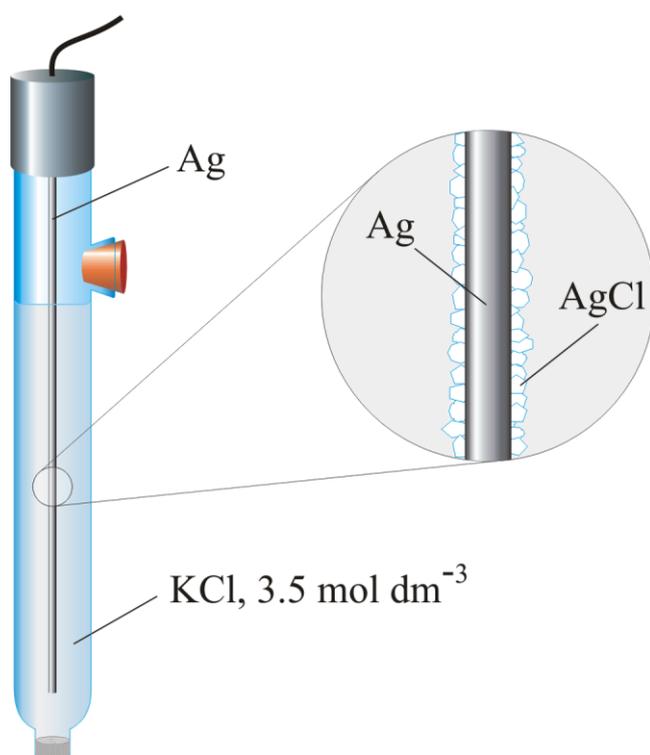


ВАЗОРАТИ ТАЪЛИМИ ОЛЙ ВА МИЁНАИ МАХСУСИ
ҶУМҲУРИИ ЎЗБЕКИСТОН

ДОНИШГОҲИ ДАВЛАТИИ САМАРҚАНД

ХИМИЯИ ФИЗИКӢ

АСОСҲОИ ЭЛЕКТРОХИМИЯ



Самарқанд – 2021

УДК : 541.1
ББК 24:5
X-20

Хакимов Ф.Х., Васина С.М., Убайдуллаев Ж.Н. Химияи физикӣ. Асосҳои электрохимия. – Самарқанд, нашри ДДС, 2021. – 220 с.

Китоби дарсӣ масъалаҳои асосии электрохимияро дар бар гирифта, пас аз ҳар як мавзӯ барои худомӯзӣ саволҳо мавҷуд буда, рӯйхати адабиёти тавсияшударо барои мавзӯи омӯхташаванда, инчунин саволҳои назоратиро дар бар мегирад.

Барои ҳама муҳасиллин ва донишомӯзони фанни химия таҳия шудааст. Аз ҷумла ба электрохимикҳо, химикони ихтисосҳои мухталиф, омӯзгорон ва донишгӯёни ҳавасманд тавсия карда мешавад.

Муқарризон: Президенти Академияи таҳсилоти Ҷумҳурии Тоҷикистон, д.и.ф., профессор, академики АТТ
Бобизода Ғ.М.
Профессори Донишгоҳи давлатии Самарқанд,
д.и.х., профессор **Тробов Х.Т.**

Дар маҷлиси илмии ДДС муҳокима гардида ба нашр тавсия шудааст.(28 феввали соли 2021 қарори маҷлиси, баённомаи чамъомади № 8)

ISBN 978-9943-7274-3-4

© **Хакимов Ф.Х., Васина С.М., Убайдуллаев Ж.Н., 2021.**

САРСУХАН

Нимаи дуҷуми асри XX – ро ҳамчун асри энергияи атом ва термоядрой, асри кибернетика ва электроника, асри парвозҳо ва коинот тавсиф кардан мумкин аст. Вале онро дар як вақт бо боварии комил асри химияи калон, асри материалҳои синтезӣ, ки ба туфайли меҳнати эҷодии олимони химик ба даст оварда мешавад, номидан мумкин аст. Ҳатто худ имрӯз полимерҳо аз “ивазкунандаҳо” – и ҳар гуна материалҳои органикӣ ва минералӣ ба материалҳои ивазшаванда табдил ёфтаанд. Комебиҳои химия азиманд ва ин муваффақиятҳоро рӯз аз рӯз меафзоянд. Дар харитаи Ватани паҳноварамон бо сурати афсонавӣ заводҳои нав ба нави химия ба вуҷуд омада истодааст. Илми химия дар тамоми соҳаҳои ҳаёти инсоният нақши муҳимро мебозад. Дар китоби дарсии зерин маълумотҳои асосии дар ҷараёнҳои химияв физикаӣ ва оварда шудааст. Ҷараёнҳои электрикӣ дар маҳлулҳо, ҷараёни электрохимиявии электролиз, назарияи диссоциатсияи электролитӣ, кинетикаи ҷараёни электролитӣ маълумотҳои бисёр овардааст. Дар бобҳои дигар материалҳои гирд оварда шудаанд, ки онҳо, ба фикри муаллифон, бояд дониш ва ҷаҳонбинии “Химияи физикӣ” – ҳар як хонандаро бояд васеъ менамояд.

Президенти ҷумҳурӣ Ш.М.Мирзиёев барои мустаҳкам намудани илму савод кадрҳои милли қонун ва қарорҳо барои таъмин намудани адабиётҳои фан қабул гардидааст. Дар асоси ин қарорҳо муаллифон Ф. Х. Ҳакимов, С.М. Васина, Ж.Н. Убайдуллаев китоби дарсии “химияи физикӣ” - ро барои муҳасилини бакалаврияти 5140500 – “Химия” курси 2-3 гурӯҳи тоҷикии Донишгоҳи давлатии Самарқанд тайёр намуданд. Ҳангоми навиштани ин китоб адабиёти бағоят гуногун: газета, журнал, адабиёти илмӣ – оммавӣ ва маълумотномаҳо, ки ба забони тоҷикиву, русӣ ва англисӣ чоп гардидаанд, истифода бурда шудаанд. Муаллифон ба ҳаммаи онҳо, ки доир ба мазмуни нашри якуми ин китоб фикрҳои танқидӣ ва таклифҳои худро баён кардаанд, изҳори миннатдорӣ менамояд.

Муаллифон

ФАСЛИ I. МАЪЛУМОТИ АСОСИИ ЭЛЕКТРОХИМИЯВӢ

1.1. Таърифи назарияи электрохимиявӣ

Электрохимия ин илмест, ки системаҳои ионӣ (ионика) ва ҳодисаи ҷараёнӣ, ки дар сарҳати электролит-металл ё нимноқил (электродҳо) рух медиҳанд, меомӯзад.

Мавзӯи ионика сохтори маҳлулҳо ва обшавии электролитҳо; гузариши барқ ва дигар хусусиятҳо мебошад; мавзӯи электродинамика сохтори қабати дуқутбаи электрикӣ мебошад, ки дар сарҳати электролит-металл; термодинамикаи электрохимиявӣ, ки мувозинатро дар сарҳади металл-маҳлул меомӯзад; электрохимия ва кинетики равандҳои электродҳо; баррасии қонунҳои, ки суръати равандҳоро дар сарҳади тақсимшуда ва механизми ҷараёни реаксияҳоро дар ин раванд танзим мекунанд.

Ҳамин тариқ, *электрохимия як соҳаи илми химияи физикӣ мебошад, ки шароит ва механизми тағйир додани реаксияҳои химиявиро дар электролитҳо ва дар ҳамбастагӣ бо раҳо шудани электронҳо ба як қабатии беруна мавриди омӯзиши қарор медиҳад.*

Дар айни замон, дар бисёр соҳаҳо ҳангоми амалиёти муҳимтарини технологӣ усули электрохимиявӣ истифода мешавад. Тадқиқотҳои аниқи механизм ва табиати равандҳои электрод, ки дар даҳсолаҳои охир гузаронида шудаанд, роҳҳои нави истифодаи ин методро ошкор кардаанд. Муайян карда шуд, ки бо истифодаи электрохимия бисёр реаксияҳоро ба амал овардан мумкин аст, ки бо дигар усулҳои маълум иҷро карда намешаванд.

Рушди электрохимиявии ватанӣ бо таҳқиқоти барҷастаи В.Петров оғоз ёфта, дар бораи ҷудошавии об ба ионҳо электролитии ва дигар моеъҳо (1801). Ба зудӣ (1805) Гротгус Ф.Ф. назарияи гузарондани электрикии обро (гузариши протонҳо аз ионҳо ба молекулаҳои об) таҳия намудаанд. Соли 1865 Менделеев назарияи кимиёвии маҳлули пешниҳод намуд. Коновалов Д.П. яке

аз аввалинҳост, ки усули термодинамикиро барои омӯзиши маҳлулҳо татбиқ кардааст.

Соли 1902, И.А. Каблуков аввалин китоби дарсии электрохимияро дар Русия таҳия карда ва соли 1921 Федотиев П.П. 1 китоби дарсии техникии электрохимиявиро, ки дар таълим нақши калон дошт, нашр намуд.

Дар Русия бисёр кашфиётҳои калон на танҳо дар соҳаи назарияи электрохимия, балки дар татбиқи ин назария ба муаммои амалӣ кашф карда шуданд. Ҳамин тавр, дар соли 1837 Якоби электроформатсияро кашф кард - таҳниши металлҳо дар ҳисми ғайритудӣ. Ин кашфиёт ба рушди бисёри дигар усулҳои электродепозитсияи металлҳо оварда расонид. Багратион П.Р. (1884) «унсури хушк» -ро ихтироъ кард, Сосновский (1866) ва Яблочков (1884) як қатор манбаҳои ҷорӣи химиявиро пешниҳод карданд. Бори аввал электрохимия дар технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ дар соли 1879 аз ҷониби Ващук ва Глухов истифода бурда шуд.

Мақтаби калони электрохимикҳо таъсис дода шуд, ки дар илми ҷаҳонӣ яке аз ҷойҳои намоёнро ишғол кардааст. Мавзӯи олимони таҳқиқот равандҳое буданд, ки дар ҳудуди марҳилаҳо ба амал меоянд. Муассиси ин мактаб А.Н. Фрумкин буд, ки аввалан муайян кард, ки ғояи пурраи сохтори қабати дукарата дар рӯи металле, ки ба об ғўтонда шудааст, тавассути мушоҳидаи зуҳуроти электрокапиллярӣ пайдо кардан мумкин аст. Дар рушди кинетикаи электрохимиявӣ саҳми калон Дамаскин Б., Левин А.И., Проскурин М.Н., Левиг В.Г., Эсин О.А., Стромберг А.Г., Шумилова Н.А., Иора З.А. ва ғайра.

Кашф ва таҳияи қонунҳои нави кинетикаи электрохимиявӣ ба пайдоиши равандҳо куллан нави технологӣ бо гирифтани маҳсулоти арзишманд оварда расонид. Ин ба рушди электрохимияи баландсифат, электрохимияи пайвастагиҳои органикӣ ва инчунин истифодаи электролитҳои обӣ ва саҳт мусоидат кард. Усули электрохимиявӣ аз усулҳои термохимиявӣ, пирометаллургӣ ва дигар усулҳои коркарди ашё бо он фарқ

мекунад, ки дар он татбиқи хосиятҳои модда бо истифодаи ҷараёни барқ ба даст оварда мешавад.

Саноати муосири электрохимиявӣ дар иқтисодиёти миллӣ аҳамияти муҳим дорад. Истеҳсоли металлҳои вазнин, ранга, собук, нодир, галванӣ, рангҳои муҳофизатӣ, ороишӣ, зидди зангзанӣ ва дигарҳо, ҷустуҷӯи манбаъҳои нав ва пешрафтаи химиявии қувваи барқ, истеҳсоли хӯлаҳо, химотроника ва ғайра. - ин рӯйхати пурраи майдонҳои истеҳсолӣ бо истифодаи усули электрохимиявӣ нест.

1.2. Мафҳумҳои асосии электрохимиявӣ

Барои эҷоди схемаҳои нави оқилонаи технологӣ ва огоҳона такмил додани технологияи истеҳсолоти электрохимиявӣ моҳият ва механизми равандҳо ҳангоми электролиз мушоҳидашударо аниқ дарк кардан, қонунҳо ва хусусиятҳои табдили қувваи барқро ба энергияи химиявӣ ва баръакс зарур аст.

Ҳама гуна равандҳои **Red-Ox (редоксид)** вобаста ба шароит, бо гузариши энергияи химиявӣ ба гармӣ ё қувваи барқ ҳамроҳӣ карда метавонанд. Одатан, онҳо натиҷаи бархӯрдҳои реаксияҳои зарраҳо мебошанд, ки имконияти гузариши муस्ताкими электронҳо аз як зарра ба дигарро таъмин мекунанд. Ин бархӯрдҳо аз сабаби ҳаракати гармӣ ба амал меоянд ва аз ин рӯ гузаришҳои электронӣ ба таври тасодуфӣ ба амал меоянд, ки боиси озод шудани энергия дар шакли гармӣ мешаванд. Амали ибтидоии чунин раванд танҳо он вақт имконпазир аст, ки энергияи зарраҳои муқовимат аз миқдори муайяни минималӣ зиёд бошад. Қувваи ғайбқунии раванд аз хусусияти моддаҳои реаксия вобаста аст.

Барои он ки ҷараёни **Red-Ox** на бо баровардани гармӣ, балки бо энергияи барқ ҳамроҳӣ карда шавад, бояд шароит фароҳам оварад, ки дар он сурат электронҳо аз як зарра ба дигараш на ба таври тасодуфӣ, балки ба самти муайян интиқол дода шаванд (зеро ҷараёни барқ ба самти ҳаракати электронҳо вобаста аст. Дар системаҳои электрохимиявӣ шароити зарурӣ ба вуҷуд меоянд, ки

аз маҳлул (ё обшавии) дар реаксияи электролит иштирокдошта ва ду дона металл (электродҳо) ба он ғарқ шудаанд, ки бо навъи барандаи I пайваст мешаванд. Барандаҳои навъи якум - ин барандаҳои сахт ва моеъ мебошанд, ки тавассути он чараёни электр ба интиқоли моддаҳо дар шакли ионҳо сабабгор намешавад. Чараёни электрикӣ дар барандаи навъи якум бо чараёни электронҳо амалӣ карда мешавад.

Барандагони навъи якум ё барандаи электронӣ аз ҳама металлҳо ва хӯлаҳои онҳо, графит, ангишт, инчунин баъзе оксидҳои сахт, карбидҳо ва сулфидҳои металлҳо иборатанд. Гузаришҳои металлӣ аз ионҳои заряднок ва «газ» -и манфии заряднок, ки аз электронҳои дастачамъӣ ташаккул ёфтаанд, иборатанд. Тибқи назарияи электронӣ чараён дар барандагони аввал бо падидаҳои мухталифи физикӣ (гармидиҳӣ, магнитизатсия ва ғайра) ҳамроҳ мешавад, аммо хеле кам ба тағироти химиявӣ оварда мерасонад. Қобилияти барқӣ доштани чунин барандаҳо нисбатан баланд аст ва аз хусусиятҳои мавҷҳои электронҳо ва t^0 вобаста аст. Муайян карда шудааст, ки гузарониши барандаи навъи якум бо афзоиши t^0 паст мешавад.

$$\kappa_t = \kappa_{18} \left[1 - \frac{d\kappa}{dt} (t - 18) \right]$$

κ_t, κ_{18} - гузарондагии мушаххаси барқ дар t^0 ва $t = 18^0\text{C}$

Омехтаҳо инчунин одатан гузарониши намуди барандаи I-ро ҳам мекунанд.

Дар чунин системаҳо, электронҳо аз як зарраҳои реаксионӣ ба дигараш дар бархӯрдҳояшон намегузаранд, балки ба тариқи ғайримустақим: зарраи барқароршаванда электронҳоро аз яке аз электродҳои металлӣ мегирад, дар ҳоле ки оксидкунанда электронҳои худро ба дигар электрод диҳад. Дар ин ҳолат, чараёни барандаи пайвасти электродҳо чараёни мустақими барқ (гардиши беруна) ба амал меояд. Ба ин монанд, чараёни барқ аз манбаи беруна метавонад ба раванди сурхшавӣ дар ҳалли (ё гудохта) оварда расонад. Дар акси ҳол, ҳалли электролитро барандаи II мегузаранд. Ҳама моддаҳои, ки тавассути онҳо

чараёни электрики мегузарад, ҳаракати моддаҳоро дар шакли ионҳо ва тағироти кимиёвӣ дар вуруд ва баромад (реаксияҳои электрохимиявӣ) ба барандаи навъи II ном мебаранд.

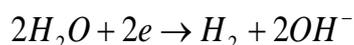
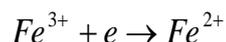
Дар гузаронандаҳои навъи дуюм чараёни барқ тавассути зарядҳои мусбат ва манфӣ (ионҳо) сурат мегирад. Онҳо нисбат ба гузаронандаҳои навъи якум камтар қобилияти интиқоли доранд. Қобилияти интиқоли онҳо бо зиёд шудани t^0 меафзояд:

$$k_t = k_{18} \left[1 + \frac{dk}{dt} (t - 18) \right]$$

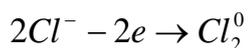
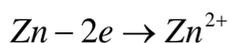
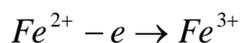
Ҳамин тавр, ақсуламали электрохимиявӣ дар натиҷаи ду равандҳои ҳамзамон рух медиҳад, ки дар ҳамбастагии байни электродҳо (намуди I барандаи) ва маҳлули (ё ғудохта)- намуди II барандаи мебошанд. Ин равандҳо аз сабаби қабати дуоми электронӣ дар ҳудуди зикршуда ба амал меоянд.

Электроде, ки дар он равандҳои электрон гирифтани ионҳои металлҳо ва ба метали озод табдил ёфтани онҳо, яъне. равандҳои барқароршавӣ рух медиҳад, катод номида мешаванд. Дар ин ҳолат, зарраҳои заряди худро пурра ё қисман иваз мекунанд.

Намунаҳои ақсуламалҳои катодӣ инҳоянд:



Электродҳое, ки дар онҳо реаксияҳои электродӣ бо талафоти электронҳои анионҳои моддаҳо мегузаранд, яъне реаксияҳои оксидшавӣ рух медиҳанд, анодҳо номида мешаванд.



Байни мафҳумҳо - раванди электрод ва ақсуламали электрохимиявӣ фарқ кардан лозим аст. Дар чараёни электрод маҷмӯи падидаҳо - электрохимиявӣ, химиявӣ, адсорбсия ва дифоникӣ дар назар дошта мешаванд, ки ҳангоми гузариши чараёни электрики аз ҳалли (обшавӣ) ва сарҳади фазои электрод-

электролитҳо ба амал меоянд. Мафҳуми аксуламали электрохимиявӣ ҳамоҳангии байни зарраҳои моддаҳои реаксияшуда (ионҳо, атомҳо ва молекулаҳо) ва электронҳоро муайян мекунад.

Баръакси реаксияҳои химиявие, ки дар ҳаҷми маҳлул ба вуҷуд меоянд, реаксияҳои электрохимиявӣ дар сатҳи қабати тунуки (дукаратаи электрикӣ) идома доранд. Ин реаксияҳо дар қабати зарраҳо, ки дар сатҳи электрод адсорб шудаанд, низ рух медиҳанд. Равандҳо дар қабати адсорбсия низ гетерогенӣ мебошанд. Дар ин ҷо маводҳои электрод, ки дар баъзе хусусиятҳои физикию химиявии мушаххас фарқ мекунанд, нақши ***Kt (катод)*** ро мебозанд. Аз ин рӯ, ба андозае, реаксияҳои электрохимиявӣ ба катализҳои гетерогенӣ наздик мешаванд. Аммо, ин реаксияҳо бо мушкилии назаррас дар рушди сатҳи электроди калон дар миқдори ками фазои реаксия тавсиф мешаванд. Ин ба он вобаста аст, ки чараёни барқе, ки зичии хеле баланд дорад, ба электрод расонида мешавад ё аз он гирифта мешавад:

$$K = \frac{S_{\text{электр}}}{V_{\text{Электролит}}}$$

Хусусияти хоси реаксияҳои электрохимиявӣ, ки қонунҳои кинетикии онро муайян мекунад, дар он аст, ки энергияи ҷаъолкунӣ, ки барои ба амал омадани реаксияҳои электрохимиявӣ зарур аст, аз энергияи ҷаъолкунии як чараёни химиявии анъанавӣ хеле фарқ мекунад, бинобар ин он на танҳо аз хусусияти моддаҳои реаксия, балки ба маводи электрод ва миқёси он аз потенциал низ вобаста аст.

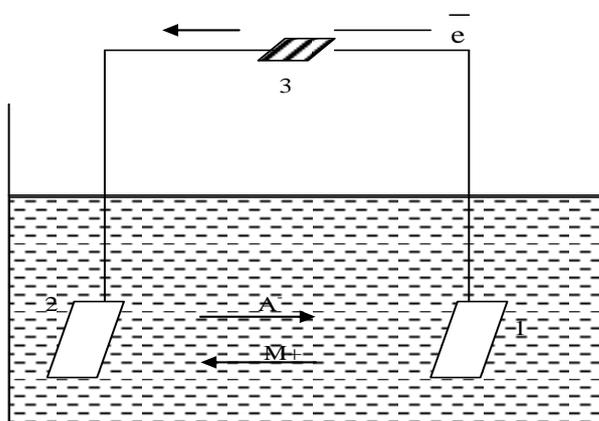
Протсеси оксиду барқароршавие, ки ҳангоми гузаштани чараёни доимии электрикӣ тавассути маҳлул ё ғудохтаи электролит мегузарад электролиз ном дорад.

Барои гузаронидани электролиз системаи электрохимиявӣ (хучайра) лозим аст, ки он аз ҷузъҳои зерин иборат аст:

1) Маҳлул, об, электролитҳои сахт - як барандаи навъи дуюм, ки дар он моддаҳои реаксионӣ ба ионҳо пароканда мешаванд;

2) Ҳадди аққал ду барандаи навъи якум ба як электролит - электродҳо фарқ шудаанд;

3) Як барандаи электронӣ (электроди намуни I баранда), электродҳо ба ҳам мепайвандад ва ё ба манбаи ҷараёни беруна



(гардиши беруна) пайваст мекунад. 1) Анод (қутби мусбат); 2) Катод (қутби манфӣ); 3) Манбаъ ё истеъмолкунандаи барқи электрикӣ.

Чӣ тавре ки мебинед, дар гардиши берунӣ ҳамеша ё манбаи ҷараёни барқ ё ягон

намуни истеъмолкунандаи қувваи барқ мавҷуд аст.

Дар ҳолате, ки аксуламали химиявӣ дар ҳуҷайра бо интишори энергияи барқ ба як қатори беруна идома меёбад, ҳуҷайра ба ном манбаи кимиёвӣ энергияи барқ ё як ҳуҷайраи галванӣ номида мешавад, агар раванди химиявӣ бо азхудкунии энергияи барқ аз манбаи беруна ҳамроҳ бошад, ҳуҷайра электрофузия ё ваннаи электролитӣ номида мешавад.

Таҳти ҷараёни реаксияҳои электрохимиявӣ бо интиқоли миқдори муайяни нерӯи барқ дар зери таъсири фарқияти эҳтимоли алоқаманд аст, кори ваннаи электролитро метавон чунин навишт:

$$W_B = QV,$$

ва унсури сарчашмаи ҷорӣ:

$$W_{\mathcal{E}} = QE$$

Дар ҳолате, ки омили иқтидор бо гузариши миқдори муайяни нерӯи барқ аз ҳудуди катод-электролитҳо алоқаманд аст, мо онро Q_k , анод-электролит Q_a ва электролитҳои мувофиқ $Q_{\mathcal{E}}$ дуруст нишон медиҳем, ки $Q_k = Q_a = Q_{\mathcal{E}}$ схемаҳои беруна ба назар мерасанд. Илова бар ин, $Q = I \cdot \tau$.

Омили ташаннуч ё шиддат E ва V бо чаҳишҳои эҳтимоли мусбат алоқаманданд (φ_+) ва манфӣ (φ_-) кутбҳои ҳуҷайра ё ванна дар интерфейси анод-электролит (φ_a), катод-электролит (φ_k) ва паст шудани шиддат дар дохили электролит.

Ҳамин тариқ, E ва V ҳосили алгебравӣ мебошанд:

$$E = (\varphi_+ - \varphi_-) - \varepsilon_3 \text{ ва } V = (\varphi_a - \varphi_k) - \varepsilon_3,$$

ки пастшавии шиддати умумии майдони барқ ё ҷузъи шиддати майдони барқро дар ҳама самт ба назар мегирад. E ва V ҳамеша мусбат мебошанд.

Кори ҷараёни барқро тавассути омили миқдорӣ Q ва омили шиддатро тавассути E ва V баён намуда, воҳидҳои ченакро муайян кардан мумкин аст.

Воҳиди қувваи ҷоришаванда - A , арзиши ҷараёни бетағйир мебошад, ки онро дар ду барандаи параллелии барандаи барқи бениҳоят дарозмуддати ҷарроҳии хурд дастгирӣ карда мешавад, ки дар масофаи 1 см аз ҳамдигар дар вакуум ҷойгир аст, боиси пайдоиши қувваи $2 \cdot 10^{-7}$ байни дирижерҳо мегардад воҳиди нерӯи як метр дар як дарозӣ ($1 A = 0,1 \text{ воҳиди электронӣ}$)

Воҳиди кор – дж (Джоул)

Воҳиди барқ – вт (Ватт)

Воҳиди миқдори ҷараён $1 k = (A \cdot \text{сония})$ - *ин миқдори ҷараёнест, ки муддати 1 сония бо қувваи доимии 1А мегузарад.*

Воҳиди фарқияти потенциалҳои электрикӣ, шиддати барқ, **ҚЭХ**- волт (V) фарқи потенциалии байни ду нуқтаи барандаи хат аст, ки тавассути он ҷараёни тағирнопазири барқ 1 А мегузарад, вақте ки қувва дар байни ин нуқтаҳо бадастомада 1 Вт аст.

Қонуни Ом $I = \frac{U}{R} = \frac{E}{R}$ зери мафҳуми воҳидҳо, ки ба системаҳои электрохимиявӣ татбиқ мешаванд, асос ёфтааст.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Электрохимия чиро меомӯзад?

- 2) Тафовут байни раванди реаксияҳои оксидшавӣ ва электрохимиявӣ дар чист?
- 3) Барандаҳои намуди I ва II –ро муайян кунед?
- 4) Ба барандаҳои навъи I ва II мисолҳо оред ва характеристика онҳоро шарҳ диҳед.
- 5) Кадом электродро катод меноманд?
- 6) Кадом электродро анод меноманд?
- 7) Мисолҳои реаксияҳои катодӣ ва анодиро нишон диҳед.
- 8) Хусусиятҳои хоси реаксияҳои электрохимиявие, ки қонунҳои кинетикии онро муайян мекунанд, шарҳ диҳед.
- 9) Кадом равандро раванди электрохимиявӣ меноманд? Байни мафҳумҳои ҷараёни электрохимиявӣ ва реаксияҳои электрохимиявӣ чӣ фарқият вучуд дорад?

ФАСЛИ II. НАЗАРИЯИ КЛАССИКИИ ДИССОСИАТСИЯИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ

Назарияи Аррениус, қонуни тағирпазири Оствальд, доимии диссосасия, камбудихои назарияи Аррениус

2.1. Муқаррарот ва норасоихои назарияи Аррениус

Дар шакли ниҳой, намоиши пурраи он, ки маҳлулҳои электролит дорои ионҳои озодро дарҳол пайдо накарданд.

Қадами назаррас ба сӯи идеяи муосири сохтори ҳалли электролитҳо аз ҷониби Фарадей дар солҳои 30-ум гузошта шудааст, Фарадей (асри XIX) яке аз аввалинҳо шуда, имконияти паҳншавии электролитро ба ионҳо нишон дод. Аммо, ба андешаи ӯ, ин падида танҳо дар зери таъсири майдони электрикӣ рух медиҳад. Аз ин бармеояд, ки маънои аслии истилоҳи "электролит", ки аз ҷониби Фарадей пешниҳод шудааст, ки ба забони юнонӣ маънои "пошидан аз барқ" дорад. Ионҳое, ки дар натиҷаи ин таркиб ба вучуд меоянд, ба таъсири электродҳо таҳти таъсири ҳамкориҳои электрикӣ шитоб карда, ҷараёни обро мегузаронанд. Баъдтар маълум шуд, ки ғояҳои Фарадей дар бораи пайдоиши ионҳо дар зери майдони электрикӣ дар маҳлулҳо, электролитҳои заиф дар қувваҳои хеле баланд асоснок мебошанд. Ҳамин тариқ, масалан, дар қуввати шиддати майдон $X \sim 50 \text{ MV} / \text{m}$, парокандагии электролити заиф қариб ба охир мерасад. Аммо, қисман ё пурра, диссосиасияи электролитҳо заиф бе ягон майдонҳои такроршаванда рух медиҳад. Инро гуруҳҳои зерини падидаҳое, ки муҳаққиқони гуногун дар омӯзиши ҳалли электролитҳо кашф кардаанд, гувоҳӣ медиҳанд.

1. Фишори осмотикӣ. Ҳамон тавре ки аз назарияи қарорҳо омадаанд, дар маҳлули серобшуда фишори осмотикӣ π бо консентратсияи молярӣ бо муодилаи зерин ифода карда мешавад.

$\pi = CRT$ он ҷое R – доимии гази универсали, T – ҳарорати мутлақ t.

Барои ҳалли электролитҳо ин муодила (шакар дар об) бо маълумоти таҷрибавӣ мувофиқ аст. Барои ҳалли электролитҳо, қиматҳои таҷрибавӣ π аз адати ҳисоб калон мебошад. Барои омӯзиши расмӣ ин падида коэффисиенти изотоникии Вант-Гофф i -чорӣ карда шуд ва таносуби фишори осмотикӣ дар маҳлулҳои электролити навишта шуд $\pi = iCRT$, ки дар он ҷо $i > 0$. Муқоисаи формулаҳо нишон дод, ки шумораи умумии зарраҳо дар маҳлули электролитӣ назар ба маҳлулҳои ғайри электролитии ҳамон консентратсияи молярӣ зиёдтаранд.

2. Фишори буғи дар болои маҳлулҳо. Маҳлули гудохташуда фишори буғии моеъро нисбати маҳлул дар муқоиса бо як ҳалқунандаи ҳолис коҳиш медиҳад (ΔP). Дар маҳлули бисёр серобкардашуда P ба воситаи формулаи зерин ҳисоб карда мешавад,

$$\Delta P = \frac{P_0 M_0}{1000} \cdot C$$

Дар инҷо P_0 фишори буғ аз болои ҳалқунандаи ҳолис аст; M_0 вазни молекулавии ҳалқунанда мебошад.

Тавре ки дар таҷрибаҳои осмотикии арзишҳои озмоишӣ Δp дар маҳлулҳои электролит аз қарорҳои бо формула ҳисобшуда хеле зиёданд, дар сурате, ки барои ҳалли электролитҳо байни назария ва таҷриба мувофиқати хуб мавҷуд аст. Фарзияи шумораи бештари зарраҳо дар маҳлули электролит, яъне ворид намудани коэффисиенти $i > 1$ дар формула ин зиддиятро бартараф кард.

3. Ченкуниҳои криоскопӣ ва эбуллиоскопӣ. Илова кардани моддаи ҳалшуда ба кам шудани ҳарорат ба яхкунӣ оварда мерасонанд ($\Delta T_{яx}$) ва афзоиши ҳарорати ҷӯш ($\Delta T_{ҷуш}$) маҳлул бо муқоисаи пардохтпазир. Дар ҳалли серобшуда, миқдорҳо $\Delta T_{яx}$ ва $\Delta T_{ҷуш}$ метавонад бо шумораи зарраҳои гудохта алоқаманд бошад:

$$\Delta T_{яx} = \frac{RT_{яx}^2 M_m}{1000 \cdot \Delta H_{гуд}}$$

$$\Delta T_{\text{чӯш}} = \frac{RT_{\text{чӯш}}^2 M_m}{1000 \cdot \Delta H_{\text{бӯз}}}$$

дар кучо $T_{\text{зӯд}}$ ва $T_{\text{чӯш}} - t^0$ мувофиқаи ҳароратҳои гудозиш ва чӯшонидани маҳлул, $\Delta H_{\text{зӯд}}$ ва $\Delta H_{\text{бӯз}}$ -мувофиқаи гармии интиёи гудозиш ва бухоршавии он. M_m -массаи молекулавии модда, R-доимии универсалии газ

Андозагирӣ маҳлулҳо электролитҳои яхкунӣ ва t^0 чӯшон нишон доданд $\Delta T_{\text{ях}}$ ва $\Delta T_{\text{чӯш}}$ аз оне, ки бо формулаҳо ҳисоб карда шудааст, инчунин маълумотҳои таҷрибавӣ барои ҳалли электролитҳои ҳамон концентратсияи молярӣ зиёд аст.

4. Таъсири гармии реаксияи бетарафӣ. Таъсири гармии аксуламал ба безарар кардани кислотаи қавӣ бо асосҳои қавӣ дар маҳлули серобшуда, амалан аз табиати химиявии кислотаҳо ва асосҳо мустақил нест. Масалан, барои 2 реаксия:



Энталпия тағир намеёбад. $\Delta H_1 = \Delta H_2 - 57,3 \text{ кДж / мол}$ (дар $t^0 = 20^0 \text{ C}$), гарчанде ки табиати моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсулоти реаксия комилан гуногун аст. Ҳамзамон, иҷрои парокандагии кислотаҳо ва асосҳо имкон медиҳад, ки реаксия ба ҳамон раванд кам карда шавад:



ки бо таъсири хуби муайяншудаи гармӣ ҳамроҳӣ карда мешавад.

5. Параллелизм байни таъсири каталитикии кислотаҳо ва қобилияти барқии онҳо.

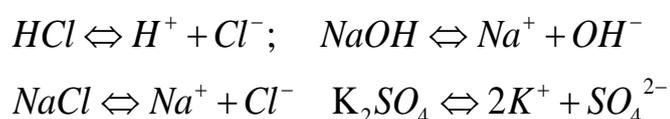
Чӣ қадаре, ки концентратсияи электролитии кислота зиёд бошад, таъсири каталитикӣ ба гидролизати ионҳо қавитар аст. Ин параллелизмро аз нуқтаи назари Фарадей шарҳ додан мумкин нест, зеро тибқи ин назария, гузариши барқ бо пайдоиши ионҳо дар зери майдони электрикӣ алоқаманд аст, дар ҳоле ки гидролизии эфирҳо ҳангоми набудани майдон омӯхта мешавад. Аз тарафи дигар, дар сурати фарзияи парокандашавии стихиявии кислотҳо, ҳам гузарониши маҳлули кислота ва ҳам таъсири

каталитикии он метавонанд бо як омили умумӣ - консентратсияи ионҳои H^+ алоқаманд бошанд, маҳлул мисли молекулаҳои гази идеалӣ амал мекунад.

Далелҳои таҷрибавӣ ба назарияи диссоциатсияи электролитӣ, ки дар соли 1857 аз тарафи Аррениус кашф карда шудааст асос ёфтааст.

Назарияи Аррениус нуктаҳои асосии зеринро дар бар мегирифт:

1. Ҳангоми парокандашавии молекулаҳои кислотаҳои органикӣ ва ноорганикӣ, асосҳо ва намакҳо ба ионҳо ҷудо мешаванд:



Ионҳо зарраҳои заряднок мебошанд, ки аз атомҳои алоҳидаги ё гурӯҳи атомҳо иборатанд. Чунин ҳисобида мешуд, ки ионҳои маҳлул мисли молекулаи гази идеалӣ амал мекунад. Сабабҳои физикӣ ки боиси парокандагии электролитҳо мебошанд, дар назарияи Аррениус ба назар гирифта нашудаанд. Масъалаи он, ки чаро зарраҳои заряднок, ки дар онҳо қонунҳои электростатика бояд васеъ карда шаванд, дар ҳалли масъала бо ҳамдигар ҳамкорӣ накарданд, низ баррасӣ карда нашуд.

2. Парокандагии молекулаҳо ба ионҳо пурра нестанд, яъне. на ҳама молекулаҳои электролит, балки танҳо як қисми онҳо α -дараҷаи ҷудошавӣ номида мешавад, ба ионҳо ҷудо мешавад: ҳиссаи молекулаҳо = $(1-\alpha)$ бепарво мемонад. Ҳамин тавр, ҳангоми паҳншавии як молекулаи электролит, ν пас консентратсияи ионҳо дар маҳлул ба ҳам баробаранд $\nu\alpha c$, ва консентратсияи молекулаҳои ҷудошуда $(1-\alpha)c$ ба. Аз ин рӯ, консентратсияи умумии молярии зарраҳо дар маҳлул хоҳад буд.

$(1-\alpha)c + \nu\alpha c = c [1+\alpha(\nu-1)]$. Ифода $[1+\alpha(\nu-1)]$ нишон медиҳад, ки консентратсияи молярии зарраҳо дар маҳлул аз ҳисоби электролит чанд маротиба зиёд мешавад, аз чихоти ҷудошавӣ

манои ҷисмонӣ ба коэффисиенти изотоникии Вант-Гофф. Аз ин рӯ, аз рӯи назарияи Аррениус

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

Зеро $v > I$, ва $\alpha > 0$, пас $i > I$ ва муодилаи (*) шарҳи оқилонаи маълумоти таҷрибавӣ оид ба фишори осмотикӣ, тағирёбии фишори буғ ба маҳлулҳо, инчунин паст шудани яхкунӣ t^0 ва зиёдшавии t^0 зӯниши дар маҳлулҳои электролит имкон медиҳад.

3. Ҷараёни парокандагии электролит ба қонуни амалҳои оммавӣ дахл дорад. Пас, агар дар натиҷаи паҳншавии молекулаи электролитҳои MA I катион ва I анион ба даст оянд $MA \Leftrightarrow M^+ + A^-$ он гоҳ, $[MA] = c(1 - \alpha)$; $[M^+] = [A^-] = \alpha c$. Аз рӯи назарияи Аррениус барои диссоциатсияи доимии электролитӣ мо ба даст меорем:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Тибқи назарияи Аррениус, барои электролитҳои додашуда K доимӣ аст. Аз ин рӯ вобаста ба консентратсияи электролит дараҷаи диссоциатсияро ҳисоб кардан мумкин аст. Ҳалли муодилае, ки дода шудааст $\alpha > 0$, мо ба даст меорем:

$$\alpha = (\sqrt{K^2 + 4Kc} - K) / 2c \quad (3)$$

Дар асоси муодилаи $C \rightarrow 0$ ё дар $K \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 1$, яъне. электролит пурра пароканда мешавад. Аз тарафи дигар, дар константсияҳои хурди парокандагӣ ва дар консентратсияи на он қадар электролит, ҳангоми $K_2 \ll 4Kc$,

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}$$

Ин коэффитсентҳо танҳо барои ҳалли электролитҳои бинарии симметрӣ татбиқ мешаванд, ҳангоме ки 1 молекулаи электролит 1 катион ва 1 анион медиҳад. Агар электролит намуди ассиметрии валентӣ дошта бошад ё омехтаи электролитҳо бошад, пас муносибатҳои математикӣ, ки қонуни таъсири массаро тасвир мекунанд ва оқибатҳои он аз онҳо ба вуҷуд меоянд.

Назарияи Аррениус имкон дод, ки ҳама гуна падидаҳои бо мувозинати ион алоқамандро осон шарҳ диҳем ва барои таҳлили сифатӣ ва миқдорӣ заминаи худро фароҳам оварем.

2.2. Камбудии назарияи классикии парокандагии электролитӣ

Дар баробари ҷанбаҳои мусбӣ, назарияи Аррениус ду камбудии назаррас дошт.

Аввалинаш ин ба он вобаста буд, ки назария таъсири мутақобилаи ионҳоро бо диполҳои об ё дигар ҳалкунанда ҳал мекунад, яъне. таъсири мутақобилаи ион-дипол. Маҳз ҳамин ҳамкорӣ ин заминаи физикӣ барои ба вучуд омадани ионҳо дар маҳлул дар электролит мебошад. Ҳамин тавр, бе назардошти таъсири муштаракӣ ион-дипол, фаҳмидани ҷараёни ташаккулёбии ион ва устувории системаҳои ионӣ имконнопазир аст. Ва назарияи Аррениус саволи сабабҳои парокандагии электролитиро боз намуд.

Камбудии дуввум безътиной ба фаъолияти муштаракӣ ион-ион аст. Ионҳо ҳамчун зарраҳои гази идеалӣ доништа мешуданд ва аз ин рӯ, таъсири ҷолибии катионҳо ва анионҳо ба туфайли қувваҳои Кулон ба назар гирифта намешуданд. Безътиной ба таъсири ион-ион ба вайрон шудани робитаҳои миқдории назарияи Аррениус оварда расонид.

Сарфи назар кардани таъсири зарраҳои оддӣ бо ҳам ва бо молекулаҳои ҳалкунанда объекти асосии танқиди назарияи Аррениус буд. Аз ҷумла, дар муқоиса бо Аррениус ва Ван Гофф, ки қарорҳоро ҳамчун омехтаи механикии молекулаҳо баррасӣ мекарданд H_2O бо молекулаҳо ва ионҳои электролит Менделеев дар бораи таъсири кимиёвӣ сухан карданд, ки дар натиҷаи он пайваستاгҳои сусти моеъ дар ҳолати парокандагӣ ба вучуд меоянд.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Шароитҳои таҷрибавии назарияи Аррениусро шарҳ диҳед.
- 2) Муқаррароти асосии назарияи Аррениусро таҳия намоед.
- 3) Камбудии назарияи Аррениус кадомҳоянд

ФАСЛИ III. БОҶАМТАЪСИРИ ИОН-ДИПОЛӢ ДАР МАХЛУЛҶОИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ

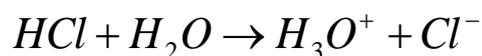
*Энергияи кристаллӣ; Давраи бурӣ; қувваи ҷалби электростатикӣ;
қувваи такондиҳанда. Энергияи наҷот; Муодилаи Бор-Бьеррум;
энергияи воқеӣ ва химиявии наҷот*

3.1. Механизми ҳосилшавии маҳлулҳои электролитӣ

Истилоҳи "Дисотсиатсияи электролитӣ" ин ба ионҳои мусбат ва манфӣ заряднок ҷудошудани молекулаи моддаҳо мебошад. Аммо, дар асл, аксар вақт ионҳо қабл аз интиқоли ҷараён вучуд доранд. Масалан, ионҳои Na^+ ва Cl^- аз NaCl -и кристаллӣ ҳосил шудааст. Ҳангоми NaCl пароканда мешаванд, кристалл аз ҳисоби таъсири ионҳо бо диполҳои ҳалқунанда нопадид мешавад. Барои исботи ин, энергияи заруриро барои нест кардани решаи кристалл ҳисоб карда, онро бо энергияи наҷот муқоиса кардан лозим аст, яъне. бо ба даст овардани энергия аз ҳисоби таъсири мутақобилаи ионҳо бо ҳалқунанда. Агар ин энергияҳо якхела бошанд, пас ҳулоса дар бораи вайроншавии тораки кристаллҳои намак бинобар таъсири ҳамкориҳои ион-дипол дуруст аст.

Дар баъзе ҳолатҳо, маҳлули электролитӣ воқеан бо роҳи пароканда кардани моддае, ки аз молекулаҳои бетараф иборат аст, ба даст оварда мешавад.

Ҳамин тавр, ҳангоми ҳал кардани гидрогенхлориди газӣ дар об, як электролити қавӣ ба ҳосил мешавад - Кислотаи HCl . Аммо, ҳатто дар ин ҷо, масъала на аз ҷудошавии молекулаҳои HCl , балки ба муомилоти химиявии онҳо бо молекулаҳои H_2O ба вуқӯъ меояд.



ки дар он протон аз молекулаи HCl ба молекулаи H_2O бо ҳосилшавии иони гидроксонӣ мегузарад. Ғайр аз он, H_3O^+ ва Cl^-

ионҳои ташкилшуда ба таъсири ион - дипол бо молекулаҳои барзиёди H_2O дохил мешаванд.

Ҳамин тариқ, ҳангоми ҳосилшавии ионҳои гидроксонӣ H_3O^+ ва Cl^- аз кислотаи HCl барои кандани банди байни гидроген ва хлор (432 кДж / мол) энергия сарф мешавад. Инҳо ду механизми асосии ташаккули маҳлулҳои электролит мебошанд.

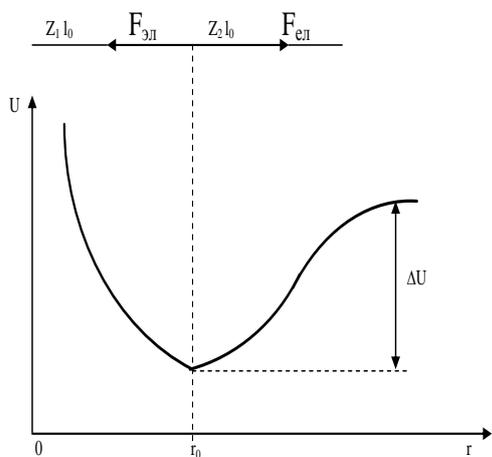
3.2. Энергияи торҳои кристаллӣ

Энергияи торҳои кристаллӣ корест, ки барои нест кардани тор бояд сарф карда шавад, яъне барои зеур кардани ионҳои таркибии он ба масофаи хеле калон дар вакуум. Қувваи барқи кристалл ба як молҳои озмоишӣ ҳисоб карда мешавад.

Барои ҳисоб кардани ин энергия аз усули пешниҳодкардаи Борнро истифода мебарем. Биёед 2 иони барқи заряднокро, ки ин тораки булӯрро ташкил медиҳанд, зарядҳои мутлақ доранд $z_1 e_0$ ва $z_2 e_0$ ва дар масофаи " r " аз ҳамдигар ҷойгиранд. Қувваи таъсири (электростатикии) электростатикӣ дар байни ин ионҳо тавассути сатҳи қонуни Кулон муайян карда мешавад:

$$F_{эл} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

(1)



кучо ϵ_0 - доимии диэлектрикии вакуум. ($\epsilon_0 = 0.88542 \cdot 10^{-12}$ ф/м) Метавон тахмин кард, ки иони аввал дар ҳолати $r=0$ устувор аст ва қувваи F_{el} ба дуюм ба самти иони якум амал мекунад. Азбаски самти қувваи $F_{эл}$ ба самти меҳвари r муқобил аст, пас $F_{эл} < 0$ аст. Ҳамзамон, қуввати такондиҳанда

Фоттал дар ионҳо бо сабаби ҳамчоя шудани қабатҳои электронӣ амал мекунад ва намегузорад, ки ионҳо ба ҳам наздик шаванд.

Фарз мекунем, ки нерӯҳо $F_{\text{меладихи}}$ ($F_{\text{мел}}$) ҳастанд. Инчунин ба ион дуҷум замиа (расм). Азбаски самти қувва ба самти r мувофиқ аст, онгоҳ $F_{\text{мел}} > 0$. Қувваи теладихиро $F_{\text{мел}}$ тассавур кардан мумкин:

$$F_{\text{мел}} = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2)$$

дар инҷо- B ва n доимӣ мебошанд, бо $n > 1$. Ҳамин тариқ, қувваҳои мутақобилаи умумии ионҳо

$$F = F_{\text{эл}} + F_{\text{мел}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \quad (3)$$

Таърифи сатҳи, $F = -dv / dr$, дар он v - энергияи потенциалии система мебошад. Аз ин r ӯ, воридкунии қимати F аз масофаи мувозинати (Z_0) байни ионҳо дар решаи кристаллӣ то $r = \infty$, шумо метавонед тағиротро дар энергияи эҳтимолӣ пайдо кунед ΔU , ки ба аз байн бурдани ин ионҳои баррасйшаванда дар масофаи хеле калон мутобиқанд (расм):

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n} \quad (4)$$

Банди доимии B мумкин аст муодилаи сатҳи (3) ҳисоб карда шавад, зеро дар мувозинат ҳангоми $r = Z_0$, $F = 0$. Аз ин ру.

$$B = \frac{z_1 z_2 e_0^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0}$$

ва муодилаи (4) -ро метавон чунин навиштааст:

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (5)$$

Формула (5) барои ҷуфтҳои додашудаи ионҳо ба даст оварда шудааст. Барои гузаштан ба энергияи торҳои кристаллие, ки барои як мол дар як модда ҳисоб карда шудааст, зарб кардан лозим аст ΔU аз ҷониби доимии Авогадро N_A ва таъсири мутақобилаи ҳамаи ионҳои, ки бо ҳамбастагии мутақобилаи онҳо дар ҳаҷми тор муайян карда мешаванд, ба назар гирад. Коррекцияи охирин ба ҷорӣ кардани омили дигари A - ки доимии Моделунг аст, баробар

мешавад, ки он ба ҳосили силсила ҳисоб карда мешавад ва аз намууди кристаллҳо вобаста аст. Масалан, барои NaCl:

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots = 1,7476$$

Ҳамин тариқ, барои ҳисоб кардани энергияи торҳои кристаллӣ аз модели Бор ҳисоб карда мешавад.

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (6)$$

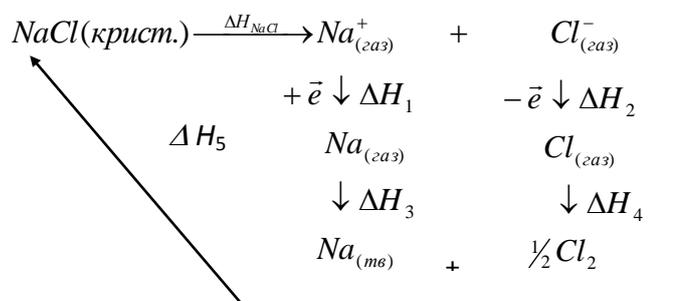
Таҳлили дифраксияи рентгенӣ ба мо имкон медиҳад, ки геометрияи кристаллҳоро насб карда ва параметрҳои A ва r_0 ро муайян мекунад. Доимии n одатан аз маълумотҳои фишурдашавии рӯи кристаллҳои рӯизаминӣ бо формула ҳисоб карда мешавад:

$$n = 1 + \frac{18r_0^4}{\beta A e_0^2} \quad (7)$$

кучо β омили фишурдашавӣ. Барои NaCl, $n = 7.5$ гирифта шуд, барои дигар намакҳо, арзиши n аз 5 то 12 аст.

Ҳисоб кардани сатҳи рӯи формулаи (6) инро нишон медиҳад Энергияи кристаллии NaCl = $7.624 \cdot 10^5$ Дж / мол ≈ 762 кДж / мол барои намакҳои дигар аҳамияти баробар доранд.

Барои баҳо додан ба дурустии формулаи (6) муқоиса кардан манфиатовар аст ΔG_{NaCl} бо тағирёбии энтальпия ҳангоми вайрон шудани торҳои кристаллии NaCl қимати ΔH_{NaCl} -ро бо истифодаи синкли термодинамикии зерин муайян кардан мумкин аст:



Қимати ΔH дар фосилаи I ба зарфияти ионизационӣ Na , ки бо аломати муқобил гирифта шудааст, баробар карда мешавад. Тағйирёбии энталпия ΔH_2 инчунин \sim бо пайвастагии электрони атоми Cl муайян карда мешавад. Қимати ΔH_3 ба эффекти гармӣ ҳангоми конденсатсияи натрии газӣ мувофиқат мекунад, ва ΔH_4 - эффекти гармӣ ҳангоми сӯзондани металл. Na дар атмосфераи газӣ Cl_2 . Ин ба таври таҷрибавӣ муайян карда мешавад.

$$\Delta H_1 = -496$$

$$\Delta H_2 = 365$$

$$\Delta H_3 = 109$$

$$\Delta H_4 = -121$$

$$\Delta H_5 = -411 \text{ кДж/моль}$$

Азбаски дар сикли термодинамикии пӯшидаи сатҳи Қонуни Гесс $\sum \Delta H_i = 0$, пас

$$\Delta H_{NaCl} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль}$$

Бо дарназардошти маълумотҳои сатҳи иқтидори гармии $NaCl$, мо метавонем ҳосилзарби $T \Delta S$ ҳисоб кунем ΔS , ки дар $25^\circ C$ тақрибан 15 кДж/мол аст. Ҳамин тариқ, барои энергияи панҷараи кристаллӣ $NaCl$ $\Delta G_{NaCl} = 757 \text{ кДж/мол}$, ки бо формулаи (6) ҳисобшуда мувофиқ аст.

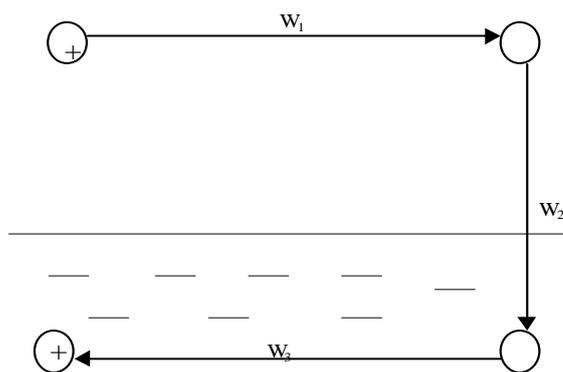
Ҳамин тавр, ба вуҷуд омадани ионҳо ҳангоми вайрон шудани торҳои кристаллӣ миқдори зиёди энергияро талаб мекунад. Агар ин энергия бо энергияи наҷот ҷуброн карда нашуд, дар он сурат дараҷаи диссоиати ион ба сифр амалан баробар мешуд. Пайвастшавӣ доимӣ дар ин ҳолат, $NaCl$ дар маҳлули обӣ $\kappa \sim 10^{-128.8}$ мол/л буда ва аз ин рӯ барои маҳлули 0.01 м

$$\alpha \approx \sqrt{C/c} \approx 10^{-63.4}$$

Ин натиҷа нишон медиҳад, ки эътирози муҳолифони назарияи Аррениус, ки таъсири ион-диполро нодида гирифтааст, асоснок аст.

