.9)$$

(I.9) tenglamalarni (I.8) ga qo'ysak:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (I.10)$$

$\mu_2^0$  ning shunday standart holatini tanlaylikki, elektrolit va ionlarning standart kimyoviy potentsiallari orasida (I.8) ko'rinishdagi munosabat adolatli bo'lsin:

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (I.11)$$

(I.11) tenglamani hisobga olib, qisqartirishlardan so'ng, (I.10) dan:

$$\ln a_2 = v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_- \quad \text{yoki} \quad a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (I.12)$$

Alohida ionlarning aktivliklarini tajribadan topib bo'lmaganligi sababli, elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi tushunchasini kiritamiz (kation va anionlar aktivliklarining o'rtacha geometrik qiymati):

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}; \quad v = v_+ + v_- \quad (I.13)$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligini tajribada aniqlasa bo'ladi. (I.12) va (I.13) tenglamalardan:

$$a_{\pm} = a_{\pm}^v \quad (I.14)$$

Kation va anionlarning aktivliklarini quyidagi munosabatlar orqali ifodalasa bo'ladi:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_- \quad (I.15)$$

bu yerda:  $\gamma_+$  va  $\gamma_-$  — kation va anionlarning aktivlik koeffitsiyentlari;  $m_+$  va  $m_-$  — elektrolit eritmasidagi kation va anionlarning molyalligi:

$$m_+ = mv_+ \quad \text{BA} \quad m_- = mv_- \quad (I.16)$$

$a_+$  va  $a_-$  larning qiymatlarini (I.15) dan (I.13) ga qo'ysak,

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (I.17)$$

bu yerda:  $\gamma_{\pm}$  – elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (I.18)$$

$m_{\pm}$  – elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (I.19)$$

Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti  $\gamma_{\pm}$  kation va anionlar aktivlik koeffitsientlarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi; elektrolit ionlarining o'rtacha konsentrasiyasi  $m_{\pm}$  esa, kation va anionlar konsentrasiyalarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi.

(I.16) dan (I.19) ga  $m_+$  va  $m_-$  larning qiymatlarini qo'ysak,

$$m_{\pm} = m \nu_{\pm} \quad (I.20)$$

bu yerda:

$$\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (I.21)$$

Binar bir-bir valentli  $MA$  elektrolit uchun (masalan,  $NaCl$ ):

$\nu_+ = \nu_- = 1$ ;  $\nu_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$ ;  $m_{\pm} = m$  – elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi uning molyalligiga teng.

Binar ikki-ikki valentli  $MA$  elektrolit uchun ( $MgSO_4$ ):

$\nu_+ = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = (1^2)^{1/2} = 1$ ;  $m_{\pm} = m$ .

$M_2A_3$  elektrolit uchun [ $Al_2(SO_4)_3$ ]:  $\nu_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2,55$ ;  $m_{\pm} = 2,55m$ .

Shunday qilib, umumiy holda, elektrolit ionlarining molyalligi  $m_{\pm}$  elektrolitning molyalligi  $m$  ga teng emas.

Komponentlarning aktivligini aniqlash uchun eritmaning standart holatini bilish kerak. Eritmadagi erituvchi uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi (1-standart holat):

$$x_1 = 1; a_1 = 1; \gamma_1 = 1 \quad (I.22)$$

Kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati sifatida elektrolit ionlarining konsentrasiyasi 1 ga teng bo'lgan gipotetik eritma tanlanadi (cheksiz suyultirilgan eritma xossalriga ega bo'lgan):

$$m_{\pm} = 1; \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, m}| \rightarrow 1; a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1; c_{\pm} = 1; \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, c}| \rightarrow 1; a_{\pm, c} = c_{\pm} = 1; \quad (I.23)$$

$$x_{\pm} = 1; \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, x}| \rightarrow 1; a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi  $a_{\pm}$  va elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti  $\gamma_{\pm}$  elektrolit konsentrasiyasini ifodalashga bog'liq:

$$a_{\pm, x} = \gamma_{\pm, x} x_{\pm};$$

$$a_{\pm, m} = \gamma_{\pm, m} m_{\pm};$$

$$(I.24)$$

$$a_{\pm,c} = \gamma_{\pm,c} c_{\pm}$$

Bu yerda:

$$x_{\mp} = v_{\pm} x; \quad m_{\mp} = v_{\pm} m; \quad c_{\mp} = v_{\pm} c \quad (I.25)$$

Kuchli elektrolit eritmasi uchun

$$a_{\pm,x} = a_{\pm,m} 0,001 M_1 = a_{\pm,c} \frac{0,001 M_1}{\rho_1};$$

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm,m} (1 + 0,001 m v M_1) = \gamma_{\pm,c} [\rho - 0,001 c (M_2 - v M_1)] \frac{1}{\rho_1},$$

bu yerda:  $M_1$  – erituvchining molyar massasi;  $M_2$  – elektrolitning molyar massasi;  $\rho$  – eritmaning zichligi;  $\rho_1$  – erituvchining zichligi;  $\gamma_{\pm,x}$  – rasional aktivlik koeffitsiyenti;  $\gamma_{\pm,m}$  va  $\gamma_{\pm,c}$  – amaliy o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti  $\gamma_{\pm,m} \equiv \gamma_{\pm}$  va  $\gamma_{\pm,c} \equiv f_{\pm}$ , kabi belgilanadi.

Kuchli elektrolitlar eritmasini optik va spektral analiz usullari vositasida tekshirish bu eritmalarda dissotsilanmagan molekular bo'lmashligini ko'rsatdi. Kuchsiz elektrolit eritmalarining fizikaviy va kimyoviy xossalari va bu xossalarning eritma suyultirilganda o'zgarishining sababi, asosan, dissotsilanish darajasining o'zgarishidir. Kuchli elektrolitlar istalgan konsentratsiyada to'la dissotsilangan bo'lganligi uchun ular xossalarning o'zgarish sababini dissotsilanish darajasi bilan tushuntirib bo'lmaydi, dissotsilanish darajasi tushunchasi bu o'rinda o'z ma'nosini yo'qotadi.

Kuchli elektrolitlar xossalarning o'zgarishi, asosan, ionlar orasidagi tortishuv kuchining o'zgarishiga bog'liqdir. Kuchli elektrolit xossalarning o'zgarishi, jumladan, eritma suyultirilganda o'zgarishi, asosan, ana shu elektrostatik tortishuv kuchining o'zgarishidan kelib chiqadi. Bular, kuchli elektrolitlarning yangi nazariyasini yaratishga da'vat qildi. 1894-yilda Van-Lar ionlar o'rtasidagi elektrostatik kuchni e'tiborga olish kerakligini aytdi, Sezerlend (1902) va Ganch (1906) kuchli elektrolit xamma konsentratsiyada to'la dissotsilangan degan nazariyani ko'tarib chiqdilar va hokazo. 1923 yillarda Debay va Gyukkel kuchli elektrolitlarning mikdoriy nazariyasiga asos soldilar. Elektrolit eritmalarning xossasiga elektrostatik tortishuv katta ta'sir ko'rsatganligidan, asosiy ish, bu kuchni miqdoriy ifodasi bo'lmish aktivlik koeffitsiyentini aniqlashga qaratildi.

**Ion kuchi.** Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi bilan shu ionlar zaryadi kvadrati ko'paytmasi yig'indisining yarmiga eritmaning **ion kuchi** deyiladi:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Masalan, 1000 g suvda 0,01 mol  $\text{CaCl}_2$  va 0,1 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erigan bo'lsa, eritmaning ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Eritmaning ion kuchi ionlar aktivligiga taʼsir qiladi. Malum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsiyenti ( $\gamma$ ) faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq, bo'lib ionlarning xiliga bog'liq emas (**ion kuchi qoidasi**). Eritmaning ion kuchi 0,2 dan kam bo'lgandagina, ushbu qoidaga rioya qilinadi.

Bu qoidadan quyidagi xulosani chiqarish mumkin: ayrim ionlarning aktivlik koeffitsiyenti ( $\gamma$  va  $\gamma_-$ ) faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ion kuchi bir xil bo'lgan eritmalarda, ulardagi ionlarning xilidan qati nazar, bir xil qiymatga ega bo'ladi. I.1-jadvalda turli ionlarning ion kuchi va ularga to'g'ri kelgan aktivlik koeffitsiyenti berilgan. Bu jadvaldagi ma'lumotlarni hisoblashda,  $\text{K}^+$  va  $\text{Cl}^-$  ionlarning aktivligi bir-biriga baravar deb faraz qilingan.

I.1-jadval

Har xil ion kuchida ionlarning aktivlik koeffitsiyenti

Ion kuchi	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
ionlar	Ativlik koeffitsiyenti						
$\text{H}^+$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84
$\text{OH}^-$ , $\text{Li}^+$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
$\text{Na}^+$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,80
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,84	0,79
$\text{SO}_4^{2-}$	0,77	0,71	0,63	0,56	0,47	0,35	0,26

Bu ma'lumotlar faqat suyultirilgan eritmalar uchun muvofiq bo'lib, konsentrlangan eritmalarga to'g'ri kelmaydi.

### I.7. Kuchli elektrolit eritmalarining elektrostatik nazariyasi (Debay-Gyukkel nazariyasi)

Debay va Gyukkellar tomonidan rivojlantirilgan (1923) kuchli elektrolitlar suyultirilgan eritmalarining elektrostatik nazariyasi elektrolitning o'rtaacha aktivlik koeffitsiyentini, kuchli elektrolitlarning

elektr o'tkazuvchanligini nazariy hisoblashga imkon berdi hamda ion kuchi qoidasini nazariy asosladi. Bu nazariyada faqat cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun adolatli bo'lgan qator taxminlar qilingan:

–ionlarga matematik nuqtalar kabi qaraladi, bu esa ionning xususiy hajmini hisobga olmagan holda suyultirilgan eritmalar uchun mumkin;

–ionlar orasida faqat kulon o'zaro ta'sirlar hisobga olinadi va boshqa har qanday ta'sirlar (ion-dipol; assosilangan komplekslarning hosil bo'lishi) inkor etiladi;

–eritmaning dielektrik doimiysi erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga nisbatan o'zgarishi hisobga olinmaydi;

–Bolsman taqsimoti faqat suyultirilgan eritmalar uchun adolatli bo'lgan holda olinadi;

–elektrostatik ta'sir markaziy ion bilan uning ion atmosferasi orasidagi ta'sir sifatida qaraladi va ion atmosferasi statik deb hisoblanadi;

–ion atmosferasining umumiy zaryadi markaziy atom zaryadiga teng va unga qarama-qarshi.

Debay-Gyukkel chiqargan tenglamadan binar  $z_+$ ,  $z_-$  valentli elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsientini hisoblash mumkin:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (1.26)$$

bu yerda:  $A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ ,  $\epsilon$  – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi; suyultirilgan suvli eritmada 298 K da  $\epsilon = 78,3$ ; va  $A = 0,509$ ;  $I$  – ion kuchi.

Yuqoridagi Debay-Gyukkel tenglamasini faqat juda suyultirilgan eritmalar uchun qo'llash mumkin va ushbu tenglama Debay-Gyukkelning chegaraviy, ya'ni cheksiz suyutirilgan eritma qonuni ham deyiladi.

Debay-Gyukkelning chegaraviy qonuni ion kuchi qoidasini nazariy asoslab beradi: elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti (eritmaning berilgan ion kuchida) cheksiz suyultirilgan eritmada doimiy kattalik bo'lib, eritmada boshqa elektrolitlarning tabiatiga bog'liq emas.