3.3. Энергияи начот (солвотасия)

Пайваст шудани молекулаҳои ҳалкунанда бо моддаи ҳалшаванда ва ҳосил шудани маҳсулотҳои нав, раванди гидрататсия (солвататсия) ном дорад. Гумон меравад, ки чунин дастовард дар қувваи барқ таъсири мутақобилаи электростатикӣ ионҳоро дар бар намегирад, ки ногузир ба воридшавии Π ва ҳар як иони минбаъда ба ҳалкунандаи Π таъсир мерасонад. Барои роҳ надодан ба ин мушкилот, ҳалли он бояд аз ҷиҳати барқ бетараф бошад, яъне. ба он миқдори дахлдори ионҳои аломати муқобилро ворид кунед ва таъсири ҷолибро дар байни катион ва анионҳо бо обёрӣ кофӣ маҳлул бартараф намоед.



Моделҳои оддӣ арзёбии энергияи начотро Борн пешниҳод кардааст. Тибқи ин модел, ион ҳамчун зарби зарядноки радиус ҳисобида мешавад r_i ва ҳалкунанда ҳамчун як муҳити ҳамҷинси доимӣ бо доимии диэлектрик ϵ .

Раванди таҳвили зарби заряднок аз вакуум ба миёна ба 3 марҳила тақсим мешавад:

1. озод кардани тӯб дар вакуум;
2. супурдани тӯби заряднашуда аз вакуум ба ҳалкунанда;
3. пур кардани тӯб дар муҳити атроф.

гумон меравад, ки кор дар марҳилаи Π $W_2=0$ аст ва қонунҳои асосии электростатика барои ҳисоб кардани кор дар зинаҳои 1 ва 3 истифода бурда мешаванд (W_1 ва W_3). Ҳамин тавр, мувофиқи қонуни Кулон, қувваҳои мутақобилаи зарядҳои q_1 ва q_2 (бо назардошти аломат) дар муҳит бо доимии диэлектрикӣ дар масофаи r баробар аст:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (8)$$

Аз ин r , қуввати майдон X , яъне. ки заряди $+1$ амал мекунад, дар мобайн дар масофаи r аз заряди q ҷойгир аст:

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (9)$$

Азбаски қуввати майдон ба потенциали электрикӣ φ алоқаманд аст формулаи $X = -d\varphi/dr$, пас барои потенциал дар сатҳи доираи радиус, мо ба даст меорем:

$$\varphi = -\int_{\infty}^{r_i} X dr = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \quad (10)$$

ки дар он ҳади поёнии ҳамгирой ба интихоби потенциали сифр дар масофаи хеле дур аз минтақаи мавриди баррасӣ мувофиқат мекунад. Аз муодилаи (10) формулаи зерин барои кори зарядкунии соҳа ба даст меояд:

$$W = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \quad (11)$$

Мувофиқи формулаи (11) барои корҳои W_1 ва W_3 , мо ифодаҳоро

$$W_1 = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad W_3 = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i}$$

мегирем ки дар он $z_i e_0$ заряди ион аст.

Бо назардошти он, ки энергияи озоди наҷот $\Delta G_s = N_A \sum_i W_i$, мо формулаи асосии зерини намунаи Борнро ба даст меорем:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (12)$$

Агар шумо муодилаи Гиббс-Гелмгольцро истифода баред:

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

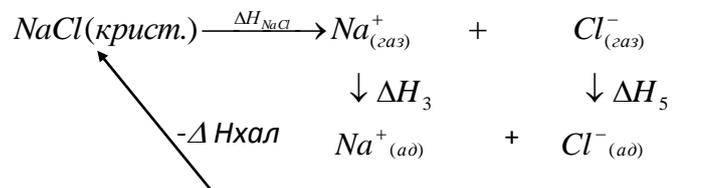
пас аз муодилаи (12) барои энталпияи ҳалшавиро метавон ба даст овард:

$$-\Delta H_S = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right) \quad (13)$$

Муодилаи (13) муодили Бор-Бьеррум аст.

Энергияи гидратасионӣ, сатҳи ҳисобшудаи модели Бор хеле назаррас мебошанд ва метавонанд ҳангоми ташаккули маҳлули электролитӣ нобудшавии решаи кристаллро таъмин кунанд. Ин муҳимтарин хулосаи сифатӣ аз назарияи Бор аст, ки нишон медиҳад, ки сабаби асосии ташаккул ва устувории маҳлулҳои электролит наҷот ёфтани ион мебошад.

Барои санҷиши миқдории назарияи наҷот ёфтан, истифодаи усули зерин қулай аст. Мо энталпияи гидрататсияи катион ва анионро (аз ҷадвал) илова намуда, онро бо таъсири гармии ҳалли намаки мувофиқ, ки аз сикли термодинамикӣ ҳисоб карда шудааст, муқоиса мекунем, масалан:



дар кучо $-\Delta H_{\text{хал}}$ эффекти маҳлули гармидиҳӣ ба маҳлули намаки беқурбшавии экстраполатсия шуда.

Аз ин давра ба таъсири гармии наҷот

$$\Delta H_S^{\text{NaCl}} = \Delta H_S^+ + \Delta H_S^- = \Delta H_{\text{хал}} - \Delta H_{\text{NaCl}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/моль}$$

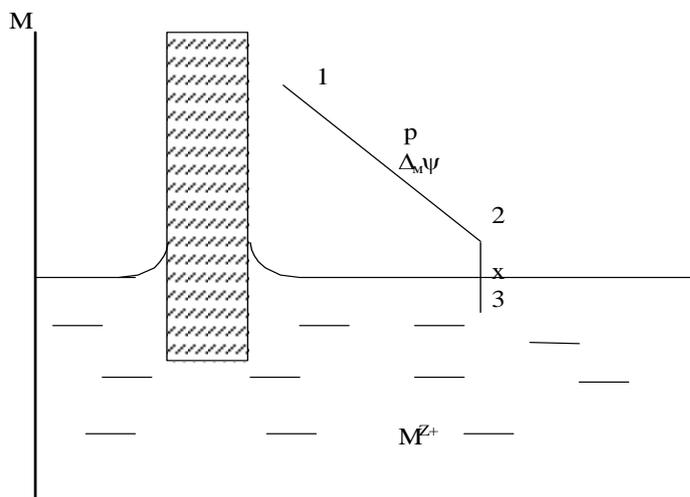
Ба ҳамин монанд, онро барои намакҳои дигар ҳисоб кардан мумкин аст.

Ҳисоб кардани сатҳи Бор бузурги ΔH_S (намакҳо) аз қиматҳои таҷрибавии мувофиқ хеле зиёд аст. Ин нишонаи хусусияти тахминии пандоштҳоеро, ки асоси модели таваллуд шудаанд, нишон медиҳад. Аз ин рӯ, кӯшиши такрорӣ барои аниқ кардани назарияи наҷот ёфтани таваллуд шуд. Моделҳои мураккаб фарқи

байни арзишҳои ҳисобшуда ва таҷрибавиро бартараф мекунад. ΔH_S (намакҳо). Аммо, санҷиши мукаммали ин моделҳо проблемаи муайян кардани таҷрибавии энергияи ҳалли як иони инфиродиро ба миён меорад ҳангоми ҷамъкунии арзишҳои ҳисобшуда ΔH_S^+ ва ΔH_S^- ҳатогиҳои бинобар камбудихои модел ҷуброн карда мешаванд.

3.4. Назарияи воқеӣ ва химиявии начот

Фарз мекунем, ки метали М ба маҳлули намаки ин металл ғўтонида шудааст ва дар байни электрод ва маҳлул баланси электрохимиявӣ ба вуҷуд омадааст. Дар чунин шароит, нақлиёти



ионӣ M^{Z+} дар саросари интерфейси ҳалли филизӣ сифр аст. Байни нуқтаи 1 дар наздикии металл ва нуқтаи наздикии маҳал фарқияти потенциалии ҷеншаванда вуҷуд

дорад $\Delta\psi_m^{max}$ - маҳлули потенциалии металл. Раванди даврии зеринро равонона анҷом диҳед. 1 молияи атомҳои металиро бухор кунед, ки қувваи барқ талаб мекунад ΔG субл. Мо ин атомҳоро дар нуқтаи 1 дар наздикии сатҳи металлӣ ионизатсия карда, барои ин кор сарф мекунем ΔG ион. Электронҳои ба амал омада дубора ба металл ворид карда мешаванд. Ҷоидае, ки дар натиҷаи энергия ба даст меояд $z\omega_0$ кучо ω_0 - функцияи кори электрон аз металл. Мо ионҳои металии M^{Z+} -ро аз нуқтаи 1 ба нуқтаи 2 интиқол медиҳем, зеро дар ин нуқтаҳо фарқияти эҳтимоли мавҷуд аст $\Delta\psi_m^{max}$ пас он кор мекунад

$$N_A z e_0 \Delta\psi_m^{max} = z F \Delta\psi_m^{max}$$

ки дар он

$$F = e_0 N_A$$

рақами Фарадей мебошад Баъд, мо ба ҳалли ионҳои металлӣ ҷорӣ мекунем. Таъсири энергияи мувофиқ ба ин раванд ба энергияи воқеии наҷоти ионҳои $M^Z + \Delta G_S$ (реал) баробар аст. Барои ба итмом расонидани давра мо $M^Z +$ ионҳоро аз маҳлул ба металл интиқол медиҳем. Дар шароити мувозинати электрохимиявӣ, кори ин раванд сифр аст. Қонуни рӯи Гесс;

$$\Delta G_{\text{субл}} + \Delta G_{\text{ион}} - z\omega_e + zF\Delta_M^p \psi + \Delta G_S^{\text{реал}} = 0.$$

Ва аз ин рӯ

$$\Delta G_S^{\text{реал}} = -\Delta G_{\text{субл}} - \Delta G_{\text{ион}} + z\omega_e - zF\Delta_M^p \psi \quad (1)$$

Ҳама арзишҳои дар тарафи рости муодилаи (1) мавҷудбуда барои муайянкунии таҷрибавӣ мавҷуданд ва ин роҳро барои ҳисоб кардани энергияи воқеии наҷот ба навъи муайяни ион роҳ мекушояд. Идеияи ин усули дарёфт ΔG_S (воқеӣ) -ро Фрумкин пешниҳод карда буд. Дар интерфэйси ҳалли ҳаво потенциали сатҳи рӯизаминӣ аз сабаби самти хоси диполҳои ҳалқунанда ба вучуд меояд χ . Аз ин рӯ, эффектҳои энергетикӣ, ки ҳангоми интиқоли зарраи заряднок тавассути интерфэйси ҳалли ҳаво [нуқтаи 2 ба банди 3] на танҳо таъсири мутақобилаи ион-дипол, балки кори электрикиро низ нишон медиҳанд, ки барои моле ион бо заряди $z_i e_0$ баробар $N_A z_i e_0$ мебошанд. Тағйирёбии энергияи озод, ки танҳо дар натиҷаи таъсири мутақобилаи ионҳо бо диполҳои ҳалқунанда ба амал омада, ба молони ионҳо гузошта шудааст, энергияи химиявӣ наҷот номида мешавад ΔG_S (кимиёвӣ).

Ҳамин тариқ, байни энергияи воқеӣ ва химиявӣ наҷот алоқаи зерин вучуд дорад:

$$\Delta G_S^{(\text{реал})} = \Delta G_S^{\text{хим}} + z_i F \chi \quad (2)$$

Танҳо таҷрибавӣ муайян карда шудааст арзишҳои ΔG_S (воқеӣ) ΔG_S (кимиёвӣ) ва $z_i F \chi$ таърифи таҷрибавӣ дастрас нест. Аз тарафи дигар, ҳама усулҳои ҳисобкунии моделҳо дода мешаванд

ΔG_s (кимиевӣ) ва аз ин рӯ, санчиши ҷиддии таҷрибавии ин моделҳо ғайриимкон аст. Аз ин рӯ, зарур аст, ки дар доираи ҳисобҳои гуногуни намунавӣ ба мувофиқати натиҷаҳо ноил шаванд. Яке аз усулҳои чунин муқоиса одатан ба ҳисобгирии тозаии энергияи кимиевӣ гидратсияи ион асос ёфтааст. Роҳи дигари аз байн бурдани арзиши таҷрибавӣ ΔH_s (намакҳо) ба 2 истилоҳ ва қоидае, ки рӯи он чунин пошидан ба фарзияи дигари модел асос ёфтааст. Аммо, миқдоре ΔG_s (кимиевӣ) барои ҳамон як ион, ки бо усулҳои гуногун ҳисоб карда шудаанд, баъзан аз 100 кДж/мол фарқ мекунад. Дар арзиши доимӣ ва маълум ΔT тибқи муодилаи (2) ΔG_s (воқеӣ), ин ба фарқияти потенциали сатҳи аз 1 В зиёдтар аст.

Ин фарқиятҳо аз хатогиҳои эҳтимолии арзёбии модели муосир хеле зиёданд. χ . Чунин ҳисобкуниҳо барои ҳалли обӣ инро нишон медиҳанд $\chi \approx 0.1B$. Аз ин рӯ, арзишҳои дақиқтарин айни замон мебошанд ΔG_s (кимиевӣ) бо истифодаи таҷрибавӣ сатҳи муодиларо (2) ҳисоб карда метавонад ΔG_s (воқеӣ) ва арзиш χ дар асоси сметаи намунавӣ ба даст оварда шудааст. Барои ҳалли обӣ, ба шарте, ки

$\chi \approx 0,1 V$, $z_i F_i \chi \approx 10 z_i \text{ кДж / мол}$, ки z_i на танҳо миқдор, балки аломати ионро ба назар мегирад.

Дар мувофиқати сифатӣ бо модели Борн, энергияи кимиевӣ гидратсияи ион бо афзоиши радиуси ион коҳиш меёбад. Аммо, бо ҳамон андозаҳои катионҳо ва анионҳо, охири бештар гидротехникӣ мебошанд. Инро бо асимметрияи диполҳои об шарҳ додан мумкин аст, ки аз ин рӯ охири мусбати дипол ба маркази анион назар ба канори манфии он ба маркази катион наздиктар аст. Барои дақиқтар баррасӣ кардани таъсири асимметрия дар моделҳои муосири молекулаи H_2O бошад на ҳамчун дипол, балки ҳамчун квадруполҳо ҳисобида мешавад.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Истилоҳи "Энергияи булӯрӣ" чӣ маъно дорад?

- 2) Оё арзиши "энергияи кристалл" бо арзиши "эффекти гармии торҳои кристалл" мувофиқат мекунад?
- 3) Дар асоси кадом маълумоти таҷрибавӣ арзиши " n " -ро муайян кардан мумкин аст
- 4) Барои ҳисобкунии назариявии энергияи кристаллҳои муодила Борнро нависед.
- 5) Чӣ тавр дурустии сатҳи ҳисобшударо барои муодилаи Борнҳо метавон дуруст кард?
- 6) Истилоҳи "энергияи наҷот" чӣ маъно дорад?
- 7) Фарқи байни энергияи "Кимиёвӣ" -и наҷот аз "воқеӣ" чӣ фарқ дорад?

ФАСЛИ IV. БОҶАМГАЪСИРИ ИОН-ИОН ДАР МАҲЛУЛИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ

Коэффисиенти фаъолият; фаъолияти миёна; коэффисиенти миёнаи фаъолият; қуввати иони ҳалли; Назарияи Дебай-Хюккелл; потенциали атмосфераи ионӣ; дарозии хос; муодилаҳои I.II.III наздиқшавии назарияи Дебай-Хюккелл.

4.1. Тавсифи мувозинат термодинамикӣ дар ҳалли электродитҳо

Вобаста ба фарзияи парокандагии пурраи қуввати электродитҳо роҳи арзёбии хосиятҳои электродитҳоро дар маҳлулҳо ёфтани лозим аст. Технологияи нави арзёбии хосиятҳои электродитҳои қавӣ аз ҷониби олими амрикоӣ Люис пешниҳод шудааст; вай бо истифода аз қиматҳои, ки коэффисиенти фаъолий ном дошт, тавсиф кардани тамоюлоти хосиятҳои электродитҳоро аз ҳолати идеалӣ ҳангоми ҳалли масъала пешниҳод кард.

Маънои техникаи он чунин аст. Маълум аст, ки ҳолати назариявии модда дар ҳалли идеалӣ бо истифодаи потенциали химиявӣ муайян карда мешавад ва бо μ ишора карда мешавад:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln C$$

Ин муодила натиҷаи оқибати истифодаи қонунҳои идеалии газ дар ҳалли аст. Барои ҳалли воқеӣ, ин муодила барои байни онҳо татбиқ намегардад, байни μ ва C вобастагии боз ҳам мураккаб вучуд дорад. Шакли вобастагии функционалӣ барои ҳалли воқеӣ ҳамон тавр боқӣ мемонад, агар ба ҷои консентрасия, далели “ a ” истифода шавад:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a$$

Қимати “ a ” фаъолиятноки ном дорад. Он аз рӯи хусусиятҳои термодинамикии маҳлулҳо омехта мешавад. Таносуби байни фаъолият ва консентратсия тавассути коэффисиенти фаъолият муайян карда мешавад:

$$f_a = \frac{a_i}{c}$$

дар кучо C - консентратсияи молярии махлул, a_i -фаъолиятноки мебошад.

Маънои ҷисмони коэффисиенти фаъолият f_a мумкин аст ба таври зерин муқаррар карда шавад. Тасаввур кунед, ки 2 ҳалли сарҳади ҳамон як модда дар ҳамон як ҳалқунанда, яке аз ин ҳалли беҳтаринҳо ва дигаре воқеъ мебошанд. Азбаски дар зарфи идеалӣ ҳеҷ гуна заррае аз зарраҳои моддаҳои таркибкардашуда вучуд надорад, аммо дар ҳолати воқеъ гузариш аз як ҳалли дигар ба кори муайяне W талаб мекунад. Тибқи қонунҳои термодинамика, ин кор дар $P, t = \text{const}$ ба фарқияти потенциалҳои термодинамикии модда дар воқеъ (Φ) ва дар ҳолати комил (Φ'), яъне.

$$W = \Phi - \Phi'$$

Ҷудосозии ин муодилаи сатҳи рӯи шумораи молҳои i -таҳ дар t ва $P = \text{const}$ ва шумораи молҳои ҷузъҳои боқимондаи махлулҳои n пайдо мешавад.

$$\left(\frac{\partial W}{\partial n_i}\right)_{P,T,n'} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\right)_{P,T,n'} - \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial n_i}\right)_{P,T,n'}$$

Қиматҳое, ки дар тарафи рости муодила дода шудаанд, потенциалӣ кимиёвии компонентиро дар асл (μ_i) ва ба таври комил ($\bar{\mu}_i$) ифода карда мешавад. Аз ин ру.

$$\mu_i - \bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial W}{\partial n_i}\right)_{P,T,n'} \quad (1)$$

Аммо, тавре ки шумо медонед, барои махлулҳои беҳтарин

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln C \quad (2)$$

Ки дар инҷо μ_i^0 - потенциалӣ химиявии стандартӣ.

$a_i = f_a C_i$, пас барои ҳалли воқеъ мо метавонем нависем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3)$$

аз ин бармеояд, ки фаъолият ва потенциали кимиёӣ мафҳумҳои зич ба якдигар зич алоқаманданд. Ба таври расмӣ, ба ҷои фаъолият, эҳтимолияти кимиёвии ҷузъи додашударо дар махлули рӯизаминӣ ба яке аз хусусиятҳои махлул дар консентратсияи додашуда ҳисоб кардан мумкин аст ва потенциали бо истифода аз

муодили мувофиқро барои дигар хусусиятҳои мувозинати ҳалли он муайян кардан мумкин аст.

Аммо дар амал истифодаи коэффисиенти фаъолият қулайтар аст.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + RT \ln f_{a_i} = \bar{\mu}_i + RT \ln f_{a_i} \quad (4)$$

ва аз ин рӯ

$$\ln f_{a_i} = \frac{\mu_i - \bar{\mu}_i}{RT} \quad (5)$$

Ифодаи (1), мо ба даст меорем:

$$\ln f_{a_i} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{p, T, n}$$

Ҳамин тариқ, коэффисиентро тавассути кори гузариш аз ҳолати воқеӣ ба ҳолати идеалӣ баён кардан мумкин аст, вай тамоюлоти хосияти системаро аз хосиятҳои системаҳои баррасишаванда тавсиф мекунад ё аниқтараш аз хосиятҳои, ки система аз ин компонентҳо иборат аст, агар он ба системаҳои идеалӣ тааллуқ дошта бошад. Аммо, ҳисоб кардани коэффитсентҳои фаъолият мустақиман аз термодинамика ғайриимкон аст, зеро онҳо мутақобилаи зарраҳои моддаҳо, ки бо термодинамика ба назар гирифта нашудаанд, ба назар мегиранд. Коэффитсентҳои фаъолиро бо муқоисаи қиматҳои таҷрибавии аз муодилаҳои термодинамикӣ барои ҳалли идеалӣ ҳисобшуда ёфтани мумкин аст.

Вобаста аз қиматҳои, ки консентратсияи маҳлулро пешниҳод мекунад, якчанд роҳҳои ифода кардани коэффитсентҳои фаъолият мавҷуданд. Коэффитсентҳои амалии маъмултарин истифода мешаванд, ки ҳангоми истифодаи онҳо консентратсия бо молҳои дар як литр маҳлул ифода карда мешавад; дар ин ҳолат, консентратсияро C нишон медиҳад ва коэффисиенти фаъолиятро. Агар шумо консентратсияи маҳлулҳоро ба 1000 г пардохтпазирӣ андозед, нишонаҳои мувофиқ дар ин ҳолат m ва γ_i хоҳад буд. Қиматҳои ададии консентратсияҳо, ки дар c ва t ифода шудаанд,

амалан фарқ намекунад, вақте ки концентратсияи маҳлул аз 0,1 М камтар аст. γ_i дар инҷо кадоме аз коэффисиентро f_a оё γ_i истифода барои фарқ надорад.

Азбаски танҳо дар ҳалли як электролити қавӣ танҳо ионҳо мавҷуданд, фаъолияти a_+ ва анионҳо a_- мутаносибан, коэффисиентҳои f_+ ва f_- вале муайян кардани алоҳидаи онҳо ғайриимкон аст, бинобар ин, истифодаи миёнаи a_{\pm} ва омилҳои миёнаи фаъолият f_{\pm} бо ин роҳ,

$$a_{\pm} = C f_{\pm}$$

Фаъолияти катион ва анионро ҳамчун маҳсулоти концентратсияи моляли низ метавон нишон дод m аз рӯи омилҳои фаъолият γ_+ ва γ_- катион ва анион:

$$a_{me^+} = m\gamma_+ \quad a_{x^-} = m\gamma_-$$

Баъд

$$a_{mex} = (m\gamma_+)(m\gamma_-) = m^2\gamma_{\pm}^2$$

Ки дар ин ҷо γ_{\pm} - коэффисиенти миёнаи фаъолияти электролит ба 1 баробар аст.

ин чунин маъно дорад

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ + \gamma_-)^{1/2}$$

Иони миёна, коэффитсенти фаъолиятро бо роҳи таҷрибавӣ муайян кардан мумкин аст. Вақте ки концентратсияи ба таври механикӣ ба сифр наздик мешавад, қимати он тақрибан ба 1 баробар ҳисоб карда мешавад. Ҳамин тавр бо γ_{\pm} фаъолнокии миёнаи ионҳои электролит ба фаъолияти миёнаи геометрии катион ва анион электролит ва концентратсияи миёнаи электролит ионҳои C_{\pm} баробар аст концентратсияи миёнаи геометрии катион ва анион.

Концентратсияи миёнаи ионҳои электролитӣ (C_{\pm}) аз концентратсияи электролитҳо (C) аз рӯи омил фарқ мекунад γ_{\pm} , ки ба 1 танҳо дар 1-1 электролит баробар аст ($\nu_+ = \nu_- = 1$). Барои электролитҳои асимметрӣ, ки дар он $\nu_+ \neq \nu_-$, он аз 1 фарқ мекунад.

Бо истифодаи коэффитсентҳои f_a, f_b, f_λ барои электролитҳои кавӣ бо истифодаи муодилаҳои термодинамикии анъанавӣ ҳисобҳои талаб кардан мумкин аст. Аммо, талабот ба ҳар як ҳолати алоҳида барои озмоиши озмоишии арзишҳои ин коэффисентҳо ин методро барои истифодаи амалӣ номувофиқ аст.

Усулҳои асосии муайян кардани қимати γ_{\pm} усули криоскопии ҚЭХ мебошад.

Ғайр аз он, вобастагии коэффицентҳои фаъолият ва инчунин фаъолиятҳо аз таркиби ҳалли ин омӯзишҳо омӯхта шуданд. Люис ва шарикони \bar{y} як қатор қоидаҳо ва қоидаҳои муҳими эмпирикиро муқаррар карданд. Аз ҷумла, онҳо дарёфтанд, ки дар минтақаи концентратсияи паст, коэффисентҳои миёнаи фаъолнокии электролит аз ҳисоби валентнокии ионҳо муайян карда мешаванд ва аз дигар хусусиятҳо мустақил нестанд. Баъдтар муайян карда шуд, ки коэффисентҳои миёнаи фаъолнокии маҳлулҳои аз концентратсияи умумии ҳамаи электролитҳои мавҷуда ва валентнокии онҳо вобастаанд, на аз хусусияти химиявии электролитҳо. Дар робита ба ин, Люис ва Рандалл мафҳуми “қувваи ионикии” ҳалли 1-ро пешниҳод карданд, ки он ҳамчун ҳосили нисфи ҳосилнокии концентратсияи ионҳо дар як квадратсияи валентнокии онҳо муайян карда мешавад.

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

Ин муодила нишон медиҳад, ки 1-1 электролитҳои валентӣ, қувваи ионӣ бо сатҳи бузургӣ бо концентратсияи онҳо мувофиқат мекунад ва барои дигар электролитҳо ҳамеша аз концентратсия бузург аст. Масалан, барои электролитҳои пуриктидори 2-2 валентӣ бо молярнокии “ C ” (агар фарз кунем, ки) $\alpha = 1, C_+ = C_- = C$), қувваи ион ин аст:

$$I = \frac{1}{2}(C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4C$$

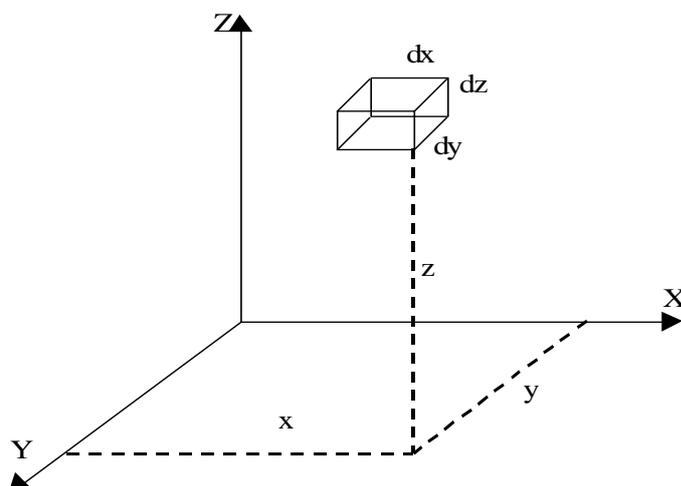
Муайян карда шуд, ки дар ҳалли маҳсули электролитҳои кавӣ логарифми коэффисенти миёнаи фаъолнокии электролит ба ҳатти квадрати қудрати ионии он ба таври ҳаттӣ вобаста аст.

$$\lg f_x = -h\sqrt{I} \quad h = \text{const}$$

Бо зиёд шудани консентрасия, ин вобастагӣ шикаста мешавад.

4.2. Назарияи Дебай-Хюккелл

Назарияи миқдории электролитҳои қавӣ аз ҷониби Дебай ва Хюккелл таҳия карда шудааст. Он аз таъминоти пурра паҳншавии электролитҳои қавӣ ба ионҳо ба даст меояд ва маҷмӯи таъсири ҳар як иони додасуда (марказӣ) бо ҳама атрофиёни онро ба назар мегирад. Барои ба назар гирифтани таъсири ҳалқунанда, ба назария мафҳуми доимии макроскопии диэлектрикӣ ворид карда мешавад.



Биёед, дар масофаи наздики (r) аз иони марказӣ миқдори муайяни ҳаҷми элементарии маҳлул $dV = dx dy dz$ -ро интихоб кунем ва ионҳои аз ин ҳаҷм гузарандаро мушоҳида кунем.

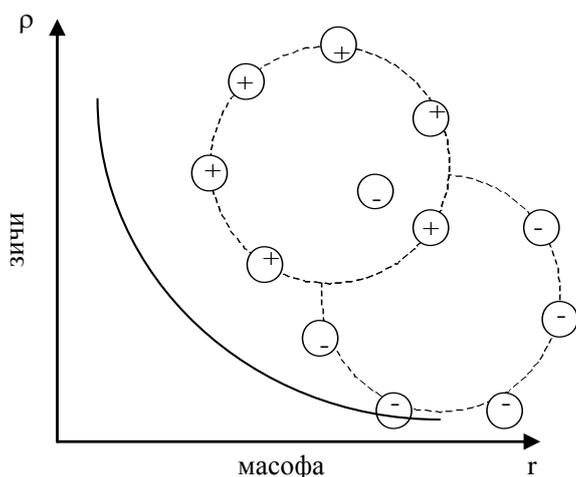
Бо гузашти вақт, миқдори зиёди ионҳои мусбат ва манфӣ дар ҳаҷми V ҳаракат хоҳанд кард. Аммо аз он вақт иони марказӣ ионҳои мусбатро боздорад ва ионҳои манфиро ҷалб кунад, аммо барои ҳар давраи кофӣ дароз τ шумораи ионҳои манфӣ, ки дар ҳаҷми санҷиш гузаштаанд, аз шумораи дахлдори ионҳои мусбӣ зиёд хоҳад буд. Маълум мешавад, ки ҳаҷми V ба ҳисоби миёна бо мурури замон баъзе заряди барзиёди манфии барқ дорад. Мо ҳаҷмро дар фазои атрофи ион ихтиёрӣ интихоб кардем ва аз ин r , ҳамон сурат дар ҳама ҷойҳо дар фазо, ки ба иони марказӣ наздик аст, дида мешавад, то қувваҳои таъсири электростатикӣ

$$F = \frac{e^2 z^2}{Dr^2}$$

хурдтар нашуданд.

Ҳамин тавр, дар атрофи иони марказӣ як намуди абри заряди муқобил мавҷуд аст, ки онро абри ион ё атмосфераи ионӣ меноманд.

Азбаски ҳама гуна иони дар ҳал метавонад иони марказӣ буда, маълум аст, ки ҳар як ионро, ки атмосфераи ионҳо ташкил медиҳанд, бо муҳити иони худ ихота мекунанд, ки зарядҳои баръаксро ба амал меоранд ва бо ин ион робита мекунанд.



Зеро ҳатто дар маҳлули иловакарда шумораи зиёди ионҳо мавҷуданд, пас ҳар як нуқтаи ҳосил эффекти умумии ҳамаи ин ионҳоро ҳис мекунад. Дар робита ба боло, ҳаҷми элементи атмосфераи иониро бо зичии муайяни зарф тавсиф кардан мумкин аст ρ (миқдори пардохт барои як воҳиди вақт) ва баъзе эҳтимолият φ (борасм ниг). Аён аст, ки масофаи r аз иони марказӣ ба ҳаҷми элементи интихобшуда чӣ қадаре ки зичии заряд дар ин ҳаҷм камтар бошад, зеро қувваи таъсири электростатикӣ бо квадрати масофа баръакс кам мешавад (қонуни Кулон).

Мавҷудияти эҳтимоли ψ атмосфераи ион маънои онро дорад, ки ҳаракат кардани иони мусбат ё манфӣ аз беохирӣ ба ҳаҷми dV ба муқобили қувваҳои электростатикии баробар ба $+ez\varphi$ лозим аст ё $-ez\varphi$.

Потенсиали майдони электрикӣ ψ_m атрофи ҳар як ион аз потенциал иборат аст ψ бо зарби ин ионӣ марказӣ ва аз

эхтимолият муайян карда мешавад ψ_a фазои иони, яъне. $\psi_m = \varphi + \psi_a$ ро.

Мо бояд потенциали атмосфераи ионро муайян кунем.

Мувофиқи қонуни Болтсман, шумораи ионҳое, ки энергияи кофиро барои иҷрои чунин кор дар ҳалли $t^0 = \text{const}$ доранд, чунинанд:

$$\text{Барои катионҳо } C_K = C_K^0 e^{-\frac{ez_k}{RT}\psi} dv$$

$$\text{Барои анионҳо } C_A = C_A^0 e^{+\frac{ez_a}{RT}\psi} dv$$

дар инҷо C_K^0, C_A^0 - миқдори умумии катионҳо ва анионҳо дар ҳаҷми воҳиди маҳлул.

C_K, C_A - ин шумораи катионҳо ва анионҳо, ки дар ҳаҷми dV ҷойгир шудаанд.

Аён аст, ки зичии заряд дар ҳаҷм барои электролити бинарӣ ба:

$$\rho = (z_k C_k - z_a C_a) e = e \left[z_k C_k^0 e^{-\frac{ez_k}{RT}\psi} - z_a C_a^0 e^{+\frac{ez_a}{RT}\psi} \right]$$

$$\text{дар сурати умум } \rho = e \sum_1^i z_i C_i^0 e^{-\frac{ez_i}{RT}\psi}$$

Ғайр аз он, зичии потенциалӣ ва заряднокии атмосфераи ион бояд муодилаи Пуассонро, Дебай мофиқат кунад, ки дар назарияи барқ маълум аст, ки алоқаи байни арзиши миёнаи ψ ва зичии заряд ρ :

$$\Delta^2 \psi = -\frac{4\pi}{D} \rho \tag{1}$$

Ин ҷо Δ^2 бошад оператори Лаплас.

Бино бар ин:

$$\Delta^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} \tag{2}$$

Мо муодилаи Пуассонро татбиқ мекунем, Дебай ҳалли электролитро ба қувваи барқ монанд мекунад ва фазоро бо зичии гуногун пур мекунад. Ҳамин тариқ, аз ифодаҳои (1) ва (2)

$$\Delta^2 \psi = -\frac{4\pi e}{D} \sum_1^i z_i C_i^0 e^{-\frac{ez_i}{RT} \psi} \quad (3)$$

Ин муодила дар назарияи Дебай-Хюккелл ибтидоӣ аст. Аммо, аз рӯи он, чунин хулоса бароварда шуд:

А) Қонунҳои омории тақсимои Болтсман ба ионҳо татбиқ мешаванд, ки имкон доданд, ки таъсири мураккаби бисёр ионҳо бо таъсири оддии атмосфераи ионҳои онҳо иваз карда шавад.

В) ихтилол доимии диэлектрикии маҳлуло тағир намедихад ва ҳалқунанда баробар аст. Ин пиндоштҳо татбиқкунии муодиларо маҳдуд мекунад. Аз ин рӯ, муаллифони назария аз ду усули тақрибӣ истифода кардаанд:

1) Ионҳоро танҳо бо заряди худ тавсиф мекунад ва андозаи онҳоро безъатиноӣ кардан мумкин аст.

2) Барои якҷоя кардани муодилаи (3), истилоҳи экспоненсиалӣ дар як қатор васеъ карда шудааст, яъне.

$$\sum_1^i z_i C_i^0 e^{-\frac{ez_i}{RT} \psi} = \sum C_i^0 z_i \left[1 - \frac{\rho z_i}{RT} \psi + \frac{1}{2!} \left(\frac{\rho z_i}{RT} \psi \right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\rho z_i}{RT} \psi \right)^3 \dots \right]$$

ва танҳо ду шартҳои аввалияи таркиб ёри дода метавонад ва боқимондаҳо партофта мешаванд.

Дар шarti барқи нейтралӣ:

$$\sum C_i^0 z_i = 0 \quad (5)$$

ва аз ин рӯ, 1 мӯҳлати васеъкунӣ дар зери аломати сумӣ гум мешавад. Барои электролитҳои симметрии ($Z_K = Z_A$), муодилаи (3) ханӯз содда аст, зеро дар ин ҳолат ҳама истилоҳҳо ба дараҷаи чорум кам карда мешаванд. Ба ин роҳ,

$$\Delta^2 \psi = \frac{4\pi \rho^2}{DRT} \sum C_i \sum z_i^2 \psi$$

Барои ҳалли ин муодила мо ишора мекунем

$$\frac{4\pi\rho^2}{DRT} \sum C_i \sum z_i^2 = \kappa$$

ва ба координатаҳои кутбӣ гузаред, ки барои он

$$\Delta^2\psi = \frac{1}{r^2} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) \right) = \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{rdr}$$

Ба ин роҳ,

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{rdr} = \kappa^2\psi$$

Агар таъин шуда бошад $\kappa r = y$ он гоҳ мо ба даст меорем:

$$\frac{dy}{dr^2} = r \frac{d\psi}{dr} + \psi$$

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \frac{d\psi}{dr} + \frac{d\psi}{dr} + r \frac{d^2\psi}{de^2} = r \frac{d^2\psi}{de^2} + 2 \frac{d\psi}{dr}$$

$$x^2 y = \frac{d^2 y}{dr^2}$$

Ҳалли ин муодила чунин шакл дорад:

$$y = A_1 e^{-\kappa r} + A_2 e^{+\kappa r}$$

Аз ин ру.

$$\psi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{2} + A_2 \frac{e^{+\kappa r}}{2}$$

Барои муайян кардани доимӣҳои A_1 ва A_2 , қайд мекунем, ки барои $r \rightarrow \infty$ арзиши ψ ба сифр майл мекунад. Аз ин рӯ, $A_2 = 0$. фараз мекунем, ки минтақаҳо андозагирӣ намекунанд, мо ин ронро ба даст меорем $r \rightarrow 0$ потенциал ψ бояд барои потенциали заряди нуқта кӯшиш кунад ρz_i , ки баробар аст $\frac{\rho z_i}{Dr}$, яъне.

$$\psi_{r \rightarrow 0} = \psi' = \frac{\rho z_i}{Dr} = \frac{A_1}{r}$$

аз кучо

$$A_1 = \frac{\rho z_i}{D}$$

Ҳамин тарик, потенциал дар нуқтае, ки дар масофаи r аз иони марказӣ ҷойгир аст, бо баробарӣ муайян карда мешавад

$$\psi' = \frac{\rho z_i}{Dr} e^{-\kappa r}$$

Аммо ин потенциал бо заряднокии иони марказӣ ва атмосфераи эҷод карда мешавад. Потенциали иони марказӣ мебошад

$$\psi^* = \frac{\rho z_i}{Dr}$$

ва он гоҳ потенциали атмосфераи ион аст

$$\psi = \psi' - \psi^* = \frac{\rho z_i}{Dr} (e^{-\kappa r} - 1)$$

Потенциали атмосфераи ион дар нуктаи иони марказии ($T = 0$) мувофиқи қоидаҳои Лопитал муқаррар карда мешавад:

$$\psi^0 = \lim_{r \rightarrow 0} \psi = -\frac{\rho z_i}{D} \kappa$$

аз кучо энергияи эҳтимолии иони марказӣ

$$U = \rho z_i \psi^0 = -\frac{\rho z_i^2}{D} \kappa$$

Бо назардошти ин муодила, метавон аҳамият дод, ки миқдор $\frac{1}{\chi}$ монанд ба радиуси атмосфераи ионис ва андозаи дарозии (см) дорад. $\frac{1}{\chi}$ - радиуси атмосфераи ион - барои назарияи ҳалли электролитҳо аҳамияти калон дорад, зеро он доираи сектори статикӣ атрофи иони марказиро тавсиф мекунад.

Мавҷудияти атмосфераи ионӣ мувофиқи Дебай - Хюккелл ва ҳалли воқеии электролитҳоро аз ҳалли идеалӣ фарқ мекунад. Маълум аст, ки радиуси атмосфераи ионӣ арзиши қатъии муайяншуда надорад, зеро ҳаракати гармӣ ба он оварда мерасонад, ки ҳамон ионҳо ҳамеша ба таркиби соҳа дохил карда намешаванд ва илова бар ин, дар муқоиса бо кристаллҳо, ионҳо дар маҳлуле, ки атмосфераи ионро ташкил медиҳанд, нисбат ба иони марказӣ мавқеи устуворро нигоҳ намедоранд. Аксар вақт $\frac{1}{\chi}$ дарозии характер номида шуд. Аён аст, ки:

$$\frac{4\pi\rho^2}{DRT} \sum C_i z_i^2 = \chi^2$$

меёбем

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{DRT}{4\pi\rho^2 \sum C_i z_i^2}}$$

Ҳамин тавр, дарозии характери доимӣ аз диэлектрик, ба концентратсияи ион ва заряд вобаста аст. Бо зиёдшавии концентратсияи C_i радиуси атмосфераи ион кам мешавад, яъне фазо кам шуда меистад. Афзоиши диэлектрики доимӣ ва t^0 , баръакс, паҳншавии атмосфера ро ба вучуд меорад.

Бо истифода аз қимати энергияи потенциалии ионҳо, мо кори заряднокии W -ро ҳисоб карда метавонем. Барои ин баъзе омилҳоро пешниҳод кардан лозим аст λ дар заряди ρZ_i то ки шарт иҷро шавад:

$$0 \leq \lambda \leq 1$$

Агар $\lambda = 1$, пас заряди ион $Q_i = \lambda \rho Z_i = \rho Z_i$ ки ба маҳлули воқеӣ мувофиқ аст. Барои маҳлули комил $\lambda = 0$ ва $Q = 0$.

Дар гузариш аз маҳлули идеалӣ ба маҳлули реалӣ λ аз афташ, аз 0 то 1 афзоиш хоҳад ёфт ва Q_i - аз 0 то ρZ_i . Агар чунин гузариш дар t^0 ва P const бошад, пас барои ҳама гуна ҳолати мобайнӣ мо метавонем нависем:

$$\chi_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\rho^2 \lambda^2}{DRT} \sum C_i Z_i^2} = \lambda \chi$$

$$Q_\lambda = \rho Z_i \lambda \quad dQ = \rho Z_i d\lambda.$$

Кори пур кардани як ион аз Q_λ ба $Q_{\lambda+d\lambda}$ кунад

$$dW_i = \psi_i(\lambda) dQ_\lambda = \frac{\rho^2 z_i^2 \lambda^2}{D} \chi d\lambda.$$

Ва барои пур кардани ҳама ҳалли тамоми дорои C_i - ионҳои намуди i :

$$W = \sum C_i W_i = - \sum C_i \frac{\rho^2 z_i^2 \chi^2}{D} \int_0^{\lambda=1} \lambda^2 d\lambda$$

Аз ин рӯ:

$$W = -\frac{\rho^2 \chi}{3D} \sum C_i Z_i^2$$

Истифодаи баробарӣ: $\ln f_{ai} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial W}{\partial C_i}$

Мо даст мегирем

$$\ln f_{ai} = -\frac{\rho^2 z_i^2}{2DRT} \sqrt{\frac{4\pi\rho^2 \sum C_i Z_i^2}{DRT}} \quad (18)$$

$$\ln f_{ai} = -hz_i^2 \sqrt{\Gamma}$$

кучо $h = 0.4343\rho^2 \sqrt{\frac{\gamma\pi\rho^2}{DRT}} = const$

Ин муодила нишон медиҳад, ки дар ҳалли, коэффисиенти фаъолияти ион аз заряднокии он қувваи ион, устувории диэлектрикии миёна ва t^0 вобаста аст. Аз ин рӯ, ҳама ионҳои моновалентӣ (I^+ , I^-) дар ҳамон як маҳлули онҳо, новобаста аз хусусияти химиявии онҳо, коэффитсентҳои фаълдоранд. Қувваи иони Γ , ки ба муодила дохил карда шудааст, ба:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) \quad (19)$$

Ҳамин тариқ, коэффитсентҳои фаълнокии ионҳои электролит ба он танҳо аз консентратсияи зарядҳои электрикии ҳама ионҳои ҳалшаванда вобастаанд.

Мафҳуми қудрати ионӣ дар омӯзиши ҳалли омехтаҳои электролитҳо аҳамияти бузург дорад. *Дар ҳалли маҳлули бо қуввати иони додашуда, ҳама ионҳои парокандашудаи як модда коэффисиентҳои якхела доранд, ки аз табиат ва консентратсияи як модда вобаста нестанд, аммо бо миқдор ва валентияти ионҳои он муайян карда мешаванд (қонуни қувваи ион).*

Тавассути (18), (19) одатан муодилаҳои наздикшавии I назарияи Дебай ва Хюккелл номида мешаванд ё қонуни маҳдудкунандаи Дебай.

Набудани мувофиқат дар байни натиҷаҳои ҳисоббарорӣ барои ин муодилаҳо Дебай ва Хюкеллро водор карданд, ки барои такмили назарияи худ кӯшиш кунанд. Пеш аз ҳама, лозим буд, ки

худо аз фарзияи моҳиятан нодуруст оид ба мавҷуд набудани андозаҳои дуруст барои ионҳо озод кард. Дар асл, ионҳо ченакҳои ниҳойи доранд. Агар мо ионро дар шакли болҳои радиуси r тасаввур кунем, ки дар сатҳи онҳо заряд ҳастанд ρ_i , пас шумо метавонед нависед

$$\psi_{r=a} = \psi_{r=a}^* ; \quad \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} = \left(\frac{d\psi^*}{dr} \right)_{r=a}$$

кучо ψ -потенсиали берун аз дақиқии радиус “ a ” вабаста аст ψ^* - потенциал дар дохили тӯби радиус “ a ”.

Ғайр аз он

$$\psi^* = - \frac{\rho^2 z_i^2}{D} \frac{\kappa}{1 + ax}$$

Бо истифодаи ин муодилаҳо мо метавонем ба даст орем

$$W_i = - \frac{\rho^2 z_i^2}{D} \frac{\kappa}{1 + ax}$$

Мувофиқи коэффициенти фаъолият мо

$$\ln fa_i = - \frac{\rho^2 z_i^2}{D} \frac{\kappa}{1 + ax}$$

Ин муодила тахминии II-и назарияи Дебай-Хюккелл номида мешавад ва дар шакли зерин навишта шудааст:

$$\ln fa_i = - \frac{hz_i^2 \sqrt{\Gamma}}{1 + ag\sqrt{\Gamma}} \quad \text{кучо} \quad g = \sqrt{\frac{8\pi\rho^2}{Da\Gamma}}$$

Қиммати “ a ” масофаи маҳдудро ифода мекунад, ки тавассути он ионҳои заряднок дар маҳлул ба ҳамдигар наздик мешаванд ва, албатта, бояд ба ҳосили радиуси онҳо баробар бошад. Санҷиши таҷрибавии наздикшавии дуввуми назарияи Дебай - Хюккелл бо он далел вабаста аст, ки миқдори адад маълум нест. Барои санҷидани мувофиқати назария бо таҷриба, тавассути чен кардани коэффицентҳои фаъол ҳисоб кардан мумкин аст. Мувофиқи дуввум мувофиқати хуб барои қувваи иони Γ то 0.1 аст.

Хюккелл қайд кард, ки дар ҳалли маҳлулҳои концентратсионӣ коэффитсенти фаъолият аз 1 болотар аст. Ин нишон медиҳад, ки дар чунин маҳлулҳо, бозгаштаи ион бартаридошта мешаванд, зеро

бо ҳамбастагии онҳо бо молекулаҳои ҳалкунанда. Бо назардошти ин таъсири муштарак тағирёбии диэлектрики ҳангоми пароканда ва вобастагии он аз консентратсияи маҳлулро ба назар гирифтани зарур аст. Қойгиркунии молекулаҳои ҳалкунанда дар зери майдонӣ ионҳо фармоиш дода шудааст, молекулаҳо нигаронида шудаанд. Чунин самти молекулаҳои диполияи об ё як ҳалкунандаи дигар бо молекулаҳои кутбӣ бояд ба тағйири доимии диэлектрикии маҳлул оварда расонанд. Зеро вақте ки консентратсияи ионҳо меафзояд, ҳиссаҳои молекулаҳои нигаронидашуда зиёд мешаванд ва он гоҳ консентратсияи диэлектрикии маҳлул кам мешавад. $B \sum C_i z_i^2 = B\Gamma$, бинобар ин

$$\ln f a_i = -\frac{h z_i^2 \sqrt{\Gamma}}{1 + a g \sqrt{\Gamma}} + B\Gamma$$

аммо, мавқеъҳои ибтидоӣ, ки Хюккелл ҳангоми гирифтани формулаи худ гирифтааст, ба таҷриба мувофиқат намекунад, пас консентратсияи диэлектрикии маҳлулҳо, аз баъзе консентратсия сар карда, кам намешавад, балки меафзояд.

Саволҳои барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Усули фаъолияти чист?
- 2) Коэффисенти фаъолиятро чӣ гуна шарҳ додан мумкин аст?
- 3) Таносуби байни фаъолияти умумии ва миёнаи электролит дар маҳлул чӣ гуна аст?
- 4) Истилоҳҳои "моляр", "моляр", "окилона" коэффисентҳои фаъолиятро шарҳ диҳед.
- 5) Қувваи иони ҳалли чӣ гуна ҳисоб карда мешавад?
- 6) Қоидаи қувваи ионҳои Льюис ва Рандолро таҳия кунед.
- 7) Нуқтаҳои асосии назарияи Дебай-Хюккелро қайд кунед.
- 8) Муқоисаи назарияи Дебай-Хюккел муодилаҳои I, II ва III –ро шарҳ диҳед.
- 9) Истилоҳи "потенциали атмосфераи ион" -ро шарҳ диҳед.

ФАСЛИ V. ҲОДИСАИ НОМУВОЗАНАТИ ДАР МАҲЛУЛҲОИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ

Диффузия, муҳоҷирати ионҳо; потенциали электрохимиявӣ; Муодилаи Нернст-Эйнштейн; гузарондани мушаххас, эквивалент; шумораи гузариш усули Титторд; усули сарҳади ҳаракаткунанда

5.1. Тавсифи умумии ҳодисаи номувозинатӣ дар маҳлулҳои электродитӣ

Таъсири мутақобилаи ион - дипол ва ион – ион бо шароити мувозинат алоқаманд буд, вақте ҳолати макроскопии система, ки бо функцияҳои термодинамикӣ тавсиф мешуд, бо мурури замон тағир наёфт. Аммо, мувозинат дар ҳалли электродитҳо ҳамеша динамикӣ буда, бо мурури вақт ва ҳаҷми зарраҳои маҳлул (ионҳои ҳалкунанда ва диполҳо) ҳама вақт ҷунбишҳои хаотикиро ба амал меоранд, ки тавассути ҷаҳишҳои даврӣ аз як ҷой ба ҷои дигар сурат мегиранд. Аммо, ба ҳисоби миёна, ин ҳаракатҳои зарраҳо ҷуброн карда мешаванд, то дар шароити мувозинат гузариши макроскопии равонашудаи ионҳо ва диполҳо ба амал наояд. Агар дар маҳлули электродит баробарии ион молекула мушоҳида карда шавад, он гоҳ онҳо низ мувозинатӣ мебошанд. Масалан,



дар ҳар ду самт рух медиҳанд, аммо суръати равандҳои мустақим ва баръакс дар мувозинат якхелаанд, то консентратсияи миёнаи ионҳо ва молекулаҳои ҷудо карда нашуда дар маҳлул бетағйир боқӣ мемонад. Дар ҳалли электродитҳо зухуроти номувозинатро метавон бо роҳҳои зерин ба миён овард:

1. тағйирёбии консентратсияи (фаъолияти) моддаи ҳалшуда дар як қисми маҳлул нисбат ба қисми дигар бе тағйири таркиби химиявии маҳлул;
2. ба қор бурдани майдони электродӣ, ки ба ҳаракати самти зарраҳои заряднок оварда мерасонад;
3. тағйирёбии таркиби маҳлул дар нисбати консентратсияи тавозуни моддаҳои барои як система имконпазир дар самти кам

кардани концентратсияи он аз шумораи чаҳиши ин зарра дар самти муқобил зиёдтар аст. Дар натиҷа, ҷараёни диффузия ба амал меояд.

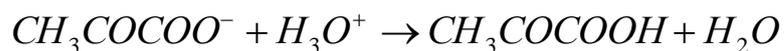
Масалан, электролиз дар маҳлул бо тағирёбии концентратсияи моддаҳои реактивӣ дар наздикии сатҳи электродҳо дар муқоиса бо концентратсияи ин моддаҳо дар ҳаҷми маҳлул ҳамроҳ мешавад, пас қонунҳои диффузияи ион мустақиман ба электрохимиявӣ рост меоянд.

Дар усули II, истифодаи майдони электрикӣ эҳтимолияти ҷудошавии зарраҳои заряднокро ва нисбат ба саҳро тағйир медиҳад: барои катионҳо миқдори чаҳишҳо дар майдони секунҷаи муқобили майдон зиёд аст, барои анионҳо бошад муқобиланд. Ҳамин тариқ, дар натиҷаи истифодаи майдони электрикӣ ҷараёни ҷудошавии катионҳо ва анионҳо ба вучуд меояд. Ҷудошавии ионҳо, ки асоси электроқобилияти электролитҳоро ташкил медиҳад, кори системаҳои электрохимиявиро ҳамроҳӣ мекунад ва инчунин бо электрохимия мустақиман алоқаманд аст.

Дар усули III тағйирот дар таркиби маҳлул мувозинати ионро вайрон мекунад ва аксуламали химиявиро ба вучуд меорад, ки дар давоми он тавозуни ион барқарор карда мешавад. Реаксияҳои ионӣ дар маҳлулҳои электролитҳо ҳолати махсуси реаксияи химиявии якхела доранд ва асосан бо кинетикаи химиявӣ омӯхта мешаванд. Хусусияти фарқкунандаи аксари онҳо суръати баланд нисбат ба дигар равандҳои аст. Баъзе аксуламалҳои ионӣ, масалан, ҷамъшавии анионҳо боқимондаи кислотаҳо ва ионҳои гидроксонӣ бе энергияи ғайришароитӣ идома меёбанд ва бо константҳои тартиботи дараҷаи 10^{11} л / мол тавсиф мешаванд.