Konsentrasiya ortishi bilan  $\gamma_{\pm}$  ning tajribaviy va (1.26) tenglama yordamida hisoblangan qiymatlari orasidagi farq kattalashadi.

(1.26) tenglamadan ko'rinishicha, 298K da suvli eritmalarda  $(-\lg \gamma_{\pm}) = f(\sqrt{I})$  bog'liqlik grafigi burchak koeffitsiyenti  $z_+ z_- \cdot 0,509$  ga teng bo'lgan to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Aslida ion kuchi 0,01 dan 0,20 gacha bo'lgan oraliqda, ushbu bog'liqlik egri chiziq bilan ifodalanadi, lekin ushbu egriga koordinata boshidan o'tkazilgan urinmaning burchak koeffitsiyenti nazariy  $z_+ z_- \cdot 0,509$  qiymat bilan yaxshi kelishadi. Debay-Gyukkel qonuni elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining

haroratga, erituvchining dielektrik sindiruvchanligiga va ionning zaryadiga bog'liqligini (cheksiz suyultirilgan eritma uchun) qoniqarli darajada ifodalaydi. (I.26) tenglamani keltirib chiqarishda kiritilgan soddalashtirishlardan biri real markaziy ion nuqtaviy zaryad sifatida qaralganidir. Agar markaziy ionning o'lchamlari hisobga olinsa, o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti uchun aniqroq tenglamani olamiz:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (I.27)$$

bu yerda:  $B$  – suvli eritmalar uchun  $298K$  da  $0,33 \cdot 10^8$  ga teng bo'lgan nazariy koeffitsiyent;  $a$  – tajribada aniqlanadigan ionning o'rtacha effektiv diametri. (I.27) tenglama elektrolitning konsentrasiyasi ortishi bilan aktivlik koeffitsiyenti kamayadigan hol uchun o'rtacha aktivlik koeffitsiyentlari bilan qoniqarli ravishda mos keladi. Ammo (I.27) tenglama elektrolitning konsentrasiyasi ortishi bilan o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining ortishini tushuntira olmaydi.

Elektrolit konsentrasiyasining keng sohasida quyidagi yarim empirik tenglama tajriba bilan qoniqarli natijani beradi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + c'I \quad (I.28)$$

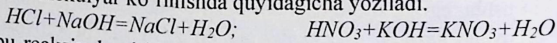
bu yerda  $c'I$  dipol molekularining erigan modda ionlari atrofida qutblanishini hisobga olish uchun kiritilgan,  $C$  doimiy koeffitsiyent bo'lib, tajribada aniqlanadi.

Shunday qilib, konsentrlangan eritmalar uchun elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentini konsentrasiyadan bog'liqligini tajribaviy natijalardan hisoblab topa oladigan aniq nazariya hozirgi kungacha yaratilmagandir.

## 1.8. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining qo'llanilishi

### 1.8.1. Ionli reaksiyalar

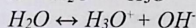
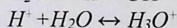
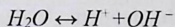
Arrenius nazariyasiga binoan elektrolit eritmalarda reaksiyalar ionlararo boradi va ionli reaksiyalar deyiladi. Ularga faollanish energiyasining yo'qligi xosdir, shuning uchun ularning tezligi juda katta. Ionli reaksiyalarni ifodalashda moddaning eritmadagi holati hisobga olinadi va kuchli elektrolitlar ionlar ko'rinishida, kuchsiz elektrolitlar, noelektrolitlar, gazsimon va qattiq moddalar molekulyar ko'rinishda yoziladi. Masalan, kuchli kislotalarni kuchli asoslar bilan neytrallanish reaksiyalari molekulyar ko'rinishda quyidagicha yoziladi.



Agar ushbu reaksiyalarni ionli ko'rinishda yozsak, ikkala reaksiya ham bir xil ionlarning  $H^+ + OH^-$  ta'sirlashishi ko'rinishiga keladi. Har qanday

kuchli kislolaning kuchli asosda neytrallanishi bir xil issiqlik effekti bilan kuzatilishi mana shunday tushuntiriladi. Ionli reaksiyalar doimo dissotsilanishi kam bo'lgan yoki qiyin eruvchan birikmalar hosil bo'lishi tomon boradi. Ionli reaksiyalar analitik kimyoda keng ko'rib chiqiladi.

Amaliyotda ionli reaksiyalar ko'pincha suvli eritmalarda o'rganilganligi sababli, suv elektrolit sifatida o'zining qanday tutishini ko'ramiz. Ma'lumki, suv juda kichik bo'lsa ham, o'lchab bo'ladigan elektr o'tkazuvchanlikka ega, bu esa uning dissotsilanishi bilan bog'liqdir:



Barcha keyingi xulosalarni keltirib chiqarishda soddalashtirilgan  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$  tenglamadan foydalanish mumkin.

Suvning dissotsilanish darajasi katta emas, taxminan 0,0000001 ni tashkil qiladi. Ammo suvning elektrolitik dissotsilanishi juda katta ahamiyatga ega. Ushbu jarayonga massalar ta'siri qonunini qo'llab, quyidagi

$$\frac{C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = K_D \quad (I.29)$$

tenglamada yozish mumkin, bu yerda  $K_D$  – suvning dissotsilanish konstantasi. Dissotsilanmagan suvning konsentrasiyasi  $C_{H_2O}$  doimiy va amalda barcha suvning konsentrasiyasiga teng: 55,6 g- mol/ l, shuning uchun

$$C_{H^+} C_{OH^-} = 55,6 K_D = K_{H_2O} \quad (I.30)$$

$K_{H_2O}$  doimiy kattalik bo'lib, suvning ion ko'paytmasi deyiladi. Barcha suvli eritmalarda vodorod ionlari konsentrasiyasini gidroksil ionlari konsentrasiyasiga ko'paytmasi o'zgarmas haroratda doimiy bo'lib, xona haroratida taxminan  $10^{-14}$  ga teng. Neytral eritmalarda  $C_{H^+} = C_{OH^-} \approx 10^{-7}$ .

### I.8.2. Kislota-asos nazariyalari

1887 yili Arrenius va Ostvaldlar elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida kislotalar uchun "eritmada vodorod ionlarini hosil qiluvchi moddalar" deb, asoslar uchun "eritmada gidroksil ionlarini hosil qiluvchi moddalar" deb ta'rif berishgan. Bu nazariya suvsiz  $HCl$  kislotami yoki yo'qmi, ammiak va aminlar suvsiz holda asosmi yoki yo'qmi, degan savolga javob bermaydi. Bundan tashqari, alkogolyatlar ( $RO$ ) va amid anioni ( $NH_2^-$ ) kuchli asoslar bo'lib, ular gidroksil ionini o'zida tutmasligini ham hisobga olmaydi.

1923 yilda Brensted va Laurilar o'zlarining protolitik kislota-asos nazariyasini taklif qildilar. Kislota – o'zidan proton ajratib chiqarish xususiyati bor modda (protonning donori), asos – protonni biriktirib olish xususiyati bor modda (protonning akseptori). Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan oksidlovchidan qaytaruvchiga elektron o'tsa, kislota-asos reaksiyasida kislotadan asosga proton o'tadi. Kislota-asos reaksiyalarida protonning bilvosita roli ta'kidlanib, kislota va asos protolit deb, kislota-asos reaksiyasi esa, protolitik reaksiya deb ataladi. Reaksiyada kislota va asos bilan bir qatorda erituvchi molekulasini ham ishtirok etsa, bunday reaksiya kislota va asosning ionlanishi deyiladi. Ionlangan kislota va asoslarning protolit eritmalaridagi reaksiyalari neytrallanish reaksiyasi deyiladi. Agar ionlar erituvchi bilan reaksiyaga kirishsa, bunday reaksiya solvoliz (gidroliz) deyiladi.

Erituvchilar kislota va asoslarga nisbatan olganda bir necha guruhga bo'linadi. O'z protonini oson beruvchi erituvchilar (suvsiz  $CH_3COOH$ ,  $CHOOH$ ,  $H_2SO_4$ ) protogen erituvchilar deyiladi. O'ziga protonni oson biriktirib oladigan erituvchilar (suyuq ammiak, aminlar) protofil erituvchilar deyiladi. Proton berish yoki biriktirish xususiyati bo'lmagan erituvchilar (benzol, xlorbenzol, toluol) aproton erituvchilar deyiladi. Aproton erituvchilarda kislota ham, asos ham ionlanmaydi, erituvchilarning o'zi ham ionlanmagan bo'ladi. Amfoter yoki amfiprotion deb atalgan erituvchilarda ma'lum sharoitda proton biriktirib olish va proton berish xususiyati bo'ladi, ya'ni bunday erituvchilar, sharoitga qarab yo kislota yoki asos bo'lishi mumkin (masalan, suv, etil spirti). Erituvchi molekulasini bilan solvatlangan proton lioniya ioni deb, erituvchi ionlanganda hosil bo'lgan anion liata deb ataladi. Lioniya va liata ionlari konsentrasiyalarining ko'paytmasi avtoprotolizning shartli konstantasi deyiladi.

Protolitik nazariyaga binoan har bir kislota uchun kamida bitta protonga kam bo'lgan o'zining asosi mos keladi va ular kislota-asos mezomer juftligi deyiladi:

$HA/A^-$  yoki  $BH/B^-$ . Masalan,  $HNO_3/NO_3^-$ ;  $HCl/Cl^-$ ;  $HSO_4^-/SO_4^{2-}$ ;  $NH_4^+/NH_3$ ;  $H_2O/OH^-$ ;  $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$ ;  $CH_3NH_2/CH_3NH^-$ ;  $CH_3NO_2/CH_2NO_2^-$ . Gaz holatidagi  $HCl$  kislota emas, u suv (asos) ishtirokida kislotaga aylanadi.

Arrenius nazariyasidan farqli ravishda, molekular ham, ionlar ham kislota yoki asos bo'lishi mumkin. Brensted-Lauri nazariyasi proton bermaydigan hamda ko'pgina organik moddalarning kislota yoki asosligini tushuntira olmaydi.

Umumlashgan kislota-asos nazariyasi yoki Lyuis nazariyasiga ko'ra moddalarning kislota-asos xossalari ularning tarkibida vodorod yoki kislorod bo'lishi va erituvchining ta'siriga emas, balki moddalarning tuzilishiga bog'liq:

–asos erkin elektron jufti bor modda bo'lib, juft elektronlar boshqa atomning barqaror elektronlar guruhini tashkil qilishda ishtirok etishi mumkin (elektronga boy birikmalar), masalan,  $\text{OH}^-$ ;  $\text{F}^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$ ;  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

–kislota atomida barqaror elektronlar guruhi hosil qilish uchun, boshqa atomning erkin juft elektronlaridan foydalana oladigan moddalardir (elektronga taqchil birikmalar), masalan,  $\text{H}^+$ ;  $\text{Li}^+$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{BF}_3$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ .

Boshqacha qilib aytganda, kislota juft elektronlar akseptori, asos esa juft elektronlar donoridir.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  lar elektroneytral birikmalar, lekin markaziy atomlar *B*, *Al*, *Fe* dagi elektron taqchillik shundan iboratki, ular atrofida barqaror 8 ta (oktet) elektron qobig' o'rniga 6 ta (sekstet) elektron qobug' mavjuddir. Shuning uchun, ular reaksiyalarda o'ziga yana ikkita elektron biriktirib olishga harakat qiladi va shuning uchun kislotali xossa namoyon qiladi.