Баъзан ҷараёни электролиз бо табдили химиявии моддаҳои реаксионӣ ё маҳсулоти реаксия дар қабати наздики электродҳои маҳлули электролитӣ ҳамроҳ мешавад. Ҳамин тавр, ҳангоми коҳиш додани электрохимиявии кислотаи пирозаробӣ (пировиноградӣ) дар катодаи симоб дар шароити муайян, танҳо молекулаҳои ҷудо карда нашудаи ин кислота дар аксуламали электрод иштирок мекунанд, дар ҳоле ки ионҳои дар маҳлул H_3O^+

ва CH_3COO^- . Аз ин рӯ, вокуниши электрод аз як реаксияи химиявии гомогени иборат аст:



ва қонунҳои кинетикии он дар суръати тамоми раванди электрохимиявӣ инъикос карда мешаванд. Дар ин шароит тағйироти электрохимиявӣ имкон медиҳанд, ки суръати реаксияи химиявии мувофиқро муайян кунанд.

5.2. Диффузия ва ҷудошавии ионҳо

Диффузия ва ҷудошавӣ аз сабаби шумораи зиёди ионҳо дар як вақти муайян дар самти муайян дар муқоиса бо самтҳои дигар. Коркарди омории ин равандҳо нишон медиҳад, ки диффузия j_g , яъне миқдори зарраҳо, ки тавассути майдони як воҳид дар як вақти воҳид паҳн мешаванд, мутаносибан ба консентратсияи ин зарраҳо C_i ва градиенти потенциали химиявии онҳо:

$$j_{\partial} = -k_{\partial} \cdot C_i \cdot \text{grad}\mu_i$$

дар ин ҷо k_g - мутаносибияти доимӣ, ки онро бо дарозии миёнаи ион l ва энергияи фаъолияте, ки барои ин гузаришҳо заруранд, ифода кардан мумкин аст ΔG^{\ddagger} ;

$$k_{\partial} = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

дар кучо h доимии Планк, N_A - доимӣ Авагадро мебошанд. Аломати "-" нишон медиҳад, ки зарраҳо ба самти муқобил ҳаракат мекунанд ба афзоиши консентратсия. Муодиларо метавон табдил дод:

$$j_{\partial} = -D_i \text{grad}C_i - \text{Қонуни Фик},$$

$$\text{кучо } D_i = k_{\partial} RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i}\right) ;$$

D_i - коэффисиенти диффузионист.

Аз тарафи дигар, ҷараёни муҳочират j_m ба консентратсияи C_i ионҳо ва градиенти потенциали электрикӣ мутаносиб буданд:

$$j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i C_i \text{grad} \varphi$$

Мутаносибияти доимӣ дар ин чо он аст u_i суръати мутлаки ион номида мешавад, зеро он суръати миёнаи ионро дар қуввати майдони барқ муайян мекунад $u_i = v_i / x$, v_i - суръати ион мебошад, аломати "-" дар муодила аз он иборат аст, ки чараёни катионҳо ($Z_i > 0$) бо самти майдони X ва X - $\text{grad} \varphi$ меояд.

Дар ҳолати умумӣ, ион ҳам тахти таъсири градиенти потенциали химиявӣ ва ҳам тахти таъсири градиенти потенциали барқ ҳаракат мекунад. Ҳамин тавр, чараёни умумии ион ба маблағи чараёни диффузия ва муҳочират аст:

$$j = j_M + jd$$

ва қувваи умумии амалкунандаи ион градиенти потенциалии электрохимиявӣ мебошад. $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$

Бино бар ин

$$\text{grad} \bar{\mu}_i = \text{grad} \mu_i + z_i F \text{grad} \varphi$$

Агар ионҳои намуди i ба ҳисоби миёна дар ҳалли ҳаракат бароянд, яъне $j_m + jd = 0$ мебошад баъд $\text{grad} \bar{\mu}_i = 0$. Аз муодила бармеояд $\text{grad} \mu_i = -z_i F \text{grad} \varphi$

Ба ибораи дигар, паҳншавии як намуди ион дар маҳлул, ки бо мурури замон тағир намеёбанд, ҳатман мувофиқат намекунанд $\text{grad} \mu_i = 0$ ва $\text{grad} \varphi = 0$, ва метавонад натиҷаи ҷуброни мутақобилаи градиентҳои потенциали химиявӣ ва электрикӣ бошад. Ин ба мо имкон медиҳад, ки байни суръати мутлаки ион u_i ва коэффитсенти диффузиони D аз муодилаҳо робита барқарор кунем. $j_m + jd = 0$ зерин

$$j_d = -j_m = -\frac{u_i C_i}{|z_i| F} \text{grad} \mu_i$$

Муқоиса кунед (1 ва охиронро) $k_d = u_i l / z_i / F$

Пас аз иваз кардани муодила

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \cdot \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i} \right)$$

Дар $C_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1, D_i = D_i^0, u_i = u_i^0$, бинобар ин $D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F} u_i^0 = \frac{RT}{|z_i|\xi_0} u_i^0$

муодилаи Нернст-Эйнштейн коэффисиенти диффузияро дар маҳлули беохир серобкарда бо суръати мутлаки ион низ дар $C \rightarrow 0$. Аз муқоисаи формулаҳо мо метавонем вобастагии суръати мутлаки u_i ион аз дарозии миёна ва қувваи фаъолшавии ионро дар маҳлули электролит ба даст оварем

$$u_i = \frac{l^2 e_0 |z_i|}{2h} \exp\left(-\frac{\Delta G^7}{RT}\right)$$

5.3. Ноқилҳои электрики ва маҳлулҳои электролитӣ

Интиқоли барқ қобилияти моддаҳо (металл, газ, моеъ ва ғайра) барои гузаронидани ҷараёни барқ аз таъсири манбаи берунаи майдони барқ ба ҳисоб меравад. Гузаронандагӣ бо Ом^{-1} чен карда мешавад. Барои электргузаронии навъи якум ба 10^8 ($\text{ом} \cdot \text{м}^{-1}$) мерасад, барои маводи изолятсияи баландсифат – 10^{-14} – 10^{-16} ($\text{ом} \cdot \text{м}^{-1}$). Гузариш 10^5 ($\text{ом} \cdot \text{м}^{-1}$) одатан асосан ба мовидҳои барқаророн мавҷуданд. Ҷарайён гузаронии электролитҳо ва нимноқилҳо 10^{-5} – 10^{-4} ($\text{ом} \cdot \text{м}^{-1}$) мебошанд. Гузариши барқи ҳалқунанда (***W***) баръакси муқовимати барқаш (***R***) аст:

$$W = \frac{1}{R}$$

W- ин гузарониши электрикии маҳлул мебошад, ки бо ом баръаксифода карда шудааст.

R- муқовимати барқи электрикии маҳлул аст.

Муқовимат ба ҳалли

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

$$l - \text{см}, S - \text{см}^2$$

Коэффисиенти таносуб ρ ($\text{ом} \cdot \text{см}$) муқовимат меноманд.

Ноқилияти барқи “***κ***” ва гузариши электрии эквиваленти- λ фарқият дорад. Ноқилияти барқӣ “***κ***” мутақобилияти муқовиматро нишон медиҳад.

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Интиқоли барқ ба гузарониши 1 см^3 мувофиқат мекунад маҳлули байни электродҳои сатҳи 1 см^2 дар масофаи 1 см аз якдигар ҷойгир шуда.

Гузариши электрикии эквиваленти маҳлули электролитӣ λ ба гузарониши маҳлуле, ки дорои 1 г-экв-и маҳлул аст, мувофиқат мекунад.

Агар C консентратсияи электролит бошад ($г\text{-экв} / л$), пас 1 см^3 маҳлули $C / 1000$ г-экв / л дорад. Ҳаҷми V (см^3), ки 1 г-экв моддаи ҳалшуда, доранд, баробир ба $1000/C$

$$\lambda = \kappa \cdot \frac{1000}{C} = \kappa \cdot V \text{ (ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / г\text{-экв)}$$

Ҷарайёнгузариши маҳлули электролит ба ҳосили гузариши электрикии ионҳои алоҳида аст. Хосиятҳои ионҳо бо қобилияти барқи баробар тавсиф карда мешаванд.

Интиқоли барқи эквиваленти ионҳо ҳосили зарби суръати мутлақӣ ионҳо аз r -и доимии Фарадей мебошад. Гузариши ниҳонии эквиваленти маҳлули электролитӣ λ кимати доимӣ ба ҷамъи заряди эквиваленти ионҳои алоҳида бо ихроҷи бефосила аст:

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$$

Ионҳои дорои хусусиятҳои гуногуни химиявӣ дар маҳлулҳои обӣ ва ғайри обӣ гузаронандагии гуногун доранд.

5.4. Омилҳое, ки ба гузариши ҷарайёни барқ таъсир мерасонанд

1. Консентратсия. Консентратсия ё зудҳаракатии ионҳо зиёдтар бошанд, ҳамон қадар гузаришнокии маҳлул зиёдтар аст. Барои ҳисоб кардани ҷарайёни ҳал, муодила истифода бурда мешавад:

$$\kappa = \frac{1}{1000} \sum C_i \lambda_i$$

Концентрацияи C_i , z -экв /л, λ_i - барқ гузаронии эквиваленти мубаддалшудаи ионҳо. Вобастагии концентрацияи чараёни барқи эквиваленти як электролити қавӣ ба 2 навъи ионҳо пароканда карда мешавад, бо муодилаи Онулери чунин ифода карда мешавад:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{\mu I}$$

λ - барқ гузаронии эквиваленти дар концентрацияи додашуда

λ_0 - "-----" "-----" --- бо серобкардани беканор

B – доимист, I -қуввати иони маҳлул аст

Ҳисобкунӣ эффекти барқро ва таъсири истироҳатиҳо ба назар мегирад.

Интиқоли барқи эквивалентиро дар ҳалли бештар мутамарказ бо истифодаи муодили Робинсон ва Стокс ҳисоб кардан мумкин аст, ки имкон медиҳад, ки арзишҳои дурусти ин миқдорҳоро дар маҳлули обӣ электролитҳо ($I: 1$) ва омехтаҳои онҳо ҳангоми ба қувваи ионашон расиданашон ба 0,1 расанд:

$$\lambda_i = \lambda_{0i} - \frac{(B_1 \cdot \lambda_{0i} + B_2)}{(1 - Ba\sqrt{I})} \sqrt{I}$$

Барои маҳлулҳои обӣ электролитҳои ($I: 1$) $B_1 = 0,23$; $B_2 = 30.32$; $B = 0.3291 \cdot 10^8$.

Параметри “ a ” масофаи наздикии ионҳо номида мешавад ва радиуси соҳа ҳисобида мешавад, ки маркази он ба маркази иони додашуда ва дар даруни он марказҳои ионҳои дигар ба даст оварда наметавонанд. Барои бисёр ионҳои маҳлули обӣ “ a ” дорад $3 \cdot 10^{-8}$ см ва $3A^0$. Дар онҳо Δa ба 1 баробар аст, ки муодиларо содда мекунад. Аммо, дар баъзе ҳолатҳо, мувофиқати беҳтарин бо таҷриба дар ҳолате пайдо мешавад, ки параметрҳои “ a ” арзиши дигар доранд. Ҳамин тавр, маълумоти дақиқтари ҳисобшударо гирифтани мумкин аст, агар дар ҳар як ҳолат озмудашуда муайян карда шавад.

Пастравии барқи эквиваленти электрикии ионҳо бо зиёдшавии концентрация боиси вайрон шудани таносуб байни гармии мушаххаси ҳалли электролит ва концентрацияи он

мегардад. Агар электролит заиф бошад, дар он сурат дараҷаи диссоциатсия бо зиёдшавии концентратсия кам мешавад.

2. Ҳарорат. Гузариши мушаххас ва эквиваленти маҳлули электролитӣ бо зиёд шудани t^0 меафзояд. Дар ин ҳолат, коҳиш ёфтани часпак будани маҳлул бо зиёд шудани t^0 аҳамият дорад, ки ба зиёд шудани ҷараёни ионҳо оварда мерасонад λ_0 . Қойивазкунии ионҳо дар t^0 -ро бо чунин муодила метавон ҳисоб кард:

$$\lambda_{oi}(t) = \lambda_{oi}(25)[1 + \alpha(t - 25)]$$

α - t^0 коэффисиенти барқ гузарониш вобаста ба хусусияти ионҳо ва ҳалқунанда барои аксари ионҳои маҳлулҳои обӣ дар ҳарорати миёнаи 0.02-0.025 мебошад.

Аз ин рӯ, зиёдшавии гузаришҳои ноқилияти барқи ва эквивалентӣ бо зиёдшавии ба 1°C 2-2,5% -ро ташкил медиҳад.

3. Табиати ҳалқунанда. Дар маҳлулҳои мухталиф, гузариши баробарии ионҳо бо ихроҷи беохир истифода мешаванд. Ғайр аз он, константаҳои диссоциатсияи электролитҳо чен карда мешаванд, ки ба концентратсияи мувозинати ионҳо таъсир мерасонанд.

Таъсири маҳлулҳо ба ҳаракатнокии маҳдуд (гузарониши барқ) ионҳои ҳамон (λ_{oi}) одатан бо часпакии ҳалқунанда алоқаманд аст.

Писаржевский ва Валден дарёфт карданд, ки ҳосилнокии ҷараёни баробарии барқӣ ионҳо дар ҷудошавии бефосила аз тарафи часпакии маҳлул тақрибан доимист ва аз табиати ҳалқунанда вобастагӣ надоранд.

$$\lambda_{oi} \cdot \eta_0 \approx \text{const}$$

η - часпакии ҳалқунанда.

Аммо, амалия нишон дод, ки ин қоида дар баъзе ҳолатҳо риоя карда мешавад ва дар ҳалли электролитҳо бо ионҳои калонтар дурусттар аст. Он дар ҳолати татбиқшавии қонуни Стокс, ки ҷараёни заррача дар муҳити идеалии гидродинамикаро тавсиф мекунад, бароварда шуд. Қонуни Стокс дар ҳолате татбиқ карда мешавад, ки агар байни миёнаравӣ ва зарраҳои ҳаракаткунанда вучуд надошта бошад. Бо сабаби ворид шудани

равандҳои начот дар ҳалли электролитҳо, ин шароит риоя карда намешавад.

Шкодин таъсири доимии диэлектрикии ҳалқунанда ба гузарониши барқи эквивалентӣ ионҳоро дар обутунии бифосила муайян кард ва муқаррар кард:

$$\lambda_{oi} \cdot \eta_o = A \cdot e^{-\frac{B}{D}} \quad \text{ё} \quad \lambda_{oi} = \frac{A}{\eta_o} \cdot e^{-\frac{B}{D}}$$

ки A ва B - константҳо мебошанд.

Ҳамин тавр, ҷунбиши маҳдудқунандаи ионҳо вазифаи экспоненциалии мебошад $1/D$ бардавоми диэлектрикии баръакси миёна.

Дар маҳлулҳои ғайри обӣ дар аксари электролитҳо дараҷаи диссоциатсия ба маҳлулҳои обӣ камтар аст. Ҳатто пурра дар электролитҳои об дар аксар ҳалқунандаҳои ғайри обӣ қисман диссоциатсия мешаванд. Камшавии қобилияти электролитҳои заиф дар об дар маҳлулҳои ғайримуқаррарӣ метавонанд назаррас бошанд. Танҳо дар баъзе ҳолатҳо, бо роҳи интихоб кардани муҳити мувофиқ, диссоциатсияи электролитҳои заифро баланд бардоштан мумкин аст. Қимати концентратсияи иони ҳамон электролитҳо дар ҳамон концентратсияи маҳлул дар ҳалқунандаҳои мухталиф тағйир меёбанд, ки ба қувваи ионии маҳлул таъсир мерасонанд. Аз ин рӯ, тамоюли миқдор λ дар концентратсияи додашуда λ_o метавонанд гуногун бошанд.

$$u_{\eta} = \frac{ze}{6\pi r} = const$$

Қонуни Валдден мегӯяд, ки дар ин ҳолат, ҳосили ҷунбиши ион ва коэффисиенти часпаки маҳлул доимӣ аст ва коэффисиенти ҳарорат ба ҳаракат, ки мутавозуни коэффисиенти ҳароратҳои часпак мебошад, бояд дар ин ҳолат низ доимӣ бошад. Яъне, агар коэффисиенти ҳароратнокии ҳаракатдиҳии аксари ионҳо дар маҳлули обӣ 2% бошад, пас коэффисиенти баръакс дар ҳарорати часпак дар маҳлули обӣ низ $\approx 2\%$ ва маҳсулоти ҳосилшавӣ ва часпакии ҳалқунанда (об) бо ҳарорат тағир намеёбанд

$$\lambda_{\infty} = u_{\infty} + v_{\infty}$$

Барои маҳлулҳои заиф $\lambda = (u + v)\alpha$.

Чарайёнгузарони баъзан бо афзоиши ҳарорат зиёд меёбад. Ин бо он шарҳ дода мешавад, ки ҳангоми гарм кардани маҳлулҳои диэлектрики маҳлули электролит коҳиш меёбад. Чунин таъсир инчунин ба электролитҳои қавӣ хос аст, аммо дар муқоиса бо қиматҳои часпак ва зудҳаракат он қадар назаррас нест.

5.5. Рақамҳои интиқол

Гарчанде ки ҳама ионҳо дар чарайёнгузаронии қувваи барқ тавассути ҳалли электролитҳо иштирок мекунанд, бо вучуди ин, аз сабаби фарқияти суръат, консентратсия ва пардохтҳоишон, ҳиссаи иштироки онҳо дар интиқол яқсон нест. Аз ин рӯ, дар электрохимия мафҳуми рақамҳои интиқол ҷорӣ карда мешавад η_i :

$$\eta_i = \frac{\text{Интиқоли барқи гузошта бо ёри } i\text{-ионҳо}}{\text{Интиқоли барқ гузошта аз электролит}}$$

$$\text{ё } \eta_i = \frac{q_i}{\sum q} = \frac{I_i}{I}$$

Адади интиқол ҳиссаи як намуди ионро дар интиқоли қувваи барқ нишон медиҳад. Табиист, ки ион бо суръати баланд ҳаракат мекунад ва миқдори зиёди барқро мегирад. Чамбӣ рақамҳои интиқоли ҳама ионҳо дар ҳалли мавҷудбуда ба ягонагӣ баробаранд, яъне. $\sum_1^i n_i = 1$

Барои электролитҳои бинарӣ $n_k + n_a = 1$

Рақамҳои интиқол аз таркиби электролит вобастаанд. Ҳамин тавр, масалан, дар ҳалли **KCl** ва **LiCl**, рақамҳои нақлиёти **Cl** ион фарқ мекунанд ва муайян карда мешаванд:

барои **KCl** $n_{Cl^-} = 1 - n_{K^+}$

барои **LiCl** $n_{Cl^-} = 1 - n_{Li^+}$

Ададҳои интиқол аз консентратсияи маҳлул вобаста аст. Дар аксари ҳолатҳо, рақамҳои интиқол ҳамчун парвариш ҳамчоя карда

мешаванд. Вобастагии ададҳои интиқол аз тамаркуз баъзан он қадар бузург аст, ки онҳо ба таври расмӣ манфӣ мешаванд.

Ҳамин тавр, шумораи интиқол Cd^{2+} ионҳо дар маҳлули $0.02 N CdJ_2$ баробар 0,296 ва дар $2,0 n = - 0.15$ мебошад. Ин бо пайдоиши мураккабии $[CdJ_4]^{2-}$ - ионҳо вобаста аст, ки шумораи онҳо бо зиёдшавии консентратсия зиёд мешавад. Ионҳои дорои кадмий, баъд ба анод ҳаракат мекунанд, на аз он.

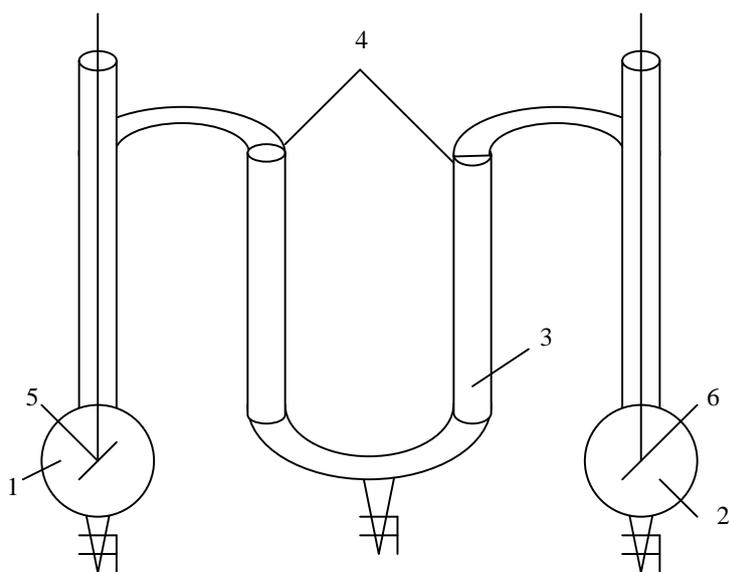
Баландшавии ҳарорат инчунин ба наздикшавии шумораи интиқоли ионҳои гуногун оварда мерасонад. Сабаби ин падида зиёд шудани ҳаракатнокии ионҳо тавассути деградатсия, инчунин паст шудани часпак ҳалли ин аст. Ҳамон далел, аз афташ, ба тағйири рақамҳои интиқол вобаста ба консентратсияи маҳлул оварда мерасонад.

Се усули таҷрибавии ченкунии рақамҳои интиқол истифода мешаванд: 1) усули Гитторф; 2) усули гузариши сарҳад; 3) усуле, ки бо муайян кардани потенциали диффузия алоқаманд аст.

Мавқеи асосии Гитторф:

$$\frac{n_k}{n_A} = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_k}$$

Тағйирёбии консентратсия дар қабатҳои электроди наздик



Асбоби муайян кардани адади интиқол бо усули Гитторф

ҳангоми интиқоли қорӣ ба суръатҳои ионҳои алоҳида баръакс мутаносибанд.

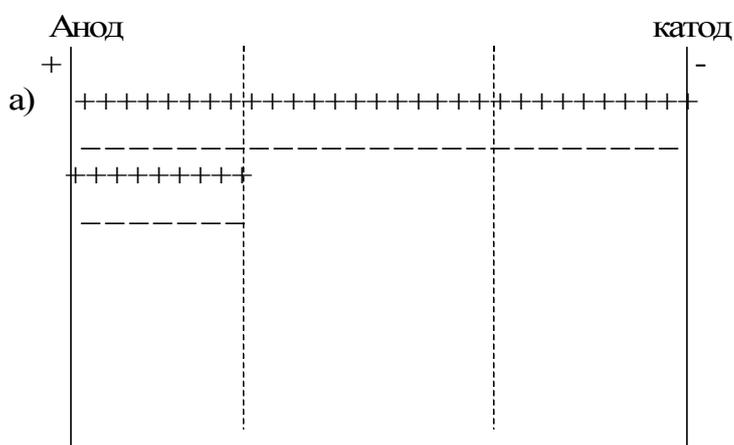
Дар сурати умум, ин қомилан дуруст нест, зеро ΔC_A ва ΔC_k на танҳо аз омад ва рафтани ионҳо, балки инчунин аз хусусияти рақамҳои электрод вобаста аст.

Усули Гитторф, аслан, ҳанӯз ҳам дар шакли пешниҳодкардаи муаллиф истифода

мешавад: зарф барои муайян кардани рақамҳои интиқол аз 3 қисм иборат аст: анод, катод ва фосилавӣ, электролитҳое, ки дар ҳар як қисм ҷойгиранд, мустақилона омӯхта мешаванд.

1,2 - катод, анод 3.4-фазаи миёна, 5.6 - конканҳои симоб

Гитторф соли 1853 кашф намуд, ки бо гузариши ҷараён дар қабатҳои электролитҳо дар назди катод (католит) ва анод (анолит), консентратсияи моддаҳои гудохта тағйир меёбанд. Ин тавзеҳотро бо фарқияти суръати ион шарҳ доданд. Тағйирёбии консентратсияро, ки дар қабатҳои электроди наздик дар як катакча бо аноди ҳалнашаванда ба вуҷуд меоянд, ҳангоми ҷараёни электрики аз он мегузаранд. Барои содда будан, мо тахмин



мекунем, ки катионҳои (+) ва анионҳои (-) дар электролит мавҷуданд. Мо инчунин тахмин мезанем, ки дар ҳолати мавҷуд набудани ионҳо дар ҳолати ҳалнашаванда мавҷуданд.

Ба воситаи катакчаи 2 Фарадей барқ гузаред.

Дар ин ҳолат, дар катод ва анод 2 г-экв ҳар намуди ион партофта мешавад. Агар суръати катион ва анион ба ҳам баробар бошанд: $V_k = V_a$, пас ҳар як намуди ионҳо 1 қувваи Фарадей барқро дар маҳлул интиқол медиҳанд ва консентратсия дар катод ва анод якхела хоҳанд буд.

Тасвири дигар хоҳад буд, агар суръати катион ба суръати анион баробар набошад, бигзор $V_k = 5V_a$. Пас, ҳангоми аз катакча гузаштани миқдори қувваи барқ ба 6 доимии Фарадей ба даст меорем:

дар катод: 6 г-эквиваленти холишуда тавассути катионҳои 5F интиқол дода мешавад. Дар анод: 6 г-эквивалент холишуда аз ҷониби 1 F. анионҳо қабул карда мешавад.

Ҳамин тавр, тағйирёбии концентратсия дар анионӣ назар ба катионӣ назаррас хоҳад буд. Аз ин ҷо, Гитторф ба хулосае омад, ки суръати ионҳои гуногун ба ҳам баробар нестанд. Агар концентратсия мутаносибан дар катионӣ ва анионӣ коҳиш ёбад (Г-экв) ΔC_K ва ΔC_A баробар мешавад.

$$\frac{\Delta C_K}{\Delta C_A} = \frac{C_0 - C_K}{C_0 - C_A} = \frac{v_A}{v_K}$$

ки дар он ҷо C_0 - концентратсияи аввали маҳлул аст, C_K ва C_A концентратсияи катионӣ ва анионӣ мебошанд.

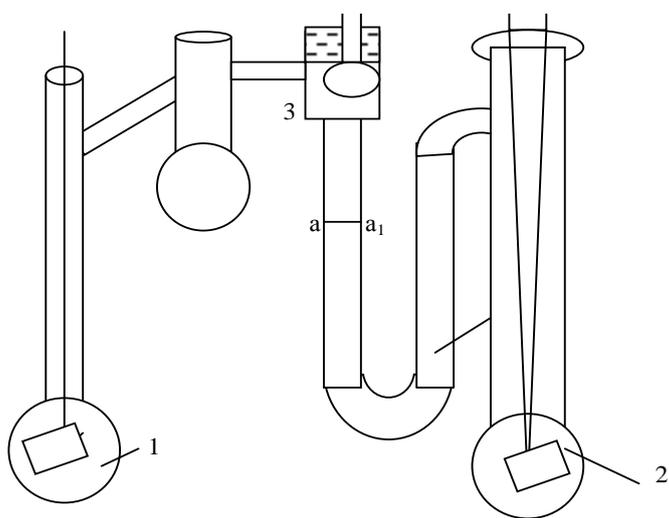
Тағйирёбии концентратсия дар қабатҳои электроди наздик ҳангоми интиқоли ҷорӣ ба суръати ионҳои алоҳида баръакс мутаносибанд (қоидаи Гитторф).

Агар шумо аз маҳлули электролит F кулонҳоро гузаронед, он гоҳ ҳиссаи миқдори қувваи барқе, ки тавассути катионҳо ва анионҳо гузаронида мешаванд, ба:

$$F = F_{n_K} + F_{n_A}$$

Мувофиқи қоидаҳои Гитторф $\frac{n_A}{n_K} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A}$, яъне. рақамҳои

интиқол тағйирёбии концентратсияро дар қабатҳои электроди



1,2 - катод, анод.

3-найчаи калибршуда (фазои миёна)

aa₁ - сарҳади ҳаракаткунанда аст.

наздик тавсиф мекунанд ва илова бар он нишон медиҳанд, ки чӣ қадар ҷараёни ҳар як иони барқи додашуда дар интиқол ба худ меояд.

Усули сарҳади ҳаракаткунанда аз мушоҳидаи ҳаракати ду ҳалли зичии мухталиф иборат аст, зеро ҷараёни онҳо аз он мегузарад. Моҳияти

он ба чизҳои зерин таъяс мекунад.

Бигузур найчаи шишагӣ бо электродҳои 1 ва 2 маҳдуд карда шавад. Агар шумо кубурчаро бо ду маҳлул пур кунед, то дар байни онҳо сарҳади намоён нигоҳ дошта шавад, пас ҳангоми гузариши ҷараёни доимӣ, ин сарҳад ионҳо бо суръати муайян ҳаракат мекунанд.

Барои эҷоди сарҳади намоён байни қабатҳои маҳлулҳои электролит ҳатмӣ аст, ки ин қарорҳо бо ранг ё шохиси синфӣ фарқ мекунанд. Мо гумон дорем, ки қабати ба анод наздикшуда $KMnO_4$, ва қабати ба катод наздикшуда ҳалли CH_3COOK аст. Вақте, ки ҷараён аст, анионҳои MnO_4^- - ва CH_3COO^- - ба анод мегузаранд ва катионҳои K^+ ба катод мегузаранд. Ҳаракати MnO_4^- ионҳо ба ҷои анод иваз шудани сарҳадро дар қабатҳои электролитҳои ранга ва ба анод мегузаранд. Аммо набояд фикр кард, ки суръати ҳаракати сарҳади ҳаракаткунанда суръати воқеии ҳаракати ионҳо мебошад. Дар як ҳалли $KMnO_4$, дар якҷоягӣ бо MnO_4^- ионҳо, молекулаҳои таҷзияшавии $KMnO_4$ мавҷуданд, ки ҷараёни барқро интиқол намедиҳанд. Аммо, ҳаракати MnO_4^- ионҳо ба номувозинаити оварда мерасонад $KMnO_4 \leftrightarrow K^+ + MnO_4^-$, парокандагии иловагии молекулаҳои перманганатӣ ва ҳаракати дахлдори MnO_4^- ионҳо.

Ҳамин тавр, ҷараён ба интиқоли самарабахши перманганат дар шакли ионҳо ва молекулаҳои ҷудо кардашуда оварда мерасонад ва суръати сарҳад ба суръати ҳаракати перманганат дар маҷмӯъ мувофиқат мекунад.

Барои рафъи имкон бастанӣ сарҳад, суръати иони нишондиҳандаи CH_3COO^- лозим аст ба суръати ионҳо баробар буд, ки барои онҳо шумораи нақлиёт муайян карда мешавад (MnO_4^-) Азбаски суръати мутлақи ионҳо як хел нестанд, онҳоро танҳо бо тағирёбии мувофиқ дар градиенти потенциалӣ барои ҳар яке аз электролитҳо ҳамоҳанг кардан мумкин аст. Ошкор аст, ки барои ионҳои суръати мутлақи аст, градиенти калонтари потенциалӣ бояд таъсис дода шавад ва барои ионҳои бо суръати мутлақи баландтар, мутаносибан он бояд кам карда шавад. Чунин

тағирёбии градиенти потенциалӣ тавассути интихоби концентратсияи ионҳои нишондиҳанда ва электролитҳои омӯхташуда ба даст меояд. Барои пайдо кардани таносуби зарурии концентратсия таносуби танзими Кольраушро истифода бурдан лозим:

$$\frac{n_x}{C_x} = \frac{n_i}{C_i} \quad (1)$$

ки дар он “ x ” - ба иони озмоишӣ ишора мекунад.

i - ба нишондиҳанда (индикатор)

Ҳангоми муайян кардани рақамҳои интиқол бо истифодаи усули сарҳад, концентратсияи ҳалли нишондиҳанда барои он муайян карда мешавад, ки он ба ҳолати (1) то ҳадди имкон мувофиқат кунад. Дар ин ҳолат, пеш аз барои пешакӣ муайян кардани $m_x \rightarrow n_x$ ҳалли намакҳо ба маҳлули кислотаҳо ва ишқорҳо ба 0,5 баробар аст $n_{H_3O^+}$ ва n_{OH^-} ба 0,8 баробар тавсия карданд.

Ҳангоми аз қитъаҳои кубурӣ гузаштан 1 фарадей барқ мегузарад, сарҳади байни маҳлулҳо ба таври намоён тавре мегузарад, ки ғунҷоиши перманганат ба:

$$\Delta V = \frac{n_{MnO_4^-}}{C_A}$$

дар онҷо C_A - концентратсияи анионҳои перманганатӣ, $г\text{-экв} / \text{см}^3$

Ҳангоми гузаштан аз система $m F$ фаради камшавии ҳаҷм ба чунин аст:

$$\Delta V = \frac{n_{MnO_4^-}}{C_A} mF$$

Агар найчаи ченаккардашуд майдони чуқури дошта бошад $S \text{ см}^2$, ва сарҳад масофаи $h \text{ см}$ ро кӯчонем, пас

$$\Delta V = Sh = \frac{n_{MnO_4^-}}{C_A} mF$$

ё

$$n_{MnO_4^-} = \frac{ShC_A}{mF}$$

Як муодилаи монандро вақте гирифтани мумкин аст, ки анион ба ду электролит умумӣ аст. Онгоҳ

$$n_k = \frac{ShC_k}{mK}$$

дар ин ҷо C_k - консентратсияи катиони мувофиқ, *г-эқв / см³*

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Кадом усулҳо метавонанд ба зухуроти номувозинати дар ҳалли электролит оварда расонанд?
- 2) Кадом омил боиси паҳншавӣ ва муҳочирати ионҳо мегардад?
- 3) Муодилаи Нернст-Эйнштейнро шарҳ диҳед.
- 4) Вобаста аз суръати мутлақи ион ба дарозии миёнаи ва қувваи фаъолшавии ион дар ҳалли электролит чӣ гуна аст?
- 5) Истилоҳи "барандаи барқ" чӣ маъно дорад? Андозаи ин миқдор чӣ гуна аст?
- 6) Оё гузариш ба ҳарорат тағйир меёбад? Ҷавобро шарҳ диҳед.
- 7) Истилоҳи "Гузариши барқи баробар" чӣ маъно дорад? Андозаи ин миқдор чӣ гуна аст?
- 8) Истилоҳи "рақамҳои интиқол" чӣ маъно дорад?

ФАСЛИ VI. ҲАРАКАТИ ВА ОМИЛҲОИ ИОНҲО

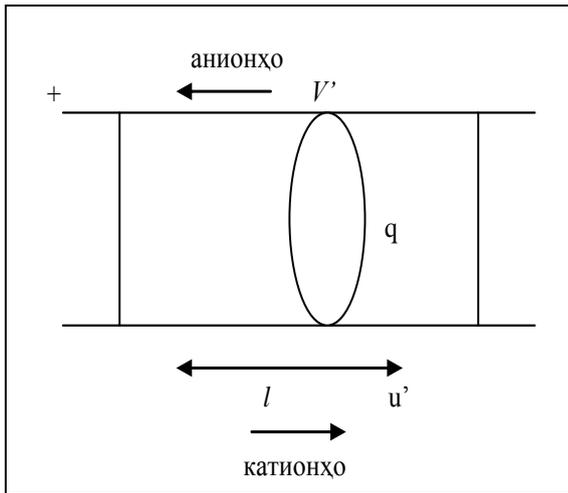
Қобилияти мутлаки ионҳо; ҳаракати ион; қонуни ҳаракати мустақили Калрадин; Муодилаи Колридин; таъсири истироҳат; таъсири катафоретикӣ; эффекти Вин; Таъсири Деби-Фалкенхаген; вақти релоксасия; Муодилаи Онзагер; Қонуни Валден

6.1. Ҳаракатнокии ионҳо

Гузариши чараён аз дохили электролитҳо, ба ибораи дигар, гузариши электрии электролитҳо тавассути ҳаракати ионҳо зери таъсири чараёни электрики таъмин карда мешавад. Қобилияти ион алоқаи байни электроқобилияти маҳлули электролит ва суръати ионҳоро дар майдони электролитӣ муқаррар мекунад, масалан, агар миқдори ионҳои аз ҳар як қисмати киштие пурқардашуда бо маҳлули электролитӣ пуршуда дар як воҳиди шартӣ муқаррар карда шавад (бо қувваи майдон = $1 \text{ в} / \text{см}$) пас мо метавонем қувваи барқро ҳисоб кунем.

Миқдори умумии қувваи барқ тавассути ҳал дар 1 сония аз ин система (барқ тавассути ионҳои аломатҳои гуногун интиқол дода мешавад), яъне. шиддати чараён аз миқдори қувваи чарайён, ки мутаносибан J^+ катионҳо ва J^- анионҳо дода мешаванд, иборат аст.

Миқдори умумии қувваи барқ тавассути ҳал дар 1 сония аз ин система (барқ тавассути ионҳои аломатҳои гуногун интиқол дода мешавад), яъне. қувваи ҷорӣ иборат аз миқдори қувваи барқе, ки тавассути катионҳои J^+ ва анион J^- :



$$J = J_+ + J_-$$

Тасаввур кунед, ки як зарфи цилиндрий бо transverse q ($см^2$) бо маҳлули электролитӣ бо концентратсияи эквиваленти пуршудааст c_i ($г-экв/см^3$) Бигзор чараёни барқ аз маҳлули он гузарад, масофаи байни электродҳо " e " ($см$) ва фарқи

потенсиалии E ($в$).

Мо миқдори қувваи барқро, ки ба воситаи ҷудокуни қубурӣ (q) дар зарфи 1 сония тавассути катионҳо ва анионҳо ҳисоб карда мешавад. Чӣ қадар катионҳо дар як сония мегузаранд, чанд нафари онҳо дар ҳаҷми $u'g$, яъне мавҷуданд. дар сутуни моеъи дарозии u' ($см$) аз қисмати интиҳобшуда вобаста аст. Зеро концентратсияи катионҳо дар маҳлул ба C_+ баробар аст, пас танҳо тавассути ин бахш дар 1 сония мегузарад:

$$n_+ = u' g c_+$$

ва аз он вақт ҳар як эквиваленти мутобиқи қонуни Фарадей пас андозаи $F = 96487 К.$, қувваи ҷорӣ (a):

$$J_+ = n_+ F = u' g c_+ F$$

Бо ҳамин сабабҳо анионҳо ба самти муқобил миқдори баробари қувваи барқ (чарайёно) интиқол медиҳанд.

$$J_- = v' g c_- F$$

$$\text{Чамъи ҷорӣ } J = J_+ + J_- = u' g c_+ F + v' g c_- F$$

Зеро концентратсияи иони эквиваленти $C_+ = C_- = C_i$ ҳамон қадаранд:

$$J = (u' + v') g C_i F \quad (1)$$

Суръати ионҳо аз омилҳои мухталиф, аз қабилҳои табиати ионҳо, шиддат вобаста аст $\frac{E}{e}$, концентратсия, t^0 ва ғайра. Фарз мекунем, ки омилҳо ғайр аз қуввати майдон доимӣ бошанд, пас суръати ион ба қувваи майдон мутаносиб хоҳад буд:

$$u' = u \frac{E}{e} \quad (2)$$

$$v' = v \frac{E}{e} \quad (3)$$

u ва v коэффисиентҳои мутаносибӣ ё суръати ион дар шиддати 1 В /см мебошанд.

Ин коэффитсентҳо ба таври дигар ғайримарказии мутлақӣ ион номида мешаванд.

$$v = \frac{v'e}{E} \left(\frac{\text{см} \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{В}} \right) = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек} \cdot \text{В}} \right]$$

Қараёни умумии тавассути ҳаракатдиҳии мутлақ чунин навишта мешавад:

$$J = \left(u \frac{E}{e} + v \frac{E}{e} \right) q C_i F$$

$$J = (u + v) \frac{Eq C_i F}{e} \quad (4)$$

Аз рӯи қонуни Ом $\left[k = \frac{1}{R} \right]$

$$J = \frac{E}{R} = E \cdot K$$

$$K = \chi \frac{S}{e}$$

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

Аз ин ҷо $\chi = \frac{\lambda \cdot C}{1000}$ $K = \frac{\lambda \cdot C \cdot S}{1000 \cdot e}$

Қонуни Ом:

$$J = E \cdot \frac{\lambda \cdot c \cdot S}{1000 \cdot e} \quad (5)$$

$$\frac{Egc_i F}{e} (u + v) = E \frac{\lambda \cdot c \cdot S}{1000e}$$

Баъд

$$\lambda = \frac{(u + v) \cdot 1000 \cdot c_i \cdot F}{c} \quad (6)$$

$$\lambda = (u + v) \cdot F \frac{c_i}{c} \cdot 1000 \quad (7)$$

Барои электролитҳои қавӣ диссоциатсияи пурра аст, таносуб $\frac{c_i}{c} \cdot 1000 = 1$ барои электролитҳои заиф $\frac{c_i}{c} \cdot 1000 = \alpha$.

Пас барои маҳлулҳои қавӣҳо

$$\lambda = (u + v)F \quad (8)$$

Барои маҳлулҳои заиф

$$\lambda = (u + v)F\alpha \quad (9)$$

Бо маҳлулҳои сахт серобкардашуда $\alpha \rightarrow 1$. Аз ин рӯ, муодила (9) ба муодилаи (8) мегузарад.

Мо муодилаи навро пешниҳод мекунем

$$U = uF \quad (10)$$

$$V = vF \quad (11)$$

Ин миқдорҳо ҳаракаткунандаи ион меноманд. Баъд барои электролитҳои қавӣ

$$\lambda = uF \quad (12)$$

барои электролитҳои заиф:

$$\lambda = (u + v)\alpha \quad (13)$$

$$u \rightarrow u_\infty$$

$$v \rightarrow v_\infty$$

$$\alpha \rightarrow 1$$

Барои маҳлули электролитҳо беохир сероб карда шуда.

$$\lambda_\infty = u_\infty + v_\infty \quad (14)$$

Ин ифода қонуни чунбиши мустақили ионҳои Колрауш номида мешавад. Он чунин хонда мешавад: гузариши эквиваленти

барқӣ ҳангоми хунуккунии бифосила ба ҳосили чудошавии маҳдудкунандаи ионҳо баробар аст.

Сафарбаркунӣ дар муодилаҳои 13 ва 14 аз концентратсия вобаста аст. Ин аст, махсусан барои электролитҳои қавӣ, ба мисли ҳангоми концентратсияи баланд

$$u \longrightarrow u_{\infty}$$

$$v \longrightarrow v_{\infty}$$

Дар ин ҳолат, атмосфераи ион (баستاني ионҳои аломатҳои гуногун) таъсир мерасонад. Концентратсия ба сафарбаркунии ионҳо ва электролитҳои суст таъсир мерасонад, аммо камтар, зеро концентратсияи онҳо хурд мебошанд.

Ҳангоми ҳисобкуниҳо бояд дар хотир дошт, ки қиматҳои ҳаракат ҳам дар фазои беохир ва ҳам дар концентратсияи маҳлулҳо ба 1 г-эқв дохил мешаванд ин ионҳо. Андозаи ҳаракатнокии ионҳо хусусияти хоси иштироки ҳар як ионро дар қобилияти барқи электролит тавсиф мекунад. Аксар вақт, зудҳаракатии ионҳо дар маҳлули обӣ, ба истиснои ион H_3O^+ ва OH^- якхела мебошанд ва аз ин рӯ мобилизатсияи мутлақ миқдорҳои якхела доранд. (*см/ соат*). Агар ионҳо ранг карда шаванд, пас ҳаракати мутлақи онҳоро хеле осон пайдо кардан мумкин аст.

Чӣ гуна метавон гузарониши ниҳоиро муайян кард. Қадвалҳои чараёни маҳдудияти ионҳо мавҷуданд, ки қонунҳои Колраушро медонанд, имконпазир аст, ки қобилияти маҳдудияти электро ҳисоб кардан мумкин аст.

Бо дарназардошти он, ки чандирии иони оксидиссионӣ назар ба чандирии ионҳои оддӣ чанд маротиба зиёд аст, гузариши маҳдудкунанда λ_{∞} барои намакҳо. Ишқорҳо мавқеи фосилавино ишғол мекунанд.

Агар мо чунбиши ионҳоро ба ҳаракати тӯби макроскопӣ дар муҳити часпанда муқоиса намоем, он гоҳ метавонем формулаи Стоксро барои ҳисоб кардани суръати ҳаракаткунандаи зарби истифода барем:

$$u = \frac{eZ}{6\pi\eta r} \cdot \frac{E}{e} \quad (15)$$

дар кучо, e - заряди электрон,
 Z - шумораи зарядҳои элементи ион,
 r - радиуси таъсирбахши ион,
 η - коэффициентҳои часпакӣ,
 $\frac{E}{e}$ - шиддат.

Одатан ҳангоми ҳисоб кардани ҳаракати мутлақ $\frac{E}{e} = 1$. Аз муодилаи (15) дида мешавад, ки суръати ҳаракаткунандаи ионҳо ба радиуси онҳо баръақс мутаносиб аст.

Мобилият дар як қатор ионҳои метали ишқорӣ Li^+ , Na^+ , K^+ сарфи назар аз он ки радиуси ионҳо меафзояд. Ин ихтилофи равшани вобастагии чуғрофӣ ба андозаи ионро метавон бо дараҷаи гуногуни гидратсионии ионҳо шарҳ дод, ки дар қатори металлҳои ишқорӣ аз Cs^+ ва Li^+ , яъне радиуси ҳақиқии ион ҳар қадар камтар бошад, ҳамон қадар радиуси самарабахши он дар маҳлулҳо бештар хоҳад буд. (азбаски қуввати майдон дар сатҳи Li^+ аз рӯи сатҳи хурд нисбат ба K^+ зиёдтар аст, дараҷаи гидратсионии Li^+ аз K^+ ион зиёд аст).

Оё чунбиши ион аз заряднокии ион вобаста аст? Ҳа (формулаи Стокс). Ба чунин хулоса омадан мумкин аст, ки зудҳаракатии зарбдори зарбдор бояд бештар бошад. Аммо аз сабаби гидратизатсия, маълум мешавад, ки чандирии онҳо аз суръати ҳаракат дар зарядҳои якхела фарқ мекунад. Ин мисолҳо ба таври возеҳ нишон медиҳанд, ки формулаи Стокс тақрибан тахминӣ мебошад, зеро он барои ҳаракати шар дар муҳити пайваста тағйир меёбад. Аз ин рӯ, дар асоси ин формула, танҳо сифатӣ ҳисоб мекунам, аммо на миқдорӣ.

6.2. Вобастагии байни консентратсия ва ҳаракати ионҳо

Дар асоси назарияи Аррениус, мо медонем, ки муаллиф боварӣ дорад, ки ҳаракатнокии ионҳои электролитӣ консентратсия таъсир намерасонад ва коҳиши гузариши эквивалентии электрикӣ бо консентратсияро на пастшавии дараҷаи парокандагӣ, на пастшавии қобилиятро шарҳ додан мумкин аст.

Аммо, шумо медонед, ки Колрауш як муодили эмпирикиро ба даст овардааст, ки дар он гузариши баробарарзиш ба консентратсияи электролитҳои қавӣ вобаста буд:

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

$$\lambda = u_{\infty} + v_{\infty}$$

$$\lambda = u + v$$

$$u + v = u_{\infty} + v_{\infty} - A\sqrt{c}$$

$$A = B_1 + B_2$$

Сипас:

$$u + v = u_{\infty} + v_{\infty} - B_1\sqrt{c} - B_2\sqrt{c}$$

Он аз муодилае бармеояд, ки

$$u = u_{\infty} - B_1\sqrt{c}$$

$$v = v_{\infty} - B_2\sqrt{c}$$

Дебай ва Хюккелл тағирёбии ҳамовозии қувваи барқ ва ҳаракатнокии ион дар электролитҳои қавӣ бо зиёдшавии консентратсияи ионҳои мавҷудбуда вобаста аст. Ҳангоми ба кор бурдани майдони электрикии беруна, ион ба як самт ҳаракат мекунад ва соҳаи ион дар самти муқобил. Ин ба қувваҳои боздорӣ оварда мерасонад, ки онҳоро ба ду синф метавон тақсим намуд:

а) катафоретикӣ ё электрофоретикӣ.

б) Релаксационӣ-истироҳатӣ

Пайдоиши қувваҳои катафорикӣ бо он шарҳ дода мешавад, ки зери таъсири майдони электрикӣ, ионҳое, ки атмосфераи ионро ташкил медиҳанд, худ ба самти муқобил якҷоя бо молекулаҳои ҳалқунанда онҳоро ҳал мекунанд, ки ин монеаи ҳаракати ионро ба вучуд меорад, дар ин ҳолат гузаранда паст мешавад. Табиист, ки

концентратсияи маҳлул зиёдтар бошад, ҳамон қадар эффекти электрофоретикиро кам мешавад.

Амали қувваҳои истироҳатӣ аз он иборат аст, ки ҳангоми ҳаракат кардани ионҳо дар назди онҳо атмосфераи нави ионӣ ба вучуд меояд, дар ҳоле ки атмосфераи кӯҳнаи паси ион нопадид мешавад. Аммо ин тағйирот фавран рух дода наметавонанд. Дар ин робита, вақте ки ион ҳаракат мекунад, симметрияи атмосфераи ионӣ вайрон мешавад. Гузашта аз ин, зичии атмосфераи ион дар паси нисбат ба дар пеш аст. Комилан возеҳ аст, ки пайдоиши асимметрия ба таъсири ингибитор низ оварда мерасонад. Ин таъсир асимметрия ё релаксатсия номида мешавад.

Далели муҳими санҷиши дурустии назарияи Дебай - Хюккелл афзоиш додани қобилияти барқӣ бо афзоиши басомади майдон таъсири (Дебай-Фалькенгаген) ва шиддатнокии он (таъсири Вин) мебошад.

Таъсири Вин аз он иборат аст, ки бо афзоиши шиддат дар электродҳо, гузариши электролит зиёд шуда, ба арзиш нигоҳ мекунад λ_{∞} . Дар майдонҳои қавӣ бо тақрибан $100\ 000\ В / см$, суръати ион ба як метр дар як сония мерасад. Дар ин ҳолат, суръатҳое, ки дар зери таъсири майдонҳои калони электр ба даст меоянд, метавонанд чунон зиёд шаванд, ки вақти воқеии таъсироти ион аз вақти барои ташаккулёбии атмосфераи зарурӣ камтар хоҳад буд. Дар ин робита, абри геон ба вучуд намеояд ва ионҳо зуд ҳаракат мекунанд, ба шарте ки онҳо танҳо муқовиматро аз сабаби часпакии ҳалқунанда ҳис карданд.

Таъсири Дебай - Фалькенгаген ё паҳншавии гузариши барқ ба он оварда мерасонад, ки майдони электроникии электролитҳо бо зиёд шудани басомади чараён афзоиш меёбад. Ин падидаи зеринро шарҳ додан мумкин аст.

Ҳангоме ки ионҳо дар натиҷаи ҷойивазкунии қисман атмосфераи ион ба самти муқобили ион ҳаракат мекунанд, таъсири релаксатсия ба амал меояд, ки натиҷаи асимметрия дар тақсимооти заряд дар атрофи ион мебошад. Агар самти майдон дар тӯли як вақт аз вақти истироҳатӣ кӯтоҳтар тағйир ёбад, пас фазои

ионӣ вақти вайрон шудан надорад, ки ин боиси паст шудани асимметрия мегардад. Дар басомади баланд, таъсири истироҳат ба сифр кам карда мешавад ва танҳо таъсири катафоретикӣ нигоҳ дошта мешавад. Дар натиҷа, гузариши барқ меафзояд.

Вақти релоксация чӣ гуна аст? Ин вақтест, ки пас аз баргараф кардани иони марказӣ атмосфераи ионикӣ аз байн меравад.

Тибқи назарияи Дебай - Фалькенгаген:

$$\theta = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{c \cdot \lambda \cdot z}$$

дар ин ҷо C - консентратсия, г-экв / л

Басомади барқи тағирёбанда ν ки дар он афзоиши афзояндаи барқи барқро метавон интизор шуд, баргардонидани вақти релоксация мебошад.

$$\nu = \frac{1}{\theta} = \frac{c \cdot \lambda \cdot z}{71,3} \cdot 10^{10}$$

Барои ҳалли намакҳои моновалентӣ дар $C = 1 \cdot 10^{-3}$ Таъсири Дебай- Фалькенгаген бо тозагии вибраторияи 109 ларзиш дар як сония худро нишон медиҳад. Дар маҷмӯъ - таъсири истироҳат нопадид мешавад. Аз ин рӯ, эффекти басомад бояд аз таъсири Вин камтар бошад ва бо муқоисаи арзишҳои онҳо, мо метавонем таъсири паст шудани самаранокии ҷузъҳоро ҳисоб карда, монети электрофоретикӣ ва истироҳатиро ба вуҷуд орем.

Дар натиҷа, назарияи Дебай- Фалькенгаген Онзагер муодилаи назариявӣ ба даст овард, ки миқдори гузарониши барқи баробарро ба консентратсия алоқаманд мекунад ва ба ҳисоб кардани эффектҳои электрофоретикӣ ва релаксационӣ имкон медиҳад.