Organik moddalarning kislotali yoki asosli xususiyatlari to'g'risida gap ketganda ularga Lyuis nazariyasi ko'proq mos keladi. Kislotalilik va asoslilik tushunchalari nisbiy tushunchalar bo'lib kislotalilik asos ishtirokida namoyon bo'ladi. Demak moddaning kislota yoki asos bo'lishi uni o'rab turuvchi moddalar xususiyatiga bog'liqdir. Amfoter xossaga ega bo'lgan suv ammiakka nisbatan kislota, sulfat kislotaga nisbatan asosdir.

Shunday qilib, Lyuis nazariyasiga ko'ra, faqat protonli moddalargina emas, balki protonsiz – aproton moddalar ham kislota bo'la olishi mumkin, bu esa kislota tushunchasini kengaytirdi va umumlashtirdi.

Toshkent davlat universiteti fizikaviy kimyo kafedrasining mudiri bo'lib ishlagan (1935–1944) M.I. Usanovich ham o'zining kislota-asos nazariyasini yaratgan. Usanovich nazariyasi proton va aproton kislota-asos nazariyalarini o'z ichiga oldi va kislota hamda asos tushunchalarini yanada umumlashtirdi. Usanovich nazariyasi kislota bilan asoslarning birikib, tuz hosil qilishiga asoslangan:

–kislota – kation berish va anion biriktirib olish xususiyati bor modda;

–asos – anion berish va kation biriktirib olish xususiyati bor modda.

Yuqoridagi fikrlarga ko‘ra, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham kislotas-asos reaksiyalarining bir turidir.

Shuni ta’kidlash lozimki, suvli eritmalarini o‘rganayotganda klassik tushunchalar bilan chegaralansa bo‘ladi. Bunda  $C_{H^+} > C_{OH^-}$  bo‘lgan eritmalar kislotali,  $C_{OH^-} > C_{H^+}$  bo‘lganda esa, ishqoriy hisobalanadi. Eritmalarning kislotali xossalarini Serensen vodorod ko‘rsatkich  $pH$  orqali ifodalashni taklif qilgan:

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad (I.31)$$

Vodorod ko‘rsatkich  $pH < 7$  bo‘lganda eritmalar kislotali,  $pH > 7$  bo‘lganda ishqoriy va  $pH = 7$  da neytral bo‘ladi. (I.31) tenglamani suyultirilgan eritmalariga qo‘llasa bo‘ladi. Konsentrasiyasi yuqoriroq bo‘lgan kislotas va asoslarning eritmaları uchun  $pH = -\lg a_{H^+}$  tenglama qo‘laniladi, bu yerda  $a_{H^+}$  -vodorod ionlarining aktivligi.

Barcha suvli eritmalarda vodorod ionlari konsentraciyasini gidroksil ionlari konsentraciyasiga ko‘paytmasi o‘zgarimas haroratda doimiy bo‘lib, xona haroratida taxminan  $10^{-14}$  ga teng. Neytral eritmalarda  $C_{H^+} = C_{OH^-} \approx 10^{-7}$ . Demak suvning ion ko‘paytmasi  $C_{H^+} C_{OH^-} = K_{H_2O}$  ekanligidan  $pK_{H_2O} = -\lg K_{H_2O} = 14$  kelib chiqadi. Harorat o‘zgarishi bilan  $pK_{H_2O}$  ning qiymati turlicha bo‘ladi:

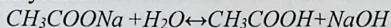
T, °C	0	10	20	25	30	40	50	60
$pK_{H_2O}$	14,94	14,53	14,16	13,99	13,83	13,53	13,26	13,01
	4	5	7	7	3	5	2	7

Sharoitlarga bog‘liq ravishda kislotas va ishqoriy xossalarni namoyon qiluvchi amfolitlar katta ahamiyatga ega. Bunday elektrolitlarning amfoterlik xossalari ularning molekulari muhitning  $pH$  ga bog‘liq ravishda turli ionlarga dissotsilanishi bilan bog‘liq (masalan,  $Zn(OH)_2$ ) yoki amfolit molekulasining o‘zida ikkita funksional guruh bo‘lib, ulardan biri kislotali, ikkinchisi esa, asosli xossalarga ega bo‘ladi (masalan, aminokislotalar).

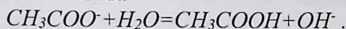
### 1.8.3. Tuzlarning gidrolizi

Suvning elektrolitik dissotsilanishi qator muhim natijalarga olib keladi. Bunda paydo bo‘ladigan  $H^+$  va  $OH^-$  ionlari tuzlarning ionlari bilan ta’sirlashishi mumkin, buning natijasida kislotas va asoslar hosil bo‘ladi. Tuzlarning suv bilan bunday kislotas va asoslar hosil qilib ta’sirlashuvi gidroliz deyiladi. Bu jarayon neytrallanish reaksiyasiga teskaridir. Kuchli

kislota va kuchsiz asos, kuchsiz kislota va kuchli asos hamda kuchsiz kislota va kuchsiz asoslardan tashkil topgan tuzlar gidrolizlanadi. Faqat kuchli kislota va kuchli asoslardan tashkil topgan (masalan, NaCl) tuzlar gidrolizlanmaydi. Misol uchun, kuchsiz kislota va kuchli asosdan tashkil topgan tuzning gidrolizini ko'rib chiqamiz. Molekulyar ko'rinishda ushbu jarayon quyidagicha yoziladi:



ionli ko'rinishda



Ko'rinib turibdiki, gidroliz natijasida eritmada gidroksil ionlari to'planadi, shu sababli eritmaning reaksiyasi ishqoriy bo'ladi. Ushbu reaksiyaga massalar ta'siri qonunini qo'llasak,

$$\frac{C_{CH_3COOH} C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} = K_G \quad (I.32)$$

bu yerda  $K_G$  gidroliz konstantasi deyiladi. (I.32) tenglama chap tarafining maxrajiga  $C_{H_2O}$  ham kirishi kerak edi, lekin  $C_{H_2O}$  doimiy bo'lgani uchun uni  $K_G$  ning ifodasiga kiritiladi.  $K_G$  bilan  $K_D$  quyidagicha bog'langan:

$$K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D K_D'} \quad K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D}; \quad K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D'};$$

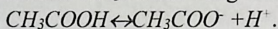
bu yerda:  $K_D$  – kuchsiz kislolaning dissotsilanish konstantasi;  $K_D'$  – kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasi.