Барои электролитҳои бинарии моноваленти маҳлули обӣ муодилаи Онзагер чунин шаклро дорад:

$$\lambda' = \lambda_{\infty} - \left[\frac{8,2 \cdot 10^5}{(DT)^2} \lambda_{\infty} + \frac{82,4}{(DT)^2 \eta} \right] \sqrt{c'}$$

кучо истилоҳи аввал - тавсиф таъсири релоксация

истилоҳи дуюм - таъсири электрофоретикӣ

D - доимии диэлектрикӣ,
 η - коэффисиенти часпакӣ,
 T – ҳарорат,
 C' - консентрасия,

Муодилаи Онзагер бо формулаи эмпирикии Колрауш дар доираи консентратсияи миёна мувофиқ аст. Ин як далели назаррас ба манфиати назарияи электростатикии электролитҳо мебошад.

6.3. Вобастагии ҳаракати ион аз ҳарорат

Бо афзоиши t^0 қобилияти маҳдудкунандаи ионҳо, инчунин қобилияти барқии онҳоро зиёд мешавад.

Ҳангоми гарм кардани маҳлули электролитӣ аз ҷониби I^0 гузариши барқ 2% меафзояд (кондуктометрия). Чунин коэффитсенти мусбати ҳаракатнокии ион бо он далелат мекунад, ки бо зиёд шудани t^0 зичии рӯпӯшшавии миёна паст мешавад. Аз муодилаи Стокс сар карда, Валден ба чунин хулоса омад

$$u\eta = \frac{ze}{6\pi r} = const$$

Қонуни Валден мегӯяд, ки ҳосили ҷунбиши ион ва коэффитсенти часпаки маҳлул доимист ва t^0 коэффитсенти ҳаракат аст, ки мутақобилаи t^0 коэффисиенти часпак мебошад, дар ин ҳолат низ бояд доимӣ бошад. Яъне, агар коэффисиенти ҳароратнокии аксарияти ионҳо дар маҳлули обӣ 2% бошад, пас часпакии баръакс ба он коэффисиент дар муҳити обӣ низ 2% -ро ташкил медиҳад ва маҳсули ҳаракатпазирӣ ва часпакии ҳалкунанда (об) бо t^0 тағйир намеёбад

Барои эликтролитҳои қавӣ: $\lambda_{\infty} = u_{\infty} + v_{\infty}$

Барои электролитҳои заиф: $\lambda_{\infty} = (u + v)\alpha$

Гузаришҳои эквиваленти барқӣ бо зиёд шудани t^0 баъзан коҳиш меёбад. Ин бо он шарҳ дода мешавад, ки ҳангоми гарм кардани гармии диэлектрики маҳлули электролит коҳиш меёбад.

Чунин таъсир инчунин ба электролитҳои қавӣ хос аст, аммо дар муқоиса бо қиматҳои часпак ва зудҳаракат он қадар назаррас нест.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Истилоҳи "суръати мутлақи ҳаракати ион" чӣ маъно дорад? Андозаи ин миқдор чӣ гуна аст?
- 2) Таносуби суръати мутлақи ҳаракати ион ва ҳаракат ба чӣ вобаста аст?
- 3) Қонуни чунбиши мустақили Кольридисро тартиб диҳед.
- 4) Сабаби зудҳаракати ғайримуқаррари ионҳо (H_3O^+) дар чист?
- 5) Сабаби таъсири катафоретикӣ ва истироҳатиро шарҳ диҳед.
- 6) Оё муодилаи Онзагер барои қарорҳои концентратсияи электролитҳои қавӣ дуруст аст? Ҷавоби худро асоснок кунед.
- 7) Таъсири вин чист? Дар кадом арзишҳои майдони электрикӣ муайян карда мешавад?
- 8) Таъсири Дебай-Фалькенгаген чист? Басомади ҷорӣ дар кадом аст, ки ин таъсир мушоҳида мешавад?
- 9) Чӣ гуна ҳарорат ба истироҳат ва таъсири катафоретикӣ таъсир мерасонад?
- 10) Қонуни Вальдинро таҳия кунед.

ФАСЛИ VII. ЭЛЕКТРОЛИЗИ МАҲЛУЛҶО ВА ГУДОХТАҶОИ ЭЛЕКТРОЛИТҶО

Электролиз; барқароршавӣ; оксидшавӣ; қонунҳои Фарадей; баромади ҷорӣ; эквиваленти электрохимиявӣ.

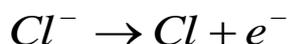
7.1. Қонунҳои Фарадей. Сабабҳои аз қонунҳои Фарадей дур шудан

Электролиз – ин протсессии оксиду барқароршавӣ мебошад, ки ҳангоми гузаштани ҷараёни доимии электрикӣ тавассути маҳлул ё гудохтаи электролит мегузарад.

Ин раванд, ки дар технология ба таври васеъ истифода мешавад, аввал аз ҷониби Петров тавсиф шуда буд ва баъдтар Фарадей онро батафсил омӯхт. Фарадей нишон дод, ки ҷараёни электр дар ҳалли электролит тавассути ионҳо мегузарад. Дар майдони электрикӣ ҳаракати ионҳо равона карда мешавад, дар ҳоле ки ионҳои мусбат (катионҳо) ба катод ва ионҳои манфӣ ба анод равона мешаванд. Дар рӯи электродҳо ионҳо заряди худро аз даст медиҳанд ва атомҳои электрии бетараф (ё гурӯҳи атомҳо) пайдо мешаванд. Ин раванд раванди ибтидоии электрод номида мешавад. Ҳамин тавр, ҳангоми электролиз $CuCl_2$ ионҳои Cu^{2+} дар катод кам барқарор мешаванд, яъне.



Дар айни замон оксидшавии Cl дар анод ба амал меояд.



Ҳамин тариқ, катодно метавон ҳамчун агенти коҳишёби электрохимиявӣ ва анодно ҳамчун агенти оксидихимиявӣ баррасӣ кард. Маҳсулоте, ки дар натиҷаи ихроҷи ионҳо ба вучуд меоянд, метавонанд баъдан бо моддаҳои электрод, ҳалқунанда ё бо ҳамдигар реаксия карда, кимиёвӣ тағйир ёбанд. Ин реаксияҳоро равандҳои дуҷуми потенциалӣ электрод меноманд.

Фарадей инчунин қонунҳои миқдори электролизро таъсис дод, ки қонунҳои Фарадей ном доштанд.

Бино бар мувофиқи қонуни Фарадей, миқдори моддаҳое, ки дар давоми электролиз бароварда мешаванд, ба қуввати ҷараёне, ки аз ҷараёни маҳлул мегузарад ва вақти транзити он, мутаносиб аст. Мутаносибан ба миқдори ҷараёни аз ҳалли мегузарад ва аз дигар омилҳо вобаста нест. (C маҳлул, t^0 ва ғайра)

Аз рӯи математикӣ, ин қонун бо чунин тарз ифода карда мешавад:

$$\Delta m = k_{\circ} \cdot I \cdot t = k_{\circ} \cdot Q$$

қучо Δm - миқдори ҷавҳари реаксияшуда.

k - коэффисиенти муайяни мутаносибият аст

Q - миқдори барқ = $I t$

Агар $Q=I$ бошад, пас $\Delta m=Kz$, яъне коэффисиенти мутаносибӣ миқдори моддаест, ки дар натиҷаи ҷараёни агрегати Q реаксия шудааст, коэффисенти мутаносибӣ эквиваленти электрохимиявӣ номида мешавад.

Қонуни дуввуми Фарадей имкон медиҳад, ки миқдори моддаҳои мухталифе, ки ҳангоми электролиз партофта мешаванд, муқоиса карда шавад. Агар миқдори моддаҳое, ки ҳангоми гузаштан аз маҳлул бароварда мешаванд, 1 кул. аст (1 А·сек), онро эквиваленти электрохимиявӣ меноманд, пас, тавре ки Фарадей нишон дод, эквивалентҳои электрохимиявӣ ба эквивалентҳои химиявие, ки ҳангоми электролизи моддаҳо бароварда мешаванд, мутаносибанд. Ба ибораи дигар, барои ҷудо кардани 1 г-эқв аз ҳар гуна модда, миқдори ҷорӣ баробар ба $F = 96500$ кул. лозим аст. Ин рақам рақами Фарадей номида мешавад. Қонунҳои Фарадей қомилан дуруст мебошанд. Онҳо бо он алоқаманданд, ки г-эқв -и ҳама гуна ион дорои заряди якхела мебошанд. Аз таносуби рақами Фарадей ба рақами Авагадро, ёфтани заряди электрикӣ (зарядҳои электронӣ) осон аст:

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = const$$

$$Q = I \Phi$$

$$\Delta m_1 = F k_{\vartheta 1} = A_1$$

$$\Delta m_2 = F k_{\vartheta 2} = A_2$$

$$\Delta m_3 = F k_{\vartheta 3} = A_3$$

Дар кучо $F k_{\vartheta 3}$ барои $q = IF$

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \dots = const = 1$$

Ин муодила ба шумо имкон медиҳад, ки ҳарду қонуни Фарадейро дар шакли як қонуни умумӣ муттаҳид кунед, ки мувофиқи он миқдори қувваи барқ $= 1$ **Фарадей (96500 кул)**, новобаста аз табиати он, электрохимиявии 1 г-экв ҳар гуна моддаро тағйир медиҳад.

Бо вучуди ин, аз таъсири тараф, одатан дуршавӣ аз қонунҳои Фарадей ба назар мерасанд. Онҳо ба он далолат мекунанд, ки дар як вақт якчанд ионҳо дар электродҳо ҳолӣ мешаванд (масалан, на танҳо металл, балки H_2 дар катод низ барқарор мешаванд). Табиист, ки ҳангоми муайян кардани иҷозати танҳо як маҳсулот, дуршавӣ аз қонунҳои Фарадей ба назар мерасанд (зеро онҳо ионҳои партофташударо ба назар мегиранд). Аз ҷараёнҳои маълуми қонунҳои Фарадей низ метавонанд равандҳои дуввуми электродҳо (таъсири мутақобилаи маҳсулоти баровардашуда бо ҳамдигар, ҳалқунанда ё маводи электролиз) ба амал оянд. Инчунин метавонад қонунҳои Фарадей инҳирофи ҳақиқӣ (номуайян) дошта бошанд. моддаҳои камтар аз қонунҳои Фарадей, зеро онҳо фақат бо гузориши ионӣ мансубанд.

Барои тавсиф кардани дуршавӣ аз қонунҳои Фарадей, ки дар амалия дар технология мушоҳида мешавад, концепсияи натиҷаи ҷорикунанда ҷорӣ карда шуд. Ин арзиш таносуби миқдори воқеан тақсимшудаи маҳсулот ба миқдоре, ки тибқи қонунҳои Фарадей ҳисоб карда мешавад, номида мешавад.

$$B_m = \frac{q_i}{\sum q_i}$$

q_i - миқдори Q барои реаксияи додасишуда

Σqi - миқдори умумии интиқоли барқ.

$V\%$, $B_m = \frac{q_p}{q_n} \cdot 100\%$, q_p , q_n - миқдори қувваи барқ тибқи қонуни

Фарадей ҳисоб карда шуда, дар асл қабул шудааст.

Агар ягон таъсири манфӣ вуҷуд надошта бошад (ва бо гузариши соф ионий миёна), натиҷаи ҷорӣ q баробар аст 1. Ин дар амал дар кулометрия барои андозагирии дақиқи миқдори ҷараёне, ки аз тариқи барқ ҷараён дорад, васеъ истифода мешавад. Техникаи кулометрия ба таври кӯтоҳ ба он далел бармеояд, ки барои чен кардани миқдори ҷараён ба дохили он як кулонометр ҷорӣ карда шудааст, ки дар он электролиз сурат мегирад, ки он аз таъсири тараф мушкил намекунад. Вазни моддае, ки дар кулометр чен карда шудааст, миқдори ҷараёни аз гардиш гузарандаро ҳисоб мекунад. Махсусан дақиқ дуруст аст, ки кулометр бо номи маҳлули $AgNO_3$ пур карда шудааст. Дар ин ҳолат, 1 кулон барқ хоричшавии 1.118 мг Ag меорад.

Сатҳи аксуламали электрохимиявӣ v ҳамчун миқдори барқе, ки дар як замон иваз мешавад, муайян карда мешавад, яъне.

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt}$$

Азбаски байни миқдори моддаҳои реаксияшуда ва миқдори ҷараёни интиқол мутаносибан мустақим мавҷуданд, чунин менависем:

$$v = \pm \frac{d\Delta m}{dt} = k_9 \frac{dq}{dt} = k_9 \cdot I$$

ва суръати реаксияи электрохимиявӣ ба қуввати I мутаносиб аст. Азбаски барои ҳар як реаксияи додашуда арзиши доимӣ аст, пас қувваи ҷорӣ I роҳи мусоид барои ифодаи суръати ҳар гуна трансформатсияи электрохимиявӣ мебошад. Агар ҷараён ба 1Φ тааллуқ дошта бошад, он гоҳ шахсия суръати реаксияи электрохимиявӣ дар воҳидҳои г-эқв модда ва шахсия мешавад

$$\frac{I}{zF}$$

- ҳамон суръат, аммо дар воҳиди миқдори г-молияи модда.

Хусусияти хоси тамоми аксуламалҳои электрохимиявӣ дар он аст, ки онҳо дар назди сарҳати сатҳи тақсимшавӣ (**S**) электрод-электролитҳо рух медиҳанд ва бинобар ин суръати онҳо аз андозаи сатҳи тақсимшавӣ вобаста аст. Дар ин робита, одатан суръати реаксияи электрохимиявиро ба воҳиди интерфенсии муқаррар кардан ва онро ҳамчун зичии ҷорӣ муайян кардан одатӣ аст

$$i = \frac{I}{S}$$

Бештари вақт, суръати аксуламали электрохимиявӣ бо A / cm^2 , A / dm^2 , A / m^2 ифода карда мешавад.

Дар асоси қонунҳои Фарадей ҳисоб кардан мумкин аст, ки барои гирифтани миқдори зарурии маҳсулоти реаксияи электрохимиявӣ чӣ қадар барқ лозим аст. Ҷараёно муайян мекунад, аммо на энергияи барқ, ки ҳангоми гирифтани ҳамон як модда якхела нахоҳанд буд. Агар арзиши F , Q -ро диҳад, ки барои гирифтани 1 г-эквиваленти ҳар гуна модда зарур аст, пас сарфи энергия дар ин ҳолат баробар $F=E$ хоҳад буд.

Шиддат дар ҳаммом ванна E метавонад вобаста ба шароити реаксияи электрохимиявӣ фарқ кунад.

Электролиз ба сифати маҳлули обии электролитҳо сурат мегирад ва гудохта мешавад. Ҳангоми электролиз кардани маҳлули обӣ бояд потенциали дақиқи устувории электрохимиявии обро ба назар гиранд. Ҳамин тавр, H_2O бошад устувор аз $pH = 0$ дар доираи потенциали $0.0-1.23 V$ ва дар $pH = 14 - 0.83 \div 0.40 V$ устувор аст, агар шумо изофабори H_2 ва тақсимои O_2 -ро ба назар нагиред.

Дар доираи потенциали устувории электрохимиявии H_2O реаксияҳои электродҳои бо баровардани H_2 ё O_2 мушкул нестанд ва самаранокии ҷорӣ онҳо бояд 100% бошад. Берун аз он, дар баробари реаксияи асосии катодикӣ, барқароршавии H_2 ё оксидшавии O_2 аз H_2O имконпазир аст. Ин боиси парокандагиро дар H_2O мефаҳмонад. Ин имкон медиҳад, ки дар H_2O чунин

металлҳои фаъол ба мисли *Li, Na, K, Ca* . ҷудо кардани Cl_2 аз маҳлули оби бо сашаранокии 100% имкомназир аст, зеро

$$E_{Cl_2/Cl^-}^0 > E_{O_2/H_2O}^0$$

Металлҳое, ки аз H_2O наметавонанд барқарор шаванд, аз ғудохта тавассути электролиз ба даст меоянд. Ҳангоми электролизшавии обҳо ақсуламалҳои тарафӣ, ки дар таркиби H_2O алоқаманданд, хориҷ карда мешаванд. Ғудохта шудани гилҳока ва намак ба ҳарорати баланд ба ионҳо ҷудо мешаванд. Ионҳои назар ба ионҳои гидратдор дар маҳлули обӣ нисбатан серҳаракатанд. Аз ин рӯ, муқовимати ғудохтаҳо хурд аст.

Раванди электролизӣ ғудохтаҳо бо таъсири баланди химиявии маҳсулоти электролиз, имконияти таъсири онҳо бо газҳои ҳаво, электролит ва маводе, ки аз он ванна сохта шудааст, душвор мебошад. Маҳсулотҳои электролиз бояд қомилан аз ҳам ҷудо карда шаванд ва моддаҳои, ки ҳамчун электролит истифода мешаванд, бояд ифлосро дарбар нагиранд. Ҳарорати ғудохташавии бисёр оксидҳо ва намакҳо баланд аст. Бинобар ин, моддаҳои, ки онро қоҳиш медиҳанд, ба электролит илова карда мешаванд.

Самаранокии ҷорӣ дар электролиз аз ғудохта қамтар аз 100% аст. Ин бо таъсири мутақобилаи металлҳои барқароршуда ва намак аз рӯи муодилаи реаксия вобаста аст: $MA_2 + M \rightarrow 2MA$ ва оксиди пайвастагиҳо бо дараҷаи оксидшавӣ паст дар анод: $M^+ - e^- \rightarrow Me^{2+}$. Маҳсулоти реаксияи анодӣ метавонад ба катод расида, V_T -ро (шидатнокӣ) қам кунанд. Аз ин рӯ, шароити оптималии таҷрибавӣ барои таъмини шидатнокиро баланд лозим аст.

Саволҳои барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Қадом раванд электролиз номида мешавад?
- 2) Қонунҳои Фарадеи I ва II –ро шарҳ диҳед.
- 3) Истилоҳи “муодилии электрохимиявӣ” чӣ маъно дорад?
- 4) Барои ҳисоб кардани натиҷаи ҷорӣ формулаҳо диҳед.
- 5) Номгӯи ҳолатҳои тамоман аз қонунҳои Фарадейро номбар кунед.

ФАСЛИ VIII. ПОТЕНСИАЛҲОИ ЭЛЕКТРИКӢ ДАР САРҲАТИ ФАЗА

Потенциалҳои беруна ва дохили; Потенциали Вольта ва Гилвани, потенциалҳои электрохимиявӣ; маҳлули сифр.

8.1. Потенциалҳои электрикӣ дар ҳудудҳои фазавӣ

Равандҳои электрод одатан ҳамеша бо тағирёбии зарядҳои атомҳо ё гурӯҳҳои атомӣ алоқаманданд, яъне. равандҳои **Red-Ox** мебошанд. Барои ба даст овардани чараёни барқ зарур аст, ки ин равандҳо дар электродҳои гуногун сурат гиранд, ки дар натиҷа потенциалҳои электрикии электродҳо гуногун бошанд. Аз ин рӯ, зарур аст, ки ба назар гирифтани пайдоиши ҷаҳишҳои эҳтимолӣ дар сарҳади фазавии металл ва маҳлул вобаста саст.

Биёед, аввал марзи ҳалли ҳаворо дида бароем. Азбаски қувваҳое, ки дар қабати якуми молекулаҳои ҳалкунанда аз ҷониби ҳаво ва аз ҷониби ҳалшаванда амал мекунанд, ба таври назаррас фарқ мекунанд, паҳншавии зарраҳои ҳалкунанда дар наздикии замин аз тақсимои тасодуфии онҳо аз рӯи ҳаҷм фарқ мекунанд. Самти муайяни афзалиятноки молекулаҳои ҳалкунанда дар сатҳи маҳлул пайдо мешавад ва агар ин молекулаҳо кутб бошанд, пас самти ҷойгиршавии онҳо метавонад ба тақсимои фазоии зарядҳо ва пайдоиши фарқияти эҳтимолии мувофиқ оварда расонад. Сабаби дигари фарқияти потенциалҳои электрикӣ дар сатҳи озоди маҳлул масофаи гуногуни анионҳо ва катионҳо, ки дар қабати болоии маҳлул ба сарҳади фаза ҷойгиранд шаванд. Фарқияти потенциалӣ дар интерфейси ҳалли-ҳавоӣ номида мешавад потенциалҳои рӯизаминӣ P_0 .

Потенциали сатҳи рӯи инчунин дар сарҳади металл бо ҳаво ё вакуум ба миён меояд. Механизми ташаккули онро метавон чунин шарҳ дод: тибқи принципи Раул, дар сатҳи ягона (сифр) танҳо ду электрон бо деворҳои баръакс нигаронидашуда. Дуюм баъдӣ e^- бояд аллакай дар сатҳи баландтари энергия ҷойгир карда шавад ва

ғайра. Аз ин r_0 , ба ҳисоби миёна \bar{e} металл дорои энергияи назарраси кинетикӣ мебошад, ки ҳатто ҳангоми сифр мутлақ нест намешавад. Дар натиҷаи ин, гази электронӣ аз тор ба боло меравад ва потенциалии сатҳиро ба вуҷуд меорад 0_0 .

Ҳоло мо чузъи потенциали электрикии фазаи таҳқиқшударо баррасӣ мекунем (мм ё маҳлул), ки бо зарядҳои электростатикӣ ин марҳила алоқаманданд. Ҳамин тавр, масалан, агар тӯби металли радиуси R зарфи бепули q –ро бардорад, пас мувофиқи қонунҳои электростатика, кори гузариши заряд аз воҳиди аз сатҳи абадӣ ба сатҳи он баробар хоҳад буд $\frac{q}{R}$. Ин асар потенциали берунии фазаи металиро муайян мекунад (Ψ^m)

Ҳалли инчунин метавонад дар сатҳи худ миқдори муайяни зарядҳои электростатикӣ дар бар гирад. Аз ин r_0 , иқтидори берунаи ҳалли (Ψ^{max}) ин кори интиқоли як заряди ягонаи озмоишӣ аз абадиёт дар нуқтаи наздикии сатҳи маҳлул аст.

Умуман боварӣ ҳосил мешавад, ки нерӯи берунӣ потенциал дар нуқтае мебошад, ки дар масофаи 10^{-6} м ҷойгир аст аз r_0 металл ё маҳлул.

Чамъи алгебравии потенциалии беруна ва r_0 изаминӣ потенциалии дохилии номбурда ё маҳлулро муайян мекунад.

$$\Phi^{(m)} = \Psi^{(m)} +_0 0_m = \Psi^{(m)} -_m 0_0$$

$$\Phi^{(p)} = \Psi^{(max)} +_0 0_{max} = \Psi^{(max)} -_{max} 0_0$$

Ҳамин тавр, потенциали дохилӣ кори интиқоли як заряди ягонаи санҷиширо аз нуқтаи дурдасти вакуум ба як марҳилаи додашуда иборат аст ва ин кор набояд энергияи "химиявӣ" -и мутақобилаи зарядҳои озмоиширо бо ин марҳила ба назар гирад.

Дар шароити воқеӣ, кори умумии ҳамлу нақли заряднок ҳамеша тағйир меёбад.

Кори гузарондани як моли зарби воқеии заряднок аз нуқтаи ниҳоят дур дар вакуум ба ин фаза потенциали электрохимиявӣ номида мешавад.

Потенциали электрохимиявӣ ва дохилӣ аз рӯи таносуб вобастаанд:

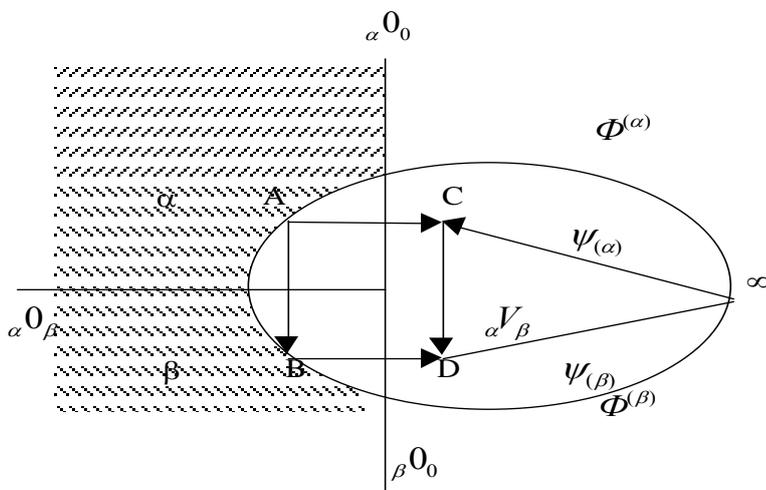
$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + ZiF\Phi^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha)} + ZiF\psi^{(\alpha)} + ZiF_0\theta_\alpha$$

кучо $\mu_i^{(\alpha)}$ - иқтидори химиявии зарраҳои i дар фазаи α аст

Zi - заряди зарраҳо i бо назардошти аломати аст

F - адади Фарадей аст.

Ҳоло мо чаҳишҳои эҳтимолиро дар ҳудуди ду марҳила баррасӣ мекунем α ва β (дар сарҳади металлҳои гуногун, металл-маҳлул).



Байни нуктаҳои A ва B , ки дар марҳилаҳо гирифта шудаанд α ва β аст, ки баъзе фарқияти эҳтимоли мавҷуданд $\alpha\theta_\beta$. Арзиш $\alpha\theta_\beta$ кори интиқоли воҳиди заряди ҳаёлиро, ки бо марҳилаҳо бо ҳам робита надоранд,

ифода мекунад α ва β , аз нуктаи A то нуктаи B потенциали галваникӣ номида мешавад. Илова ба потенциали галваникӣ, дар байни марҳилаҳо α ва β шумо метавонед фарқияти эҳтимолии дигарро таъин кунед αV_β - байни нуктаҳои C ва D , ки дар вакуум (дар ҳаво) дар наздикии марҳилаҳо ҷойгиранд α ва β . Арзиш αV_β вольт номида мешавад - потенциал (масофаи 10^{-5} - 10^{-4} см.).

Азбаски кори интиқоли заряди аз як нукта ба нуктаи дигар аз роҳи интиқол вобаста нест, ба ҷои галванизатсия потенциал аст, $\alpha\theta_\beta$ шумо метавонед фарқияти ду потенциали дохилиро сабт кунед:

$$\alpha\theta_\beta = \Phi^{(\beta)} - \Phi^{(\alpha)}$$

ва ба ҷои вольт - потенциал αV_β - фарқи ду потенциали беруна

$$\alpha V_\beta = \psi^{(\beta)} - \psi^{(\alpha)}$$

Барои озмоиши таҷрибавии потенциали галваникӣ ғайриимкон аст, зеро нуқтаҳо дар марҳилаҳои мухталиф ҷой мегиранд. Дар айни замон, вольт-потенциалӣ мебошанд, яъне, фарқи эҳтимолии байни нуқтаҳои дар як марҳила ҷойгиршуда, муайянкунии таҷрибавӣ. Дар таҷрибаҳои оддии электрохимиявӣ бо истифода аз вольтметр ё потенциометр ҳамеша фарқи потенциалӣ дар охири занҷир муайян карда мешавад, ки он бо барандаи ҳамон металл анҷом меёбад.

Ҳоло биед чараёни тавозуни байни металл ва маҳлули дорои ионҳои ҳамон номро дида бароем (*i*). Дар ҳолати куллӣ, пеш аз он ки металл бо маҳлул ворид шавад, потенциали электрохимиявии ионҳои *i* дар металл ва маҳлул баробар нестанд: $\bar{\mu}_i^{(\alpha)} \neq \bar{\mu}_i^{(p)}$. Пас аз овардани металл бо маҳлул, арзишҳо $\bar{\mu}_i^{(\alpha)}$ и $\bar{\mu}_i^{(p)}$ бояд сатҳи (баробар) шавад.

Раванди баробарсозии потенциалҳои электрохимиявӣ ҳам аз сабаби ҳаракати самти ионҳои *i* аз металл ба маҳлул (ё баръакс) ва аз сабаби чараёни зарядҳои озод, ки дар сатҳи қушоди металл ва маҳлул ҷойгир шудаанд ва эҷоди майдони электростатикӣ дар вакуум аз як фаза ба фазаи дигар мегузарад.

Дар натиҷаи чараёни аввалини ман тағирёбии потенциали галванӣ ба амал меояд ${}_{мет}0_{мах}$, ки бо пайдоиши қабати электрикӣ ба ном ионикӣ алоқаманд аст. Илова ба ҷаҳиши эҳтимолий дар ин қабати ион, ки бо он ишора карда мешавад $\Delta 0$, потенциали галваникӣ ${}_{мет}0_{мах}$ инчунин таркиби сатҳи потенциалро, ки пурра дар металл ва маҳлул ҷойгир аст, дар бар мегирад. Ин ҷаҳишҳо ҳатто пеш аз он ки металл бо маҳлул тамос гирад, вучуд дошт: ${}_{мет}0_o$ ва ${}_{мах}0_o$, аммо пас аз тамос бояд тағйир ёфт. Тағирёбии ${}_{мет}0_o$ ба он вобаста аст, ки акнун гази электрикӣ металл на ба ҳаво, балки ба маҳлул бароварда мешавад. Ҷойгиршавии диполҳои ҳалкунанда дар назди сарҳад бо металл метавонанд аз сарҳади ҳаво фарқ кунанд. Ба ин роҳ:

$${}_{мет}0_{мах} = {}_{мет}0'_o + {}_o0'_{мах} + \Delta 0$$

дар кучо ${}_{мет}O'_0$ ва ${}_0O'_{max}$ потенциалҳои рӯизаминии металл ва маҳлул дар натиҷаи тамос иваз карда мешаванд.

Аз сабаби ҷараёни мутобиқкунии дуҷум $\bar{\mu}_i^{(м)}$ и $\bar{\mu}_i^{(р)}$, яъне ҷараёни зарядҳои электростатикӣ озода аз сатҳи як фаза ба фазаи дигар, тағирёбии потенциалҳои берунии металл ва маҳлул, ки ҷузъи потенциалҳои электрохимиявӣ мешаванд, мавҷуданд.

Тағирёбии потенциалҳои беруна (ва аз ин рӯ, вольт як потенциал аст) аз 8–9 фармоиши бузургии ҷараёни зарядҳои озода нисбат ба тағирёбии потенциалҳои галванӣ ба гузариши миқдори дахлдори ионҳо тавассути интерфенсии металлӣ ҳалшаванда вобаста аст.

Таносуби ду раванд дар барқарор кардани тавозуни электрохимиявӣ: гузариши ионҳои металлӣ аз интерфенсии электрод - ҳаллӣ ва ҷараёни зарядҳои озода аз як фаза ба фазаи дигар аз консентратсияи ионҳои потенциалӣ дар маҳлул ва аз дараҷаи тағирёбии потенциалҳои рӯи замин дар интерфенсии металлӣ ҳал (т.) Вобаста аст. .е аз ${}_{мет}O'_0$ - ${}_{мет}O_0$ ва ${}_pO'_0$ - ${}_{max}O_0$).

Барои ин система, консентратсияи ионҳои муайянкунандаи i -ро интихоб кардан мумкин аст, то ки алоқаи металлӣ бо маҳлул бо гузариши равонашудаи ин ионҳо тавассути интерфенс ҳамоҳанг карда шавад.

Чунин маҳлулҳоро мувофиқи муодилаи Нернст маҳлулҳои сифр номуда мешуданд. Дар маҳлули сифр $\Delta\theta = 0$ ва галваникӣ - потенциал дар сарҳади металл - маҳлулро метавон намоиш дод:

$${}_{мет}O_{max} = {}_{мет}O'_{max} + {}_0O'_{max}$$

Азбаски дар ин ҳолат, бо таркиби доимии маҳлул, афзоиши интерфенсии байни металл ва маҳлул таъминоти берунаи барқ талаб карда намешавад, консентратсияи маҳлули сифрро таҷриба интихоб кардан мумкин аст.

Дар электрохимия як электродро системаи электрохимиявӣ меноманд, аз ҷумла металл ва маҳлули электролитӣ ва худ металл. Аз нуқтаи назари реаксияи электрод як системаи металлӣ аст - маҳлули электролит, ки дар он мубодилаи мустақими

зарраҳои заряднок ё мубодила тавассути як қатор фазаҳои фосилавӣ мавҷуд аст; қурби асьор метавонад хеле гуногун бошад.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Хусусиятҳои сохтории интерфенси байни ду марҳила дар ҳузури ионҳо ва дигар зарраҳои заряднок дар система кадомҳоянд?
- 2) Истилоҳотро шарҳ диҳед: “потенсиали сатҳӣ”, “потенсиали дохилӣ”, “потенсиали беруна”, “қувваи электрохимиявӣ”. Андозагирии онҳо чӣ гуна аст?
- 3) Оё "потенсиали галваники" -ро чен кардан имконпазир аст?
- 4) Истилоҳи "вольт - потенциал" -ро шарҳ диҳед. Оё "вольтҳо - потенциал" -ро аз нуқтаи назари чен кардан имконпазир аст?

ФАСЛИ IX. ҚУВВАИ (ҚЭҲ) ЭЛЕКТРОҲАРОРАТДИҲАНДА ВА ПОТЕНСИАЛИ ЭЛЕКТРОДӢ

*Қувваи электрик ҳаракаткунанда; қоидаи занчирҳои кушода;
қонуни Волта; электроди гидроген; потенциали электронӣ;
потенциали электродҳои стандартӣ; Муодилаи Нернст;
Электродҳои I ва II Ох-Red электродҳои*

9.1. Қувваи электроҳаракаткунанда ҚЭҲ. Қонуни Волта

Дар электрохимия як электродро системаи электрохимиявӣ меноманд, ки металл ва маҳлулҳо дар бар мегирад ва шахсан металл аст. Мо маблан барроскард хоҳем дошт, химияи электрохимиявӣ суръат ёфтааст, электроди мисӣ, электроди хангоми ворид шудани, электродҳо, электрики хори шудани караяни электрикии хангоми калли, амал меояд. Дар ҳолат, мумкин аст, ки ахуламали электрохимия.

Таҷҳизот (дастгоҳ) барои тавлиди ҷараёни барқ аз ҳисоби реаксияҳои элементи электрохимиявӣ (ё галваникӣ) номида мешавад. Якчанд элементҳои электрохимиявии ба силсила пайваस्तшуда як занчири электрохимиявиро ташкил медиҳанд.

Хусусияти муҳимтарини миқдории як ҳуҷайра ё унсури электрохимиявӣ қувваи электрикии ҳаракаткунанда ҚЭҲ мебошад Бигзор, занчире аз барандаи **A, B, C** бошад

A	B	C	M	N

$\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \varphi_3$ $\varphi_{n2} \quad \varphi_{n1}$

Дар ин ҷо **A/B, B/C** фарқи потенциалӣ дар сарҳади барандаи телекоммуникатсия мебошад φ_1 . Потенциалҳои **A, B, C** бо $\varphi_A, \varphi_B, \dots$, ифода карда мешаванд. Онгоҳ $\varphi_1 = \varphi_B - \varphi_A = A/B$, $\varphi_2 = \varphi_C - \varphi_B = B/C$. Ҳамин тариқ, ҳосили потенциал дар ҳамаи интерфейсҳои ҷараён

ба фарқи потенциалии байни гузарондаҳои A ва N , ки дар охири давра ҷойгиранд, баробар аст:

$$E = \sum_{n-1}^n u_{n-1} = \varphi_N - \varphi_A$$

Арзиши E - ин ҚЭХ барандаҳо.

A	B	C	..	N	A
-----	-----	-----	----	-----	-----

φ_1 φ_2 φ_3 .. φ_{n-1} φ_n

Биёед як схемае, ки дар он ибтидо ва интиҳо ҳамон як барандаи барқ мебошанд. Чунин схемаро барои барандаи навъи якум дуруст кушода меноманд.

$$E = A / B + B / C + \dots + M / N + N / A = 0$$

$$E = A / B + B / C + \dots + M / N = A / N$$

ҚЭХ- занцире, ки аз барандаи навъи якум иборат аст, ба секунҷаи эҳтимолии байни электрикӣ гузарандаҳои якум ва охири хангоми алоқаи мустақим баробар аст (қонуни Волта).

Ба схемаи дурусти кушодани электрик гузарондоҳи, ки ҳадди аққал як электролитро (як барандаи навъи дуум) дар бар мегирад, қонуни Волт татбиқ намегардад. Аз ин рӯ, унсури электрохимиявӣ (ё гардиши электрохимиявии элементҳо) як ҳалқаи барқӣ, аз ҷумла ҳадди аққал яктоҳ электрлит (барандаи дуум мебошад). Ба сифати мисол унсури Даниэл-Якоби:



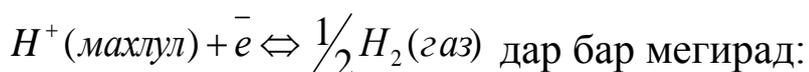
ҚЭХ- як хучайраи электрохимиявӣ арзиши мусбӣ аст, зеро он ҳамеша ба як ҷараёни муайяни худкор, ки кори мусбӣ медиҳад, мувофиқат мекунад. Раванди баръакс, ки наметавонад худ ба худ рух диҳад, ба ҚЭХ посух медиҳад манфӣ. Бо вучуди ин, хангоми тартиб додани схемаи электрохимиявӣ ин раванд метавонад тавре равона карда шавад, ки он бо арзиши гардиш ҳамроҳ бошад, фарз кунед, ки кори унсури дигарро истифода баред. Ҷамъи ҚЭХ ба миқдори алгебравии, миқдори мусбат ва манфӣ баробар аст.

Бинобар ин, қоидаҳоро доништан лозим аст, ки мувофиқи он аломати ҚЭХ муайян карда мешавад ҚЭХ гардиши электрохимиявӣ мусбат ҳисобида мешавад, агар катионҳо ҳангоми қор дар ҳуҷайра дар электролит ба самти аз электроди чап ба рост ҳаракат кунанд. Дар ин ҳолат, электроди чап манфӣ астсутун, рост - мусбат. Агар схемаи занҷир тавре навиште шуда бошад, ки ҳаракати катионҳо дар электролит ва электронҳо дар занҷири беруна аз рост ба чап ба амал ояд, пас ҚЭХ чунин занҷир манфӣ аст.

9.2. Потенсиали электродӣ. Муодилаи Нернст

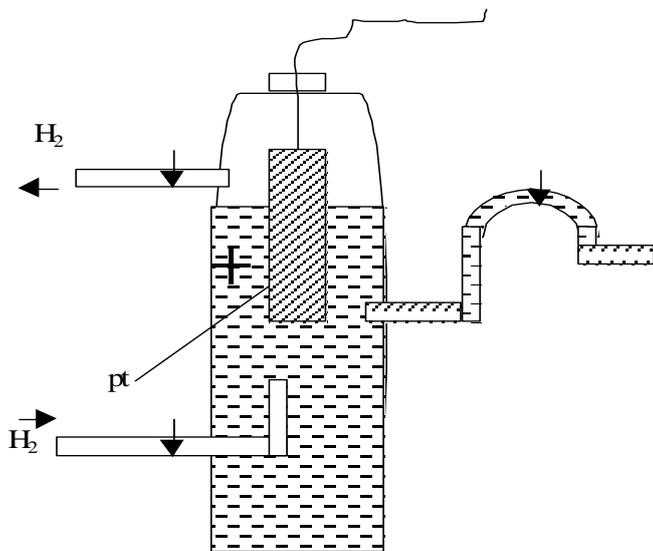
Усулҳои ченкунӣ ё ҳисобкунии қиматҳои мутлақи ҳақиқӣҳои потенциалӣ электрод ($\Delta\psi$) ҳоло наёфтааст. Аммо, ҚЭХ як схема аз 2 ё зиёда электрод иборат аст, ки барои муайян кардани мустаким дастрас аст ва ба ҳосили алгебравии ҳамаи секунҷаҳои потенциалии интерфаз баробар аст. Дар ҳолати содда, он ба фарқи 2 ҳақиқӣҳои эҳтимолии электрод баробар аст, яъне. андозагирии арзишҳои нисбии онҳост. Арзиши ҳар як ҳақиқӣҳои потенциали электрод метавонад ҳамчун нуқтаи сифрии миқёси шартӣи потенциали электрод гирифта шавад. Созишномаи байналмилалӣ миқёси потенциалиро муайян мекунад, ки мутобиқи он ҳақиқӣҳои потенциалии электродҳои оддӣи гидроген дар ҳама t^0 ба сифр баробар аст.

Як унсурӣ муқаррарӣи гидроген иборат аст аз платинаи платинода, ки дар иртибот бо маҳлул ва фаъолияти ионҳои гидроген мавҷуданд $a_{H^+} = 1$ ва бо ҳараёни гидрогенҳои газдор бо тағирёбии гидроген шуста мешавад $f_{H_2} = 1$. Яке аз тарҳҳои электроди гидрогенро бо равандҳои электрод муаррифӣ кардан мумкин аст:



1. адсорбсияи молекулавӣи H_2 дар платина $\frac{1}{2} H_2 \Leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 (м)$;

2. парокандагии молекулаҳои адсорбент ба атомҳо бо платина каталитикӣ суръат мегиранд $\frac{1}{2} H_2 (м) \Leftrightarrow H (м)$;



3. ионизатсияи атомии гидроген ва гузариши он ба маҳлул $H (м) - e \Leftrightarrow H^+ (маҳлул)$

Марҳилаи охирин пайдоиши ҷаҳиши потенциали электродро муайян мекунад ва

бинобар ин потенциали муайянкунанда номида мешавад. Ҳамин тавр, байни ионҳои H_2 дар маҳлули ва гази H_2 мувозинат муқаррар карда мешавад ва доимии мувозинати ҷараёни умумӣ танҳо бо таносуб муайян карда мешавад

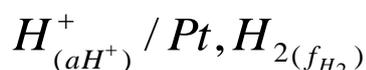
$$\sqrt{f_{H_2}} / a_{H^+}$$

Он шартан ҷаҳиши потенциали электродро дар миқёси шартии электродӣ гидроген меноманд ва он потенциали электрод номида мешавад ва бо ϕ ишора карда мешавад. Он ба ҚЭХ баробар аст як хучайраи электрохимиявӣ аз гидрогенҳои стандартӣ ва электроди муқарраршуда иборат аст. Сабти чунин унсур ҳамеша аз як электродӣ гидроген оғоз меёбад, яъне. Шакли сабт ва аломати электродӣ алоҳида бо қоидае, ки конвексияи иттиҳоди Байналхалқии кимиёи тоза ва химиявӣ (Стокгоlm, 1953) тасдиқ кардааст, муайян карда мешавад. Мувофиқи ин қоида, шакли иони реактивӣ дар тарафи чап сабт мешавад; марҳилаҳои дигари минбаъдaro, ки дар иртибот бо ҳамдигаранд. Дар тарафи рост рамзи шакли молекулавии моддае, ки дар реаксияи электрод ё аломати химиявии металл амал мекунад, бояд ҷойгир бошад. Фазаҳои ба сатҳи металлӣ гузошташударо бо вергул ҷудо мекунад; сарҳади байни фазаҳои моеъ ва сахт бо сутунҳои амудӣ

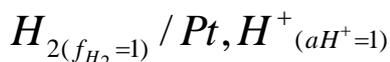
нишон дода мешаванд ва сарҳади байни фазаҳои моеъ (ҳалли) ду хати амудӣ мебошанд (агар дар байни онҳо ҷаҳиши эҳтимоли вучуд нашошта бошад). Фаъолиятҳои моддаҳо дар кунҷҳо нишон дода шудаанд.

Сабт мувофиқи ин қоида ба ҷаҳиши потенциали электрод дар самти аз ҳалли то металл мувофиқат мекунад. Аломати мусбат ба вай тааллуқ дорад ва ба аксуламали худ ба худ рух медиҳад. Ҷаҳиши эҳтимоли ба самти муқобил манфӣ ҳисобида мешавад; он ба реаксияи оксидшавандаи мувофиқ аст унсуре, ки аз электродҳои оддии гидроген ва як электрод иборат аст, ки дар он аксуламали қоҳиш идома хоҳад ёфт, мусбат хоҳад буд.

Тибқи қоида, электроди гидроген навишта мешавад:

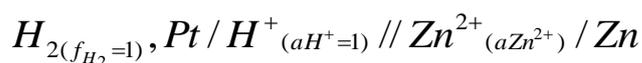


Як электроди стандартии H_2 , ки потенциалаш ба сифр баробар аст ва он бояд ҳамеша нисбат ба дигар электрод гузошта шавад, чунин навишта шудааст:



Электродҳои рух чунин навишта шудаанд: $Zn^{2+}_{(aZn^{2+})} / Zn$

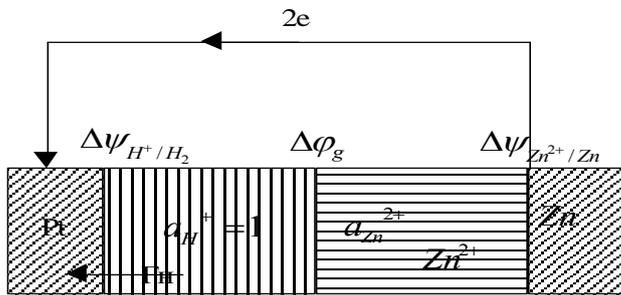
Потенсиали ин электрод аз ҷониби ҚЭХ элемент муайян карда мешавад:



$$\varphi_{H_2/H} = 0, \quad \Delta\psi_{\partial} = 0, \quad \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$

Таҷриба нишон медиҳад, ки вақте ки элемент кор мекунад, рух оксид мешавад: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$. Аз ин рӯ, аломати манфӣ бояд ба потенциали электродҳои рух рабт дошта бошад. Арзиши мутлақи потенциали электродҳои рух ба:

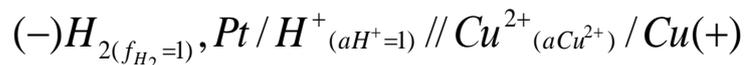
$$E = \varphi_{Zn^{2+}/Zn} + \Delta\psi_{\partial} + \varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$



Зеро заряднокии руҳ аз зарби *Pt* манфӣ аст, электронҳо аз руҳ ба *Pt* мегузаранд, яъне аз рост ба чап. Дар як самт - ва ин хусусияти электроди манфӣ аст, ки бо электроди гидрогении стандартӣ чуфт карда шудааст -

катионҳо дар қарорҳои дахлдори элемент низ мегузаранд.

Дар муқоиса бо электродҳои руҳ, электроди мис дорои потенциали мусбӣ мебошад, ки ба ҚЭХ мусбати элемент мувофиқ аст:



Дар ин ҷо, як реаксияи коҳиш ба таври худкор дар электроди мис идома меёбад



Вақте ки фаъолияти ионҳои мис ва руҳ ба ягонагӣ баробар аст, сафҳои элементҳои мувофиқ потенциали стандартии электродҳои мис ва руҳро муайян мекунанд. Потенциалҳои электродҳои стандартӣ як қатореро ташкил медиҳанд, ки он ба системаҳои металионҳои дар маҳлули обӣ мувофиқат ба ташкили металлҳо аз рӯи фаъолияти химиявии онҳо мувофиқат мекунанд, яъне. Қатори шидатнокӣ.

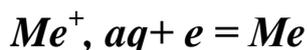
Электрод	Na^+ / Na	Zn^{2+} / Zn	H^+ / H_2	Cu^{2+} / Cu	Ag^+ / Ag	Cl / Cl_2
ϕ^0, V	-2.713	-0.763	0.00	0.337	0.799	1.359

Фарқи потенциалии 2 электрод дар миқёси гидроген ба ҚЭХ унсури аз ин электродҳо баробар аст ва 2 ҷаҳиши потенциалии электродро дар бар мегирад ($\Delta\psi$) ва ҷаҳиши потенциалӣ металл 1-металл 2 аст, агар ҳалли потенциали дифференсиалии 1-ҳалли 2 ночиз бошад.

9.3. Вобастагии потенциали электрод аз концентратсияи маҳлул

Вобастагии потенциали электрод аз концентратсияи модда дар электролит бо усулҳои термодинамикӣ муқаррар карда шуда аст.

Дар электрод Me^+/Me бо потенциали мувозинат φ як реаксияи электрохимиявӣ сурат мегирад.



Барои ҷараёни мувозинат дар T ва P доимӣ, потенциали изобар паст мешавад ($-\Delta G$) ба қори максималии муфид A аст, ки ба 1 г-иони Me^+ унсури электрохимиявӣ ба қори ҷараёни электрикӣ $zF\varphi$ баробар аст.

$$A' = -\Delta G = zF\varphi$$

Вақте ки 1 г-иони металлӣ аз маҳлул ба электрод интиқол меёбад, тағйирот ΔG ба фарқи потенциалӣ химиявӣ модда дар 2 марҳила баробар аст: дар маҳлул (μ') ва дар электрод (μ):

$$\Delta G = \mu'_+ - \mu''_+$$

Ҳангоми P ва T дар электроди таркиби доимӣ (метали холис)

$$\mu''_+ = \mu_+^0 = const \quad \text{дар маҳлул}$$

дар кучо μ_+^0 - иқтидори химиявӣ ион дар маҳлули ҳолати стандартӣ; ин аҳамият барои $t^0 = const$ дода шудааст.

Ба ин роҳ :

$$\Delta G = \mu'_+ - [\mu_+^0 + RT \ln a_+]$$

Баъд

$$-zF\varphi = \mu'_+ - [\mu_+^0 + RT \ln a_+]$$

$$\varphi = -\frac{\mu'_+ - \mu_+^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_+$$

φ^0 дар P ва E доимии, арзиши const

$$\text{Ва баъдан} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+$$

Дар маҳлули серобшуда, ба ҷои фаъолият, шумо метавонед концентратсияро иваз кунед ($a_+ \rightarrow m_+, c_+, x_+$) вобаста аз интиҳоби ченаки концентратсия ва мутаносибан, ҳолати стандартӣ барои фаъолият.

Арзиш φ^0 - нисбат ба ҳалли потенциали электрод вучуд дорад, ки дар он ҷо ионҳои мувофиқ фаъолиятшон ба 1-ро доранд, ки потенциали электродҳои стандартӣ номида мешаванд. Ин муодила номида мешавад муодилаи потенциали электрод Нерст.

9.4. Таснифи электродҳо

Электродҳо вобаста ба дастгоҳ ва навъи реаксияи электродҳо ба электродҳои навъи якум ва дуҷум ва электродҳои ё (*Red-Ox*) оксидкунанда – барқароркунанда электродҳо тақсим мешаванд.

Электродҳои намуни якум. Инҳо электродҳои металлӣ ё газӣ мебошанд, ки дар муқобили ионҳои металл, гидроген, хлор ва ғайра баръакс мебошанд, ки аз фаъолиятшон нерӯи электрод вобаста аст. Ба намунаҳо дохил мешаванд

Электрод	Номи схемавӣ	Реаксияи электрод	Изҳори потенциали электрод
Мисин	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$
Гидрогенӣ	$H^+ / Pt, H_2$	$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	$\varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{P_{H_2}}}$
Хлорӣ	$Cl^- / Pt, Cl_2$	$\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^-$	$\varphi_{Cl^-/Cl_2} = \varphi_{Cl^-/Cl_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P_{Cl_2}}}{a_{Cl^-}}$

Барои навъи *I* электродҳо, мувозинати электродро ҳамчун мубодила тавассути катион ё анион дар байни металл ва маҳлули электролит метавон баррасӣ кард.

Электродҳои намуни дуҷум. Онҳо металлҳоянд, ки бо қабати намаки металии сусти ҳалшаванда пӯшонидани шудаанд ва ба маҳлули намаки хале ҳалшаванда, ки аниони умумӣ бо ҳалли каме доранд. Ин электродҳоро ҳам ба катион ва ҳам ба анион баръакс ҳисобидан мумкин аст, яъне. мувозинати электрод мубодилаи катион байни металл ва намаки алоҳидаи ҳалшаванда ва мубодилаи анион байни маҳлул ва ин намак мебошад. Аз ин рӯ,

иктидори онҳоро тавассути фаъолияти катион ё анион ифода кардан мумкин аст.

Электрод	Қайдҳои нақшавӣ	Реаксияи электрод
Каломели	$Cl / Hg_2Cl_2, Hg$	$Hg_2Cl_2 + 2e \Leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$
Хлорнукраги	$Cl / AgCl, Ag$	$AgCl + e \Leftrightarrow Ag + Cl^-$

Агар мо ин электродҳоро нисбати катион баръакс ҳисоб кунем, пас потенциали онҳоро бо муодилаҳо ҳисоб кардан мумкин аст:

$$\varphi_{Hg_2^{2+}/Hg} = \varphi_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

Фаъолияти ионҳои нуқра ё симобӣ аз рӯи ҳосилнокии фаъолияти

L_a доимӣ дар t^0 дода мешавад. бинобар ин $a_{Ag^+} = L_{AgCl} / a_{Cl^-}$ ва

$$\varphi_{Cl^-/AgCl,Ag} = \varphi_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Дар кучо
$$\varphi_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}$$

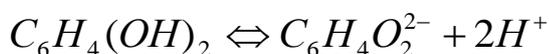
Электродҳои тавсифшудаи навъи дуҷум бо давомнокии потенциал фарқ мекунанд ва аз ин рӯ ҳамчун электродҳои истинод истифода мешаванд. Бо дигар электродҳо онҳо хучайраҳои галваникиро ташкил медиҳанд, ки дар он потенциали электродҳои истинод маълуманд. Бо андозагирии ҚЭХ элементро, ки бо ин тарз сохта шудааст, муайян кунем, ки потенциали электродиро, ки ба мо маълум аст, муайян кунем.

Электродҳои Red-Ox. *Red-Ox* чунин электродҳо, ки металлашон дар реаксияи электрод иштирок намекунад, балки танҳо дар интиқоли электронҳо аз агенти оксидкунанда ба агенти барқароркунанда дар як ҳал мешавад.

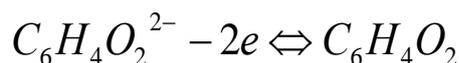
Мисоли оддии чунин электрод платина аст, ки дар маҳлули $FeCl_2$ ва $FeCl_3$ пӯст мавҷуд аст. Вақте ки чунин электродро бо дигарон якҷоя мекунам, оксиди Fe^{2+} ба Fe^{3+} ба вуҷуд меояд ё Fe^{3+} то Fe^{2+} кам мешавад: $Fe^{3+} + e \Leftrightarrow Fe^{2+}$. Аслан фарқи байни чунин электрод ва онҳое, ки ҳисоб карда мешаванд, дар он аст, ки дар ин ҷо маҳсулоти оксид ё коҳиш дар маҳлул мемонанд ва металл бо ҷузъҳои маҳлул электронҳоро мубодила мекунад. Потенсиали электродҳои Fe^{3+} / Fe^{2+} ба электрод баробар аст:

$$\varphi_{ox,Red/Me} = \varphi_{ox,Red/Me}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

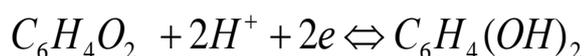
Дар байни **Red-Ox** электродҳои сурх, электроди хингидрон, ки барои муайян кардани pH -и маҳлул истифода мешаванд, васеъ истифода мешавад. Электроди хингидрон табақи платина мебошад, ки ба маҳлули омехта бо хингидрон ғўтонда шудааст. Омехтаи эквиваленти хингидрон аз 2 моддаҳои органикӣ - хинин $C_6H_4O_2$ ва гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$. Гидрокинон - кислотаи заиф каме ба ионҳо диссоциация мешавад.



Дар навбати худ, иони гидрохинон метавонад ба хинон оксид карда шавад:



агар электронҳои дар реаксия ҳосилшуда хориҷ шаванд. Аз ҷумла, ин раванд метавонад дар як ҳуҷайраи галванӣ анҷом дода шавад. Реаксияи умумии дар электрод рӯйдода бо чунин баробарӣ ифода карда мешавад:



Потенсиали электроди хингидрон:

$$\varphi_{x,2x} = \varphi_{x,2x}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x a_{H^+}^2}{a_{x,2x}}$$

Дар маҳлулҳои кислотай дараҷаи парокандагии гидрокинон ночиз аст ва аз ин рӯ, фаъолияти хинон ва гидрохинон ҳам ба ҳисоб

гирифта мешавад. Он гоҳ ифодаи потенциали электрод шакли

зеринро мегирад:

$$\varphi_{x,2x} = \varphi_{x,2x}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}$$

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Истилоҳи “ ҚЭХ ” чӣ маъно дорад?
- 2) Кадом ноҳиявӣ дуруст кушода номида мешавад?
- 3) Метавонад ҚЭХ оё схемаи ҳуҷайра манфӣ аст?
- 4) Истилоҳи “потенциали электрод” чӣ маъно дорад?
- 5) Як “электроди гидрогении стандартиро” муайян кунед?
- 6) Аломати потенциали электродро чӣ муайян мекунад?
- 7) Истилоҳи “потенциали электродӣ стандартӣ” чӣ маъно дорад?
- 8) Қоидаҳои сабти аксуламалҳо дар электродҳо кадомҳоянд?
- 9) Арзиши ҚЭХ чӣ тавр бояд ҳисоб кард дар асоси арзиши потенциали электрод?

ФАСЛИ Х. КЛАССИФИКАТСИЯИ ЗАНЧИРИ ЭЛЕКТРОХИМИЯВӢ

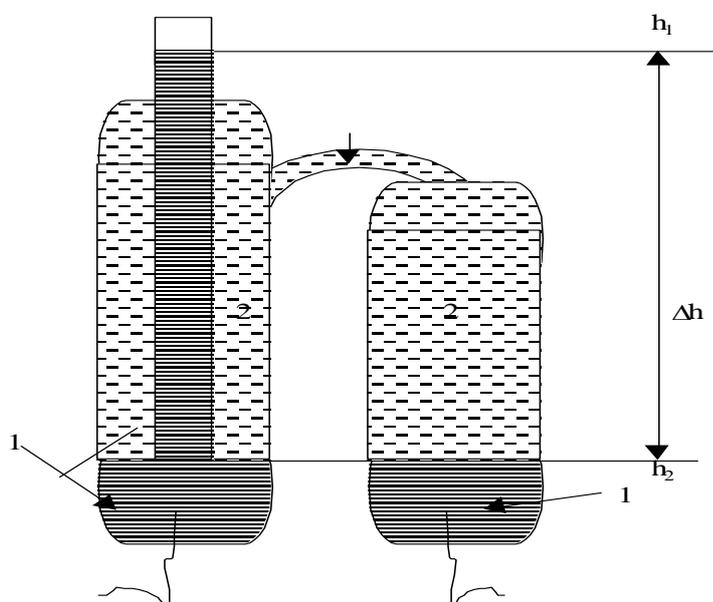
*Занҷирҳои ҷисмонӣ; занҷирҳои аллотропӣ ва гравитационӣ;
занҷирҳои кимиёвӣ ва концентратсионӣ; занҷирҳои
электрохимиявӣ бо интиқоли ионҳо ва бе; потенциали диффузия
ва моеъ.*

10.1. Гуруҳбандии занҷири электрохимиявӣ

Схемаҳои электрохимиявӣ одатан аз рӯи ду меъёр тасниф карда мешаванд:

1. аз рӯи манбаи энергияи барқ дар занҷир;
2. аз рӯи мавҷудият ё набудани сарҳади 2 роҳи гуногун дар занҷир: мутаносибан бо занҷир ва бе интиқол.

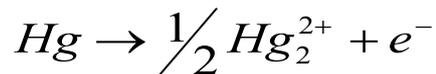
Дар микросхемаҳои физикӣ манбаи энергияи барқ фарқияти ҳолати ҷисмонии 2 электродҳои ҳамон таркиби химиявӣ мебошад. Ин электродҳо ба ҳамон маҳлул ғўтонда мешаванд ва ҳангоми



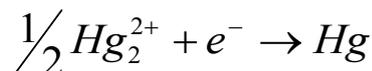
гардиш кор кардани як электрод дар ҳолати начандон устувор ба ҳолати нисбатан устувор мегузарад. Занҷирҳои физикӣ занҷирҳои бе интиқол мебошанд. Гуногунии занҷири физикӣ ин занҷирҳои аллотропӣ мебошанд, ки дар он ҳолати нисбатан мўътадили як электрод аз

сабаби тағирёбии метали ин металл сохта шудааст. Дигар намуди занҷирҳои ҷисмонӣ занҷирҳои ҷозибача мебошанд. Чунин занҷирҳо бори аввал аз ҷониби электрохимикаи рус Р.А. Колли (1875) татбиқ карда шуданд. Гардиши ҳалқаи электродҳои 2 симоб дар маҳлул

$Hg_2(NO)_2$ дар расми 2 нишон дода шудааст. Электроди чап бо сатҳи баландтар аз симоб захираи потенциалии бузургтар аз электроди рост дорад. Ин энергияи барзиёди изофӣ ба 1 г-экв симоб металлӣ $M_{Hg} g \Delta h / 1000 M_{Hg}$ - вазни молекулавии симоб, g - суръатбахшии ҷозиба, Δh - фарқи сатҳи симоб. Вақте ки гардиш дар электроди чап кор мекунад, симоб пароканда мешавад:



дар тарафи рост



Дар натиҷаи ин ду равандҳои электрод симоб аз металл ба чап ба рост интиқол дода мешавад, ки он ба сатҳи симоб нигаронида шудааст.

Азбаски манбаи гардиши барқ энергияи потенциалӣ аст **ҚЭХ** ба занҷираи гравитатсионӣ дохил мешавад

$$E = M_{Hg} \cdot g \cdot \Delta h / 1000 \cdot F$$

Дар занҷири концентратсия ҳам электродҳо ҳам аз ҷиҳати ҷисмонӣ ва ҳам аз ҷиҳати кимиёвӣ якхелаанд: онҳо танҳо дар концентратсияи ҷузъҳои **Ox** ё **Red-ox** манбаи энергияи барқ фарқи энергияи озод Гиббс аст, бо сабаби фаъолиятҳои гуногуни ҳамон ҷузъҳои кимиёвӣ.

Дар занҷирҳои кимиёвӣ манбаи энергияи барқ энергияи озоди реаксияи химиявие мебошад, ки дар системаи электрохимиявӣ ба амал меояд.

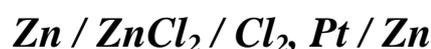
Яке аз электродҳои ҷунин занҷирҳо бояд дар катион ва дигараш дар анион бошад. Масалан: Электроди амалгами - электроди намуди 2-юм



электроди газ - электроди намуди 2-юм:



электроди навъи якум - электроди газӣ



Дар байни реаксияҳои кимиёвии гуногун бо интиқол, занҷир аҳамияти бузург дорад



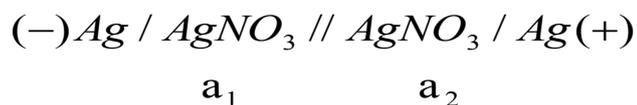
зери унсури стандартии Вестон. ҚЭХ-ин унсур устувории бузург дорад ва аз ин рӯ барои ченкунии потенциометрӣ ҳамчун стандарт истифода бурда мешавад. $Q_{ЭХ} = 1.0183 - 4 \cdot 10^{-5} V (t = 20C)$.

Занҷирҳои кимиёвии интиқолшуда занҷирҳо мебошанд, ки дар онҳо ё 2 пайвасти мустақим ё пайвастагии онҳо тавассути пули намак вучуд дорад. Тафовут аз потенциали стандартии мувофиқ имкон медиҳад, ки эмфриссиумро дар наздикии аввал баҳо диҳем ин занҷирҳо. Ҳамчун намунае аз занҷирҳои кимиёвӣ бо интиқол, мо метавонем унсури Даниэл-Якобиро оварем:



10.2. Занҷирҳои концентратсионӣ

Унсурҳои концентратсия бо интиқоли ион-Потенциали электроди металлӣ бо зиёд шудани концентратсияи ионҳои он дар маҳлул афзоиш меёбад. Ҳамин тавр, 2 электродҳои якхела, ки дар маҳлули намаки концентратсияи онҳо ҷойгиранд, потенциалҳои гуногун доранд. Агар онҳо ба воситаи муқовимати беруна пӯшанд, ҷараёни барқ ба занҷир ҷорист. Чунин занҷирҳоро унсурҳои концентратсияи интиқоли ион меноманд. Механизми амали онҳоро дар мисоли унсури концентратсияи нуқра дида мебароем:



Пеш аз ҳама, фаҳмидан лозим аст, ки манбаи энергияи электр дар унсурҳои концентратсия чӣ гуна тавлид мешавад. Агар дар занҷирҳои кимиёвӣ манбаи энергияи электрикӣ аксуламали кимиёвӣ бошад, ки дар он элемент ба амал меояд, пас равандҳои химиявӣ дар элементҳои концентратсия хориҷ карда мешаванд, зеро электродҳо аз ҳамон металл сохта мешаванд. Барои аниқ

кардани хусусияти раванд, ки дар натиҷаи он нерӯи барқ бароварда мешавад, тағйиротро дар унсури концентратсияи корӣ пайгирӣ кардан лозим аст.

Ин тағйирот ба он далел коҳиш меёбанд, ки вазни электрод, ки ба маҳлули омехташуда ғўтонда мешавад кам мешавад ва концентратсияи маҳлул тадричан меафзояд. Дар электроди дуҷум (маҳлули концентратсионӣ) чараёни баръакс ба амал меояд, ки ба кам шудани концентратсияи маҳлул оварда мерасонад. Пас раванд сарчашмаи энергияи электрикӣ дар ин гуна унсурҳо ба баробар кардани концентратсияи маҳлулҳо рост меояд, аз ин рӯ онҳо ҳалли маҳлулҳо номида мешаванд. Концентратсияи маҳлулҳо мустақиман баробар карда мешаванд, агар онҳо бо ҳамдигар тамос гиранд (диффузия). Дар ин ҳолат, кам шудани энергияи озоди система боиси озод шудани гармӣ мегардад. Аммо дар унсурҳои концентратсия баробарии концентратсияи маҳлулҳо ба ташаккули энергияи электрики оварда мерасонад. Потенциалҳои ҳар ду электрод баробаранд: аммо дар унсурҳои концентратсия баробарии концентратсияи маҳлулҳо ба ташаккули энергияи электрики оварда мерасонад. Потенциалҳои ҳар ду электрод баробаранд: Аммо дар унсурҳои концентратсия баробарии концентратсияи маҳлулҳо ба ташаккули энергияи электр оварда мерасонад. Потенциалҳои ҳар ду электрод баробаранд:

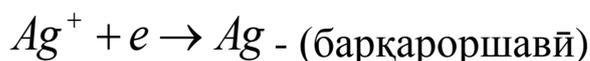
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

Агар мо тахмин кунем, ки $a_1 < a_2$, пас $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ бошад. Ин маънои онро дорад, ки дар ҳалқаи концентратсияи 1, электрод катод аст ва реаксияи электрохимиявӣ аз он идома меёбад:



дар натиҷаи он электрод заряднок мешавад (-). Дар электроди дуҷум раванди муқобил аст:



Ҳангоми кори элемент дар электроди дуом, дар маҳлул анионҳои зиёдатӣ боқӣ монда, ба электроди якум мегузаранд. Дар натиҷаи равандҳои электрод консентратсияи маҳлулҳо баробар мешаванд. Ин механизми кори унсурҳои консентратсия мебошад. Электрод дар маҳлули заряднок ҳамеша заряд аст (-), дар зарфияти муттамарказшуда - (+).

ҚЭҲ- унсурҳои консентратсия бо ҷамъи алгебравии потенциалӣ электрикӣ баробаранд:

$$E = \varepsilon_A + \varepsilon_K = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

Барои ҳалли дилрешӣ $a \approx C$ (системаи идеалӣ)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

10.3. Потенциалҳои диффузӣ ва моеъ

Муодила (1) ба маълумоти таҷрибавӣ комилан мутобиқат намекунад, зеро ҳангоми ҳосилшавӣ он ҷаҳиши потенциалӣ дар интерфенсии 2 ҳалли консентратсияҳои гуногун, ки ба андозаи ҚЭҲ таъсир мерасонад, ба назар гирифта нашудааст. Ин потенциал, ки диффузия номида мешавад, дар натиҷаи паҳншавии ионҳо дар байни интерференсии байни ҳалҳо ба вучуд омада, мувозинат надорад. Барои равшан кардани механизми диффузия потенциал, интерфенсии байни 2 моли HCl -ро баррасӣ мекунем. Диффузия аз ҳалли баландтари консентратсия сар мешавад, аммо суръати H_3O^+ ва Cl^- яқсон нестанд. Суръати ионҳои гидроний аз онҳо баландтаранд ва аз Cl^- убур мекунанд, аз ин рӯ, барзиёди H_3O^+ аз чапи интерференс ва барзиёдии Cl^- аз рост ба вучуд меояд. Аз ин рӯ, дар интерференсии байни ду ҳалли, як қабати барқи дукарата ба вучуд меояд, ки ин ҷаҳиши эҳтимолиро ба вучуд меорад. Афзоиши зичии ҷудошавӣ дар сатҳи рӯи замин H_3O^+ -ро бозмедорад ва ҳаракати Cl^- -ро метезонад. Дар ниҳоят, ҷаҳиши потенциалӣ ба миқдори муайяни статсионарӣ мерасад, ки

суръати ҳаракат дар сарҳади H_3O^+ ва Cl^- баробар аст. Ҳамин тавр, потенциали диффузия дар натиҷаи суръати нобаробарии ҳаракати катионҳо ва анионҳо, ки электролитро ташкил медиҳанд, ба вуҷуд меояд.

HCl	HCl	Назариyaи потенциали диффузия аз ҷониби
л	л	Нернст таҳия шудааст ва аз тарафи Планк
C_1	C_2	ҳамоҳанг карда шудааст. Ҳолати соддаи
+	-	пайдоиши потенциал дар сарҳади 2 маҳлули
+	-	ҳамон модда нишон дода шудааст. Бигзор дар
+	-	интерференси байни 2 маҳлули HCl потенциали
+	-	пахнкунӣ ба он баробар аст. Сипас кори
+	-	интиқоли барқ 1 г- мол дар байни интерференс
+	-	аст. $A = n F \varepsilon_0$
+	-	Аз тарафи дигар, $A =$ маблағи интиқоли
+	-	изофалии изотермалии катионҳо ва анионҳо аз як
+	-	ҳалли дигар ба дигар. Дар хотир бояд дошт, ки
		катионҳо ва анионҳо дар самти муқобил ҳаракат

мекунад ва дар интиқоли ҷорӣ яқсон нестанд. Барои интиқоли катионҳои A_k ва анионҳои A_A метавон чунин навишт:

$$A_k = n_k RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad A_A = n_A RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

n_k, n_A рақамҳои нақлиётӣ катион ва анион мебошанд. Пас кори умумии интиқол 1 г-моли HCl баробар:

$$A = A_k + A_A$$

$$A = (n_k - n_A) RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Баъд

$$\varepsilon_0 = (n_k - n_A) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Муодилаи охириро табдил додан мумкин аст:

$$n_k + n_A = 1$$

$$n_k = \frac{u_k}{u_k + u_A}$$

Аз ин чо

$$\varepsilon_{\partial} = (2n_k - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\varepsilon_{\partial} = \frac{u_k - u_A}{u_k + u_A} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

ки дар он чо u_A ва u_K мобилии мутлақи анион ва катион мебошанд.

Имкониятҳои диффузион одатан аз дахҳо мВ зиёдтар нестанд. Бо вучуди ин, онҳо бояд дар ҳисобҳои гуногун ба назар гирифта шаванд. Онҳо инчунин дар занҷирҳои кимиёвӣ ба вучуд меоянд ва ба арзишҳои андозагирифтаи ҚЭХ таъсир мерасонанд. Аз ин рӯ, ҳангоми муайян кардани ҚЭХ унсурҳои концентратсия ё занҷирҳои кимиёвии анъанавӣ бояд чораҳо андешанд, агар потенциали диффузионро пурра бартараф накунанд ва ҳадди аққал онро кам кунанд. Бо ин мақсад, ҳангоми тағир додани сафҳа электродҳо бо купруки пайваस्त карда мешаванд, яъне. зарфи бо маҳлули концентратсияи чунин як электролит, ки дар он мобилии катион ва анион ба қадри имкон наздиканд гузаронида мешаванд. (KCl , NH_4NO_3).

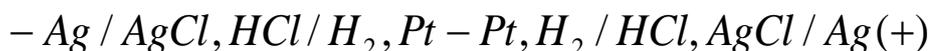
10.4. Унсурҳои концентратсия бе интиқоли ион

Умуман, занҷирҳои концентратсия имконпазиранд, ки дар онҳо ҳеҷ гуна пайвастагии байни концентратсияҳои гуногун мавҷуданд, ки унсурҳои концентратсия бе интиқоли ионҳо ном доранд. Чунин унсурҳо махсусан барои андозагирии дақиқ қулай мебошанд онҳо потенциали диффузияро пурра бартараф мекунанд. Барои гирифтани унсури концентратсия бе интиқоли ион, электродҳоеро интиҳоб кардан лозим аст, ки яке аз онҳо ба катиони ин электролит баръакс мешаванд, дигараш ба анион.

Ҳамчун мисол, як унсуро, ки аз H_2 -электрод иборат, бошад ва электродҳои хлориди нукра ба маҳлули HCl ғута карда шуданд.



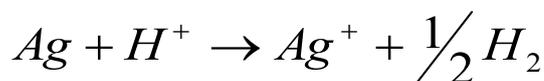
Дар ин элемент H_2 бошад электрод нисбат ба H_3O^+ баръақс аст, ва хлориди нукра, ҳамчун электродҳои навъи дуюм дар робита бо Cl^- анион баръақс аст. Барои ба даст овардани як унсури концентратсия бидуни интиқоли ион, мо ду унсури монандро бо маҳлулҳои HCl концентратсияҳои гуногун пайваस्त мекунем, то онҳо муқобили якдигар бошанд, яъне. занҷир:



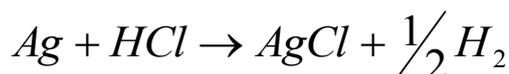
a_1

a_2

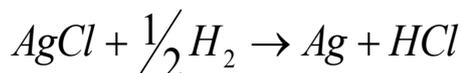
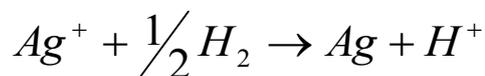
Дар ин гардиши Pt , электродҳои унсурҳои I ва II тавассути гузаргоҳи металлӣ пайваस्त карда мешаванд. Фарз мекунем, ки концентратсияи HCl дар элементи I аз II ($a_1 > a_2$) зиёдтар аст. Он гоҳ концентратсияи Ag^+ дар он нисбат ба II камтар хоҳад буд ($a_{Ag}, a_{HCl} = const$), аз ин рӯ эҳтимолияти I электроди нукра манфӣ хоҳад буд. Дар элементи I , раванд идома хоҳад ёфт:



ё дар шакли молекулавӣ



Дар унсури дуюм, чараёни баръақси барқароркунии нукра идома хоҳад ёфт:



Дар натиҷаи ин равандҳо, концентратсияи HCl дар унсури I кам мешавад ва дар унсури II зиёд мешавад, ба тавре ки кори элемент дар ниҳоят танҳо ба интиқоли HCl аз концентратсияи бештар ба маҳлули нисбатан дилхарош кам мешавад. Аз ин рӯ, занҷири баррасишаванда як унсури концентратсия мебошад, ки дар он чараёни баробарсозии концентратсияи HCl ғайримустақим рух

медихад. Ҳамин тавр, кори чараёни барқароршудаи изотермалӣ аз роҳи он вобаста нест, аз ин рӯ, новобаста аз механизми тавлиди нерӯи барқ дар унсур, он ба кори интиқоли H^+ ва Cl^- ионҳо аз ҳалли бештар мутамарказ ба ҳалли бештар серқардашуда баробар аст. Барои интиқоли ин ионҳо шумо метавонед чунин нависед:

$$A_{H^+} = RT \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}}$$

$$A_{Cl^-} = RT \ln \frac{a'_{Cl^-}}{a''_{Cl^-}}$$

дар ин ҷо a' , a'' -концентратсияи ионҳои мувофиқ дар элементҳои I ва II мебошанд. Пас кори умумии интиқол 1 г- моли HCl аст:

$$A = A_{H^+} + A_{Cl^-} = RT \ln \frac{a'_{H^+} a'_{Cl^-}}{a''_{H^+} a''_{Cl^-}}$$

он ба кори электрикӣ баробар аст $A = nFE$ ($n = 1$), бинобар ин

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+} a'_{Cl^-}}{a''_{H^+} a''_{Cl^-}}$$

аммо дар ҳалли $a_{H^+} = a_{Cl^-} = e$, яъне. ба концентратсияи аналитикии маҳлул баробар аст, зеро HCl дар маҳлул комилан ҷудо мешавад, аз ин рӯ

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^2}{a_2^2} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

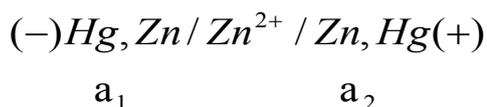
ё аниқтараш

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

ки дар онҷо a_1 ва a_2 -фаъолиятҳои HCl дар унсурҳои I ва II мебошанд.

Занҷирҳои концентратсия бидуни интиқоли ион комилан аз потенциали диффузия маҳруманд, зеро дар байни маҳлулҳои концентратсияи гуногун тамос надоранд. Ин занҷирҳо барои муайян кардани фаъолияти электролитҳо дар маҳлулҳо махсусан қулай мебошанд.

Унсурҳои амалгама ба занҷирҳои концентратсия бе интиқоли ион тааллуқ доранд. Онҳо метавонанд барои як қатор металлҳои фаъол сохта шаванд, ки дар симоб пароканда мешаванд. Зеро азбаски симоб ионҳоро бо каме мубодила мекунанд, амалгамаҳои зиёди металлҳо дар маҳлул ба монанди электродҳои металлӣ мувофиқ амал мекунанд, танҳо бо арзиши эҳтимолии тағирёбандаи стандарт, ки арзиши онҳо ба концентратсияи металл дар амалгама вобаста аст. Ба занҷир нигаред:



ки дар онҳо a_1 ва a_2 фаъолияти руҳ дар амагалма мебошанд. Дар ҷараёни кори элемент, руҳ аз амалгамаи бештар мутамарказ ба амалгами фақир дар руҳ интиқол дода мешавад. Бигузор $a_1 > a_2$ дар элементи гудохта, пас раванд ба электроди **I** идома меёбад:



(*электрод манфи заряднок мешавад*) ва дар **II** - ҷараёни барқароршавии баръакс:



Кори супурдани 1 г- молили руҳ аз амалгами **I** ба **II** баробар аст:

$$A = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$$

аз тарафи дигар:

$$A = nFE$$

Дар кучо $E - \text{ҚЭХ}$ ашё.

Бинобар ин:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Унсурҳои амалгама барои муайян кардани фаъолияти металлҳо дар амалгамҳо истифода мешаванд. Ин унсурҳо хеле қулай мебошанд, зеро онҳо потенциали диффузионӣ надоранд; онҳо арзиши ҚЭХ -ро аз ифлосшавии тасодуфии электродҳо ва ҳолати сатҳи онҳо, ки бо электродҳои анъанавии металлӣ руҳ медиҳанд. Аз ин рӯ, электродҳои амалгам барномаҳои гуногунро пайдо мекунанд. Бояд қайд кард, ки унсурҳои амалгам низ метавонанд

газ бошанд. Унсурҳои концентратсия дар соҳаҳои мухталифи химия васеъ истифода мешаванд: барои муайян кардани pH -и маҳлулҳо ва титрати потенциометрӣ, барои муайян кардани зарфияти ионҳо дар маҳлул, барои муайян кардани қобилияти намакҳои мушкил ҳалшаванда ва ғайра.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

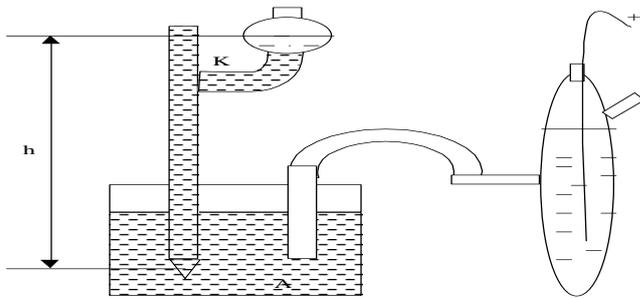
- 1) Хусусиятҳои асосии таснифи занҷирҳои электрохимиявӣ.
- 2) Манбаи энергияи барқ дар схемаҳои физикӣ чист?
- 3) Фаҳмонед, ки занҷирҳои кимиёвӣ чӣ гуна кор мекунанд. Мисол оред.
- 4) Асоси кори занҷири концентратсия бо интиқоли ион дар чист? Чӣ тавр ЭМФ ҳисоб кардан мумкин аст чунин занҷир?
- 5) Дар натиҷа, як потенциали диффузия ба миён меояд. Оё тафсири термодинамикии он имконпазир аст?
- 6) Асоси кори занҷири концентратсия бе интиқоли ион дар чист? Чӣ тавр ҚЭМ ҳисоб кардан мумкин аст чунин занҷир?
- 7) Потенсиали моеъ дар кадом марҳилаҳо пайдо мешавад?

ФАСЛИ XI. ДУҚАБАТАИ ЭЛЕКТРИКИ ВА АҲАМИЯТИ ОН ДАР ЖАРАЁНИ КИНЕТИКАИ ЭЛЕКТРОНИ ЭЛЕКТРӢ

Ҳодисаҳои электрокапиллярӣ; электролитҳои капиллярӣ; электроди ғайри қутбӣ; электроди комилан қутбшаванда; потенциали заряди сифр; Муодилаи Липпманн; Иқтидори як қабати барқи дукарата, назарияи Гуи - Чаплин, Хельмгольц, Штерн.

11.1. Ҳодисаҳои (падидаҳои) электрокапиллярӣ

Қабати электрикии дугона дар ҳамбастагии байни металл ва



маҳлул боиси падидаҳои ҷолиб мегардад. Ба онҳо

падидаҳои электрокапиллярӣ дохил мешаванд, ки онро аввал **Липпман (1875)** дар сарҳади симоб-маҳлули

электролит омӯхтааст. Онҳо муносибати байни шиддати рӯизаминӣ ва фарқи имконпазирро дар интерфейси байни ду марҳила инъикос мекунанд. Барои омӯختани зухуроти электрокапиллярӣ Липпман дастгоҳ— электрометрияикапилляриро тарҳрезӣ кардааст, ки дар расм тасвир шудааст. Ин зарфи шишагини “**К**” бо симоб то баландии муайяне пур карда шудааст, ки онро тағир додан мумкин аст иртибот бо он бо капиллярчаи лоғар дар зарфе бо маҳлули электролит “**А**” ворид мешавад, ки ба қутби манфии беруна пайваست мешавад ... ба электрод бо маъруфи пайваст потенциал ба ҳалли ҳамин масъала афтод. Одатан як электроди оддии каломел истифода мешавад, ки потенциали он дар зери таъсири ҷараёни берунаи қувваи на он қадар калон тағир намеёбад, яъне электрод қутбшаванда нест.

Электроди ғайри қутбшаванда ба чунин электрод мувофиқ аст, ки мубодилаи ионҳои потенциалии муайянкунандаи байни

металл ва маҳлул рух медихат монеа ба амал меояд, ки дар ҷараёни мубодилаи баланд мушоҳида мешавад. Потенсиали чунин электрод амалан дар зери таъсири ҷараёни беруна тағир намеёбад, дар ҳоле ки бузургии он дар муқоиса бо ҷараёни мубодила. Як электрод идеалӣ қутбӣ аст, ки дар он мубодилаи ионҳо қомилан ё тақрибан ҳалалдор мешавад ва ҷараёни мубодила ба сифр наздик аст. Барои чунин электрод ҷараёни безътимоди беруна потенциалро тағйир медихад. Дар шароити гирифтани қитъаҳои электрокапиллярӣ, як электроди симоб ҳамчун як электроди идеали қутбшаванда амал мекунад, гарчанде ки мубодилаи ҷараёни байни симобҳои металлӣ ва ҳалли намаки он дар мувозинат хеле баланд аст. Ду сабаб барои ин вучуд дорад:

1) Доираи потенциале, ки дар он хатҳои электрокапиллярӣ гирифта шудаанд ба самти манфӣ аз потенциали мувозинати электроди симоб тағир меёбанд ва аз ин рӯ раванди анодикии гузариши ионҳои симоб аз металл ба маҳлул ба термодинамикӣ ғайриимкон аст.

2) Механизмҳои электрокапиллярӣ дар маҳлулҳо фишурда мешаванд, ки аз ионҳои симоб надоранд. Дар ин шароит, гузариши катодиконии ионҳои симоб аз маҳлул имконнопазир аст.

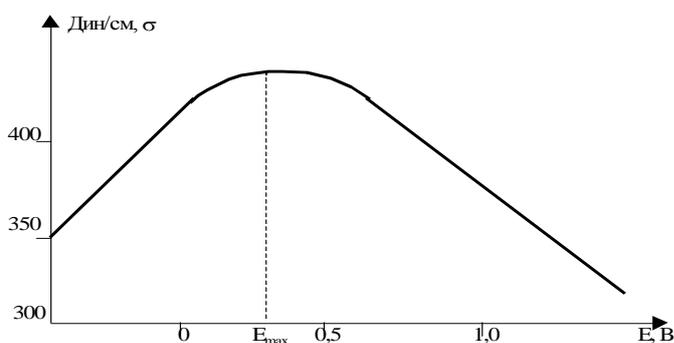
Тағйир додани ҚЭҲ манбаи ҷории беруна, шумо метавонед шиддати сатҳи симобро пайдо кунед δ аз потенциали E дар ҳудуд бо маҳлул. Шиддати сатҳи бо баландии сутуни симоб дар қубури K бо истифодаи муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$\delta = \frac{h}{2} \cdot r g \rho$$

кучо ρ - зичии симоб

r - радиуси капилляр аст

g – шитоби вазнинӣ.



Вобастагӣ δ аз E хатти электрокапиллярӣ номида мешавад. Аз чадвал бармеояд, ки қачи

электрокапиллярӣ

дорои шакли ба парабола монанд будаест. Тавре ки ҚЭХ меафзояд манбаи ҷорӣ беруна σ меафзояд, ба ҳадди аксар мерасад. арзишҳо дар $E = E_{max}$, ва он гоҳ кам мешавад. Хати қачи электрокапиллярӣ симоб ба иқтидори он мутобиқат мекунад, дар миқёси гидроген $\approx 0,19 + 0,21$. Вобастагӣ δ аз E метавон дар асоси мулоҳизаҳои зерин шарҳ дод. Дар маҳлули электролит, қабати болоии симоб аз ҳисоби чамъшавии ионҳои Hg^{2+} дар он мусбат ситонида мешавад ва онҳо ба самти муқобил ба қувваҳои шиддатнокии рӯи замин амал мекунанд, яъне. кам кунед. Ба ин роҳ, δ симоб аз арзиши он камтар аст, ки он ҳангоми набудани заряди мусбати сатҳи он дошта бошад.

Қабати эфҳои беруна (поляризацияи катодикӣ) потенциалӣ симобро ба самти манфӣ иваз мекунад, дар ҳоле ки барзиёдии Hg^{2+} ионҳои қабати болоии замин қисман аз ҷониби электронҳои додасуда безарар карда мешаванд, яъне. заряди мусбати он кам мешавад, аз ин рӯ шиддати рӯизаминӣ меафзояд.

Бо ҚЭХ беруна $= E_{max}$, Hg^{2+} ионҳои аз ҳад зиёд безарар карда мешаванд ва δ чунин сатҳи максималии бетарафшаванда. Афзоиши минбаъдаи ҚЭХ беруна боиси он мегардад, ки сатҳи симоб ба сабаби мавҷудияти электронҳои барзиёд дар он манфӣ заряд аст. Дар ин ҳолат, қувваҳои репрессивии ҳамон зарядҳо (электронҳо) боз дар қабати болост пайдо мешаванд ва боиси паст шудани шиддати муқобили қувваҳои кашиши сатҳӣ мешаванд. Ҳамин тариқ, шоҳаи боло рафтани хати қачи электрокапиллярҳо ба заряди заряднок ишора мекунад ва нуқтаи макс ба он ҷойе дахл дорад, ки заряди электронӣ надорад (иқтидори зарядҳои сифрӣ).

Тавозуни хатги електрокапилярӣ, чӣ тавре Липпман нишон дода буд, метавон дар асоси зерин ба даст овард.

Заряднокии сатҳи симоб аз ҳисоби адсорбсияи Hg^{2+} ионҳо ба амал меояд, ки қимати онҳо тибқи муодилаи Гиббс чунин аст:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \quad (1)$$

Потенсиали электроди симоб аз рӯи формулаи Нернст ба он баробар аст:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c$$

Ифодаи охиринро тафовут диҳед.

Сипас:

$$dE = \frac{RT}{nF} d \ln c \quad \text{ё} \quad d \ln c = \frac{nF}{RT} dE$$

$d \ln c$ -ро дар муодилаи (1) ҷойгузин кунед.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = -q \quad q = -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \quad (2)$$

ин ҷо $q = nF\Gamma$ - зичии заряд дар сатҳи симоб аст

Ифодаи (2) муодилаи **I** Липпманн номида мешавад. Хати қачи електрокапилярӣ $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right) = 0$ ба ҳолати изоэлектрикии сатҳи симоб мувофиқат мекунад, яъне вақте ки он зарядҳои барқ надорад: $q = 0$.

Оствалд пешниҳод кард, ки дар нуктаи изоэлектрик на танҳо зарфи сатҳи, балки потенциали электроди он низ сифр аст. Он гоҳ чунин симобро метавон ҳамчун электри сифр қабул кард ва потенциали электроди муқаррарӣ нисбат ба он бояд арзиши мутлақи потенциали он доништа шавад. Минбаъд андозагирии ҚЭХ ҳадафҳо, ки аз каломели оддӣ ва ҳама гуна электрод иборатанд, шумо метавонед арзиши мутлақи потенциали охиринро муайян кунед. Хатой ин ғояҳоро Фрумкин исбот кард, ки вай дар ҳадди аксар нишон дод, қачи електрокапилярӣ, фарқи потенциалӣ байни металл ва маҳлул ба сифр баробар нест, тавре ки Оствальд пешниҳод намудааст. Маълум гардид, ки **max** дар

качи електрокапиллярӣ аз таркиби маҳлули ҳосилшуда бо симоб хеле вобастагӣ дорад. Арзиши мутлақ инчунин аз таркиби маҳлул вобаста аст δ симоб, ки ба сабаби адсорбсия дар рӯи симоб аз маҳлули ионҳои гуногун ва самти молекулаҳои ҳалкунандаи дипол ба он вобаста аст.

Анионҳо асосан дар сатҳи мусбати заряднок адбдор карда мешаванд, ва он танҳо ба шохҳои бархостани качи електрокапиллярҳо таъсир мерасонад. Катионҳо, баръакс, дар сатҳи манфии заряддор саҳт часпонида мешаванд ва шохҳои поёнтарини ин качро ба таври назаррас тағйир медиҳанд. МСФ (*спирти амил*) ғайра диссоциатсионӣ низ ба шакли качнамои електрокапиллярӣ таъсири назаррас мерасонад. Дар сатҳи симоб адсорбсия карда, онҳо качи електрокапилляриро, хусусан дар минтақаи максималии он, кам мекунанд, зеро ба ғайр аз зарфҳои ғайримарказии ғайринизомӣ адсорбент бештар аст. Дар асарҳои Фрумкин ва дигарон таъсири ионҳои МСФ ва МСФ ғайриионикӣ ба шакли ҷадвали електрокапиллярӣ шарҳ дода шудааст.

Маълумотҳои пешниҳодшуда нишон медиҳанд, ки дар макс. качи електрокапиллярӣ, фарқи эҳтимолии байни металл ва маҳлул ба сифр баробар нест. Ин аз пайдоиши як қабати электроэнергетикӣ дар сатҳи электрод мебошад, ки дар натиҷаи адсорбсияи МСФ ва самти диполҳои ҳалкунанда, ки пурра дар моеъ ҷойгир аст, ба вуҷуд меояд.

Ҳамин тавр, зухуроти електрокапиллярӣ барои муайян кардани қимати мутлақи потенциалҳои электрод истифода намешаванд ва ин масъала то ҳол ҳалли худро наёфтааст.

Ҳозир, чараёни електрокапиллярӣ на танҳо барои симоб, балки барои дигар металлҳо низ омӯхта шудааст, ки ба мо имконият доданд арзиши қобилиятҳои потенциалҳои заряди сифрро муайян кунем. Барои ҷен кардани ин миқдор усулҳои зиёд пешниҳод карда шудааст. Биёед ба баъзеи онҳо диққат диҳем.

Дар нуқтаи мах. $\frac{d\sigma}{dE} = 0$ аз ин рӯ, зичии заряди $q = 0$ ва потенциалҳои заряди сифр, ки нисбати ҷенаки оддии электроди H_2

чен карда мешаванд, ба потенциали зарядҳои сифр мувофиқат мекунад. Ин ҳолат инчунин ба хатҳои электрокапиллярӣ дар намакҳои гудохта сабт карда мешавад. Ин усули муайян кардани потенциали заряди сифр бо макс. Нуқтаҳои электрокапиллярӣ хеле дақиқ мебошанд, аммо дар ҳалли электролитҳои обӣ он ба шумораи маҳдуди ҳолатҳо таъбиқ карда мешавад:

1) Дар системаи 3-фазавии металл-газ электролит тағирёбии потенциалӣ электрод ба тағйироти мувофиқ оварда мерасонад σ дар интерференси металлӣ-электролит, инчунин кунҷи контактии сатҳи металлӣ бо ҳубобаи газӣ. Ин принцип ба муайян кардани потенциали заряди сифр тавассути тағйир додани кунҷи тамос вобаста ба потенциал ва поляризация асос ёфтааст. Аммо, ин усул аз усули қаблӣ қабул аст.

2) Азбаски ҳангоми гузариш аз потенциали сифрӣ фазаи металлӣ ва қабати иони қабати дубора ба барқ пайваست карда мешаванд, истифодаи ин падида имкон дод, ки як қатор усулҳои муайян кардани зарядҳои нобаробар таҳия карда шаванд - тавассути адсорбсияи электростатиконии ионҳо, бо азхудкунии риштаи металлӣ дар соҳаи зарбаи доимӣ, ё вазни қатраҳои тарки Аммо, саҳеҳии ин усулҳо нисбатан ночиз аст.

3) Потенциали заряди сифрро баъзан аз хатти барқ пур мекунад. Вобастагии потенциал аз миқдори қувваи барқе, ки тавассути як электроди қутбшаванда мегузарад, имкон медиҳад, ки қобилияти электрод ва аз ин рӯ зарфияти заряди сифр муқаррар карда шавад.

4) Яке аз усулҳо ба омӯзиши адсорбсияи ионҳои муайянкунанда асос ёфтааст. Дар ҳалли сифр (маҳлулҳо бо чунин концентратсияи электролит, ки дар он ионҳои химиявӣ дар металл ва маҳлул якхела ҳастанд) адсорбсияи мусбӣ ва манфӣ вучуд надорад. Аз ин рӯ, потенциал, ки дар чунин ҳал гузошта мешавад, ба потенциали заряди сифр мувофиқат мекунад.

5) Усули андозагирии зарфияти диффузияи қабати электрони Cd , ки ба ҳосили потенциалии заряд баробар аст:

$$Cd = \frac{dq}{qE}$$

$$Cd = \frac{dq}{dE} = -\frac{d^2\sigma}{dE^2} \quad (3)$$

Муодила имкон медиҳад, ки Cd аз қобилияти хатти электрокапиллярӣ ҳисоб карда шавад.

Потенсиали ба арзиши минималии қобилият мувофиқ ба потенциали заряди сифр мувофиқат мекунад. Ин усул аз усули кунҷҳои электрокапиллярӣ каме камтар аст ва барои металлҳои моеъ ва сахт мувофиқ аст.

6) Ребиндер ва ҳамроҳонаш усули "ҳадди сахтӣ" ё "усули пендрум" -ро таҳия карданд, ки ин имкон медиҳад, ки тақрибан φ_n . Дар ин ҳолат, вобастагии сахтии металл аз потенциал омӯхта мешавад, ки он ба вобастагӣ комилан монанд аст $\sigma = f(\varphi)$ принсипи усул содда аст. Ба метали таҳқиқшуда қатрае маҳлули электролит истифода мешавад, ки дар он капиллярҳои электроди истихроҷи каломел паст карда мешаванд. Дар чараёни поляризаторсия, сахтии металл бо амплитудайи маятник муайян карда мешавад, ки рӯи он бо сӯзанакӣ алмос харошида мешавад.

7) Андозаи потенциалро ҳисоб кунед φ_n бо истифода аз муодилаи пешниҳодкардаи Фрумкин:

$$\varphi_n = A_c - 4,75$$

он ҷо A_c - функцияи қори электрон аз металл,
4.75 - коэффисиенти ададӣ, маънои физикӣ ва усули баҳодихӣ, ки бо роҳи баррасии алоқамандӣ муайян карда мешаванд байни φ_n ва хусусиятҳои физикию химиявии металлҳо.

11.2. Иқтидори қабати жараёни дуқабата

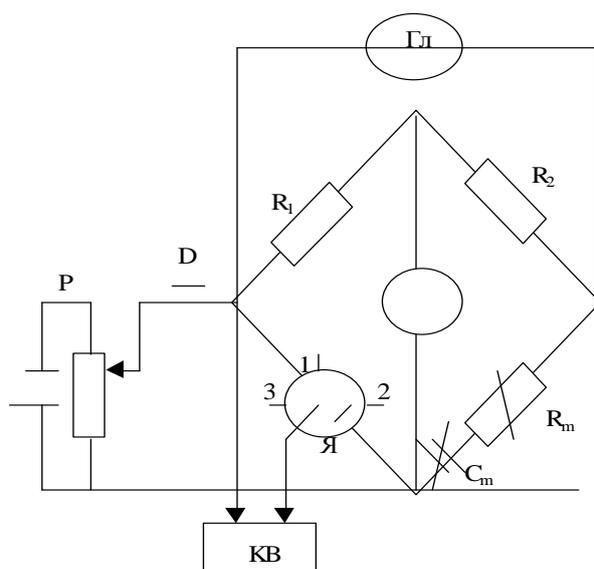
Як қабати барқи дуқабата дар наздикии I -м метавон ҳамчун конденсатор бо иқтидори мушаххаси "С" ҳисобида шавад. Дар шароити муайян, ин зарядро чен кардан мумкин аст ва барои тавсифи хусусиятҳои қабати дуқабата истифода мешавад. Усули чен кардани қобилияти татбиқ ба электродҳои моеъ ва сахт. Он

мустақиман ба муайян кардани зарфияти дучониба меорад, агар қувваи барқ ба электрод додасуда танҳо дар тағир додани заряди сатҳи q сарф карда шавад, яъне дар потенциали додасуда дар электрод реаксияи химиявӣ ба амал намеояд. Чунин электрод қобили қутбӣ номида мешавад.

Андозагирии иқтидори қабати дукарата дар он аст, ки миқдори ками барқ ба электрод интиқол дода мешавад Δq , ки ба тағирёбии ночизе оварда мерасонад ΔE .

Агар электрод то андозае қобилияти қобилият дорад, пас таносуб аст $\frac{\Delta q}{\Delta E} \approx \frac{dq}{dE} = c$ иқтидори як қабати барқи электрикиро муайян мекунад. Агар электроди идеалӣ қутбнадошта бошад, пас як қисми қувваи барқ ба реаксияи электрохимиявӣ ва таносуб сарф мешавад $\frac{\Delta q}{\Delta E}$, иқтидори поляризация номида мешавад, ба қобилияти қабати дукарата баробар нест. Ҷудошавии охирин аз зарфияти қутббозанда танҳо бо баррасии миқдории раванди Фарадей имконпазир аст.

Андозагирии иқтидор бо тарзҳои гуногун анҷом дода мешавад. Андозагирии дақиқтарин имкон медиҳанд, ки купруки барқи тағирёбанди гузарад.



Г- як генератори шиддати синусоидалӣ мебошад.

R_1, R_2 - истинодҳои истинодӣ.

О - осциллографи катоди.

$RM_1 C_m$ - мағозаҳо

Я-ячейкаи электрохимиявӣ.

1- электроди корӣ

2-электроди ёрирасон.

3- электрод истинок.

КВ - вольтметрҳои катоди.

D-дроссел.

P- тақсимкунандаи шиддат аст.

Азбаски як қабати электрони дугона ҳам дар электродҳои санҷишӣ ва ҳам ёрӣ ба вучуд меоянд, ҳангоми купрук мутавазин будани қобилияти истинодии ин ду электрод ва ҳамин тавр

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{э.ё}}$$

ки дар он C_x $C_{э.ё}$ - зарфияти умумии озмоиш ва электродҳои ёрирасон.

Электроди ёрирасон одатан бо сатҳи майдони нисбатан калонтар интихоб карда мешавад, ба тавре ки $C_x \ll C_{э.ё}$. Дар ин ҳолат, аз муодилаи $C_m \approx C_x$, муқовимати мағозаи R_M дар шароити мувозинати пул чуброни муқовимати маҳлулро дар ҳуҷайраи реактивӣ чуброн мекунад.

Усули андозагирии қабати дукарата имкон медиҳад, ки заряднокии сифр, вобастагии зарби электрод аз потенциалии он муайян карда шавад ва силсила бо дурусти доимӣ ҳисоб карда шавад σ , E - қачҳо ва консентратсияи сатҳи рӯи адсорбсияи мушаххаси ионҳо ва молекулаҳои муайян кунед. Таҳия ва озмоиши таҷрибавии усули чен кардани қобилият дар электроди симоб гузаронида шуд. Баъдтар, ин усул барои омӯختани қабати электрикии дугона дар электродҳои висмут, Pb , сурма, қалай, таллий, Zn , Ag , Cu , Au ва дигар металлҳо васеъ истифода шуд.

11.3. Ғояҳои асосии модел дар бораи сохтор қабати ҷарайёни дуқабата

Ғояҳои намунавӣ дар бораи сохтори қабати дуҷониба дар интерференси ҳалли электрод мӯддати дароз таҳия мешуданд. Аввалин кор ба соли 1853 рост меояд, вақте Гелмголд модели конденсаториро ҳамвор барои тавсиф кардани сарҳади байни электрод ва маҳлул пешниҳод намуд. Мувофиқи назарияи Гелмголд, ионҳои аломати муқобил ба қабати заряд дар металл ба таври қатъӣ ҷалб карда мешаванд, ба тавре ки қабати дуқабата як навъ конденсатор ҳамвор аст ва масофаи хеле кам байни пластиҳо (d молекулаи H_2O) мебошад. Ин назария сатҳи дурусти тартиби

бузургии зарфияти дучонибаро пешгӯӣ карда, шакли хатҳои электрокапилляро шарҳ дод, аммо вобастагӣ ва шиддати сарҳадро аз консентратсияи электролит ва t шарҳ дода натавонист.

Дар соли 1910 Гуи ва новобаста аз ӯ дар соли 1913 Гапмен назарияи қабати паҳншударо пешниҳод кард. Дар назарияи Гуи - Чаплин, ионҳо ҳамчун нуқтаҳои математикӣ ҳисобида мешуданд, ки зери таъсири ҳаракати гармидиҳӣ қарор доранд ва ҳамзамон бо сатҳи заряди электрод ҷалб карда мешаванд ё тақрор карда мешаванд; ин назария ба таври назариявӣ ба мисли назарияи **D - T** сохта шудааст. Аммо, дар назарияи Гуи - Чаплин, таъсири майдони барқ танҳо дар як координат ҳисобида мешуд (**⊥ электроди сатҳи**) ин ҳолат мушкилотро содда гардонид, имкон дод, ки ҳалли пурраи муодилаи Перессон - Болсман пайдо шавад.

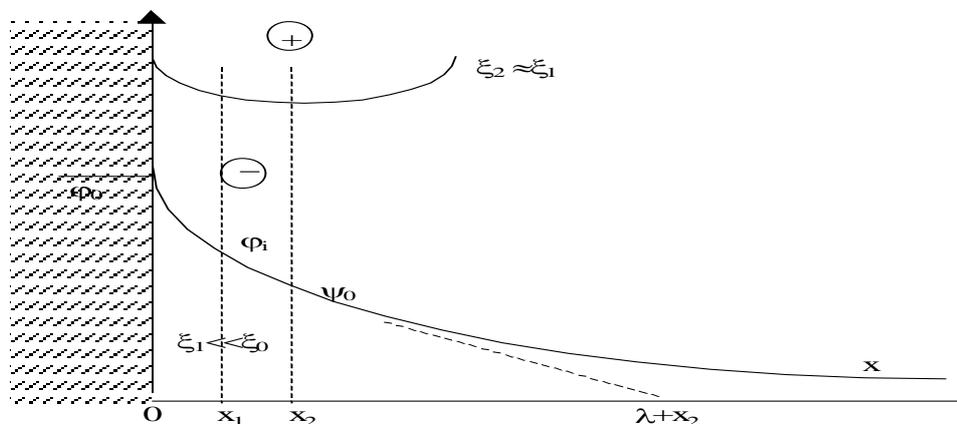
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum_1 c_{i_0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right)$$

Дар ин ҷо φ_x - потенциал дар дохили қабати электронии дукарата дар масофаи “ x ” аз сатҳи металлӣ.

Назарияи Гуи - Чаплин вобастагии зарфият ва шиддати сарҳадро аз барқароршавии электролитҳо ва t^0 ба таври сифатӣ шарҳ дод. Аммо, ҳисоби миқдории иқтидори қабати дукарата аз рӯи ин назария барои $\varphi_0 = 1В$ ба арзишҳои оварда расонд, ки аз нишондоди таҷрибавӣ 7-9 фармони андозаи бузургтар буданд. Ин натиҷа бо фарзияи назария алоқаманд буд, ки ионҳо заррачаҳои андозаи нуқта мебошанд ва аз ин рӯ метавонанд ба сатҳи электрод бебозгашт наздик шаванд.

Дар соли 1924 Штерн андозагирии дохилии ионҳоро ба назар гирифта, назарияро ба наздикии дуввуми назарияи **D-T** монанд кард. Ҳамзамон, дар назарияи Штерн қувваҳои ғайриистатрикии ионҳо бо металл ба назар гирифта шуданд, ки ин имкон дод, ки зухуроти вобаста ба адсорбсияи мушаххаси ионҳо тафсир карда шаванд. Ғояҳои назариявии муосир дар бораи қабати электрикии дугона ба модели асосии Штерн асос ёфтаанд, аммо як қатор тақмилилотро дар назарияи Штерн дар солҳои охир (Фрумкин, Эртлер, Грэм ва ғайра) дар бар мегиранд. Гумон меравад, ки

қабати электронии дукарата аз ду қисм иборат аст: зиччи ва диффузӣ, ки бо хати $x = x_2$ ҷудо карда шудаанд ва ҳавопаймои



беруна Гелмголс номида мешавад.

X_1 - ҳавопаймои дарунии Гелмголс,

X_2 - ҳавопаймои берунии Гелмголс,

λ - гафсии самараноки қабати диффузӣ.

Гафсии қабати зич ба радиуси ионҳо баробар аст ($x_2 \cong 3 \div 4A$), ва доимии диэлектрикии он нисбат ба диэлектрики микдори маҳлул хеле камтаранд $\xi_1 \ll \xi_{max}$ ин ба самти самтбахшии диполҳои ҳалқунанда дар қабати зич ҳам ба амали майдони электродии электрод ва ҳам дар натиҷаи таъсири мушаххаси онҳо бо металл таъсир мерасонад. Ҳангоми набудани адсорбсияи мушаххаси ион, таркиби эҳтимолии қабати зич хаттӣ аст.