Amaliyotda odatda gidroliz darajasi hisoblanadi, u gidrolizlangan molekular miqdorining erigan modda molekularining umumiy miqdoriga nisbatiga teng.

#### I.8.4. Bufar aralashmalar

Ko'pgina reaksiyalar uchun eritmalarning vodorod ko'rsatkichi qiymatini doimiy qilib ushlab turish muhimdir, chunki u jarayonning yo'nalishini va aylanish darajasini belgilaydi, masalan, oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida. Vodorod ko'rsatkichi ayniqsa inson, hayvon va o'simlik organizmlaridagi fiziologik jarayonlar uchun katta ahamiyatga ega. Ko'pgina fermentativ jarayonlar ma'lum  $pH$  lardagina normal ravishda boradi. Shu sababli,  $pH$  ning qiymati deyarli o'zgarmas bo'lib turuvchi eritmalarni tayyorlash juda muxim. Bunday eritmalarni bufer aralashmalar deyiladi. Bufar aralashmalar kislotali va asosli bo'ladi. Kislotali bufer aralashmalar kuchsiz kislota va uning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzidan iborat bo'lsa, asosli aralashmalar kuchsiz asos va uning kuchli kislota bilan hosil qilingan tuzidan (masalan,  $NH_4OH$  va  $NH_4Cl$ ) iborat bo'ladi.

$CH_3COOH$  va  $CH_3COONa$  dan iborat aralashmani ko'rib chiqamiz. Natriy asetatni kuchli elektrolit bo'lib, deyarli to'liq ionlarga dissotsilanadi. Sirka kislotasi kuchsiz elektrolit. Bir xil  $CH_3COO^-$  ionlarni beruvchi tuz ishtirokida sirka kislotasi kuchsiz dissotsilanadi, chunki bir xil ionlar tutuvchi kuchli elektrolit kuchsiz elektrolitning dissotsilanishini bosadi.  $CH_3COOH$  ning dissotsilanish reaksiyasi quydagicha boradi:



Massalar ta'siri qonuniga binoan

$$\frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (I.33)$$

Bundan:

$$C_{H^+} = K_D \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} \quad (I.34)$$

Ammo  $C_{CH_3COOH}$  ning konsentratsiyasi, ushbu kislotaning analitik konsentratsiyasiga teng, chunki u juda kam dissotsilanadi.  $C_{CH_3COO^-}$  ning qiymati esa, tuzning analitik konsentratsiyasiga teng, chunki tuz eritmada to'liq dissotsilanadi, shu sababli:

$$C_{H^+} = K_D \frac{[kislota]}{[tuz]} \quad (I.35)$$

bu yerda: [kislota] va [tuz] – moddalarning analitik konsentratsiyalari. Bundan:

$$pH = pK_D + \lg[tuz] - \lg[kislota] \quad (I.36)$$

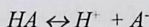
Oxirgi tenglamadan kislotali bufer tuzlarning  $pH$  ini oson hisoblash mumkin. Asosli bufer eritmalar uchun ham xuddi shunday ifodani keltirib chiqarish mumkin. Unga asosning  $pK$  si va uning konsentratsiyasi kiradi. (I.34) tenglamadan ma'lum tarkibli bufer aralashmalarda  $pH$  deyarli o'zgarmas ekanligi kelib chiqadi. Haqiqatan ham agar aralashmani bir necha barobar suyultirsak, kislota va uning tuzi konsentratsiyalari kamayadi, ammo ularning nisbati o'zgarmas qoladi, suyultirishda  $K_D$  ning qiymati ham juda kam o'zgaradi, shu sababli aralashmaning  $pH$  i deyarli o'zgarmaydi. Bufer aralashmalarning  $pH$  i ularga kuchli kislota va ishqorlarni qo'shganda ham kam o'zgarishini ta'kidlab o'tish lozim.

Bunday aralashmalarning bufer ta'siri ularning bufer hajmi bilan tavsiflanadi. 1 litr bufer aralashmaning  $pH$  ini bir birlikka o'zgartirish uchun unga qo'shish zarur bo'lgan asosning  $g-ekv$  lari qiymatiga bufer hajm deyiladi. Agar [kislota]=[tuz] bo'lsa bufer hajm maksimal bo'ladi. Bufer aralashmalar fiziologiyada katta ahamiyatga ega. Organizmdagi ko'pgina eritmalar (qon plazmasi, tupuk, oshqozon shirasi) o'zida bufer aralashmalar tutganligi sababli ulardagi muhitning  $pH$  i doimiy bo'lib

turadi. Masalan, qon plazmasi uchta bufer aralashmalarni tutadi: oqsilli, karbonatli va fosfatli.