Дар қабати диффузионӣ майдони электрикӣ хеле камтар аст ва аз ин рӯ доимии диэлектрики ба андозаи доимии диэлектрикӣ дар ҳаҷми ҳалли тақрибан баробар аст ($\xi_2 \approx \xi_{max}$). Гафсии қабати паҳншуда назариявӣ аст ∞ , аммо амалан баъзе гафсии муассиреро пешниҳод кунед, ки ба радиуси самараноки ионҳои атмосфера монанданд:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_2 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech} \left(\frac{\psi^0 F}{2RT} \right)$$

ψ^0 - потенциали сагги берунии Гелмголс.

Ин формула аз назарияи Гуи - Гелмголс бо иваз кардани потенциали электрод бармеояд φ_0 . Потенциали ҳавопаймои берунии Гелмголс ψ_0 . Аз ҳамин назария бармеояд, ки эҳтимолияти пастшавии эҳтимолиятӣ наздикшавии диффузӣ дар наздикии I ба таври экспоненталӣ ба амал меояд.

Марказҳои электрикии ионҳо, ки аз ҷониби Гелмголс адсорбсия карда нашудаанд. Микдори пурраи ин ионҳо дар сатҳи сатҳи яксон q_2 аст. Ионҳои махсусгардонидашудаи дохилӣ ба даруни қабати зич дохил мешаванд, ки қисман аз тарафи металл халос мешаванд. Ҳавопаймое, ки марказҳои электрикии локализатсияи ионҳои махсус адсорбсияшуда ($x = x_1$) ҳавопаймои дохилии Гелмголс номида мешаванд. Таркиби заряди ионҳои махсус адсорбед q_1 ба консентратсияи сатҳи онҳо A_i аз рӯи таносуб:

$$q_1 = Z_i F A_i$$

ки дар он Z_i - заряди иони махсус адсорбшуда бо назардошти аломат мебошад.

Аз ҳолати қобилияти электрикии интерфейс чунин бармеояд, ки заряднокии сатҳи электрод ба вучуд меояд

$$q = -(q_1 + q_2)$$

Қиматҳои q ва A_i -ро аз маълумоти таҷрибавӣ муайян кардан мумкин аст. Ҳамин тариқ, муайянкунии таҷрибавӣ дастрас мешавад ва заряднокии қабати диффузионӣ ба мо имкон медиҳад, ки q_2 - ро ба потенциали ҳавопаймои беруна ва консентратсияи ион пайваст кунем.

$$q_2 = A \sqrt{\sum_i c_{i_0} \left[\exp\left(-\frac{Z_i F \psi_0}{RT}\right) - 1 \right]}$$

$$\text{кучо } A = \sqrt{2\xi_0 \xi_2 RT}$$

Аз формулаҳо шумо арзиши метавонед пайдо кунед ψ_0

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch}\left(-\frac{q_2}{2A\sqrt{c}}\right) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\sqrt{1 + \frac{q_2^2}{4A^2 c}} - \frac{q_2}{2A\sqrt{c}} \right]$$

Вобастагӣ ψ_0 - потенциал бар зидди концентратсия нишон медиҳад, ки бо зиёд шудани концентратсия арзиши мутлақ ψ_0 кам мешавад.

Аломати потенциалӣ ҳавопаймои берунии Гелмголс ба аломати микдор ($q + q_1$) рост меояд. Агар q ва q_1 аломатҳои гуногун дошта бошанд, ва $|q_1| > |q_2|$ баъд ψ_0 - потенциал аломати баръакси аломати заряднокии сатҳи электрод дорад. Дар ин шароит, адсорбсияи мушаххаси ионҳо ба зарядкунии сатҳи рӯи замин оварда мерасонад. Падидаи дубора ҳангоми адсорбсияи аксари анионҳои $C\Phi$ (сатҳи фаол) дар сатҳи мусбати заряди электрод мушоҳида карда мешавад. Ҳисоби потенциали ҳавопаймои дохилии Гелмголс (ψ_0) дар шароити адсорбтион мушаххас.

Агар адсорбсияи мушаххаси ионҳо набошад ($q_1 = 0$), пас $q = -q_2$ ва сатҳи он ба заряди ҳувият пароканда аст $\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0$ ба даст овардани қобилияти дучонибаи C осон аст:

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2$$

кучо $C_1 = dq / d(\varphi_0 - \psi_0)$ – иқтидори зиччи қат

$C_2 = dq_2 / d\psi_0$ – иқтидори қобати диффузия

Ҳамин тавр, ҳангоми набудани адсорбсияи мушаххаси ионҳо, қабати электрикии дукарата бо ду конденсаторҳои ба силсилаи пайваस्तшуда модел карда мешавад, қобилияти яке аз онҳо вобаста ба заряди электрод $q = -q_2$ ва концентратсияи электролит ҳисоб карда мешавад.

Дар модели кунунии мо, қабати дукарата, интиқоли қисман заряд ҳангоми адсорбсияи мушаххаси ион ба назар гирифта намешавад, яъне гумон карда мешавад, ки ионҳои махсус адсорбед заряди пурраи худро нигоҳ медоранд, ки хусусияти ҳаҷми ҳалро доранд. Дар асл, ин фарзия вақте иҷро намешавад, ки адсорбсияи мушаххаси ионҳо аз пайдоиши пайванди ковалентӣ дар байни ин ионҳо ва сатҳи металлӣ ба амал меояд. Агар

адсорбсияи мушаххаси ионҳо бо интиқоли қисмии зарядҳо ҳамроҳӣ карда шавад, пас сатҳи он аз ҷониби муодилаи Липман муайян карда мешавад q зарядҳои воқеии (ройгон) сатҳи металлӣ нест, аммо он заряди пурраи (термодинамикии) электродро тавсиф мекунад.

Зарфи умумии электродро метавон ҳамчун миқдори қувваи барқе муайян кард, ки бояд ба электрод тавассути зиёд кардани сатҳи он якбора зиёд карда шавад, ба тавре ки фарқияти потенциали дар сарҳади электродҳои ҳалли маҳлул боқӣ мемонад, вақте ки потенциали химиявии ҳама ҷузъҳои маҳлули марҳила доранд.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

Барои кадоме аз ин самтҳо: термодинамика ё кинетикаи равандҳои электрохимиявӣ ғояҳо дар бораи сохтори қабати барқи дуқабата лозиманд?

- 1) Дар бораи принципи дастгоҳи электролитҳои капилляр Липман ва шароити асосӣ, ки бояд иҷро шаванд, ба мо бигӯед.
- 2) Кадом потенциалро “потенциали заряди сифр” меноманд
- 3) Қараёни хатти электрокапилляро шарҳ диҳед.
- 4) Фарқи байни қобилияти дифференциалии як қабати барқи дуқабата аз интеграл чӣ гуна аст?
- 5) Тахминан тартиби бузургии қобилияти қабати электрикии дугоноро нишон диҳед.
- 6) Усулҳои асосии муайян кардани эҳтимолияти заряди сифрро номбар кунед.
- 7) Дар кадом агрегатҳо иқтидор чен карда мешавад? Муносибатҳои байни онҳо чист?
- 8) Нуқтаҳои асосии назарияи Гелмголдс кадомҳоянд?
- 9) Омилҳоро нишон диҳед, ки аз ғафсии қабати дуқабата Гелмголдс вобаста аст.

ФАСЛИ XII. ҲОДИСАҲОИ ПОЛЯРИЗАТСИЯИ ЭЛЕКТРОДҲО

Поляризация электродҳо; Концентрация ва поляризация химиявӣ; қачравии ҷараён; потенциали декомпозиция; эmf ҷудошавӣ; поларография; Муодилаи Илкович.

12.1. Поляризация электрод ва сабабҳои он

Ҳангоми истифодаи амалии схемаҳои галваникӣ нуқтаҳои назаррас аз онҳо гирифта мешаванд, бинобар ин ҚЭҲ мувозинати камтар аз сабаби вайрон шудани ҳолати мувозинати электродҳо, инчунин аз сабаби муқовимати ohmic ҳалли. Ҳолати мувозинати электродҳо низ дар ҷараёни муқобили онҳо, ки дар ҳуҷайраҳои галваникӣ, яъне ҳангоми электролиз ба амал меоянд, вайрон карда мешаванд. Дар ҳолати охир, инҳирофи хеле калони электродҳо аз ҳолати мувозинат имконпазир аст, зеро дар амал, ҷараёнҳои назаррас аксар вақт тавассути қарорҳо гузаронида мешаванд.

Барои таҳияи шароити муносиби истифодаи системаҳои электрохимиявӣ, ки гирифтани галваниро таъмин мекунад. элемент макс. миқдори энергияи барқ ё дақ. истеъмоли онро ҳангоми электролиз, фаҳмидан зарур аст, ки хусусият ва механизми тағирёбии хусусиятҳои электрикӣ системаҳое, ки ҳангоми гузаштани ҷараён аз лақаб ба вучуд меоянд.

Ҳар гуна ақсуламали электрохимиявӣ -як ҷараёни мураккаби гетерогенӣ мебошад, ки аз якҷанд марҳилаҳои пайдарпай иборат аст. Кинетикаи ҷунин равандҳо, тавре ки қаблан нишон дода шудааст, бо суръати сусттарин (махдудкунанда) тамоми марҳилаҳои пайдарпай муайян карда мешавад, ки боиси вайрон шудани ҳолати мувозинавии электродҳо ва дар натиҷа тағирёбии хусусиятҳои электрикии онҳо мегардад. Барои фаҳмидани табиати марҳилаи маҳдудияти реаксияи электрохимиявӣ яке аз вазифаҳои асосии кинетикаи электрохимиявӣ мебошад.

Маҷмӯи тағйиротҳое, ки дар электродҳо дар натиҷаи гузариши ҷараёни электр ба система ба амал меоянд, поляризатсия номида мешаванд. Ин тағйиротҳо дар термодинамика бештар ё камтар бебозгаштанд, онҳо метавонанд концентрат дошта бошанд ё табиати химиявӣ. Падидаи поляризатсияи электродҳо аз он иборат аст, ки дар ҳуҷайраи электролитӣ (электролизер) бо гузариши ҷараёни барқ, фарқияти эҳтимолии аломати муқобил ногузир нисбати ҚЭҲ ба вучуд меояд гуногун мебошанд. Электродҳои қобили қутбӣ бо ҷараёни мубодилаи ночиз хос мебошанд, яъне. дар набудани амалии реаксияи электрохимиявӣ ҚЭҲ онҳо танҳо аз сабаби ҷараёни физикии пур кардани электродҳо аз манбаи мавҷи беруна ба вучуд меоянд. Агар дар система як процесси электрохимиявӣ (электролиз) имконпазир бошад, пас поляризатсия, пеш аз ҳама, бо сабаби партофтани маҳсулот дар электродҳо ба вучуд меояд.

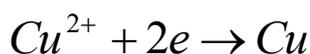
Барои мисол, раванди гузариши ҷараёни мустақимро тавассути унсури Якоби-Даниэл дида мебароем:



Вақте ки ин элемент кор мекунад, руҳ оксид мешавад:



ва иони мис барқарор мешавад:



Як чашмаи берунаи барқи доимиро ба ячейк пайваست мекунем, то он, ки қутби манфии он ба катодаи ҳуҷайра пайваст шавад (**Zn**). Агар эmf манбаи ҷорӣи берунаи E_0 аз тавозуни ҚЭҲ бузургтар аст ҳуди унсури **E**, пас электролиз ба система хоҳад рафт, ки дар натиҷа иони руҳ дар катод озод хоҳад шуд:



ва дар анод - мис оксид мешавад:



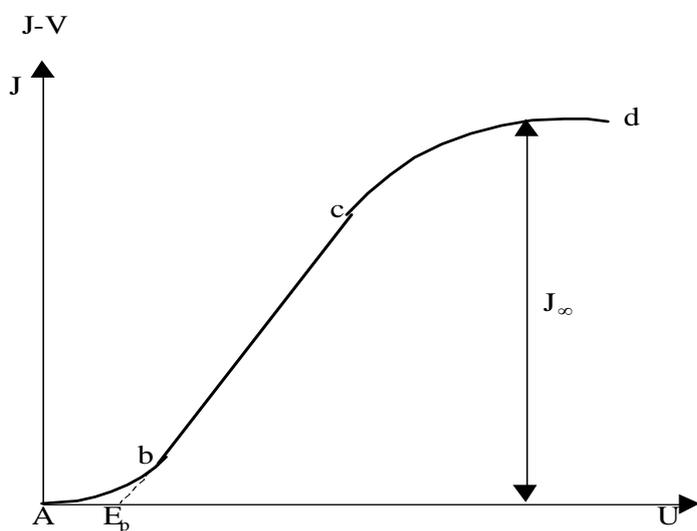
Ҳамин тавр, ҳангоми электролиз дар катод ҳамеша оксидшавӣ ба амал меояд ва дар анод бошад, коҳиш ба амал меояд (равандҳои баръакс, ки дар унсури қорӣ ба вучуд омадаанд).

Дар занҷир фарқияти потенциалии воқеии $E_e - E$ муқаррар карда шудааст, ки барои рафъи муқовимати ҳалли масъала равона мешавад. Мувофиқи қонуни Ом, қувваи ҷараёне, ки аз роҳи ҷараён мегузарад, чунин аст.

$$J = \frac{E_e - E}{R}$$

ки дар он R - муқовимати умумии маҳлул аст. Ҳангоми электролиз дар ягон система, ҳуҷайраи галваникӣ бо эмпфияи бозгашт пайдо мешавад. Аз ин рӯ, электролиз метавонад статсионарӣ бошад, танҳо агар фарқи потенциалии электродҳо аз миқдори муайяни минималӣ зиёд бошад. Вобастагии фарқияти

потенциалии V - ро, ки қач меноманд, баррасӣ кунед.



Барои ин, ду электроди платина ба маҳлули озмоишӣ гузоред, масалан, дар маҳлули

H_2SO_4 ва ба онҳо фарқи кӯтоҳе оваред. Галванометре, ки ба

қатор пайваस्त карда шудааст, нишон медиҳад, ки ҷараён аз тариқи канал ҷорӣ мешавад (тирчаи галванометр аз ҳолати сифр дур мешавад). Аммо, қувваи мавҷуда хеле зуд ба сифр кам мешавад. Ин бо он шарҳ дода мешавад, ки маҳсулоти электролиз дар электродҳо гирд меоянд ва ҳуҷайраи галваникӣ бо ҚЭҲ баръакс пайдо мешавад. *(дар мавриди баррасишаванда, унсур $O_2 - H_2$).* ҚЭҲ ин унсур бо зиёдшавии концентратсияи маҳсулоти электролиз дар электродҳо то он вақте ки ба фарқияти потенциалии татбиқшаванда баробар шавад, меафзояд. Он гоҳ ҷараён ба сифр кам мешавад. Маҳсулоти электролизи ба даст омада ҳамеша дар натиҷаи диффузия қисман аз электродҳо хориҷ карда мешаванд; бинобар ин, дар ҳар гуна шиддат, галванометр

каме қуввати ҷадиди ҷараёно нишон медиҳад, ки ҷараёни боқимондаи (*ab*) ном дорад. Бо расм нигор Қувваи ҷараёни боқимонда аз шароити таҷрибавӣ ва пеш аз ҳама аз омехтаи маҳлул вобаста аст, ки дар натиҷа маҳсулоти электролиз аз сатҳи электродҳо зудтар бароварда мешаванд. Агар шумо сафи берунаро зиёд кунед, он гоҳ галванометр афзоиши муваққатии амперро нишон хоҳад дод, ки боз дубора ба арзиши андаке афтид. Ин то он даме, ки фарқи потенциалии татбиқшаванда ба миқдори муайяне мерасад, ки электродҳо бо маҳсулоти электролиз пурра тофта мешаванд, пас ҚЭХ - элементе, ки дар натиҷаи электролиз ба вучуд омадааст, ба ҳадди ниҳой намерасад. арзишҳо. Маҳсулотҳои электролиз, ки пас аз он ба вучуд меоянд, ба амф таъсир намерасонанд. унсури зеро онҳо ё дар шакли ҳубобчаҳои газ истода мешаванд, ё ба рӯи электрод афтида шаванд.

Пас аз расидан ба ин арзиши фарқи потенциалии E_p , номида мешавад ҚЭХ таҷзияи электролит, ҷараёни стационарии электролиз оғоз меёбад. Бо афзоиши минбаъдаи фарқи потенциалии татбиқшуда, қувваи ҷараёне, ки аз ҷараёни ҷараён мегузарад, тибқи қонуни Ом, ба баробар мешавад:

$$J = \frac{V - E_p}{R}$$

Дар хати раҳи *bc* қисмати хатӣ пайдо мешавад. Ҳангоми ихтисор кардани ин қисмат ба чорроҳа бо меҳвари абсисса, арзиши E_0 пайдо мешавад. Афзоиши номаҳдуди фарқи потенциалии ба электродҳо овардашуда боиси афзоиши номаҳдуди J намегардад. Ин аз он вобаста аст, ки ионҳо дар маҳлул бо қиматҳои бузурги J пурра ҳолӣ мешаванд ва суръати электролиз муайянкунандаи J бо интиқоли ионҳо аз маҳлул ба электрод ба сабаби диффузия маҳдуд аст. Сатҳи диффузия доимӣ аст, вобаста ба консентрасияй (C) маҳлул. Хусусиятҳои ионҳо, часпакии миёна, t^0 ва шиддатнокии омехтаи маҳлул. Он аз фарқияти потенциалии татбиқшаванда вобастагӣ надорад ва аз ин рӯ, дар арзишҳои кофии баландии V , қувваи ҷорӣ доимӣ мешавад. Ин ҷараён ҷараёни маҳдудкунанда номида мешавад.

Ҳамин тавр, поляризатсияи химиявии электродҳо аз он иборат аст, ки ҳангоми ҷараёни электр мустақиман аз ҳуҷайраи электролитӣ мегузарад, дар он як ҳуҷайраи галванӣ, ҚЭХ пайдо мешавад ки баръакс ба самти ҚЭХ равона карда шудааст манбаи ҷорӣи беруна. Агар электролиз термодинамикаро баръакс идома диҳад, пас ҚЭХ поляризатсияи кимиёвии E_p ба мувозинати ҚЭХ баробар хоҳад буд ин унсури E . Бо сабаби марҳилаҳои бебозгашт дар электролиз, арзиши таҷриба нишон додашудаи ҚЭХ ҷудошавии E_p одатан аз арзиши E зиёд аст. Ин ба падидаи изофаборӣҳо оварда мерасонад.

ҚЭХ таҷзияи E_p барои ҳалли тамоми кислотаҳои минералии дорои кислотаҳо ва силтҳо тақрибан якхела аст ва дар 20°C $E_p = 1.7\text{В}$ мебошад. Ин бо он шарҳ дода мешавад, ки дар ҳалли электролитҳои зикршуда ҳангоми электролиз ҳамон як электрод дар байни ҳамворҳои Pt - электродҳо (озод кардани H_2 - катод, O_2 - анод) сурат мегирад. Барои маҳлулҳои намаки алкалӣ ва элементҳои заминӣ, арзиши E_p зиёдтар аст: $E_p \approx 2.1-2.2\text{В}$. Ин афзоиш ба он вобаста аст, ки ҳангоми электролиз кардани чунин маҳлулҳо кислотаҳо дар анод ва алколизатсия дар катод ба амал меоянд. ҚЭХ таҷзияи электролит аз хусусияти равандҳои электрод, ки дар ҷараёни электролиз ба амал меоянд, вобаста аст. Ҳамин тавр, барои намакҳо, ки металро дар бар мегирад, дар силсилаи шиддатҳо ба рости H_2 мебошад ва бинобар ин дар катод фарқ мекунад, E_p аз хусусияти катион вобаста аст ($E_{pMNO_3} \approx 0.84\text{В}$, $CuSO_4 - E_p \approx 1.5\text{В}$ ва ғайра)

Ба ҷои муайян кардани ҚЭХ ҷудо шудан, шумо метавонед арзишҳои монандро барои ҳар як электрод алоҳида пайдо кунед. Ин микдорҳо потенциалҳои пошхӯрӣ меноманд. E_p электролитҳои E_p ба ҳосили алгебравии потенциалҳои декомпозиция барои ҳарду электрод баробаранд. Потенциали декомпозиция бо роҳи ҷен кардани фарқи потенциалӣ байни электроди кутбшаванда ва ҳама гуна электродҳои истинод бо истифодаи усули ҷубронпулӣ эксперименталӣ муайян карда мешаванд. Баъзан барои муайян кардани потенциалҳои декомпозиция усули

дигари ба ном коммутатор истифода мешавад, ки дар он фурӯзон кардани чараёни поляризатсия ба вучуд овардашуда ва схемаи чен кардани қувваи чараёни поляризатсия дар навбат аст. Ин усул ҳангоми омӯзиши кинетикаи поляризатсия истифода мешавад.

12.2. Поляризатсияи концентратсионӣ

Поляризатсияи электродҳо ҳангоми электролиз метавонад дар натиҷаи тағйирёбии концентратсияи маҳлул дар сатҳи онҳо ба амал ояд (поляризатсияи концентратсия). Биёед сабаби поляризатсияи концентратсияро бо мисоли электролизи маҳлули $CuSO_4$ байни ду электродҳо дида мебароем. ҚЭҲ поляризатсияи кимиёвӣ дар ин система ба сифр баробар аст, бинобар ин чунин ба назар мерасад, ки электролиз дар он метавонад ҳангоми фарқияти эҳтимолии манбаи мавҷи беруна рух диҳад. Ин аз он вобаста аст, ки дар натиҷаи кам шудани Cu^{2+} , катод назар ба анод концентратсияи маҳлули камтарро дорад. Тафовут дар концентратсияи ион дар байни электродҳо танҳо аз ҳисоби диффузия қисман бартараф карда мешавад. Дар натиҷаи ин, унсури концентратсия дар пасманзари ҚЭҲ нисбати манбаи ҷорӣи беруна ба вучуд меояд Барои ҳисоб кардани амфили баръакс, ки тавассути поляризатсияи концентратсия ба вучуд омадаанд, фарз мекунем, ки дар электролизи $CuSO_4$ катоди хурд ва анод бо сатҳи хеле калон истифода шудааст, то ки концентратсияи Cu^{2+} дар назди анод қариб доимӣ ҳисобида шавад. Ҳангоми пайвастанӣ манбаи ҷорӣи беруна бо як эффри хурд ба электролизер сарфшавӣи Cu^{2+} аз катод оғоз меёбад ва концентратсияи ин ионҳо дар наздикии электрод кам мешаванд. Дар натиҷа градиенти концентратсия дар маҳлул пайдо мешавад ва паҳншавӣи ионҳо аз ҳаҷми маҳлул ба сатҳи катод оғоз меёбад. Дар шароити статсионарӣ, миқдори ионҳои грам дар зарфи як соат катод ва муайян кардани қувваи чараён ба шумораи ин ионҳо дар натиҷаи паҳншавӣ ба электрод ворид карда мешавад. Тибқи қонуни Фик, сатҳи паҳнкунӣ (дар шароити собит):

$$W = DS \frac{C - C_u}{\delta}$$

дар инҷо D - коэффитсенти диффузиони ионҳо мебошад,

S - майдони катод мебошад,

C ва C_M - консентратсияи ионҳои потенциалии муайянкунанда дар ҳаҷми ҳалли ва дар рӯи электрод,

δ - ғафсӣ аз қабати паҳншуда, вобаста аз шиддатнокии омехтаи маҳлул.

Қувваи ҷорӣ дар шароити собит ҷараён мегирад:

$$J = nFW$$

дар онҷо n -заряди ион аст

F - рақами Фарадей

Аз ин ҷо

$$i = \frac{J}{S} = \frac{nFD}{\delta} (C - C_u)$$

ки дар i -зичии барқ. Бо афзудани зичии барқ, консентратсияи ион дар сатҳи катод ҳатто пас аз расидани як миқдори муайяни маҳдуд i_∞ кам мешавад (ҷорикунии ҷорӣ, $C_n = 0$). Сипас:

$$i_\infty = \frac{nFD}{\delta} \cdot C$$

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{C_n}{C}$$

Аз қуҷо барои консентратсияи доимии ионҳои потенциалии муайянкунандаи катод, мо меёбем:

$$C_n = C \left(1 - \frac{i}{i_\infty} \right)$$

Тағйирёбии консентратсияи ионҳо дар катод потенциали онро кам мекунад. Агар пеш аз поляризатсия, потенциали катод мувофиқи формулаи Нернст:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

он гоҳ дар ҳолати ҷараёни қутби муттаҳидшаванда ин муносибат муайян карда мешавад:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\infty}} \right)$$

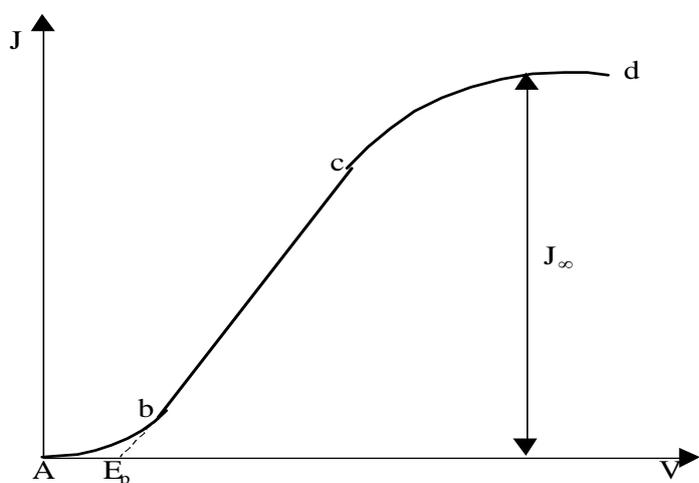
ҚЭХ- поляризацияи консентратсия дар шароити воқеӣ аз тағйирот иборат аст ΔE ҳарду электродҳо. Поляризацияи электродҳо истеъмоли қувваи барқро ҳангоми электролиз афзоиш медиҳад ва ҚЭХ ро кам мекунад манбаъҳои ҷорӣ. Аз ин рӯ, вазифаи муҳими техникӣ аз ҳад зиёд кам кардани поляризацияи электродҳо мебошад. Агар маҳлул бо шиддат омехта карда шавад ё электродҳо гардиш кунанд, поляризацияи консентратсияро ба таври назаррас коҳиш додан мумкин аст. Аммо, дар ин роҳ поляризацияи консентратсияро пурра бартараф кардан ғайриимкон аст, зеро электродҳо ҳамеша қабати тунуки маҳлуле доранд, ки дар он моеъ амалан омехта намешавад. Барои кам кардани поляризацияи консентратсия, электролиз дар маҳлулҳои пур то фазаи сахт гузаронда мешавад, дар баъзе элементҳо низ ҳамон чиз (элементи каломел) истифода бурда мешавад. Барои аз байн бурдани поляризацияи кимиёвӣ, маҳсулотҳои электролизро аз электродҳо, ки ба пайдоиши як ҳуҷайраи галваникӣ бо ҚЭХ баръакс оварда мерасонад. Бо ин мақсад, деполяризаторҳои кимиёвӣ истифода бурда мешаванд. Ҳамин тавр, барои деполяризация аз катод, моддаҳои оксидкунанда истифода бурда мешаванд, ки O_2 -ро озод мекунанд. (MnO_2, H_2CrO_4, \dots в. х.) Деполяризация кардани анод, баръакс, коҳиш додани агентҳое, ки O_2 -ро озод мекунанд (этанол, ки дар анод CH_3COOH оксид мешавад), лозим аст. Аммо, деполяризацияи поляризацияро пурра бартараф намекунанд, ки он ҳамчунин ба як қатор равандҳои бебозгашт кимиёвӣ оварда мерасонад.

12.3. Полярография

Омӯзиши хатҳои шиддат метавонад барои муайянкунии сифатӣ ва миқдории ҷузъҳои маҳлул истифода шавад. Ин усул, ки онро Гейровский таҳия кардааст, поларография номид мешавад. Механизми шиддат хос мебошанд.

Потенциалҳои озодшавии ионҳо аз ҳамдигар фарқ мекунанд, аз ин рӯ ҳар кадоми онҳо дар электроди заряднок мавҷи худро медиҳад (яъне навори *absd.*) Бо муайян кардани мавқеи ин "мавҷҳо" дар дастгоҳи махсус (поларограф), муайян кардан мумкин аст, ки кадом ионҳо дар ҳал маҳлул буданд (сифатҳо).

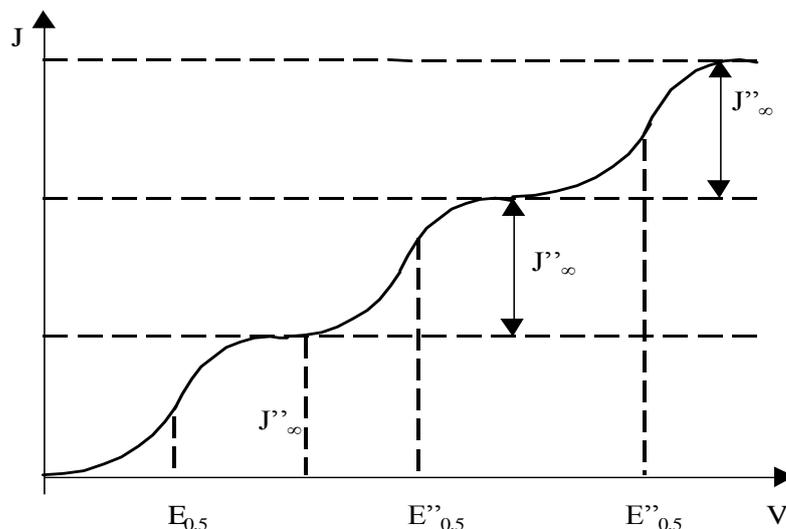
Бояд дар назар дошт, ки потенциали ибтидо ва охири «мавҷ» на танҳо аз хусусияти заряднок, балки аз консентратсияи он низ вобаста аст (зеро потенциали электроди металлӣ аз фаъолияти ионҳои он дар ҳалли он вобаста аст). Онро нишон додан мумкин аст, ки потенциали ними мавҷи (яъне, $E_{1/2}$), ки дар он чараёне, ки аз чараён мегузарад $= \frac{i_{\infty}}{i}$) аз консентратсияи ионҳои партофташуда вобаста нест, балки аз рӯи табиати онҳо ба таври возеҳ муайян карда мешавад. Аз рӯи қадвалҳо қиматҳои $E_{1/2}$ -ро дар кунҷҳои шиддат муайян карда, ба он ионҳо мувофиқат мекунад. Дар ин маврид принципи поларографияи сифатӣ кӯтоҳ



карда мешавад.

Барои усули поларографӣ як электродро истифода бурдан лозим аст, ки дар он раванди электрохимиявии паст кардани ион бо падидаҳои ғайриоддӣ мушкил намешавад. Петровский як

электроди таркиби симобро (катод) бо сатҳи доимо навсозишуда истифода бурд. Дар ячейкаи поларографӣ, анод майдонест, ки аз катод зиёдтар аст. Ҳамин тавр, фарқияти потенциалии татбиқшаванда барои поляризатсияи катод ва бартараф кардани муқовимат ба ҳалли масъала қариб пурра сарф карда мешавад (анод амалан поляризатсия нашудааст).



Агар полярографияи сифатӣ барои муайян кардани арзиши потенциали ними мавҷии ионҳои партофта карда шуда бошад, он гоҳ муайянкунии миқдори онҳо чен кардани “баландии мавҷ” -ро талаб мекунад, яъне андозагирии пуррагии ҷории J_{∞} , ки ба ихроҷи як иони додашуда мувофиқат мекунад. Тибқи муодила:

$$i_{\infty} = \frac{nFD}{\delta} \cdot C$$

чараёни сатр ба протсессори ион ихроҷи C мутаносиб аст.

Аммо, бояд дар назар дошт, ки ин муодила танҳо барои электрод бо арзиши доимии сатҳи он эътибор дорад. Дар поларогрофҳо, минтақаи катод давра ба давра бо гузашти вақт тағйир меёбад (он вақте ки миқдори қатрагии симоби ташкилшуда меафзояд ва дар лаҳзаи ҷудо кардани он аз капилляр якбора коҳиш меёбад). Аз ин рӯ, қуввати чараёне, ки аз дохили чараён мегузарад, ҳангоми истифодаи электроди таркиби симоб давра ба давра бо гузашти вақт тағйир меёбад. Дар ин ҳолат, галванометр баъзе чараёни миёнаро ба қайд мегирад \bar{J} , ки, чунон ки Илкович нишон дод, метавон ҳисоб кард:

$$\bar{J} = 605 Z c D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{6}}$$

кучо \bar{J} - қувваи ҷорӣ дар мкА

Z - заряди як иони озодшаванда

m - массаи симобест, ки аз капилляр дар 1 сония равон мешавад

D - давраи ташаккулёбии қатрагӣ (вақт байни ду қатори пай дар пай) қатра.

C-концентрацияи ион

Ҳангоми муайянкунии миқдори ионҳо бо усули поларографӣ шартҳои муайян бояд иҷро карда шаванд. Электрики ҳалли озмоишро доимӣ нигоҳ доштан лозим аст, ки ба он миқдори зиёди электролитӣ бепарво, ки замина (**KCl**) номида мешавад, ба даст оварда мешавад. Аз маҳлул, аз ҷумла **O₂**, ки дар катод кам карда мешаванд, бодикқат аз катод деполяризация хориҷ карда шаванд. Бо назардошти ин шартҳо формулаи Илькович арзиши **const** дорад, ки он эмпирикӣ муайян карда шуда, полярограммаро дар ҳалли концентратсияи маъруфи иони муайяншуда хориҷ мекунад. Полярографияи миқдорӣ на танҳо барои муайян кардани таркиби катион дар маҳлулҳо васеъ истифода бурда мешавад, балки электролитҳои мухталифе, ки дар электроди таркидаи симоб кам карда мешаванд.

Саволҳои барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Истилоҳи “поляризацияи электродҳо” чӣ маъно дорад?
- 2) Сабабҳои эҳтимолии поляризация кадомҳоянд?
- 3) Нуқтаҳои асосии назарияи поляризацияи концентратсия кадомҳоянд?
- 4) Истилоҳи “потенциали декомпозиция” чӣ маъно дорад?
- 5) ҚЭХ пошхӯрӣ чист?
- 6) Муодилаи “мавҷи полярографӣ” ва муодилаи Илковичро нависед.
- 7) Шаклҳои асосии поларографияро пешниҳод кунед.
- 8) Шароити баҳодихии ионҳо бо усули поларографӣ чӣ гуна аст?

ФАСЛИ XIII. ХОДИСАИ ЗИЁДШИДДАТӢ

Шиддатнокӣ; шиддатнокии хидроген ва оксиген; Муодилаи Тафел; назарияи ихроҷи таъхир; мубодилаи ҷориш; Муодилаи Фрумкин.

13.1. Ҳодисаи шиддатнокӣ. Электросинтез

Шиддатнокии H_2 аз сабаби тағирнопазирии термодинамикии реаксияҳои электрохимиявӣ, эмфияи вайроншавии электролитҳо аз тавозуни эмфияи хучайраҳои галваникӣ, ки ҳангоми электролиз ба вучуд омадаанд, зиёдтар аст. Аз ин рӯ, потенциали E бо суръати ниҳоят партофта мешавад, ки одатан аз баланси E^0 аз электроди мувофиқ (барои фаъолияти якхелаи ионҳо дар маҳлул) аст. Тафовут дар байни ин миқдорҳо $\eta = E - E^0$ зарфи барзиёди иони додасударо меноманд. Ҳамин тавр, потенциалӣ электроди H_2 аз платина, ки бо платини сиёҳ пӯшонида шудааст, бо H_2 бо фишори 1 атмосфера пур карда шудааст ва ба маҳлул бо таъсири ионҳои $H_2 = 1$ ғўтонда шудааст, маълум аст, ки θ зарба дорад. Ҳамон потенциал бошад, H_2 бояд аз ин ҳалли озод карда шавад ва дар дигар электродҳои инертӣ, ки танҳо интиқолдиҳандаи электрон мебошанд. Дар асл, ҳатто иваз намудани чунин электрод бо Pt ҳамвор ба он оварда мерасонад, ки потенциали эволютсияи H_2 то тақрибан $0,2$ В. тағир меёбад, потенциал барои эволютсияи H_2 ҳатто ҳангоми Pt иваз кардани бо металлҳои дигар зиёд мешавад. Ба ин монанд, ҳангоми аз ҳад зиёд зарари зиёд O_2 дар металлҳои гуногун бароварда мешавад. Баръакси H_2 , як электроди баргардонидашудаи O_2 тамоман иҷро карда намешавад, зеро O_2 дар ҳама металлҳо бо зарари аз ҳад зиёд бароварда мешавад.

Аҳамияти махсус аз ҳад зиёд аст шиддатнокии H_2 ва O_2 , он имкон медиҳад, ки равандҳои электродро идора кунад. Аксар вақт изофабор зиёновар аст, зеро он ҳангоми истифодаи электролиз миқдори зиёди истеъмоли энергияро ба вучуд меорад. Баъд барои

кам кардани он бояд чораҳо андешида шаванд (масалан, ҳангоми гирифтани аз об электролитҳои O_2 ва H_2). Баъзан, изофабор, баръакс, ба даст оварда мешавад ва барои иҷрои як қатор кӯмак мекунад равандҳои электрохимиявие, ки бе он рӯй дода наметавонистанд. Ҳамин тавр, ҳангоми электролиз кардани маҳлули оби намаки Zn, Fe, Ni ва дигар металлҳои фаъол, ки дар як қатор шиддатҳо аз чапи H_2 ҷойгиранд, на металл, балки H_2 бояд дар катод озод карда шаванд. Бо вучуди ин, бо ин электродҳо H_2 бо зарари азим ҳам бароварда мешавад, аз ин рӯ, ҳангоми электролиз кардани маҳлулҳои намаки онҳо металлҳои фаъол (бо миқдори муайяни H_2) озод карда мешаванд.

Шиддатнокии аз ҳад зиёди гидроген, суръати пасти чунин металлҳоро дар маҳлулҳои сероби кислотаи минералӣ шарҳ медиҳад. Илова кардани ионҳои металии вазнин ба маҳлули кислота (Cu^{2+}), обшавии металлҳои фаъол метавонад суръат гирад. Сабаб дар он аст, ки дар натиҷаи таъсири Cu^{2+} бо металлҳои фаъол, дар сатҳи он пардаи металии Cu ба вучуд меояд, ки дар он H_2 бо зарядҳои камтар бароварда мешавад.

Ҳолатҳои баръакс низ имконпазиранд, масалан, руҳҳои муттаҳид карда шуда, он дар кислотаҳо ҳалшавии руҳро суст мекунад (зеро аз ҳад зиёд шудани H_2 дар симоб хеле баланд аст) H_2 аз ҳад зиёд аз ҳад зиёд будани H_2 имкон медиҳад, ки бо электролизи маҳлули оби $NaCl$ дар катоди Hg ҳосил шавии $NaOH$ –ро ба даст оварда шавад. Шикасти H_2 ба Hg он қадар бузург аст, ки Na^+ ионҳо ҳангоми электролиз ҳолӣ намешаванд, аммо Na^+ , ва метале, ки Na сохта шудааст, дар симоб пароканда шуда, ба амал ҳамроҳ мешавад. Агар зарари аз ҳад зиёди H_2 мавҷуд набуд, заряди батареяи Pb имконнопазир аст (зеро вақте барқ ки батарея аз батарея мегузарад, на H_2 , балки Pb дар катод бароварда мешавад). Шадри аз ҳад зиёди гидроген дат кардани баъзе металлҳоро суст мекунад; изофанависии H_2 ва O_2 дар электросинтези органикӣ васеъ истифода мешаванд. (масалан, барқаршави CO_2 то $HCOOH$, ацетон то спирт ва ҳоказо). Шиддатнокии H_2 потенциали зиёд O_2 потенциали оксидшавиро

зиёд мекунад, ки он инчунин як қатор равандҳоеро имкон медиҳад, ки дар шароити мувозинат рух дода наметавонанд дар шароити мувозинат қарор надихед.

Амалан муҳимтар шиддатнокии H_2 аз ин рӯ, ба таври муфассал баррасӣдида мебароем. Шиддатнокии ҳидроген $\eta =$ фарқиятҳои потенсиалӣ, ки H_2 дар электроди додашудаи E ва дар электроди сиёҳкардаи Pt бароварда мешавад. Арзиш η таҷрибавӣ ҳамчун ҚЭХ чен карда шуд таҷзия дар ҳучайрае, ки аз ин 2 электрод иборат аст (озмоишӣ ва бозгашт). Андозагирии изофаи барқ мушкилтар аст, зеро он аз ҳузури ифлоскунандаҳо дар сатҳи электрод ва як қатор омилҳои дигаре, ки онҳоро ба назар гирифтани душвор аст, вобаста аст. Аз ин рӯ, ба даст овардани натиҷаҳои таҷрибавии таҷрибаомӯзӣ кори хеле бодикқатро талаб мекунад.

Дар натиҷаи омӯзишҳо муайян карда шуд, ки аз ҳад зиёд H_2 аз табиати электроди металлӣ, зичии чараёне, ки тавассути маҳлул мегузарад, t^0 , инчунин аз мавҷудияти сурфактантҳо ва ионҳои заряднок дар маҳлул вобаста аст. Хусусан аз ҳад зиёд аз табиати электроди металлӣ вобаста аст. Дар ин ҳолат, вобастагии антибиотикии аз ҳад зиёд будани H_2 ва энергияи хоси бетони металл қобили қайд аст. Металҳои баланд σ (Pt, Pd) дорои зарари аз ҳад зиёди ками H_2 ва дар металлҳои, ки арзиши кам доранд, тавсиф мешавад σ (Pb, Hg) H_2 бо аз ҳад зиёд шадид бароварда мешавад. Аз ин рӯ, бо иваз кардани маводи катод, аз болои баромади H_2 назорат кардан мумкин аст. Зарурияти аз ҳад зиёд будани гидроген аз зичии кунунии i ба ҳалли ман вобаста аст. Тафел нишон дод, ки муносибати ин миқдорҳо бо формулаи зерин ифода кардан мумкин аст:

$$\eta = a + b \lg i$$

дар кучо “ a ” ва “ b ” қиматҳои доимӣ мебошанд. Доимии a , ба миқдори аз ҳад зиёд ба изофаборӣ дар $i = 1 \text{ a} / \text{cm}^2$ баробар аст, аз маводи электрод саҳт вобаста аст. Қимати барои ҳама электродҳо тақрибан якхела аст, $b = 0,166$ дар ҳарорати хонагӣ. Формулаи Тафел дар доираи васеи зичии ҷорӣ муайян карда мешавад.

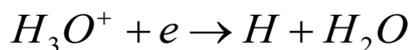
Шиддати зиёдати H_2 бо афзоиши ҳарорат каме баланд мешавад. Вақте ки ҳарорат аз 10 баланд мешавад, коэффисиенти “ b ” дар формулаи Тафел меафзояд ≈ 0.0004 . Шиддати зиёдати аз таркиби маҳлул вобаста аст, аз омехтаҳои сурфактивӣ ва ионаҳои зарядноки заряднок махсусан қавӣ мебошанд.

13.2. Назарияи баландшиддати H_2

Шиддатнокии барқ аз он иборат аст, ки озодшавии электролитии ион бо бартараф кардани монеаи муайяни энергетикӣ алоқаманд аст, ки хароҷоти нерӯи иловагиро талаб мекунад. Ҳар гуна раванде, ки дар электрод мондани ионҳоро бозмедорад, метавонад боиси аз ҳад зиёд шудани шамол гардад.

Биёед ба пуррагӣ назарияи H_2 -ро баррасӣ кунем аз ҳад зиёд.

Раванди баровардани электролит H_2 иборат аз якчанд марҳилаҳои пайдарпай. Аввалин инҳо паҳншавии ионҳои гидроксид ба сатҳи катод мебошанд. Дар марҳилаи **II**, ионҳои гидрогеншудаи H_2 , ки ба электрод наздик мешаванд, аз ҷониби реаксия хориҷ карда мешаванд:



Атоми атомарии H_2 ба рӯи адсорбсия карда мешавад, пас марҳилаи **III** - рекомбинатсияи 2 атомҳои адсорбент H_2 ба молекула ва хориҷ кардани H_2 дар шакли ҳубобӣ аз маҳлул. Суръати умумии ҷараёни гетерогенӣ бо суръати сусттарин марҳилаи он муайян карда мешавад, ки қимати зарбияти H_2 -ро муайян мекунад. Аз ин рӯ, фаҳмидан лозим аст, ки кадоме аз 4 марҳилаи номбаршуда суст (маҳдуд) аст.

Тафел, бо назардошти он, ки чунин марҳила ҷараёни рекомбинатсияи атомҳои H_2 мебошад Аммо, арзиши коэффисиенти “ B ” дар муодилаи Тафел ба даст овардашуда бо маълумотҳои таҷрибавӣ розӣ нестанд. Баъдтар, Эрдей-Груз ва Фолмер нишон доданд, ки ихроҷи иони гидрогеншудаи H_2 марҳилаи маҳдудкунанда аст. Ин назария, ки назарияи барҳам

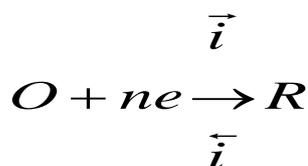
хӯрдани ионҳо ном дорад, аз ҷониби Фрумкин таҳия шуда, ҳоло дар тамоми ҷаҳон эътироф шудааст.

13.3. Назарияи баровардани ишқор ва асоснокии ҳозираи он

Марҳилаи интиқоли омма ба ҳама равандҳои гетерогенӣ ҳос аст. Ҳамзамон, марҳилаи гузариши заррачаҳои заряднок (электронҳо ва ионҳо) аз интерфейси электрод - марҳилаи халқунӣ (марҳилаи - ионизатсия) марҳилаи махсуси электрохимиявӣ мебошад. Ҳоло исбот шудааст, ки марҳилаи партофтани - ионизатсияи ҳама гуна равандҳои электрод бо суръати ниҳойӣ идома дорад. *Назарияе, ки қонунҳои кинетикии интиқоли зарраҳои заряднок аз сарҳадҳои фазаро тавсиф мекунад, назарияи таъхири дермонда номида мешавад.*

Тасаввуроти суштасавии амали электрохимиявӣ дар охири асри 19 ба амал омадааст. Аммо, бори аввал дар шакли микдорӣ дар робита ба аксуламали мушаххас, эволютсияи электрохимиявии гидроген, назарияи ихроҷи таъхир дар соли 1933 аз ҷониби Фолмер М., Эрдей-Груз Г. таҳия карда шуд. Фрумкин, ки таъсири майдони электрикии қабати дуқаро ба интиқоли зарраҳои заряднок ба назар гирифтааст.

Фарз мекунем, ки суръати намуди электроди навъи зерин:



бо марҳилаи ихроҷ-ионизатсия муайян карда мешавад. Дар ин шароит, суръати умумии раванд ба фарқияти суръате, ки реаксия аз чап ба рост ва аз рост ба чап ҷараён мегирад, баробар аст:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$$

Дар потенциали мувозинат, вақте ки ман $i = 0$

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

Қимати i_0 ҷараёни мубодила номида мешавад (зичии ҷорӣ мубодила). Агар потенциал аз тавозун манфӣ бошад, пас $i^{\rightarrow} < i^{\leftarrow}$ ва ҷараёни катодик тавассути система ҷараён мегирад ($i > 0$). Агар $E > E_p$ бошад, пас $i^{\leftarrow} < i^{\rightarrow}$ ва ҷараёнҳои анод дар система ҷараён мегиранд ($i < 0$). Тағирёбии эҳтимолӣ аз сабаби ба таъхир афтодани марҳилаи ионизатсия зарари барзиёд номида мешавад.

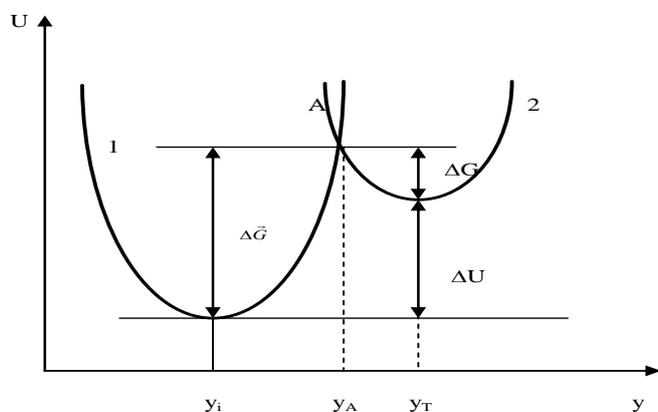
Бо марҳилаи маҳдуди зарядҳо-ионизатсия, тавозуни худии электрод вайрон мешавад, ба тавре ки муодили Нернстро дар чунин шароит барои ҳисоб кардани E истифода бурдан мумкин нест. Барои суръати ҷараёнҳои мустақим ва баръакс, дар асоси назарияи суръати мутлақ, дар наздикии аввал мо метавонем чунин нависем:

$$i^{\rightarrow} = nFkC_0^{adc} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\rightarrow \neq}}{RT}\right)$$

$$i^{\leftarrow} = nFkC_R^{adc} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\rightarrow \pm}}{RT}\right)$$

дар онҷо k – константоҳои суръати реаксия. $\Delta G^{\rightarrow \neq}$, $\Delta G^{\rightarrow \pm}$ – энергияи стандартии озодшавии фаълкунии ташаккули маҷмӯи фаълшуда мутаносибан барои равандҳои катодӣ ва анодӣ;

C_i (адс) - консентратсияи моддаҳои реаксия дар ҳолати



Вобастаии энергияи потенциали моддаҳои ҳамтаъсир шуда (1) ва маҳсулоти реаксия (2) аз координатаҳои умумии ҳалқунанда

адсорбентӣ, яъне. дар қисми зичии қабати барқи дукарата ё дар сарҳади байни қабати зич ва диффузия. Агар потенциал дар ҷойе, ки зарраҳои реаксиякунанда ҷойгир аст, ишора кунед ψ_1^* , пас C_i (адс) -ро бо

формулаи Болсман ҳисоб кардан мумкин аст:

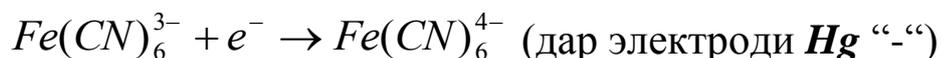
$$C_i^{(E/B)} = \frac{g_i}{Z_i} \exp\left(\frac{g_i - z_i F \psi^*}{RT}\right)$$

ки дар онҷо g_i -энергияи стандартии озоди

адсорбсияи мушаххаси компоненти i ; z_i - заряди компонент - бо назардошти аломат; $z_i F \psi^*$ - энергияи электростатикии адсорбсияи ҷузъ.

Барои ҳисоб кардани энергияи фаълқунӣ, вобастагии энергияи потенциалии система аз роҳи реаксияро баррасӣ мекунем. Бо чунин баррасии миқдор, миқдор $\overline{\Delta G}^\ddagger$ - инчунин энергияи потенциалии ҳолати фосилавӣ, аммо дараҷаи нисбии ҳолати ниҳой. Бо роҳи реаксия гуфта он параметрҳое мебошанд, ки дар ҷараёни электрод ҷараён мегиранд.

Дар муддати тӯлонӣ боварӣ дошт, ки тағйирёбии энергияи потенциалӣ дар ҷараёни электрод бо дарозии пайвандҳои кимиёвӣ алоқаманд аст, ки дар ҷараёни байни атомҳои зарраҳои реактивӣ ё байни зарраҳои электроактивӣ ва электрод вайроншуда алоқаманданд. Бо ин тафсири хатҳои потенциалӣ, роҳи реаксия бо тағйир ёфтани дарозии вомбаргҳо ё ташаккулефта муайян карда мешавад. Аммо, ин тафсир хеле содда аст. Як қатор аксуламалҳои электрохимиявиро қайд кардан мумкин аст, ки дар давоми он шикастани алоқаҳо дар ионҳо ё молекулаҳо мавҷуд нестанд, аммо бо вучуди ин онҳо бо марҳилаи разряд-ионизатсия маҳдуд мебошанд.



Дар айни замон, ҳама гуна аксуламалҳои электрохимиявӣ ба тағйирёбии заряди зарраҳои реаксия оварда мерасонанд ва аз ин рӯ, зарари аз ҳад зиёди диполҳои ҳалқунанда дар атрофи ин зарраҳо ба вучуд меояд. Чунин таҷдиди ҳалқунанда ҳам бо тағйирёбии назарраси энергияи потенциалӣ ҳамроҳ мешавад ва аз ин рӯ метавонад барои бунёди хатҳои потенциалии энергетикӣ асос бошад, ки дар он роҳи реаксия координати муайяни

умумичахониро нишон медиҳад (y) тавсифи тақсимои диполҳои пардохтпазир. Тибқи консепсияҳои муосир, тағйирёбии пардохтпазирӣ омили муайянкунанда дар чараёни ҳодисаи элементарӣ мебошад, ҳадди аққал дар ҳолати умумӣ инчунин бояд ба назар гирифт, ки шиддати зичии пайванди химиявӣ дар зарраҳои реаксияшаванда. Консентратсияи реорганизатсияи пардохтпазирӣ ба механизми зерини рӯйдодҳои элементарӣ дар марҳилаи партофтанионизатсия оварда мерасонад.

Тадбиқи принсипи Франк-Кондон, гузариши як электрон бидуни партоб ё чаббӣ қуантҳои энергия танҳо ба шарте имконпазир аст, ки миқдори умумии энергияи электрон дар ҳолати аввала ва ниҳой сурат гирад, тақрибан ҳамон. Сатҳи электрони давлатҳои ибтидоӣ ва ниҳой дар зери тағйирёбии гармии ҳалкунанда ҳал карда мешаванд. Вақте ки дар натиҷаи ин тағйиротҳо тақсимои диполҳои ҳалкунанда дар минтақаи реаксия ба вуҷуд меоянд, ки он ҳам ба ҳолати аввалия ва ҳам ниҳой (нуқтаи **A**) мувофиқат мекунад, эҳтимолияти гузариши механикӣ-квантӣ (туннел) аз электрон ба металл ба зарраҳои реаксия пайдо мешавад. Агар чунин гузариш рух диҳад, пас система ба хати имконпазири ҳолати ниҳой мегузарад ва дар баробари он ба координати мувозинат " y "₊ ором мешавад. Ҳамин тариқ, дар равандҳои оддӣ электрод энергияи фаъолкунӣ азнавташкилдиҳии диполҳои ҳалкунанда барои гузариши квантӣ-химиявӣ як электрон аз ҳолати аввал то ба ҳолати ниҳой зарур аст. Хусусияти хоси равандҳои электрод аз он иборат аст, ки сатҳи ибтидоии электрон дар онҳо метавонад дар доираи васе фарқ карда, потенциали электронро тағйир диҳад.

Таҳлили қадвалҳои потенциалии баррасии реаксия нишон медиҳад, ки дараҷаи мувозинати энергияи ҳолати ибтидоӣ (шакли оксидшудаи электронҳои **O** ва " n " дар металл) пасттар хоҳад буд, ҳамон қадар бузургтар $g_0 + nF(E - \psi_1)$ ва дараҷаи энергияи мувозинати ҳолати ниҳой (шакли коҳишбандаи **R**) камтар аст, ҳамон қадар gk калон бошад. Ҳамин тавр, тағйирот дар фарқиати ин сатҳҳо.

$$\delta(\Delta U) = \delta \left[g_0 + nF(E - \psi_1) - g_R \right]$$

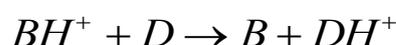
Аз назарияи азнавташкилдиҳии пардохтпазирӣ тағйирёбии энергияи фаълкунӣ бармеояд

$$\delta \left(\Delta \vec{G}^{\pm} \right) = \alpha \delta(\Delta U)$$

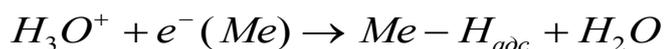
кучо α - коэффисиенти интиқол, ки бояд шартӣ конеъ гардонида шавад

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Охирин муодила бо номи таносуби Бренстед маълум аст, ки он барои аксуламалҳои оммавии вобаста ба интиқоли протон аз кислота ($B.H.^+$) ба пойгоҳи (D):



Назарияи партофтани таъхир дар марҳилаи ибтидоии он ба қонунҳои раванди электрод асос ёфтааст:



Агар мо як электродӣ металлиро асос ҳисоб кунем, пас реаксияҳо пурра аналогӣ мешаванд. Бо ин аналогия ишора карда, Фрумкин муносибати Бронстедро ба назарияи ихроҷи таъхирҳо чорӣ кард. Назарияи азнавташкилдиҳии пардохтпазирӣ имкон дод, ки робитаи Бренстед равандҳоеро маҳдуд карда шаванд, ки бо марҳилаи обёрӣ-ионизатсия маҳдуданд.

Аз муодилаҳо ин бармеояд

$$\Delta \vec{G}^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} + \alpha(g_0 - g_R) + \alpha nF(E - \psi_1)$$

кучо $\Delta \vec{G}^{\neq}$ - арзиши стандартӣ энергияи фаълсозӣ.

Барои чараёни мустақим:

$$\vec{i} = nFC_0^0 k_s^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\alpha nFE}{RT} \right]$$

кучо $k_s^0 = k \exp \left(-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT} \right)$ суръати мутлақи гетерогении як реаксияи электрохимиявӣ.

Мувофиқи назарияи азнавсозӣ, миқдор K_s^0 танҳо аз равандҳои электрод ва табиати ҳалқунанда вобаста аст, аммо аз металлҳои электрод вобаста нест.

Омили $\exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT}\right]$ нишон медиҳад, ки суръати марҳилаи обёрӣ баландтар аст, ҳамон қадар энергияи адсорбсияи мушаххаси моддаҳои реактивӣ ва маҳсулоти реаксия зиёдтар аст. Аксар вақт ин омил бо K_s^0 мутлақи мутлақ муттаҳид карда мешавад ва ҳамин тариқ сатҳи констатаи гетерогениро ҷорӣ мекунад

$$k_s = k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_k}{RT}\right]$$

ки суръати марҳилаи партофтани-ионизатсияро бо назардошти таъсири мушаххаси моддаҳои реаксияшаванда ва маҳсулоти реаксия бо сатҳи электрод тавсиф мекунад. Аз ин рӯ, арзиши K_s^0 низ аз метали электрод вобаста аст. Омили $\exp\left[\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}\right]$ таъсири қабати барқи дукаратаро ба суръати марҳилаи обкашӣ инъикос мекунад ва табиати ин таъсир аз таносуби аломатҳои z_0 ва ψ_1 .

Арзиш

$$k_s^{(uzm)} = k_s \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}\right]$$

реаксияи электрохимиявии доимии ченкардашуда ё номаълумро меноманд. Барои барқ

$$\vec{i} = nFk_s^{(uzm)} C_0^0 \exp\left[-\frac{\alpha nFE}{RT}\right]$$

Барои суръати ҷараёни баръакс

$$\overleftarrow{i} = nFk_s^{(uzm)} C_R^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right]$$

бо арзиши якхелаи суръати доимии K_s^0 (андоза), агар потенциали E нисбат ба потенциали стандартии E^0 реаксия (1) чен карда шавад

Азбаски мубодилаи ҷорӣ $i_0 = \vec{i}(E_p) = \overleftarrow{i}(E_p)$ он гоҳ ҷараёни умумии ченшудаи марҳилаи ихроҷшавиро метавон нишон дод:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_0 \left[\frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right] = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F (E_p - E)}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F (E_p - E)}{RT} \right] \right\}$$

ва аз ин рӯ

$$i = i_0 \left[\frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right] = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1)$$

Дар асоси муодилаи Нернст

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^0}{C_R^0}$$

$$i_0 = \vec{i}(E_p) = n F k_S^{(uzm)} C_0^0 \exp \left(- \frac{\alpha n F E_p}{RT} \right)$$

баъд

$$i_0 = n F k_S^{(uzm)} (C_0^0)^{1-\alpha} (C_R^0)^\alpha \quad (2)$$

ё

$$i_0 = n F C_0^0 k_S^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) g_0 + \alpha g_k}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} \right] (C_0^0)^{1-\alpha} (C_R^0)^\alpha$$

Муносибатҳо (1) ва (2) муодилаҳои асосии назарияи партофтани таъхир мебошанд.

Ҳангоми омӯзиши эволютсияи гидроген аз маҳлули обии кислотаҳо муодилаи Тафел ба даст оварда мешавад:

$$\eta = a + b \lg i$$

Дар нишебии хати рости Тафел ($\eta - \lg i$) коэффисиенти интиқолро пайдо кардан мумкин аст α ва он гоҳ i –ро ҳисоб кардан мумкин.

Дар изофаҳои аз ҳад зиёди манфӣ $\left(-\eta \gg \frac{RT}{F} \right)$ зерин аз

муодилаи (1) меояд

$$\eta = \frac{RT}{(1 - \alpha) n F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1 - \alpha) n F} \ln |i|$$

Бузурги калонӣ мусбат η - мувофиқ ба ҷараёни электроредуксия ($O + ne^- \rightarrow R$) ва калонтарин манфӣ ($R - ne^- \rightarrow O$).

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Истилоҳи “аз ҳад зиёд” чӣ маъно дорад?
- 2) Оё дар истилоҳоти "қутбдорӣ" ва "аз ҳад зиёд" тафовут вучуд дорад?
- 3) Омилҳои асосии таъсир ба бузургии шиддат кадомҳоянд?
- 4) Муодилаи Тафелро шарҳ диҳед.
- 5) Муқаррароти асосии назарияи ихроҷи таъхирҳо кадомҳоянд?
- 6) Оё қуввати ионии маҳлул ба зиёдатӣ аз гидроген таъсир мекунад?

ФАСЛИ XIV. ЗАНГЗАНИИ МЕТАЛЛҲО ВА МАНБАҲОИ ЧАРАЁНИ ЭЛЕКТРОХИМИЯВӢ

Коррозия; зангзани доимӣ ва маҳаллӣ; сураъти зангзанӣ; усулҳои химиявии электрохимиявии муҳофизат; манбаҳои ҷараёни электрохимиявӣ; манбаҳои ибтидоии ҷорӣ; батареяҳо генераторҳои электрохимиявӣ; ҳуҷайраҳои сӯзишворӣ

14.1. Зангзани ва усулҳои муҳофизати металлҳо

Коррозия ин раванди нобудшавии худазхуд металлҳо ҳангоми тамос бо муҳит мебошад. Аксар вақт дар муҳандисӣ зухуроти зангзанӣ ҳангоми металлҳо бо маҳлулҳои электролит ба амал меоянд. Аз ин рӯ, раванди зангзанӣ одатан як раванди муқаррарии электрохимиявӣ мебошад. Аммо, баъзан аз зангзанӣ як механизми кимиёвӣ пайдо мешавад.

Зангзанӣ аксар вақт бо таъсири гуногуни беруна шиддат мегирад. Бо фишори назарраси механикӣ ё фишорҳои дохилӣ, шикастани зангзани металл имконпазир аст; ҳангоми бори изолятсияи механикӣ, хастагии занг ба амал меояд. Дигар омилҳо иборатанд аз сурхшавӣ, кавитацияи моеъ ва ғ. Зангзанӣ инчунин метавонад ба воситаи ҷараёни электрикӣ рух диҳад ("ҷараёнҳои" дар хок)

Зангзанӣро аз рӯи навъи муҳите, ки ба металл таъсир мекунад, тасниф кардан мумкин аст. Дар муҳитҳои ғайри электролит ва электролитҳо зангзанӣ мавҷуд аст. Ба аввал газҳои хушк, моеъҳои органикӣ (бензин, инчунин металлҳо дар ҳолати ғудохта мешаванд. Муҳитҳои электролитҳо хеле гуногунанд - муҳити зист (атмосфера), маҳлули обӣ ва об, хокҳои тареву, ғудохтаҳо ва маҳлулҳои ғайрии оби электролитҳо.

Зангзанӣро инчунин аз рӯи намуди осебҳо тасниф кардан мумкин аст. Зангзанӣ метавонад доимӣ буда, ба тамоми сатҳи берунаи намунаҳои металлӣ ё маҳаллӣ таъсир расонад. Занги доимӣ метавонад яксон ва нобаробар бошад. Вобаста аз паҳнӣ ва

умқи майдони захм бо зангзании маҳаллӣ, коррозия бо нуқтаҳо, захмҳо, нуқтаҳо (питтинг) ё зангзании зеризаминӣ нишон дода мешавад. Занги зангзании байнисарҳангӣ аксар вақт пайдо мешавад ва дар минтақаҳо байни кристалитҳои алоҳидаи металлӣ паҳн мешавад. Ҳангоми раҳнагузори зангзанӣ дар минтақаи *intergranular* ё дар кристаллитҳои алоҳида тарқишҳо ба вуҷуд меоянд.

Қариб ҳама металлҳо, ба истиснои металлҳои олий, занг мезананд. Баъзе намудҳои зангзанӣ интихобӣ мебошанд, яъне кресияи зангзанӣ барои ҳулаҳо танҳо дар иртибот бо муҳит ба назар мерасад.

Барои чен кардани сатҳи зангзанӣ параметрҳои гуногун истифода мешаванд; талафоти оммавии металл барои як муддати муайян, ки дар як сатҳи воҳид ҳисоб карда мешавад, кам шудани ғафсии намуна, зичии ҷараёни электрии баробар ва ғайра. Барои аксари металлҳо (бо назардошти вазни онҳо ва зичии онҳо) дар ҳолати заифи ягонаи муттасил, ин параметрҳо бо тартиби $1 \text{ г} / (\text{м}^2 \text{ сол}) \approx 1 \text{ мм} / \text{сол} \approx 10^{-4} \text{ А} / \text{м}^2$.

Таҳлили равандҳои зангзанӣ бо омӯзиши парокандашавии ин металл бо муайян кардани хусусияти аксуламали катодикӣ ва аниқ кардани локализатсияи анод ва қисмҳои катодӣ алоқаманд аст.

Ҳангоми зангзани, потенциалии мувозанати барои реаксияи пастшавии оксидант ҳамеша нисбат ба реаксияи ҳалшавии металлӣ додашуда (барои таркиби маҳлули додашуда) ҳамеша мусбат аст. Реаксияҳои асосии катодӣ дар зангзании металлҳо тақсироти H_2 мебошанд. Танҳо дар мавридҳои махсус, ҳангоми мавҷудияти реагентҳои мувофиқ, реаксияҳои коҳиши Cl_2 , HNO_3 ё дигар моддаҳои оксидкунанда дучор мешаванд. Реаксияи ҷудошавии H_2 назар ба аксуламали O_2 потенциалҳои манфии зиёдтар дорад. Аз ин рӯ, коррозия бо партоби H_2 танҳо барои металлҳои дорои эҳтимолияти манфии мувозинати нисбатан манфӣ мушоҳида мешавад – ишқори ва ишқорзамини, *Al*, *Mg*, *Zn*, оҳан ва ғ.; он асосан дар муҳити кислота ва ишқорӣ мавҷуд аст.

Занги оксиген ҳангоми тамос бо ҳаво, аксар вақт дар маҳлулҳои бетараф (атмосфера, зангани дар обҳои баҳр) ба амал меояд.

14.2. Муҳофизати зангани

Усулҳои электрохимиявӣ ва ғайримехимикии муҳофизати металлҳо аз зангани вучуд доранд. Усулҳои ғайри электрохимиявӣ қабатҳои доимии муҳофизатӣ доранд, ки металлро аз таъсири муҳити беруна ҷудо мекунанд - ранг, полимер, битум, сирдор ва дигарон. Камбудии умумии ин рӯйпӯшҳо дар он аст, ки ҳангоми вайроншавии механикӣ онҳо муҳофизати худро гум мекунанд ва манбаи маҳалли зангани дар металл пайдо мешавад.

Усулҳои электрохимиявии муҳофизати пойгоҳ дар принципҳои гуногун:

1. ба қор бурдани рӯйпӯшҳои муҳофизатии галваникӣ ба сатҳи металли зангада - қабати тунуки филизи ба зангананда тобовар;
2. оксиди электрохимиявии рӯи замин ё афтидани дигар моддаҳои қабатҳои болоии замин;
3. таъсир ба хусусиятҳои поляризатсияи металли зангадагӣ;
4. таъсир ба потенциали металли зангананда.

Барои таъсир расонидан ба хосиятҳои поляризатсия иловаҳои гуногун дар маҳлул - ингибиторҳои зангананда ба рӯи металл адсорбсия карда мешаванд ва суръати реаксияҳои катодӣ ва анодиро коҳиш медиҳанд. Ингибиторҳоро асосан барои маҳлулҳои кислотаи электролитҳо, баъзан барои ингибиторҳои бетараф пайвастагиҳои гуногуни органикии дорои гурӯҳҳои функционалӣ - OH , SH , -NH_2 , -COOH ва дигарон қор бурда мешаван. Шартҳои таъсири ингибитор адсорбсияи он дар рӯи металл дар қудрати беист. Агар ин потенциал аз нуқтаи сифрии металли додашуда дур бошад, пас молекулаи бетарафи ингибитор адсорбсия карда намешавад. Дар ин ҳолат, ингибиторҳо, ки вобаста ба аломати заряднокии сатҳи рӯи замин ё катионҳо ё анионҳо, ионҳоро тавлид мекунанд, истифода бурда мешаванд.

Аксар вақт таъсири ингибиторӣ ҳангоми истифодаи омехтаи якчанд моддаҳо ба таври назаррас беҳтар карда мешавад.

Бо поляризатсияи катодикии металл, суръати худидоракунии он коҳиш меёбад. Потенсиали метали асли метавонад ба самти манфӣ тағир дода шавад, агар он бо дигар пайвастагиҳо бо дигар металлҳои электрогенативӣ, ки дар ҳамон як электролит ҷойгиранд, пайваст карда шавад. Дар ин ҳолат, як ҷуфти галваникӣ як макроскопӣ ба вучуд меояд, ки дар он метали асли дар зери таъсири дуум катодикии қутбӣ аст. Метали дуум, пайпоқ, анодӣ қутбдор аст ва дар натиҷаи обшавии анод тадричан истеъмол карда мешавад. Ин намуди муҳофизати металлӣ муҳофизати катодӣ номида мешавад. Намунаи он оҳани руҳ мебошад, ки дар он руҳ ҳамзамон ҳамчун муҳофиз ва муҳофизати катод баромад мекунад.

Баъзан муҳофизати анод истифода мешавад, ки дар давоми он потенциал ба самти мусбат мегузарад. Агар дар айни замон потенциали металлҳои пассивӣ ба даст оянд, суръати худсохт афзоиш намеёбад, балки якбора кам мешавад. Барои тағйир додани потенциал ба самти мусбат, он барои тезонидани аксуламалҳои катодикии конъюктӣ басанда аст. Барои ин, моддаҳои оксидкунанда ҷорӣ карда мешаванд, ки ба осонӣ катодӣ коҳиш меёбанд, масалан, ионҳои хромат. Суръати эволютсияи катодикии гидроген метавонад бо суръат илова кардани қабати болоии сатҳи миқдори ками металлҳои платина, ки дорои таъсири каталитикии сахт аст (Томашов, 1949).

Роҳи беҳтарини маълум кардани паст кардани коррозия ин хром, никел ва дигар металлҳо мебошад. Муқовимати зангзании чунин пӯлодҳои зангногир аз он иборат аст **Cr** ба осонӣ гузарон мешавад. Ин хусусият хӯлаҳои дорои миқдори ками **Cr** дорад. Аз ин рӯ, ин хӯлаҳо хеле фаъоланд ва суръати худшавии онҳо хеле паст аст.

14.3. Манбаъҳои ҷараёни электрохимиявӣ

Манбаъҳои ҷараёни электрохимиявӣ дастгоҳҳои мебошанд, ки имкон медиҳанд энергияи химиявӣ ба энергияи барқ табдил дода шаванд. Дар асоси равандҳои гуногуни оксид, метавонист шумораи зиёди манбаъҳои ҷараёни электрохимиявиро бунёд кунад. Аммо, танҳо шумораи ками системаҳои электрохимиявӣ ба талаботи дар амалия гузошташуда ҷавоб медиҳанд. Ба манбаъҳои ҷорӣ электрохимиявӣ талаботҳои зерин гузошта мешаванд:

1. Шояд арзиши калони ҚЭХ андозаи ҚЭХ мутобиқи қонунҳои термодинамикаи электрохимиявӣ ҳисоб кардан мумкин аст. Аммо, бояд дар назар дошт, ки ҳангоми расидан ба фарқияти эҳтимолии муайян дар электродҳои манбаи ҷараён реаксияҳо бо иштироки молекулаҳои ҳалкунанда имконпазир мешаванд. Ҳамин тавр, дар қарорҳои обӣ бо фарқияти потенциалии $\sim 1,23 \text{ В}$, H_2 дар як электрод ва O_2 аз ҷониби дигар бароварда мешаванд. Аз ин рӯ, аз нуқтаи назари динамикаи электрохимиявӣ эҷод кардани манбаъҳои ҷорӣ бо ҚЭХ > 1.231 ғайриимкон менамояд. Аммо, чунин сарчашмаҳои ҷорӣ эҷод шудаанд. Инро бо он далолат кардан мумкин аст, ки ҷараёнҳои мубодилаи реаксияи эволютсияи H_2 ва O_2 дар як қатор электродҳо хурданд, яъне. Ин равандҳои электрод бо зарари азим идома доранд. Дар натиҷаи изофабор, ҳадди болоии э.м.ф то $2,0\text{-}2,8 \text{ В}$. аст. Аз ин рӯ, арзиши мусбати изофабор.
2. Шояд дуршавии хурдтари фарқияти эҳтимолии байни электродҳо аз ҚЭХ ҳангоми истифодаи манбаъҳои ҷорӣ. Ин ба поляризатсияи электродҳо ва пастшавии шиддат ба муқовимати дохилии он вобаста аст.
3. Манбаи ҷорӣ иқтидор, яъне. таъминоти бузурги қувваи барқ барои як миқдор ё ҳаҷми воҳидҳо.
4. Зичии ҳадди баландтарини қувваи барқ, яъне. миқдори максималии энергия дар як воҳиди вақт ба воҳиди масса ё ҳаҷми

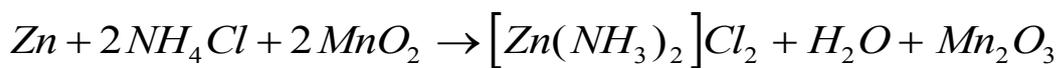
манбаи чараён дода мешавад. (сатҳи контактии маводи электрод бо маҳлул электродҳои исфанчоро ё порс мебошад)

5. Ҳадди ақали худгардӣ. Худтанзимкунӣ ба аз даст додани иқтидори манбаи чараён бо чараёни кушод дахл дорад.
6. Манбаъҳои чараёни электрохимиявӣ ба се гурӯҳ тақсим мешаванд:
7. манбаъҳои ибтидоии ҷорӣ;
8. манбаъҳои дуввум ҷорӣ (батареяҳо аккумуляторҳо)
9. генераторҳои электрохимиявӣ.

14.4. Манбаъҳои ибтидоии ҷорӣ

Унсурҳои Лекманше: $Zn / NH_4 Cl / MnO_2 + C / C$ ҚЭХ - 1,5 ÷ 1,8

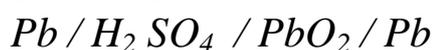
В. Орд ё крахмал ва баъзе намакҳо ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $HgCl_2$) ба маҳлули NH_4Cl илова карда мешаванд. Асои карбон дар атрофи $MnO_2 + C$ ҳамчун электрод **II** хизмат мекунад. Реаксияи ҷорӣ:



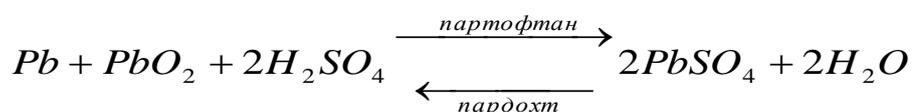
Сарчашмаҳои ибтидоии ҷорӣ пас аз истифодаи моддаҳои, ки аз он сохта шудаанд, қорношоҷам мешаванд.

Аккумуляторҳо онҳо чунин ҳуҷайраҳои галваникиро меноманд, ки онҳоро дубора истифода кардан мумкин аст. Моддаҳои пайдошудаи чараён метавонанд дар вақти аз аккумулятор аз манбаи дигар гузариши чараёни доимии барқ ба вуҷуд оянд. Раванди барқароршавии моддаҳои фаъол заряди батарея номида мешавад.

Мисоли классикӣ батареяи сурб мебошад:

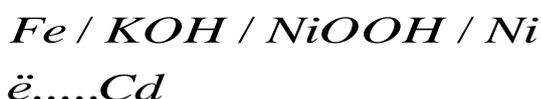


бо электродҳо аз ду оксиди сурб ва бо 25-30% маҳлули H_2SO_4 ҳамчун электролит. Ҳангоми истехсоли чараён, чараёни зерини умумӣ ба амал меояд:

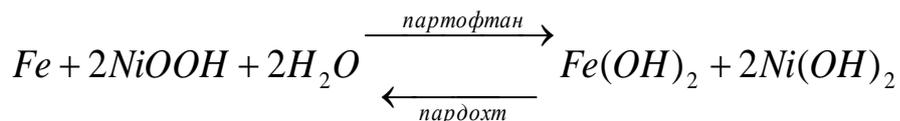


Ҳангоми партофтан, ин раванд аз рост ба чап мегузарад. Э. ба 2.1 В. мерасад Камбудихои асосӣ қобилияти паст ва мӯҳлати хизмати кӯтоҳ мебошанд.

Тақсимои назарраси аккумуляторҳои ишқроии оҳанӣ ва кадмий-никелӣ:



бо ҚЭҲ - 1.35-1.4 В.



Кӯшишҳо барои сохтани батареяҳо дар асоси ячейкаҳои ҳавоӣ гузаронида мешаванд. Мушкилот - пешгирӣ аз нобудшавии электродҳои ҳавоӣ ҳангоми пуркунии барқ.

Генераторҳои электрохимиявӣ. Хусусияти он аст, ки моддаҳои фаъоли электрохимиявӣ дар истеҳсоли электродҳо пешакӣ гузошта намешаванд, балки дар ҳолати истифода шуданашон дода мешаванд. Ин муттасилии манбаи ҷорӣ назариявиро барои муддати дуру дароз таъмин мекунад. Принсипи кор истифодаи реаксияи оксидшавии сӯзишвории табиӣ барои тавлиди мустақими нерӯи барқ мебошад. Чунин дастгоҳҳо хучайраҳои сӯзишворӣ меноманд. Ҳамчун агенти оксидкунанда қариб ҳамеша оксигенҳои тоза ё оксигенҳои атмосфера истифода мешаванд. Водород, гидразин, метанол, карбогидратҳои СО, ангишт ва ғайра ба сифати "сӯзишворӣ" истифода мешаванд. То кунун нави III сӯзишвории электрохимиявӣ татбиқи амалии худро пайдо кард ва муваффақиятҳои бузург дар рушди як хучайраи сӯзишвории гидрогении оксиген ба даст оварда шуданд.

Дар айни замон, гурӯҳҳои нави манбаҳои ҷараёни электрохимиявӣ таҳия карда мешаванд. Ба онҳо сарчашмаҳои ҷорӣ, ки металлҳои ишқалиро истифода мебаранд ва манбаҳои ҷорӣ бо электролитҳои сахт, ки гузарониши ион доранд, дохил мешаванд.

Саволҳо барои омӯзиши мустақилона:

- 1) Мафҳуми "зангзанӣ" чӣ маъно дорад?
- 2) Шаклҳои асосии зангзанӣ кадомҳоянд ва механизми пайдоиши онҳоро шарҳ диҳед?
- 3) Шаклҳои асосии муҳофизати зангҳоро номбар кунед ва тавсифҳои онҳоро тавсиф кунед.
- 4) Кадом моддаҳоро ингибиторҳо меноманд?
- 5) Кадом дастгоҳҳоро манбаи ҷараёни электрохимиявӣ меноманд?

ТЕСТҲО

1. Ба ҷарайёнгузорони навъи якум иборатанд аз:

- А) тилло;
- Б) биринҷӣ;
- В) мис;
- Г) обшавии хлориди натрий.

2. Барандаи ҷарайёнгузорони навъи дуум иборатанд аз:

- А) оҳан;
- Б) гилҳоки гудохта;
- В) маҳлули глюкоза;
- Г) маҳлули формиати натрий.

3. Диэлектрик ин аст:

- А) алмос;
- Б) графит;
- В) эбонит;
- Г) резин.

4. Ба ҷарайёнгузорони навъи дуум иборатанд аз:

- А) маҳлули гексан дар бензол;
- Б) маҳлули ацетон дар об;
- В) маҳлули хлориди гидроген дар об;
- Г) маҳлули сулфур дар гексан.

5. Гузариши барқ чист:

- А) тавсифи миқдори қобилияти моддае барои гузаронидани ҷараёни барқ;
- Б) заряди пурраи барқе, ки аз як модда дар як вақти зарб мегузарад, дар сурате, ки фарқияти потенциалии он 1 В аст;
- В) Заряди пурраи барқи ҳама зарраҳои моддае, ки дар 1 мол модда мавҷуд аст ва қобилияти зери таъсири ҷараёни барқ рафтандро дорад;

Г) тавсифи сифатии зудҳаракатии зарраҳои моддаҳо, ки метавонанд аз таъсири майдони электрикии беруна ҳаракат кунанд.

6. Воҳиди ҷарайён гузаронии электрикӣ дар системаи СИ кадом аст:

- А) См (сименс)
- Б) Ом⁻¹;
- В) В;
- Г) Т⁰.

7. Аз рӯи ҷарайён гузаронии электрикии маҳлули электролит дар системаи СИ, инҳо маънӣ доранд:

- А) суръати ҳаракат (м / с) ионҳо дар он ҳангоми истифодаи майдони электрикии беруна бо фарқияти потенциалии 1 В;
- Б) гузариши барқии ҳаҷми маҳлули байни ду электродҳои параллелии дорои масоҳаташ 1 м² ва дар масофаи 1 м аз якдигар ҷойгиршуда;
- В) қувваи ҷараён дар 1 м³ маҳлуле, ки дар байни ду электродҳои параллелӣ бо масофаи 1 м² ҷойгир аст, ҳангоми фарқияти потенциалии 1 В пайдо мешавад;
- Г) заряднокии умумии барқ дар 1 сония. ҳангоми 1 м³ маҳлул, ҳангоми истифодаи фарқияти потенциалии 1 В.

8. Гузариширо дар системаи СИ чен карда мешавад:

- А) В • 1 м³ .;
- Б) См • м⁻¹;
- В) См⁻² • м⁻²;
- Г) В • м.

9. Ҷарайёнгузaronии электрикӣ аз чи вобаста аст:

- А) консентратсияи электролит дар маҳлул;
- Б) табиати электролит дар маҳлули серобшуда;
- В) фарқи потенциалии татбиқшаванда;

Г) ҳарорат

10. Ҷарайёнгузарони электрикӣ заиф аз инҳо вобаста аст:

- А) дараҷаи паҳншавии электролитҳо;
- Б) фишори беруна аз болои маҳлули;
- В) фарқи потенциалии татбиқшаванда;
- Г) Концентратсияи электролит.

11. Гузариши барқи электролитҳои қавӣ бо зиёдшавии концентратсияи онҳо

- А) доимо афзоиш меёбад;
- Б) ҳамеша кам мешавад;
- В) аввал кам мешавад ва баъд меафзояд;
- Г) Аввал меафзояд ва сипас кам мешавад.

12. Ба арзиши баромади ҳал чунин хусусиятҳои ионҳо таъсир мерасонанд:

- А) ранги онҳо дар маҳлул;
- Б) андозаи пардохт;
- В) радиус;
- Г) дараҷаи рӯзгор.

13. Ҷарайёнгузарони электрикро дар электролитҳои заиф ва қавӣ муқоиса бо:

- А) бо зиёд шудани концентратсия то ҳадди камтар;
- Б) ба ҳарорат вобаста нест;
- В) аввал зиёд ва сипас кам мешавад;
- Г) дар ҳамагон концентратсияи молярӣ ҳамеша хеле камтар хоҳад буд

14. Пастшавии қобилияти барқии электролитҳои қавӣ дар маҳлулҳои концентратсияшуда нисбат ба иловаҳои фасодкардашуда ба инҳо алоқаманд аст:

- А) коҳишёбии дараҷаи парокандагии электролит;
- Б) зиёдшавии қувваҳои таъсири электростатикӣ байни ионҳо;

- В) ташаккули шарикон (дугоникҳои ионӣ, тис ва ғайра);
- Г) шиддатҳои раванди ташаккули атмосфераи ион.

15. Суръати хеле баландтари ҳаракати H^+ ва OH^- дар муҳити обӣ нисбат ба дигар ионҳо чунин аст:

- А) андозаи хурди ин ионҳо;
- Б) мавҷуд набудани қабати гидратсионӣ барои ин ионҳо;
- В) механизми реле барои ҳаракат додани ин ионҳо;
- Г) зичии баланди заряднокии барқ дар ин ионҳо.

16. Қобилияти барқи электролитҳои электролит дар муқоиса бо барандаи металл:

- А) хеле баландтар;
- Б) чандин маротиба камтар;
- В) тақрибан дар ҳамон сатҳ аст;
- Г) вобаста аз хусусияти электролит, он метавонад ҳам аҳамияти калонтар ва ҳам хурдтар дошта бошад.

17. Ҷарайёнгузарониҳои электрикӣ баробар дар системаи СИ таъсиф карда мешавад:

- А) гузариши барқи маҳлули дорои 1 моли муодили химиявӣ маҳлул;
- Б) гузариши барқ ба 1 м^3 маҳлули электролит;
- В) гузариши барқ ба 1 м^3 маҳлули дорои 1 моли электролит;
- Г) Гузариши электрикӣ маҳлули дорои 1 моли маҳлул.

18. Барои электролитҳои қавӣ ва заиф, қувваи барқи эквивалентӣ:

- А) бо зиёдшавии консентратсияи маҳлул меафзояд;
- Б) бо кам шудани консентратсияи маҳлул афзоиш меёбад;
- В) аз табиати онҳо вобаста аст;
- Г) бо баланд шудани ҳарорат.

19. Гузаришҳои эквиваленти барқ ба ҳадди аксар мерасад

- А) Дар маҳлулҳои серравгани электролитҳо;
- Б) дар маҳлулҳои хеле серобшудан электролитҳо;
- В) Дар маҳлулҳои дорои 1 моли маҳлул;
- Г) дар маҳлулҳои дорои 1 г маҳлул.

20. Дар маҳлулҳои хеле серобшудаи электролитҳо арзиши калонтарро мегирад, чунки:

- А) дар ин ҳолат шумораи ионҳои электролит ба ҳадди ниҳони худ мерасанд;
- Б) дар маҳлулҳо ҳеҷ гуна робитаи мутақобилаи байни ионҳо вуҷуд надорад;
- В) дараҷаи партофтани ҳам электролитҳои қавӣ ва ҳам заиф наздик ба 1;
- Г) Ташаккули атмосфераи ион рӯй намедиҳад.

21. Тибқи қонуни Колрауш:

- А) $\lambda_{\infty} = \lambda_k + \lambda_a$;
- Б) $\lambda_{\infty} = F \cdot (u_k + u_a)$;
- В) $\lambda_v = C \cdot V$
- Г) $\lambda_v = U_k + U_a$.

22. Қобилияти мутлақи ион U_k ё U_a ба:

- А) суръати ҳаракати катион ё анион дар маҳлули сершудан электролит;
- Б) суръати ҳаракати гармии катионҳо ё анионҳои электролит дар маҳлули бефосилаи серобшуда;
- В) суръати ҳаракати катионҳо ё анионҳои электролит дар маҳлули хеле сероб бо фарқи потенциалии татбиқшудаи 1 В / м;
- Г) Суръати ҳаракати катионҳо ё анионҳои электролит дар маҳлули 1 м³.

23. Усули таҳлили кондуктометрӣ ба асосҳои зерин асос ёфтааст:

- А) дар бораи андозагирии гузаришҳои эквиваленти маҳлули λ_V ;
- Б) дар бораи чен кардани гузариши эквиваленти маҳлул ҳангоми бедарории беохир;
- В) оид ба андозагирии гузариши маҳлул дар консентратсияи гуногуни моддаҳои ғудохта;
- Г) дар бораи чен кардани зичии оптикӣ маҳлул.

24. Нуқтаи эквивалентиро барои титратриометрӣ чунин муайян карда мешавад:

- А) истифодаи нишондиҳанда;
- Б) бо истифодаи як ёри модда;
- В) ба таври визуалӣ, дар асоси тағйири намуди зоҳирии маҳлул;
- Г) аз рӯи графикӣ дар асоси тағйири якбораи гузариши ҷараёни ченшудаи маҳлул ҳамчун титрант илова карда мешавад.

25. Дар асоси андозагирии гузарони эквиваленти барқ дар консентратсияи моддаҳои додшуда (λ_V) ва дар маҳлулҳои хеле обқардшуда (λ_∞), муайян кардан мумкин аст:

- А) дараҷаи парокандагии электролити заиф;
- Б) доимии диссоциатсияи як электролити заиф дар маҳлул;
- В) консентратсияи электролит дар маҳлул;
- Г) масса ва заряди иони электролит дар маҳлул.

26. Гузариши маҳдудияти барқи электролит (λ_∞) ба даст меояд:

- А) дар маҳлули сершуда;
- Б) дар маҳлули дорои 1 мол модда;
- В) дар маҳлули бисёр серобшуда;

Г) дар ҳарорати наздик ба нуқтаи ҷӯшидани маҳлул.

27. Қараёни маҳдудияти электрикии электролит (λ_{∞}) аз чӣ вобаста аст:

- А) концентратсияи маҳлул;
- Б) Суръати ҳаракати ионҳои электролит дар маҳлул;
- В) таъсири мутақобилаи ионҳои электролит дар маҳлул;
- Г) андоза ва қуввати "атмосфераи ион".

28. Афзоиши қобилияти барқи электрии маҳлулҳо бо баландшавии ҳарорат ба ин вобаста аст:

- А) кам кардани часпакии маҳлул;
- Б) зиёдшавии суръати ионҳо;
- В) бо зиёд шудани дараҷаи парокандагии электролизи суфт;
- Г) бо паст шудани дараҷаи парокандагии молекулаҳои ҳалкунанда.

29. Дар системаи СИ, гузариши барқи баробар чен карда мешавад дар:

- А) $\text{см} \cdot \text{мол} \cdot \text{см}^{-1}$;
- Б) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$;
- В) $\text{см} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{м}^2$;
- Г) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

30. Ҳангоми гузариши титрометрии як кислотаи қавӣ бо элементҳо:

- А) гузарониши ҳал дар нуқтаи баробарӣ ба ҳадди ниҳои худ мерасад;
- Б) гузарониши барқи ҳал дар нуқтаи баробарӣ ба ҳадди ақали он мерасад;
- В) Ҳузури нишондиҳандаи кислотаи асоснок аст;
- Г) Қарорҳои сахҳомӣ метавонанд абрнок ё рангнок бошанд.

31. Андозаи заряднокии барқ, ки дар майдони воҳиди тахтаи металлӣ, ки дар оби тозашуда ғўтондаанд, ба чӣ вобаста аст:

- А) хусусияти металле, ки аз он табақ сохта шудааст;
- Б) ҳарорати система;
- В) ҳаҷми об;
- Г) Шакли табақи металлӣ.

32. Дар сатҳи лавҳачкаи металлӣ, ки ба оби соф оварда шудааст, ҳамеша об пайдо мешавад:

- А) заряди мусбат;
- Б) заряд ба 0 баробар аст;
- В) зарари манфӣ;
- Г) аз як қисми зарра - заряди мусбӣ, аз тарафи дигар - манфӣ.

33. Гузариши катионҳои металлӣ аз сатҳи табақи металлӣ ба об бо сабабҳои зерин вобаста аст:

- А) ҳаракати гармии ионҳо дар намунаи металлӣ;
- Б) амали молекулаҳои ҳалкунанда ба решаи кристаллии металл;
- В) равандҳои паҳнкунӣ;
- Г) гидратасияи катионҳои металлӣ, ки дар рӯи торҳои кристаллӣ ҷойгиранд.

34. Зарари манфӣ, ки дар сатҳи табақи металлӣ ба оби соф оварда шудааст, ба вучуд меояд:

- А) гузариши анионҳо аз марҳилаи моеъ ба заррин;
- Б) пайвастшавии атомҳо ва ионҳои металлҳо, ки дар гиреҳи торҳои кристаллӣ ҷойгиранд, электронҳои, ки ҳангоми оксиди молекулаҳои об бароварда мешаванд;
- В) Миқдори барзиёд дар решаи кристаллии металҳои электронҳои озод, ки пас аз гузариши қисми катионҳои Me^{n+} ба фазои моеъӣ ба вучуд омадаанд;
- Г) гузариши қисми электронҳои озод аз решаи кристаллии металл ба об.

35. Табақаҳои аз металлҳои фазол (Mg, Zn, Fe) дар маҳлули намаки худӣ, одатан:

- А) ситонида мешаванд манфӣ;
- Б) ситонида мешавад мусбат;
- В) пардохт намешавад;
- Г) Бо гузашти вақт аломати пардохтро тағир диҳед.

36. Табақаҳои аз металлҳои ғайрифазол (Cu, Ag, Hg, Pt, Au) дар маҳлули намаки худ, чун қоида:

- А) ситонида мешаванд манфӣ;
- Б) пардохт намешавад;
- В) мусбат пардохт мешавад;
- Г) Дар муддати тӯлонӣ давра ба давра аломати пардохтро давра ба давра иваз кунед.

37. Электроди металлӣ чунин ном дорад:

- А) системаи иборат аз табақи металлӣ ба металли гудохта худ овардашуда;
- Б) Системае, ки аз ду маҳлули намак дар иртибот бо ҳамдигар тавассути септумчаи порез иборат аст;
- В) системаи иборат аз ду тақсим дар тамос бо ҳамдигар, металлҳои ба ҳам монанд;
- Г) системаи иборат аз табақи металлӣ, ки ба маҳлули намаки худ ғўтонда мешаванд;

38. Табақи руҳ дар маҳлули сулфати руҳ ғўтонда мешавад чунки;

- А) электроди металли навъи якум;
- Б) электроди металли навъи дуюм;
- В) электроди баръакс;
- Г) электроди бебозгашт;

39. Имконияти стандартии электрод E^0 барои электродҳои металлӣ чунин меноманд:

- А) потенциали ба сифати стандарт қабулшуда;
- Б) потенциале, ки дар электрод дар миқдори муайяни стандартҳои ҳарорат ва фишори беруни система ба амал меояд;
- В) потенциале, ки дар электрод рӯй медиҳад, вақте ки фаъолияти ионҳои металии намак дар маҳлул 1 мол / дм³ ва ҳарорат 250С мебошад;
- Г) Потенциале, ки дар электрод рӯй медиҳад, вақте ки фаъолияти ионҳои металии намак дар маҳлул аз 1 мол / дм³ зиёд аст.

40. Қимати потенциалии электрод барои электродҳои металлӣ бо чунин муодила ҳисоб карда мешавад:

- А) $\varphi_{\text{Me}^0/\text{Me}^+} = \varphi_{\text{Me}^0/\text{Me}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{Me}^+;$
- Б) $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{Me}^{n+};;$
- В) $\varphi/\varphi^0 = + \frac{RT}{nF} \ln C;$
- Г) $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \text{Me};$

41. Табақи нуқрагӣ, ки бо қабати хлориди нуқра пӯшонида шуда, ба маҳлули омехтаи хлориди калий ғўтонда мешавад:

- А) электроди навъи якум;
- Б) электроди навъи дуюм;
- В) электроди Red-Ox;
- Г) электроди бебозгашт.

42. Металҳо дар зиёд кардани фаъолнокии пасткунандаи онҳо дар реаксияҳое, ки дар муҳити обӣ ба амал меоянд, дар кадом силсилаҳо ташкил шудаанд?

- А) Ag, Fe, Li, Na;
- Б) Zn, Al, Mg, K;

В) Na, Zn, Fe, Cu;

Г) Na, Ca, K, Li;

43. Дар кадом силсила ионҳои металлӣ бо зиёд шудани фаъолнокии оксидшавиашон дар реаксияҳои дар муҳити обӣ ташкилшуда ташкил карда шудаанд?

А) Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ;

Б) K^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} ;

В) Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} ;

Г) Mg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} .

44. Дар мавриди маҳлули намакҳо, Mg ҳангоми реаксияи байни онҳо ҳамчун агенти камқунанда амал мекунад?

А) K_2SO_4 ;

Б) FeSO_4 ;

В) CuSO_4 ;

Г) Na_2SO_4 .

45. Бо кадом металлҳо Cu^{2+} ионҳои маҳлули обӣ ҳамчун агенти оксидқунанда амал мекунад?

А) Ag;

Б) Pt;

В) Pb;

Г) Fe;

46. Андозаи потенциали электрод барои электроди навъи дуюм аз он вобаста аст:

А) Дар бораи консентратсияи ионҳои металии намаки ҷудошаванда дар маҳлул;

Б) дар бораи консентратсияи анион, ки ба намакҳои парешон ва ҳалшаванда;

В) аз консентратсияи катиҳои металии намаки ба осонӣ ҳалшаванда;

Г) консентратсияи умумии ҳама ионҳо дар маҳлул.

47. Намунаи электродҳои навъи дуюм:

- А) электроди руҳ;
- Б) электроди гидроген;
- В) электроди каломел;
- Г) электроди шиша.

48. Имконияти электроди хлор- нукларо дар $t = 250^\circ \text{C}$ бо чунин муодила метавон ҳисоб кард:

- А) $\varphi = \varphi^0 + RT \lg a_{\text{Cl}^-}$
- Б) $\varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl, Ag}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$
- В) $\varphi_{\text{AgCl, Ag} / \text{Cl}^-} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$
- Г) $\varphi_{\text{AgCl, Ag} / \text{Cl}^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$

49. Қимати озмудаи потенциали электродро нишон медиҳад:

- А) он аз потенциали электроди гидрогении стандартӣ чанд маротиба зиёдтар аст;
- Б) он чанд маротиба аз потенциали электроди гидрогении стандартӣ камтар аст;
- В) чӣ қадар аз потенциали электродҳои гидрогении стандартӣ камтар ё зиёдтар;
- Г) Арзиши мутлақ.

50. Имконияти E_2 -и электрод муайяншаванда ба фарқиати потенциалии ченкардашудаи $E_2 - E_1 = \Delta E$ баробар аст, агар:

- А) арзиши он аз арзиши электродҳои истинод E_1 зиёдтар аст;
- Б) арзиши он аз арзиши электродҳои истинод E_1 камтар аст;
- В) Арзиши он ба арзиши электродҳои истинод E_1 баробар аст;
- Г) Арзиши он сифр аст.

51. Имконияти E_2 -и электродро муайян кардан ба $E_1 - \Delta E$ баробар аст, агар:

- А) арзиши он аз арзиши электродҳои истинод E_1 зиёдтар аст;
- Б) арзиши он аз арзиши электродҳои истинод E_1 камтар аст;
- В) Арзиши он ба арзиши электродҳои истинод E_1 баробар аст;
- Г) Арзиши он сифр аст.

52. Ҳангоми чен кардани потенциали электрод ба сифр баробар, бигиред:

- А) потенциали стандартии электроди гидроген;
- Б) потенциали стандартии электроди хлориди нуқра;
- В) электроди потенциалии каломел;
- Г) Потенциали электродҳои гидроген, новобаста аз консентратсияи кислота дар маҳлул.

53. Потенциали электрикии оддӣ ё муқаррарии металл фарқи потенциалӣ номида мешавад:

- А) байни металле, ки ба оби тозашуда фарқ шудааст ва як электроди гидроген;
- Б) байни металле, ки ба маҳлули намаки худ фарқ шудааст ва электроди гидроген;
- В) байни металле, ки ба маҳлули намаки худ бо амали Mn^{+} иони ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ баробар аст ва электродҳои оддии гидроген фарқ карда мешаванд;
- Г) дар байни маҳлули намак бо фаъолияти ионҳои ҳамон металлҳо Mn^{+} ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ ва як электроди гидроген.

54. Системаҳои Red-Ox меноманд, ки маҳлули худро дар таркибашон доранд:

- А) ҳадди аққал ду модда;
- Б) ҳама гуна ду модда, ки яке аз онҳо ҳамчун агенти оксидкунанда ва дуюмаш ба сифати агент коҳиш дода метавонанд;
- В) ду модда, ки дар он атомҳои як элемент дар дараҷаҳои мухталифи оксид ҳастанд;

Г) зиёда аз ду модда бо дугоникҳои Oх-Red доран.

55. Шакли оксидшудаи системаи реоксид ҳамеша моддаҳо номида мешавад, ки дар он:

- А) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии баланд доранд;
- Б) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии мусбат доранд;
- В) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии манфӣ доранд;
- Г) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии камтар доранд.

56. Шакли барқароршудаи системаи Red-Oх ҳамеша модда меноманд, ки дар он:

- А) Атомҳои унсур дараҷаи баланди оксиди доранд;
- Б) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии мусбат доранд;
- В) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии манфӣ доранд;
- Г) Атомҳои унсур ҳолати оксидшавии камтар доранд.

57. Гузариши шакли оксидшуда ба шакли барқароршуда ва баръакс танҳо дар мубодилаи электронҳои байни онҳо барои системаҳои сурхии зерин иборат аст:

- А) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$;
- Б) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$;
- В) $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- Г) $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$;

58. Гузариши шакли оксидшуда ба шакли барқароршуда ва баръакс, ба ғайр аз мубодилаи электронҳо, бо ҳамроҳии дигар зарраҳо дар ин раванд барои системаҳои зеризаминии зерин ҳамроҳ мешавад:

- А) $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$;
- Б) BrO^-/Br^- ;
- В) $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$;
- Г) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

59. Лавҳаччаи металлӣ дар электродӣ барзиёд дар ҳолати мусбат истода мешавад:

- А) мундариҷаи зиёдати дар маҳлули шакли барқароршуда;
- Б) моддаҳои зиёдати дар маҳлули шакли оксидшуда;
- В) ҳамин мазмун дар маҳлули шаклҳои барқароршуда ва оксидшуда;
- Г) бо мазмуни шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда дар маҳлул ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ баробар аст.

60. Лавҳаи металлӣ дар электродҳои сурх дар ҳолати манфӣ заряднок мешавад:

- А) мундариҷаи зиёдати дар маҳлули шакли барқароршуда;
- Б) моддаҳои зиёдати дар маҳлули шакли оксидшуда;
- В) Мундариҷа дар маҳлули шаклҳои барқароршуда ва оксидшуда;
- Г) бо мазмуни шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда дар маҳлул ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ баробар аст.

61. Потенсиали стандартӣ ё муқаррарии Red-Ox дар система рух медиҳад:

- А) дар $t = 298^0 \text{ C}$;
- Б) дар $T = 298 \text{ K}$ ва фаъолияти шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ баробаранд;
- В) ҳангоми $T = 298 \text{ K}$ ва ҳама гуна фаъолияти шабеҳи шаклҳои оксидшуда ва коҳишёфта дар маҳлул;
- Г) ҳангоми $t = 298^0 \text{ C}$ ва фаъолнокии шаклҳои оксидшуда ва коҳишёфта дар маҳлул ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$.

62. Дар муодилаи Нернст-Петерс барои ҳисоб кардани потенсиали электродҳои Red-Ox n- чунин аст:

- А) заряднокии шакли оксидшуда ё барқароршуда;
- Б) фарқи байни арзиши зарядҳои шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда;

В) шумораи электронҳое, ки аз шакли оксидшуда ба табақи металлӣ мегузаранд;

Г) шумораи электронҳое, ки як молекула ё иони як оксиди оксид гирифта ба шакли коҳишёфта табдил меёбанд.

63. Арзиши потенциали Red-Ox дар $T = 298K$ -ро бо чунин муодила метавон ҳисоб кард:

А) $E = E^0 - \frac{RT}{n} \ln a;$

Б) $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \lg a;$

В) $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a;$

Г) $E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \ln a.$

64. Панҷ системаи Red-Ox вучуд дорад:

1) Fe^{3+}/Fe^{2+} ; 2) Cu^{2+}/Cu^{+} ; 3) $Cl_2/2Cl^{-}$; 4) BrO^{-}/Br^{-} ; 5) Sn^{4+}/Sn^{2+} .

Арзишҳои потенциали Red-Ox онҳо мутаносибан баробаранд:

1) 0.771В; 2) 0,16В; 3) 1.36В; 4) 0,76В; 5) 0.153В.

Нақши агенти оксидкунанда дар мавриди Fe^{3+}/Fe^{2+} метавонад чунин бошад:

А) Cu^{2+}/Cu^{+} ;

Б) $Cl_2/2Cl^{-}$;

В) BrO^{-}/Br^{-} ;

Г) Sn^{4+}/Sn^{2+} .

65. Панҷ системаи Red-Ox вучуд дорад:

1) Fe^{3+}/Fe^{2+} ; 2) Cu^{2+}/Cu^{+} ; 3) $Cl_2/2Cl^{-}$; 4) BrO^{-}/Br^{-} ; 5) Sn^{4+}/Sn^{2+} .

Арзишҳои потенциали Red-Ox онҳо мутаносибан баробаранд:

1) 0,771В; 2) 0,16В; 3) 1,36В; 4) 0,76В; 5) 0,153В.

Нақши агенти барқароркунанда дар мавриди системаи BrO^{-}/Br^{-} метавонад чунин бошад:

А) Cu^{2+}/Cu^{+} ;

Б) $Cl_2/2Cl^{-}$;

В) Fe^{3+}/Fe^{2+} ;

Г) $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

66. Лавҳаи металли ғайрифъол дар электродҳои Red-Ox:

- А) мубодилаи электронҳо дар байни шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда ҳамчун миёнарав амал мекунад;
- Б) Аз сабаби ҳамкориҳои химиявӣ бо ҷузъҳои системаи оксидҳо оксиди бармеояд;
- В) аз сабаби ҳамкориҳои химиявӣ бо ҷузъҳои системаи Red-Ox кам карда мешаванд;
- Г) Зарядҳои мусбӣ ё манфӣ аз таносуби байни шаклҳои оксидшуда ва барқароркунанда вобастаанд.

67. Андозаи потенциали Red-Ox аз чӣ вобаста аст:

- А) табиати металлҳои ғайрифъол;
- Б) шакл ва андозаи лавҳаи металлӣ;
- В) табиати зарраҳо, ки системаи Red-Ox ташкил медиҳанд;
- Г) консентратсияи ҷузъҳои системаи Red-Ox дар маҳлул.

68. Қиматҳои E^0 барои электродҳои Red-Ox:

- А) оид ба электродҳои оддии гидроген таҷрибавӣ бо таври таҷрибавӣ муайян карда шуданд;
- Б) мутобиқи муодили Нернст ҳисоб карда шудааст;
- В) нисбати ҳама гуна электродҳои металлӣ таҷриба муайян кунед;
- Г) мутобиқи муодилаи Петерс ҳисоб карда шудааст.

69. Ҳангоми муайян кардани самти E^0 барои электродҳои Red-Ox:

- А) консентратсия ё фаъолияти шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда дар маҳлул бояд якхела бошанд;
- Б) фаъолияти дигар зарраҳо (H^+ , OH^- ва ғайра), ки дар гузариши шакли оксидшуда ба зарраи барқароршуда иштирок мекунанд, бояд ба фаъолияти оксидшуда ё барқароршуда баробар бошанд;

- В) фаъолияти дигар зарраҳо (H^+ , OH^- ва ғайра), ки дар гузариши шакли оксидшаванда ба зарраи барқароршуда иштирок мекунанд, бояд ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ баробар бошад;
- Г) Фаъолияти об дар маҳлул бояд ба $1 \text{ мол} / \text{дм}^3$ баробар бошад.