### 1.8.5. Indikatorlar nazariyasi

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasidan ko'pgina muhim xulosalar kelib chiqadi. Ulardan biri Ostvald yaratgan indikatorlar nazariyasidir. Indikatorlar ekvivalent nuqta yaqinida o'zining rangini o'zgartiruvchi moddalardir. Shuning uchun neytrallanish usulida muhitning  $pH$ ga bog'liq ravishda o'zining rangini o'zgartiruvchi moddalar indikatorlar bo'ladi. Dissotsilanmagan molekularning rangi dissotsilanish natijasida hosil bo'lgan ionlarning rangidan farq qiluvchi kuchsiz elektrolitlar xuddi shunday indikator bo'la olishini Ostvald ko'rsatib bergan. Kislotali  $HA$  indikatorlarni ko'rib chiqaylik:



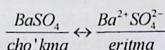
Massalar ta'siri qonuniga binoan

$$\frac{C_H \cdot C_A}{C_{HA}} = K_D$$

Agar dissotsilanmagan  $HA$  molekular eritmani qizil rangga,  $A^-$  anionlar esa, sariq rangga bo'yasa, u holda kislotali muhitda eritma qizil bo'ladi (molekularning ko'pi  $HA$  ko'rinishda), ishqoriy muhitda esa eritma sariq rangni oladi (molekularning ko'pi ionlarga ajraladi). Ostvaldning indikatorlar nazariyasi titrlash uchun mos keluvchi indikatorlarni tanlash (ekvivalent nuqtadagi  $pH$  ni bilgan holda) hamda turli indikatorlar uchun titrlash xatosini hisoblash imkoniyatlarini beradi.

### 1.8.6. Eruvchanlik ko'paytmasi

Kam eruvchan elektrolitning, masalan  $BaSO_4$  ning, to'yingan eritmasini ko'rib chiqamiz. Ushbu eritmada quyidagi geterogen muvozanat o'rnatiladi:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = L_{eruvchanlik} \quad (1.37)$$

$T=const$  bo'lganda  $BaSO_4$  ning cho'kmadagi aktivligi doimiy bo'ladi.  $L$  eruvchanlik doimiy kattalik bo'lib, ionlar aktivliklarining ko'paytmasi deyiladi. (1.37) tenglama o'zgaras haroratda to'yingan eritmadagi ionlar aktivliklarining ko'paytmasi doimiy kattalik ekanligini ko'rsatadi. Kam eruvchan birikmalar uchun to'yingan eritmalarda ionlar konsentrasiyalari kichik ekanligini nazarda tutib, (1.37) tenglamadagi aktivliklarni konsentrasiyalarga almashtirish mumkin:

$$C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = L_{eruvchanlik} \quad (I.38)$$

$L_{eruvchanlik}$  kattaligi moddaning eruvchanligi bilan bevosita bog‘langanligi tufayli, uni ko‘pincha eruvchanlik ko‘paytmasi ham deyiladi. Haqiqatdan ham agar elektrolitning eruvchanligini  $S$  orqali belgilasak va to‘yingan eritmalarda kam eruvchan elektrolitlarning to‘liq dissotsilanganligini xisobga olsak, quyidagicha yozish mumkin:

$$C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = S^2 = L_{eruvchanlik}$$

Bundan

$$S = \sqrt{L_{eruvchanlik}} \quad (I.39)$$

ekanligi kelib chiqadi.

Keltirilgan tenglamalar faqat binar elektrolitlar uchun adolatlidir. Ammo  $v$  ta ionlarga ajraladigan elektrolitlar uchun ham bunday ifodalarni keltirib chiqarish qiyinchilik tug‘dirmaydi. Eruvchanlik ko‘paytmasini hamda uning eruvchanlik bilan aloqasini bilgan holda massaviy analizning qator masalalarini yechish mumkin.

### I.9. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining kamchiliklari

Arrenius nazariyasining yuqorida ko‘rib chiqilgan ijobiy tomonlar bilan bir qatorda, ikkita muhim kamchiligi bor. **Birinchi kamchilik**, bu nazariya ionlarning suv dipollari yoki boshqa erituvchi bilan o‘zaro ta‘sirini, ya‘ni **ion-dipol** o‘zaro ta‘sirini e‘tiborsiz qoldirishi bilan bog‘liq. Ayni paytda esa bu o‘zaro ta‘sir elektrolitlar erishi natijasida eritmada ionlarning hosil bo‘lishining fizik asosidir. Shunday qilib, ion-dipol o‘zaro ta‘sirini hisobga olmasdan, ion hosil bo‘lish jarayonini va ion tizimlarning barqarorligini tushuntirib bo‘lmaydi. Elektrolitik dissotsiatsiyaning sabablari haqidagi savol Arrenius nazariyasining eng zaif nuqtalarini ochib beradi.

Arrenius nazariyasining **ikkinchi kamchiligi** esa **ion-ion** o‘zaro ta‘sirini e‘tiborsiz qoldirish bilan bog‘liq. Ionlar ideal gazning zarralari sifatida qaraladi va shuning uchun Kulon kuchlari ta‘sirida kationlar va anionlarning tortilishi va bir xil zaryadlangan ionlarning Kulon kuchlari ta‘sirida itarilishi hisobga olinmadi.

Ion-ion o‘zaro ta‘sirini hisobga olmaslik fizikaviy nuqtayi nazardan noto‘g‘ri va bu Arrenius nazariyasining miqdoriy munosabatlarining buzilishiga olib keldi. Masalan, dissotsilanish konstantasi  $K$  ning qiymati doimiy bo‘lib qolmaydi, balki elektrolitlar konsentratsiyasining o‘zgarishi bilan o‘zgaradi. Bu ta‘sir kuchli elektrolitlar eritmalarida aniq namoyon bo‘ladi, ularning haqiqiy dissotsilanish darajasi  $\alpha$  birga yaqin

(bu “kuchli elektrolitlar anomaliyasi” deb ataladi). Ammo kuchsiz sirka kislota eritmasida ham K ning konsentratsiyasiga bog‘liqligida ham o‘lchov xatolari sezilarli darajada yuqori bo‘ladi. Elektrolit eritmalardagi ionlarning miqdori eriga modda konsentratsiya bilan birga haroratga ham bo‘g‘liq. Harorat faktorini hisobga olmaslik xatoliklarga olib kelishi mumkin. Quyida  $KNO_3$  va  $CH_3COOH$  ning  $25\text{ }^\circ C$  da suvdagi eritmaları uchun dissotsilanish konstantalari K ko‘rsatilgan:

C, M ( $KNO_3$ )	0,005	0,01	0,02	0,1
K, M ( $KNO_3$ )	1,42	1,38	1,57	2,14
C, M ( $CH_3COOH$ )	0,001	0,02	0,1	0,2
$K \cdot 10^{-5}$ , M ( $CH_3COOH$ )	1,751	1,740	1,700	1,653

Arrenius nazariyasining miqdoriy munosabatlarining ion-ion ta’siri tufayli buzilishi dissotsilanish darajasini aniqlashning turli usullari  $\alpha$  turli natijalar berishida ham namoyon bo‘ladi. Demak,  $\alpha$  ni Vant-Goffning izotonik koeffitsientini bilgan holda hisoblash mumkin. Bundan tashqari, eritmaning elektr o‘tkazuvchanligi erkin ionlarning konsentratsiyasiga va dissotsilanish darajasiga bog‘liq bo‘lganligi sababli,  $\alpha$  ni elektr o‘tkazuvchanligini o‘lchash orqali aniqlash mumkin. Nihoyat, elektrokimyoviy termodinamikadan kelib chiqqan holda, muvozanatdagi elektrokimyoviy zanjirning uchlaridagi potentsiallar farqi elektrokimyoviy muvozanatni o‘rnatishda ishtirok etadigan ionlarning konsentratsiyasi bilan bog‘liq. Ko‘rsatilgan uchta usul bo‘yicha hisoblangan qiymatlardagi tafovutlar, ayniqsa kuchli elektrolitlar eritmaları uchun juda muhim bo‘lib chiqadi. Kuchli elektrolitlarning konsentrlangan eritmaları uchun oxirgi usul ba’zan fizik ma’noga ega bo‘lmagan  $\alpha > 1$  qiymatiga olib kelishi mumkin.

Agar ionli muvozanatda bevosita ishtirok etmaydigan ortiqcha elektrolitlar (“fon” deb ataladigan) eritma ichiga kiritilsa, Arrenius nazariyasining asosiy munosabatlari juda yuqori darajada qanoatlantiriladi. Indifferent elektrolitning ortiqcha miqdorini kiritish usuli J.Bryonsted tomonidan taklif qilingan va doimiy ionli muhit usuli deb nomlangan.

Erigan zarrachalarning bir-biri bilan va erituvchi molekulari bilan o‘zaro ta’siriga e’tibor bermaslik Arrenius nazariyasining asosiy tanqid ob’ekti edi. Xususan, eritmalarni suv molekularining elektrolit molekulari va ionlari bilan mexanik aralashmasi deb hisoblagan S.Arrenius va Vant-Voffdan farqli o‘laroq, D.I.Mendeleyev erigan modda

va erituvchi o'rtasida o'zaro kimyoviy ta'sirlar mavjudligi haqida fikr bildirgan.

Dissotsilanishning sababi ionlarning erituvchi molekulari bilan o'zaro ta'siri ekanligi haqidagi g'oyalarni I.A.Kablukov, V.A.Kistyakovskiy, A.Verner va boshqa olimlar bildirgan. Eritmada ionlarning hosil bo'lishi va barqarorligining sababi sifatida solvatlanish haqidagi tushuncha paydo bo'lgan. Keyinchalik solvatlanishning birlamchi va ikkilamchi bo'lishi haqidagi fikrlar rivojlana boshladi. Birlamchi solvatlanish ionlarning erituvchi molekularining bilan kuchli bog'lanishini anglatadi va solvatlanish soni – ion bilan bevosita bog'langan erituvchi molekularining soni bilan tavsiflanadi. Ikkilamchi solvatlanish elektrostatik ta'sirlarning natijasi bo'lib mos ravishda ikkilamchi solvatlanish soni bilan tavsiflanadi.

### **I bobni o'zlashtirganlik darajasini aniqlash uchun savollar**

1. Vant-Goffning osmotik koeffitsiyentini manosini tushuntiring.
2. Arreniusning elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy holatlari.
3. Elektrolitik dissotsilanishning asosiy sabablari nimada?
4. Dissotsilanishning qanday mexanizmlarini bilasiz?
5. Dissotsilanish darajasini aniqlash usullari haqida ma'lumot bering.
6. Kuchli elektrolitlar eritmalarida ion juftlarining hosil bo'lishi. Byorrum parametri
7. Elektrolit eritmalaridagi aktivlik tushunchasini izohlang. Kation va anionlarning aktivligi
8. Debay-Gyukkel nazariyasini tushuntiring.
9. Ion kuchi deganda nima tushuniladi? Misollar yordamida aniqlash usulini tushuntiring.
10. Ionli reaksiyalar.
11. Kislota-asos nazariyalari haqida nimalarni bilasiz?
12. Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti nima?
13. Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari qanday ifodalanadi?
14. Brensted-Lauri nazariyasini tushuntiring.
15. Luisning kislota asos nazariyasi haqida nimalarni bilasiz?
16. Vodorod ko'rsatkich tushunchasini yoritng.
17. Bufer eritmalar tushunchasini izohlang.
18. Ostvaldning suyultirish qonunini keltirib chiqaring.

19. Qiyin eruvchan tuzning eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasi tushunchalari qanday?

20. Tuzlar gidrolizi va gidroliz darajasi deganda nimani tushunasiz?

21. Bufer aralashmalardagi pH qiymati qanday aniqlanadi? Javobingizni tenglamalar orqali izohlang.

22. Indikator nazariyalari.