70. Барои системаи Red-Ox MnO_4^- / Mn^{2+} , ки дар он раванди электроди зерин гузаронида мешавад:

$Mn^{+7} O_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2 O$ потенциали редокс бо формула ҳисоб карда мешавад:

- А) $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}] * [H^+]^5}$;
- Б) $E = E^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$; ;
- В) $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}] * [H^+]^5}$; ;
- Г) $E = E^0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[H^+]^5}$;

71. Имкониятҳои диффузионӣ ба миён меоянд:

- А) дар ҳамбастагии байни ду маҳлули бо консентратсияи ҳамон модда;
- Б) дар ҳамбастагии ду маҳлули бо консентратсияи гуногуни ҳамон як модда;
- В) ҳангоми пайвастании ду маҳлули моддаҳои гуногун бо консентратсияи якхела;
- Г) Ҳангоми пайвастании ду маҳлули моддаҳои гуногун бо консентратсияи гуногун.

72. Сабабҳои эҳтимолии потенциалӣ диффузия инҳоянд:

- А) табиати гуногуни моддаҳои ҳалшуда;
- Б) хосиятҳои мушаххаси ҳалкунанда;
- В) таъсири шароитҳои беруна (ҳарорат, фишор ва ғайра);
- Г) зудҳаракатии гуногуни ионҳои моддаҳои ҳалшуда.

73. Имконияти диффузионӣ ҳангоми тамос пайдо мешавад:

- А) ду маҳлулҳои ғайра электролитҳои якхела бо консентратсияи гуногун;
- Б) ду маҳлули ҳамон электролитҳои ғайритолий бо консентратсияи ҳамон;
- В) ду маҳлули як электролит бо консентратсияҳои гуногун;
- Г) ду маҳлули электролитҳои гуногун бо консентратсияи якхела.

74. Ҳангоми омехта кардани маҳлули ҳамон як модда, вале бо консентратсияи гуногун:

- А) Маҳлули зархарид зарядеро ба даст меорад, ки бо заряди ионҳои мобилии бештар мувофиқат мекунад;
- Б) маҳлули иловагии заряди заряде ба даст меояд, ки бо заряди ионҳои камтар мобилӣ рост меояд;
- В) маҳлули бештар мутамарказшуда аломати зарядро ба даст меорад, ки бо заряди ионҳои камтар мобилӣ рост меояд;
- Г) маҳлули бештар мутамарказшуда аломати зарядро ба даст меорад ва дар якҷоягӣ бо зарядҳои бештари ионҳои мобилӣ рост меояд.

75. Имконияти диффузӣ:

- А) дар система муддати дароз вучуд дорад;
- Б) дар объектҳои биологӣ бо вайрон шудани мембранаҳои ҳуҷайра ба амал меоянд;
- В) тадричан пас аз анҷом ёфтани раванди паҳнкунӣ дар давоми 1-2 соат ба сифр кам мешавад;
- Г) арзиши худро дар тӯли тамоми давраи мавҷудият бетағйир боқӣ мемонад.

76. Потенсиали мембрана ба миён меояд:

- А) бо тақсимои нобаробари ионҳои якхела дар ҳарду тарафи мембрана;

- Б) дар натиҷаи мубодилаи ионҳо байни ҳуди мембрана ва маҳлул;
- В) дар натиҷаи мубодилаи электронҳо дар мембрана ва ионҳо ба маҳлул;
- Г) бо сабаби гузариши электронҳо аз мембрана аз як ион ба дигар.

77. Хусусияти потенциалӣ мембрана дар он аст, ки дар аксуламали дахлдори электродҳо:

- А) танҳо электронҳо иштирок мекунанд;
- Б) дар электрон иштирок накунанд;
- В) байни мембрана ва маҳлул танҳо ионҳо мубодила мешаванд;
- Г) Дар байни мембрана ва маҳлул ҳардуи ионҳо ва электронҳо мубодила мешаванд.

78. Дар электродҳои ион-селективӣ ё мембранай дар ҳарду тарафи мембрана:

- А) маҳлул ҳамон ионҳои дорои ҳамон консентратсия дорад;
- Б) дар маҳлули ионҳои гуногун мавҷуданд, аммо бо ҳамон консентратсия;
- В) маҳлул ҳамон ионҳо дорад, аммо бо консентратсияҳои гуногун;
- Г) Дар маҳлули мазкур ионҳои гуногун бо консентратсияи гуногун мавҷуданд

79. Консентратсияи ионҳои ошкоршуда дар электроди мембрана бояд чунин бошад:

- А) доимӣ дар дохили мембрана;
- Б) доимӣ ҳам дар паҳлу ва ҳам дар даруни мембрана;
- В) доимӣ дар беруни мембрана;
- Г) Ҳам дар паҳлу ва ҳам дар даруни мембрана якхела.

80. Фарқияти потенциалии электроди мембрана аз чӣ вобаста аст:

- А) танҳо аз потенциале, ки дар тарафи ботинии мембрана ба вучуд меояд;
- Б) танҳо аз потенциале, ки дар тарафи берунии мембрана ба вучуд меояд;
- В) ҳам аз потенциале, ки дар дохили мембрана ба вучуд меоянд ва ҳам аз потенциале, ки дар берун аз мембрана ба вучуд меоянд;
- Г) аз концентратсияи ионҳои муайяншуда дар маҳлули берунии мембрана.

81. Элементҳои галваникӣ ин:

- А) манбаҳои муосири барқи доими ҳастанд;
- Б) манбаҳои муосири барқи тағирёбанда ҳастанд;
- В) Энергияи химиявии дар чараёни реаксияи оксидшуда ба энергияи электр табдил додасударо ба даст меоварад;
- Г) Энергияи химиявие, ки дар чараёни реаксияи Ох-Red ба вучуд омадааст, ба термикӣ ё механикӣ табдил медиҳад.

82. Элементҳои галваники кимиёвӣ чист:

- А) элемент иборат аз ду электродҳои гуногуни металлӣ бо потенциалҳои электродҳои нобаробар;
- Б) элемент иборат аз ду электродҳои якхелаи металлӣ ба маҳлулҳои ҳамон намак ғўтонда, вале бо фаъолияти гуногуни ионҳои металлӣ;
- В) элемент иборат аз ду электродҳои якхелаи металлӣ ба маҳлулҳои ҳамон намак ва бо худи ҳамон фаъолияти ионҳои металлӣ дар дохили онҳо фарқ карда мешаванд;
- Г) элемент, ки аз ду электродҳои гуногуни Ох-Red иборат аст, ки дорои арзиши нобаробари потенциалҳои электрод мебошанд.

83. Элементи галванокии консентронӣ инҳоянд:

- А) элемент иборат аз ду электродҳои гуногуни металлӣ ба маҳлулҳои намакҳои мувофиқ бо консентратсияи ҳамон ионҳои металлӣ дар онҳо;
- Б) элемент, ки аз ду электродҳои якхелаи металлӣ якхела ба маҳлулҳои ҳамон намак об додаанд, аммо бо консентратсияи гуногуни ионҳои металлӣ.
- В) элемент, ки аз ду электродҳои гуногуни сурх иборат аст, ки арзиши якхелаи потенциалҳои электрод доранд;
- Г) элемент, ки аз ду электродҳои гуногуни мембрана иборат аст.

84. Дар ҳуҷайраи галваникӣ раванди оксидшавӣ идома меёбад:

- А) дар электроде, ки арзиши потенциали электрод бузургтар аст;
- Б) дар катод;
- В) дар электрод, ки арзиши камтарини потенциали электрод дорад;
- Г) дар анод.

85. Дар ҳуҷайраҳои галваникӣ ҷараёни барқароршавӣ идома меёбад:

- А) дар электроде, ки арзиши потенциали электрод бузургтар аст;
- Б) дар катод;
- В) дар электрод, ки арзиши камтарини потенциали электрод дорад;
- Г) дар анод.

86. Барои як ҳуҷайраи галваникӣ қувваи электромагнитӣ бо муодилаи ҚЭҲ муайян карда мешавад $= E_2 - E_1$, ки дар он:

- А) E_2 - потенциали анод;
- Б) E_2 - потенциали катод;
- В) E_1 - потенциали анод;
- Г) E_1 потенциали катод мебошад.

87. Барои элементи мис-рухҳои Якоби - Даниел, қувваи электр оҳаракатдиҳанда (ҚЭХ) баробар аст:

А) $ҚЭХ = E_{Zn} - E_{Cu}$;

Б) $ҚЭХ = E_{Zn} + E_{Cu}$;

В) $ҚЭХ = E_{Cu} - E_{Zn}$;

Г) $ҚЭХ = E_{Zn} = E_{Cu}$;

88. Элементи Якоби - Даниел, потенциали электроди мис $E_{Cu} = 0.337V$ аст, ва потенциали электродҳои рух $E_{Zn} = 0.763V$ мебошанд. Андозаи (ҚЭХ) ин баробар мешавад:

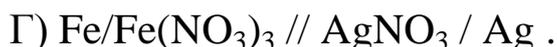
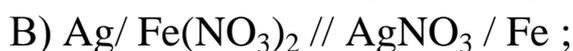
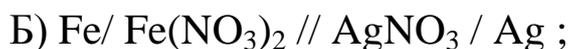
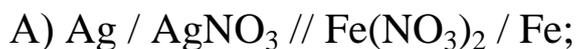
А) 1.1 V;

Б) 0.426V;

В) - 0.426V;

Г) 0.824V.

89. Пайвасти як ҳуҷайраи галванӣ, ки аз ҷониби электродҳои оҳанӣ ва нукрагӣ сохта шудааст, чунин нишон дода шуда метавонад:



90. Ҳангоми кори элементи химиявии концентратсионӣ:

А) реаксияи химиявӣ ба амал меояд;

Б) Концентратсияи (фаъолияти) ионҳои металиро дар назди ҳар ду электрод якхела мешавад;

В) гузариши ионҳои металлӣ нисбати градиенти концентратсияи онҳо мавҷуд аст;

Г) дар ҳар ду электрод ҷараёни ионҳои металлӣ мавҷуданд.

91. Ҳангоми кори элементи химиявии концентратсия:

А) ионҳои металлӣ аз электрод, ки арзиши камтарини потенциали электрод доранд, ба маҳлул мегузаранд;

- Б) ионҳои металлӣ аз электрод, ки арзиши бузурги потенциали электрод доранд, ба маҳлул мегузаранд;
- В) ионҳои металлӣ аз маҳлул ба электрод гузошта мешаванд, ки арзиши бузурги потенциали электрод доранд;
- Г) ионҳои металлӣ аз маҳлул дар электрод, ки арзиши камтарини потенциали электрод доранд, ба амал бароварда мешаванд.

92. ҚЭҲ консентратсияи ҳуҷайраи галваникӣ бо формулаи ҳисоб карда мешавад ($a_2 > a_1$):

- А). $Q_{ЭХ} = E_1 + E_2 +$;
- Б). $Q_{ЭХ} = E_1 - E_2 +$;
- В). $Q_{ЭХ} = E_1 / E_2 -$;
- Г). $Q_{ЭХ} = E_1 = E_2$

93. Ҳуҷайраҳои элементи консенрасионӣ галваники то он даме, ки кор мекунанд, фаъолият хоҳанд кард

- А) Фаъолияти ионҳои металлӣ дар ҳарду ҳолатҳо аз 1 мол / dm^3 кам намешавад;
- Б) фаолияти ионҳои металлӣ дар ҳарду маҳлули онҳо сифр намешавад;
- В) Фаъолияти ионҳои металлӣ дар ҳарду маҳлули онҳо ба ҳам намерасанд;
- Г) потенциали ҳар ду электродҳои он ба ҳамдигар баробар нестанд.

94. Схемаи элементи консенрасионӣ дар ҳолатҳои зерин пешниҳод карда мешавад:

- А) $Cu / Cu(NO_3)_2 // Cu(NO_3)_2 / Cu; a_1 < a_2$
- Б) $Zn / Zn(NO_3)_2 // AgNO_3 / Ag; a_1 < a_2$
- В) $Ag / AgNO_3 // AgNO_3 / Ag; a_1 = a_2$
- Г) $Fe / Fe(NO_3)_2 // Cu(NO_3)_2 / Cu. a_1 = a_2$

95. Электри корӣ ё нишондиҳанда дар индикатор потенциометрия ин электрод аст:

- А) потенциали доимӣ боқӣ мемонад ва аз ҳолати маҳлули озмоишӣ вобаста нест;
- Б) потенциали \bar{y} ба концентратсияи моддаҳои санҷишӣ вобаста аст;
- В) потенциали онҳо шартан ба сифр гирифта мешавад;
- Г) нерӯи онҳо кам аҳамият дорад.

96. Электроди истинод дар потенциометр электродест, ки потенциалаш:

- А) Сарфи назар аз ҳолати маҳлули озмоишӣ, арзиши доимиро нигоҳ медорад;
- Б) шартан ба сифр қабулшуда;
- В) ҳамеша маънои мусбат дорад;
- Г) муҳимтар аст.

97. Баръакси усулҳои титриметрӣ, потенциометрии таҳлил:

- А) имкон медиҳад, ки андозагирӣ танҳо дар маҳлули шаффоф гузаронида шавад;
- Б) дар маҳлулҳои рангоранг ва рангин муайян кардан иҷозат диҳед;
- В) мавҷудияти нишондиҳандаро талаб намекунад;
- Г) мумкин аст бевосита дар объектҳои биологӣ амалӣ карда шавад, яъне. "дар vivo."

98. Потенциометрии мустақим (ионометрия) усули потенциометрӣ мебошад, ки дар он электродҳои ишораткунанда чунинанд:

- А) электроди мембранаи мувофиқ;
- Б) электроди металлӣ;
- В) электроди гидроген;
- Г) электроди шиша.

99. Бо истифода аз титрати потенциометрӣ шумо метавонед муайян созед:

- А) консентратсияи ионҳои H^+ дар маҳлул;
- Б) Консентратсияи OH^- ионҳо ба маҳлул;
- В) консентратсияи кислота дар маҳлули таҳлилшаванда;
- Г) консентратсияи асос дар маҳлули таҳлилшаванда.

100. Ҳангоми муайян кардани кислота дар маҳлул бо усули потенциометрии титризация, ҳамчун электрод нишондиҳанда, чун қоида, онҳо истифода мешаванд:

- А) электроди гидроген;
- Б) электроди гидрогенӣ;
- В) электроди хлориди нуқра;
- Г) электроди шиша.

101. Камбудии электроди шиша аз он иборат аст, ки:

- А) дар доираи васеи қиматҳои рН истифода намешавад;
- Б) ба ҳассосиятҳои гуногуни дар маҳлул ҳассос бошанд ва онҳоро "заҳролуд" кунанд;
- В) истифода намешавад, агар маҳлули озмоиш дорои агентҳои саҳт оксидкунанда ё барқароркунанда бошад;
- А) дорои нозуқиҳои калон

102. Пуликчаии (кӯприкча) намак дар ҳуҷайраҳои галваникӣ барои мақсадҳои зерин истифода бурда мешавад:

- А) робита байни электродҳо;
- Б) баргараф кардани таъсири потенциали диффузӣ;
- В) суръат бахшидан ба ҷараёни диффузионӣ дар байни маҳлулҳо;
- Г) муҳофизати электродҳо аз зангзанӣ.

103. Пуликчаии (кӯприкча) намак дар ҳуҷайраҳои галваникӣ одатан бо маҳлули хлориди калий пур мешавад, зеро:

- А) ин электролит дар маҳлул гидролиз намешавад;
- Б) ин намак наметавонад бо маводи дилхоҳи электрод ба таври химиявӣ ҳамкорӣ кунад;
- В) K^+ ва Cl^- ионҳо дар як маҳлули об ҳаракатҳои шабеҳ доранд;
- Г) Катодҳо дар катод кам карда намешаванд ва Cl^- ионҳо дар анод оксид мешаванд.

104. Имконияти зарар, ки дар натиҷаи вайроншавии мембранаҳои ҳуҷайра дар системаҳои биологӣ ба амал омадааст:

- А) табиати гуногун дорад;
- Б) одатан ба андозаи 30 - 40 мВ мерасад;
- В) метавонад ба даҳҳо вольт расад;
- Г) якчанд рӯз бетағйир боқӣ мемонад ва сипас қариб феврал ба сифр коҳиш меёбад.

105. Дар муодилаи Нернст, ки барои ҳисоб кардани потенциали электрод истифода мешавад, арзиши ҳарорат тавассути:

- А) Қадвали Фаренгейт;
- Б) Қадвали Целсия;
- В) Қадвали Келвин;
- Г) ҳар яке аз се тарозуи дар боло номбаршуда.

МАФҲУМҲО

Ампер - Воҳиди чараёни электрӣ дар системаи *СИ*, ба қувваи чараёни доимӣ, ки ҳангоми гузаштан аз ду ноқили параллели ростии хаттии дарозии бепоён ва майдони ночизе аз буриши даврашакл, ки дар вакуум дар масофаи 1 м аз якдигар ҷойгиранд, ба ҳар як қисмати ноқил 1 м дарозӣ қувва меорад. мутақобилан баробар ба $2 \cdot 10^{-7}$ Н. Ба номи физики фаронсавӣ А. Ампер (1775-1836) гузошта шудааст. Дар амал, як амperi байналмилалӣ истифода мешавад - ин қувваи чараён аст, ҳангоми аз маҳлули стандартии нитрати нукра гузаштан, дар катод $1,11800$ г нукра дар як сония гузошта мешавад.

Амалгамаи концентратсияи ҳуҷайраи галваникӣ - Аз ду электроди қариб якхела иборат аст, ки танҳо бо фаъолияти як металл дар амалам (дар маҳлули ин металл дар симоб) фарқ мекунад. Электродҳо як хел маҳлули умумии электролит доранд. Дар чунин ҳуҷайра байни маҳлулҳои электролит тамосҳои моеъ вучуд надорад (ҳуҷайра бидуни интиқол). ҚЭХ-и элемент муайян карда мешавад таносуби фаъолияти метали муайянкунандаи потенциал дар амаламҳо.

Агенти оксидкунанда иқтидори нав - Ба потенциали *Red-ox* нигаред.

Амфолит - Электролитҳои амфотерикӣ, ки метавонанд ба шароит вобаста бошанд ҳам хосиятҳои туршӣ ва ҳам асосиро нишон медиҳанд.

Анион - Иони заряди манфӣ.

Анод - Электроди мусбати ҳуҷайраҳои электрикӣ, ки ҳангоми интиқоли чараён аз манбаи берунӣ, дар он чараёни умумии мусбат чараён мегирад ва реаксияи электроксидкунӣ бартарӣ дорад. Дар ин ҳолат, аломати мусбат ба чараёни электронҳо аз зарраҳои реаксия ба электрод нисбат дода мешавад.

Анолит - Электролит, ки фазои анодҳоро дар ҳуҷайраи электролитӣ бо катод ва аноди ҷудошуда пур мекунад ҷойҳо.

Аз ҳад зиёд - Нигоҳ кунед поляризатсияи электрод.

Атмосфера ион аст - яке аз мафҳумҳои муҳим дар назарияи электростатикии электролитҳои қавӣ. Дар зери атмосфераи воқеии ионӣ майдони электрикӣ дар атрофи ҳар як иони «марказӣ» дар назар дошта шудааст, ки дар натиҷаи тақсимои миёнаи омории зарядҳои ионҳои атроф дар зери таъсири ҳамкориҳои электростатикӣ ва ҳаракати ҳароратии онҳо ба вуҷуд омадааст. Дар сурати набудани майдони барқии беруна, атмосфераи ионӣ симметрияи курашакл дорад ва зичии заряд ва потенциал дар нуқтаҳои гуногун мутобиқи муодилаи Пуассон ва қонуни тақсимои Больцман тағир меёбанд.

Мувофиқи назарияи электролитҳои қавӣ, ҳамкориҳои барқии иони марказӣ бо атмосфераи ионии он ба ҳамкориҳои он бо соҳаи заряди электрӣ баробар аст, ки ин ион дар маркази он ҷойгир аст. Соҳаи заряди баробар ба заряди атмосфераи ион ва радиусаш (*см*) дорад:

$$r_A = 1,988 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\epsilon T}{I}}$$

ки дар он ϵ - доимии диэлектрикии ҳалқунанда, I - қувваи ионии маҳлул, T ҳарорат аст. Соҳаи электрикии заряднок бо радиусаш r_A ва заряди ба он баробар арзиш ва муқобили аломати заряди иони марказӣ, аксар вақт атмосфераи шартии ионӣ меноманд.

Биоэлектрехимия - Як бахши химияи физикӣ, ки қонунҳои электрохимиявии асоси равандҳои биологиро меомӯзад, асосан механизмҳои ҷудой ва ҳамкориҳои зарядҳоро дар мембранаҳои ҳуҷайра.

Биоэнергетика - Бахши биохимия, ки тағиротро меомӯзад ва истифодаи энергия дар организмҳои зинда.

Батарея - Як ҳуҷайраи барқароршавандаи гальваникӣ, ки барои тавлиди сершумори нерӯи барқ тавассути разряди тағирёбанда ва даврҳои заряди минбаъда аз манбаи берунии ҷараёни электр пешбинӣ шудааст. Дар ҷараёни заряд реаксияҳои электрохимиявӣ дар электродҳо ба амал омада, ба барқароршавии моддаҳои ғайб оварда мерасонанд, ки пас дар раванди ҳолӣ шудан ба таври стихиявӣ реаксия мекунанд.

Баробарии электрикӣ, ки интиқолро маҳдуд мекунад - Натиҷаи барқии эквиваленти маҳлулҳои электролит ё ионҳои инфиродӣ ҳангоми обшавии беохир, яъне. дар шароите, ки ҳаҷми маҳлул ба беохирӣ тамоюл дорад ва концентратсияи электролит ё ион ба сифр майл мекунад.

Барондағони навъи I - Ноқилҳои сахт ва моеъ, ки дар онҳо интиқолдиҳандағони ҷараёни электронӣ электронҳо (ноқилҳои электронӣ) мебошанд. Аз ин гуна ноқилҳо гузаштани ҷараёни электр ба ҳаракати зарраҳои модда (ионҳо) сабаб намешавад. Ба ноқилҳои навъи I металлҳо ва баъзе ғайриметаллҳо, ба монанди графит дохил мешаванд.

Барондағони навъи II - Ноқилҳои сахт ва моеъ, ки дар онҳо интиқолдиҳандағони ҷараёни электрикӣ ионҳо (ноқилҳои ионӣ) мебошанд. Аз ин гуна ноқилҳо гузаштани ҷараёни электр боиси ҳаракати зарраҳои модда (ионҳо) мегардад. Ба ноқилҳои навъи II маҳлулҳои намакҳо, кислотаҳо ва асосҳо дар об ва баъзе дигар ҳалқунандаҳо, инчунин гудохта ва дохил мешаванд баъзе намакҳои сахт.

Вимпел - Воҳиди миқдори барқ (заряди барқӣ) дар Системаи **СИ**, ба миқдори барқе, ки тавассути қитъаи ноқил дар давоми 1 сония дар ҷараёни доимии **1А** мегузарад, баробар аст. Ин ном ба шарафи физики фаронсавӣ С.А.Кулон дода шудааст.

Волт - Дар системаи **СИ** як воҳиди шиддати барқ, потенциал, фарқияти потенциалҳои электрӣ ва ҚЭҲ ба фарқи потенциалҳо барои гузариши 1А аз ҷараён тавассути ноқили муқовиматаш **1 Ом** зарур аст. Ки ба шарафи Волта номбар карда шудааст.

Волтамперометрия - Усули электрохимиявӣ барои таҳлил ва омӯختани миқдорӣ ва сифатии моддаҳо, ки ба муайян кардани робитаи байни ҷараёни занҷири электролитӣ ва шиддати поляризатори ҳангоми электролизи маҳлул асос ёфтааст, ё гудохта шудани моддаи омӯхташуда.

Галваникии ибтидоӣ унсур - Яқбора истифода бурдани ҳуҷайраи галваникӣ, барои ба даст овардани нерӯи барқ аз ҳисоби реаксияҳои стихиявӣ то истеъмоли пурраи моддаҳои ғайри

истифода мешавад, ки пас аз он корношоям мешавад. Пайдоиши реаксияҳои худфурӯши тараф мӯҳлати ниғаҳдории чунин дастгоҳҳоро маҳдуд мекунад.

Гелмголтс муодилаи барои як ҳуҷайраи гальваникӣ - Муодилаи термодинамикӣ, ки ҚЭХ (E) -и ҳуҷайраи гальваникиро бо коэффитсиенти ҳарораташ (дар $V = const$) ва тағирёбии энергияи дохилӣ в U дар чараёни реаксияи дар ҳуҷайраҳои гальваникӣ пайвастшаванда мепайвандад:

$$nFE = -\Delta U + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

ки дар он n - шумораи электронҳои дар реаксия иштироккунанда, F - шумораи Фарадей, T - ҳарорат.

Гиббс-Гелмголтс муодилаҳо - Номи умумии барои муодилаҳо ва муодилаҳои Гиббс - Гелмголтс.

Гиббс муодилаи барои як ҳуҷайраи гальваникӣ - Муодилаи саҳттарини термодинамикӣ, ки муносибати ҚЭХ-и ҳуҷайраи гальваникӣ (ё потенциали электрод) E -ро бо хусусиятҳои термодинамикии реаксияи стихиявии химиявӣ дар ҳуҷайраи гальваникӣ ифода мекунад (дар ҳолати потенциал, мо дар бораи реаксияи ним электрод сухан меронем):

$$nFE = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta H + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

ки дар он $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ тағирёбии энергия Гиббс, энтальпия ва энтропия дар реаксия дар $P, T = const, P$ - фишор, T - ҳарорат, n - шумораи электронҳои дар реаксия иштироккунанда, F рақами Фарадей мебошад.

Дучандони қувваи барқ (ДҚБ) - Гафсии маҳлули моеъ ё қабати гудохтаи электролит, дар шафати ноқили саҳт, бо он муайян карда мешавад, ки интиқоли моддаҳо дар ин қабат тавассути диффузияи молекулавӣ (ионӣ) сурат мегирад ва конвексия амалан вучуд надорад.

Доимии диэлектрикӣ - Қимате, ки нишон медиҳад, ки ҳангоми аз вакуум ба диэлектрики изотропӣ интиқол ёфтани қувваи ҳамкориҳои электростатикии ду заряд чанд маротиба кам

мешавад, дар ҳоле ки масофаи байни зарядҳоро нигоҳ медоранд.

Диффузияи потенциали - Фарқи потенциалҳои барқӣ, ки дар ҷое ба вучуд меоянд тамоси ду маҳлули электролитҳои таркиби микдорӣ ва (ϵ) сифаташон гуногун. Ин ба ҳаракатнокии гуногуни ионҳои диффузӣ вобаста аст. Фарқи потенциали диффузияи ғайримуқаррарӣ ва статсионарино фарқ кунед.

Потенциали ноустувор дар лаҳзаҳои ибтидоии тамос байни ду маҳлул мушоҳида мешавад; он бо мурури замон тағир меёбад ва ҳисобаш душвор аст. Потенциали диффузияи статсионарӣ пас аз расидан ба ҳақиқи устувори потенциали муқаррар карда мешавад, ки дар вақт тағир намеёбад (ҳолати статсионарӣ). Мавҷудияти потенциали диффузия ҳангоми чен кардани потенциалҳои электродҳо бо электродҳои истинод номуайяни ба вучуд меорад. Арзиши потенциали диффузияро тавассути сохтани пули намак дар байни маҳлулҳои тамосбуда аз маҳлули электролитҳои концентратсияшуда, ки анионҳо ва катионҳо ба ҳаракатҳои шабеҳашон доранд, ба таври назаррас коҳиш додан мумкин аст.

Диффузияи қабатӣ - Қабати электролитии наздик ба электрод, ки ҳангоми гузаштани ҷараёни электр концентрацияи моддаҳо аз қиматҳои онҳо дар ҳаҷми маҳлул фарқ мекунад.

Диффузияи ҷараён - Ҷараёни электрикӣ, ки дар ҳуҷайраи электролитӣ ҷорист ки арзиши он бо суръати паҳншавии модда (компоненти реаксияи электрод) дар қабати диффузия муайян карда мешавад.

Заряди электрод - Заряди электроди электрохимиявии ҳуҷайра вобаста ба майдони воҳиди интерфейси "металл-электролит".

Заряди пурраи электрод (термодинамикӣ) - Он ҳамчун микдори барқе муайян карда мешавад, ки бояд ба интерфейс дар шароити мувозинати термодинамикӣ дода шавад, то масоҳати он дар ҳарорат, фишор, электрод ва кимиёи доимӣ як зиёд шавад имкониятҳо.

Заряди ион адати - Шумораи зарядҳои элементарӣ, ки заряди электрро ташкил медиҳанд иони алоҳида. Рақами зарядро

аксар вақт ҳамчун валентнокии электрохимиявии ион меноманд.

Иқтидори электрикӣ беруна - Қаҳишҳои эҳтимолии интерфазаро бинед.

Иқтидори электрикӣ корҳои дохилӣ - Қаҳишҳои эҳтимолии интерфазаро бинед.

Иқтидори электрикӣ сатҳ - Қаҳишҳои эҳтимолии интерфазаро бинед.

Иқтидори Галвани - Фарқи байни потенциалҳои фосилавии электролит ва металл дар мувозинат. Инчунин нигаред Қаҳишҳои эҳтимолиӣ дар байни марҳилаҳо.

Иқтидори аксуламал, дар як ҳуҷайраи галваникӣ равон аст - Микдоре, ки бо таносуб муайян карда мешавад

$$E \propto \frac{\Delta G}{nF}$$

ки дар он ΔG тағирёбии энергияи Гиббс дар реаксия, n микдори электронҳои дар реаксияи электрохимиявӣ иштироккунанда (n электронӣ ҳангоми электрод кам мешавад нисфи реаксияҳо), F шумораи Фарадей мебошад.

Иқтидори омехта - Арзиши фарқи потенциалҳои электрод ва маҳлул электролит дар ҳолате, ки дар сатҳи электрод дар сурати набудани чараёни беруна ду ва ё зиёда равандҳои электродҳо ба амал оянд.

Имкониятҳои мавҷуда - Ба падидаҳои электрокинетикӣ нигоҳ кунед.

Ионика - Бахши химияи физикӣ ва электрохимия, аз ҷумла термодинамикаи тавозун ва кинетикаи равандҳо дар системаҳои электролитҳо.

Иқтидори Волта - Потенсиали Волтаро бинед, Интерфаза потенциалро қаҳида истодааст.

Ионитҳо - Моддаҳои қодир ба мубодилаи ион ҳангоми тамос бо маҳлулҳои электролит. Аксарияти ивазкунандаи ион моддаҳои дабдабаноки саҳт, ҳалнашаванда ва маҳдуд мебошанд. Онҳо аз чаҳорҷӯба (матрица) иборатанд, ки заряди мусбат ё манфӣ ва муқовиматҳои мобилӣ доранд, ки заряди чаҳорҷӯбаро бо зарядҳои

худ чуброн мекунад ва ба стехиометрӣ ба ионҳо аз маҳлули электролит мубодила мекунад. Мувофиқи аломати заряди ионҳои мубодила, ивазкунакҳои иониҳо ба конденсаторҳо, анионҳо ва амфолитҳо.

Ион қоидаи қувваи - Қоидаи мушаххасе, ки барои тавсифи маҳлулҳои сӯзондашудаи электролитҳои қавӣ истифода мешавад: барои қувваи муайяни ионӣ коэффитсиентҳои миёнаи фаъолияти ионии электролитҳои ҳамон як валентӣ якхела аҳамият доранд (дар ҳарорати доимӣ, дар як ҳалқунанда). Люис ва Рандалл дар солҳои 20-уми асри ХХ пешниҳод карда буданд, баъдтар дар назария тасдиқи назариявӣ пайдо кард Дебай-Хюккел.

Ионометрия - Як бахши электрохимия, ки муносибати электродро меомӯзад потенциалҳо бо консентратсияи ионҳо дар маҳлулҳо ва ғудохта шудани электролитҳо.

Катион - Иони заряди мусбат.

Қабати паҳншуда - Бингар, ки қабати барқии дугона. Дикқат: мӯҳлат "Қабати диффузия" -ро бо истилоҳи "қабати диффузия" омехта накунад!

Қувваи электромотор стандартӣ - Қувваи электромоти ҳуҷайраи гальваникӣ, ки ба ҳолати баробарӣ ба воҳиди фаъолияти ҳамаи моддаҳои, ки дар реаксияи электрохимиявии элемент иштирок мекунад, мувофиқ аст.

Қонуни Ом - Қонуни пайвастукуандаи ҷараёни I бо шиддати U ва бо муқовимати ноқил R . Барои ҳуҷайраҳои электрохимиявӣ он бо таносуб ифода карда мешавад

$$I = \frac{U - E_p}{R}$$

дар он ҷо U - шиддат ба қутбҳои ҳуҷайраҳои электрохимиявӣ, ДМ - шиддати таҷзия - хурдтарин фарқи потенциал, ки бояд ба электродҳо барои электролиз татбиқ карда шаванд.

Қувваи электроҳараткатуна (ҚЭХ) - Арзиши ҳадди фарқияти потенциалҳои барқӣ байни контактҳои як ҳуҷайраи гальваникӣ, ки дар шароити баробарӣ ба сифри ҷараён дар занҷири беруна ва барқарор шудани ҳама тавозунҳои кимиёвӣ ва

махаллӣ дар марҳилаҳо ва сарҳадҳои фазавии ин элемент мушоҳида мешавад. Бузургии КЭХ одатан барои як ҳучайраи галваникии дуруст кушода муайян карда мешавад, ки контактҳои онро ҳамон як металл ташкил мекунад.

Коэффитсиент миёнаи фаъолият (миёнаи ион) - Арзише, ки бо ибора дода мешавад:

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

где γ_+ и γ_- - коэффитсиентҳои фаъолияти катионҳо ва анионҳо, ки электролит дар он ҳудо мешавад, ν_+ и ν_- - коэффитсиентҳои стехиометрии катионҳо ва анионҳо дар муодилаи диссоциатсияи воҳиди формулаи электролит, $\nu = \nu_+ + \nu_-$

Қувваи ионии маҳлул - Ченаки расмии шиддатнокии майдони электрӣ, ки аз ҷониби ионҳо дар маҳлули электролит ҳосил мешавад. Аз ҷиҳати миқдор ба нисфи ҳосили маҳсулоти концентратсияи молалии ионҳо бо квадрати рақамҳои заряди онҳо баробар аст. Дар муодилаҳои аз назарияи Дебай-Ҳюккел барои коэффитсиентҳои фаъолият ҳосилшуда ва дар муодилаҳои бо истифодаи ҳосилшуда ба амал меояд охири.

Катод - Электроди манфии ҳучайраи электрохимиявӣ, ки ҳангоми гузаштан аз занҷири ҷараён аз манбаи беруна ҷараёни умумии манфӣ ҷараён мегирад ва реаксияи электроредуксия ҳукмфармост, яъне зарядҳои манфӣ (электронҳо) аз ноқили электронӣ ба ҳаракат мебароянд молекулаҳои электролит ё ионҳо.

Катодит - Электролит фазои катодро дар як ҳучайраи электролитӣ бо катод ва аноди ҳудошуда пур мекунад ҷойҳо.

Кинетикаи электрохимиявӣ - Як баҳши кинетикаи кимиёвӣ, ки вобастагии суръатро меомӯзад реаксияҳои электрохимиявии электродҳо аз потенциалҳои электродҳо ва дигар шароити таҷрибавӣ.

Қонунҳои Кирхгоф - Ду қонуни асосии схемаҳои электрикӣ:
1. Қамъи алгебравии ҷараёнҳо дар ҳама гуна гиреҳи занҷири сершоха ба сифр баробар аст.

2. Чамъи ҚЭҲ дар ҳама гуна занҷири пӯшидаи занҷири электрикӣ ба суммаи коҳиши шиддат тамоман баробар аст муқовимати ин занҷир.

Қонуни Волта - Қонуне, ки дохил кардани ноқили сеюм дар байни ду ноқили металлӣ фарқи потенциалро дар нӯги занҷир тағир намедихад.

Қабати барқии дуганда (ҚБД) - Қабати тунуке, ки дар сарҳади ду фаза аз зарядҳои электрии бо фазо ҷудошудаи аломати муқобил ба вучуд омадааст. Тақсимои фазоии зарядҳо ҳамеша бо пайдоиши фарқияти потенциалҳои электрикӣ ҳамроҳӣ мекунанд. Дар сарҳади "маҳлули металлӣ-электролит", ки сохтори ҚБД муфассалтар омӯхта шудааст, ҚБД мавҷуд аст, ки аз ҳисоби зарядҳои электрод ва ионҳо ва молекулаҳои моддаҳои органикӣ дар он ҳосилшуда ба вучуд омадаанд. Сохтори ҚБД аз шароити таҷрибавӣ вобаста аст ва онро бо истифода аз моделҳои дараҷаи гуногуни мураккаб тавсиф кардан мумкин аст. Дар ҳолати содда, заряди мусбати ҚБД дар сатҳи ҳамвор яксон тақсим карда мешавад ва дар масофаи ба андозаи ионҳо ва молекулаҳо муқоисашаванда аз як ҳавопаймои дигари шабех, ки дар он заряди манфӣ тақсим карда мешавад, хориҷ карда мешавад.

Кондуктометрия - Як навъ таҳлили физико-химиявӣ, ки ба чен кардани қобилияти электрии электролитҳо асос ёфтааст. Ҳудуди поёнии концентратсияи моддаҳо, ки бо ин усул муайян карда мешавад 10^{-4} моль / л, хатойи муайянкунӣ - **0,1 - 2%**.

Концентратсияи ҳуҷайраи галваникӣ - Як ҳуҷайраи галваникӣ, ки аз ду электрод ё ду ҳуҷайраҳои табиати химиявӣ якхела иборат аст, ки реаксияҳои электрохимиявӣ онҳо танҳо аз рӯи самт фарқ мекунанд. ҚЭҲ ва нерӯи барқ дар ин гуна дастгоҳҳо аз ҳисоби фарқияти фаъолияти модда (одатан танҳо як) дар ду қисми элемент ба вучуд меоянд. Ин модда метавонад ҳар гуна электролит, газ ё металл дар амалам ё ҳӯла бошад. Якчанд навъҳои ин унсурҳо мавҷуданд: электролит, газ, амалгам.

Қонуни Фарадей - Қонунҳои асосии электролиз:

1. Миқдори моддае, ки ҳангоми электролиз бо роҳи гузаронидани ҷараёни мустақими электрӣ тавассути маҳлул ё ғудохта шудани электролит ба амал омад, ба қувваи ҷараён ва вақти электролиз мутаносиб аст.

2. Ҳангоми миқдори доимии барқи гузаранда, массаи моддаҳои реаксияшуда бо эквивалентҳои химиявии онҳо мутаносиб мебошанд. Ҳарду қонунро бо формулаи зерин ифода кардан мумкин аст:

$$m = kQ = \left(\frac{M}{nF} \right) \cdot Q$$

ки m - массаи моддаи реаксияшуда; k ва M .

- Муносибати эквиваленти электрохимиявӣ ва вазни молекулавии ин модда; n - шумораи электронҳои дар реаксия иштироккунанда; Q миқдори барқе, ки тавассути маҳлул ё ғудохта мегузарад; F рақами Фарадей мебошад. Қонунҳои электролизро М.Фарадей соли 1834 кашф кардааст.

Қонуни Оствалд парвариши - Ифодаи махсуси қонуни амали омма барои раванд диссоциацияи электролитӣ, ки муносибати байни диссоциатсияи доимии K_c , дараҷаи диссоциализатсияро муқаррар мекунад консентратсияи маҳлули электролит в. Барои электролитҳои бинарӣ (ба ду ион ҷудо шудан), онро бо формула ифода кардан мумкин аст

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Консентратсия электролитҳои галваникӣ бо интиқол - Як навъ унсурҳои консентратсия, ки аз ду ҷиҳат аст ноқилҳои электронии шабеҳ ба маҳлулҳои электролитӣ, ки табиати химиявии яхела доранд, аммо аз ҷиҳати консентратсия ва тамоси мустақим фарқ мекунанд. Интиқоли ионҳо аз як ҳал ба ҳалли дигар дар тамоми интерфейс рух медиҳад. Намоиши схемавии элемент (мисол):

$Cu | CuSO_4(\text{ҳал, фаъолият } a_1) | CuSO_4(\text{ҳал, фаъолият } a_2) | Cu$

Нимаи чунин элемент бо таносуб муайян карда мешавад:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} + \varphi_{\text{дифф}}$$

где a_1 и a_2 – фаъолияти ионҳои муайянкунандаи потенциал тӯҳфаи маҳлулҳо (дар ин ҳолат, инҳо Cu^{2+} ионҳо мебошанд), $\varphi_{\text{дифф}}$ - потенциали диффузия дар интерфейси электролит, n - шумораи электронҳо, ки дар реаксияи электродҳо иштирок мекунад, F - шумораи Фарадей.

Қонуни Вимпел - Яке аз қонунҳои асосии электростатика, ифодакунанда вобастагии қувваи ҳамкори F ду заряди статсионарӣ (q_1 ва q_2) ба масофаи r байни онҳо. Дар системаи **СИ** он бо

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

муодилаи зерин ифода карда мешавад:

ки дар он ϵ_0 як доимии барқӣ аст (ба системаи воҳидҳо вобаста аст), ϵ доимии диэлектрикии муҳит аст. Қонун муқаррар карда шудааст Ш.А. Вимпел дар соли **1785**.

Кулономия - Усули электрохимиявии таҳқиқот ва таҳлил дар бораи чен кардани миқдори барқе, ки аз электролизер ҳангоми оксиди электрохимиявӣ ё пастшавии модда гузаштааст.

Концентратсияи байнисоҳавӣ - Концентратсияи ягон модда дар интерфейси моеъ "Плитаҳо" -и қабати дугонаи барқӣ аз ҷониби маҳлул. Дар сурати набудани қабати дукарата, ин концентратсия дар интерфейс аст.

Миқёси гидрогении потенциалҳои электродҳо - Миқёси маъмулии дар айни замон истифодашавандаи потенциалҳои электродҳо, ки мувофиқи он потенциали ҳар як электрод ба қувваи электромоти ҳуҷайраи гальваникӣ, ки аз электроди додашуда ва электроди гидрогении стандартӣ дар маҳлули кислот иборат аст, баробар (ба андозаи мутлақ) ҳисобида мешавад. Аломати потенциали электродҳо ба аломати қутби электроди додашуда дар ҳуҷайраи гальваникии номбаршуда мувофиқат мекунад. Потенсиали стандартии электроди гидроген дар маҳлули кислота (бо фаъолияти H^+ ионҳо ба ягонагӣ баробар ва

бо фишори гидроген 1 атм) ба таври шартӣ сифр ҳисоб карда мешавад.

Механизми мепайвандад интиқоли пардохт - Нигаред ион миграцион.

Моляти миёна (ионии миёна) - Арзише, ки барои ҳалли электролитҳои қавӣ бо ифодаи зерин муайян карда шудааст:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} m$$

Где m_+ и m_- - консентратсияи молалии катионҳо ва анионҳо, ки дар дохили он электролит ҳудо мешавад, v_+ и v_- - коэффисиентҳои стехиометрии катионҳо ва анионҳо дар муодилаи диссоциатсияи воҳиди формулаи электролит $v = v_+ + v_-$, m – консентратсияи молили электролит дар ҳалли.

Муодилаи Хендерсон - Потенсиали диффузияро бинед

Мембранаи иқтидори - Фарқи потенсиали барқии байни ҳалҳо электролитҳое, ки бо мембранаи ионгузаранда ҳудо шудаанд. Потенсиали мембрана аз ҳақиқати потенсиали фазавии мувозинатии ҳарду тарафи мембрана дар интерфейс бо маҳлулҳо ва потенсиали диффузия дар дохили мембрана, аз ҳисоби ҳаракати гуногуни ионҳо дар он иборат аст. Маводи мембранаеро интиҳоб кардан мумкин аст, ки потенсиали мембрана аз фаъолияти танҳо як намуди ион вобаста бошад. Чунин мембранаҳо дар электродҳои интиҳобкунандаи ион истифода мешаванд ва дар потенциометрия истифода мешаванд.

Манбаҳои кимиёвии барқ - Чашмакхоро бинед

Мембранаҳои мубодилаи ион - Филмҳо ё плитаҳои ивазкунандаи ион, асосан аз қатронҳои мубодилаи ион. Онҳо барои интиқоли катионҳо ё анионҳо дар маҳлулҳои электролит қобилияти баланди электрикӣ ва интиҳобии иониро нишон медиҳанд.

Муҳочирати ион - Ҳаракати ионҳо дар маҳлулҳо ва электролитҳои ғудохта зери амали майдони электрикӣ беруна. Ду механизми ҳаракати ион мавҷуданд. Тибқи механизми

Аррениус, муҳочирати ионҳо ба ҳаракати тўбҳои электрӣ заряде дар муҳити часпак монанд аст. Тибқи механизми Гротс, муҳочирати ионҳо маҷмӯи равандҳои тағирёбандаи парокандагии молекулаҳо, ташаккули ионҳо ва ҷаҳидан ба молекулаҳои ҳалқунандаи ҳамсоя мебошад (механизми интиқоли заряд). Ин механизм, масалан, ноқилияти баландтари электргузариҳои ионҳои гидроген ва гидроксилро дар маҳлулҳои обӣ мефаҳмонад. Муҳочирати ион тавассути механизми Гротс барои кислотаҳо ва асосҳои бронстед мушоҳида мешавад.

Назарияи Дебай-Ҳюккел - Назарияи электростатикии ҳалли пурқуввати электролит, дар ки ҳамаи хусусиятҳои хосиятҳои электролитҳои қавӣ дар натиҷаи ҳамкориҳои электростатикии ионҳо бо атмосфераҳои ионии онҳо ба назар гирифта мешаванд. Дар асоси ин модел муодилаҳои ба даст оварда мешаванд, ки имкон медиҳанд коэффитсиентҳои фаъолияти электролитҳо ва намудҳои алоҳидаи ионҳо дар маҳлулҳои хеле равоншуда ҳисоб карда шаванд.

Нисбати реаксия - Реаксияи электрохимиявӣ, ки дар яке аз электродҳои ҳуҷайраи галваникӣ рух медиҳад (дар мусбат - пастшавӣ, манфӣ - оксидшавӣ).

Ноқилияти электрикӣ (ноқили барқ) - Мутақобилаи муқовимати барқии ноқил.

Ноқилияти электрикӣ маҳлули мушаххас ё электролитҳои гудохта - Ноқилияти электрикӣ барои воҳиди ҳаҷм (*дар СИ 1 м^3*) маҳлули электролит ё гудохта, ки дар байни ду электроди параллели ҳамвори якхела ва хеле калон ҷойгир аст, ки дар масофаи воҳиди дарозӣ (*1 м*) аз якдигар ҷойгир аст.

Ноқилияти электрикӣ маҳлули электролитии молярӣ - Ноқилияти электрикии чунин ҳаҷми маҳлул (*дар м^3*), ки *1 мол* моддаи ҳалшуда дорад ва маҳлулро дар байни ду электроди параллели ҳамвори масоҳати якхела ва хеле калон, ки дар масофаи як воҳиди дарозӣ (*1 м*) аз якдигар ҷойгиранд, ҷойгир мекунанд.

Ноқилияти электрикӣ маҳлули эквиваленти электролит -

Ноқилияти электрикии чунин ҳаҷми маҳлул (*дар м³*), ки *1* эквиваленти моддаи гудохташударо дар бар мегирад ва маҳлулро дар байни ду электроди параллели ҳамвори якхела ва хеле калон ҷойгир мекунанд, ки дар масофаи воҳиди дарозӣ (*1м*) аз ҳам ҷойгиранд.

Ноқилияти электрикӣ иони баробар - Нигоҳ кунед ҳаракатнокии ионҳо.

Ним элемент - Электроди изолятсияшуда (зерсистема, аз ҷумла ноқилҳо навъи яқум ва дуюм, яъне. металл ва маҳлул).

Нишондиҳандаи электрод - Электроде, ки дар потенциометрия барои чен кардан истифода мешавад потенциал дар муҳити омӯхташуда. Дар андозагирии *pH* ва титркунии кислота-асосӣ, шиша, хингидрон, гидроген, сурма, электродҳои волфрам; дар ченкунии оксиду оксиген - платина; барои муайянкунии мустақими катионҳо ва анионҳо, электродҳои интихобкардаи ион ва электродҳои навъи яқум ва дуюм, ки нисбат ба ионҳои таҳқиқшаванда баргардонида мешаванд, истифода мешаванд. Барои эҷоди як хучайраи галваникӣ, ки ҚЭҲ-и онро чен кардан мумкин аст, электроди индикатори бо як электроди истинодӣ, ки барои системаи таҳқиқшаванда мувофиқ аст, дар якҷоягӣ истифода мешавад.

Навъи электролити валентӣ - Номи умумии гурӯҳи электролитҳо, катионҳо ва анионҳои онҳо миқдори муайяни зарядҳои элементарӣ доранд, электролитҳо иборат аз ду намуди ионҳо: *1-1*, *2-1*, *2-2*, *3-1* ва ғайра. Рақамҳои аввал ҳолати оксидшавии электрохимиявии катион, дуюм - анионро нишон медиҳанд.

Нернст муодилаҳо - Муодилаҳое, ки вобастагии ҚЭҲ-и галваникро ифода мекунанд элементҳо ё потенциалҳои электродҳои алоҳида аз ҷаъолияти моддаҳо ва ионҳое, ки дар реаксияи электродҳо иштирок мекунанд. Дар шакли умумӣ муодилаи Нернст шакл дорад

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_j a_j^{v_j}}$$

ки дар он E - ҚЭХ-и ҳуҷайраи гальваникӣ ё потенциали электрод дар шароити додашуда мебошад, яъне. бо фаъолияти маҳсулот (a_i) ва моддаҳои ибтидоӣ (a_j) дар реаксияи стихиявӣ, ки дар як ҳуҷайраи гальваникӣ ба амал меоянд ё дар реаксияи пастшавии электрод;

E^0 - ҚЭХ-и як ҳуҷайраи гальваникӣ ё потенциали электродҳо дар шароити стандартӣ (бо арзиши воҳидҳои фаъолиятҳои дар боло зикршуда); R доимии гази универсалӣ мебошад; T - ҳарорат; F рақами Фарадей; n - миқдори электронҳои, ки мувозинати ним реаксияҳоро дар муодилаи реаксияи стихиявӣ таъмин мекунанд (барои ҳолати ҚЭХ) ё миқдори электронҳои электроди ним реаксияи коҳиш (барои потенциал). Дар ҳолати махсус барои иқтидори электродҳои навъи яқум, нисбат ба катион барқароршаванда (реаксияи $M^{n+} + ne^- = M^0$), вақте ки металли M моддаи ҳолис (фаъолият аст) M^0 ба як баробар аст), муодилаи Нернст шакл дорад

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a$$

ки дар он a фаъолияти M^{n+} катионҳо дар маҳлули моеъ аст. Барои маҳлулҳои, ки консентратсияи ионашон паст аст, ба ҷои фаъолиятҳои ион, консентратсияҳои молалии онҳо иваз кардан мумкин аст.

Онзагер муодила - Яке аз муодилаҳои асосии назарияи электролитҳои қавӣ, муқаррар кардани робита байни гузаронандагии эквиваленти электролит □ бо консентратсияи c ва бо ҳосиятҳои ҳалкунанда:

$$\bar{\lambda} = \lambda^0 - (A\lambda^0 + B)\sqrt{c}$$

c , ки дар он □⁰ - гузаронандагии эквиваленти барқии электролит

дар ҳазми бифосила. Коэффитсиентҳои A ва B таъсири релаксатсия ва электрофоретикии ингибитори ба назар мегиранд ва ба ҳарорат, часпакӣ ва доимии диэлектрикии ҳалқунанда вобастаанд. Муодиларо Л.Онсагер дар асоси назарияи омории электролитҳои қавӣ ба даст овардааст ва дар минтақаи концентратсияҳои паст ($то 10^{-3} мол / л$) хуб кор мекунад.

Падидаҳои галваникӣ - Истилоҳе, ки барои муайян кардани падидаҳои пайдоиши ҳақиқии потенциалҳои электрод дар сарҳади ду фазаи тамос истифода мешавад, ки яке аз онҳо электронӣ мебошад ноқил (аксар вақт - металл), ва дигараш - электролит.

Падидаҳои электрокинетикӣ - Ҳодисаҳое, ки дар натиҷаи таъсири майдони барқии беруна ба системаҳои пароканда бо мавҷудияти қабати барқии дугона дар интерфейс ба амал омадаанд. Дохил кунед: Электроосмос - ҳаракати фазаи моеъ (одатан маҳлули электролит) нисбат ба саҳт (системаи капиллярӣ, пораҳо) дар зери таъсири майдони электрии беруна. Электрофорез - ин як ҳаракати равонашудаи зарраҳои заряднок дар муҳити моеъ таҳти таъсири майдони электрии беруна мебошад.

Потенсиали ҷараён - пайдоиши фарқи потенциалҳо дар байни нуқтаҳое, ки дар самтҳои гуногун дар самти ҷараёни моеъ ҷойгиранд.

Потенсиали таҳшиншавӣ - пайдоиши фарқи потенциалҳо дар байни нуқтаҳое, ки дар баландии гуногуни сутуни моеъ ҷойгиранд, ки дар онҳо зарраҳои саҳти пароканда боздошта шудаанд.

Падидаҳои электрокинетикӣ аз мавҷудияти фарқи потенциалҳо дар байни фазаҳои сайёр ва статсионарӣ ба вуҷуд меоянд, ки потенциали электрокинетикӣ ё иқтидори дзета.

Зичии ҷорӣ - Таносуби ҷараёни I ба майдони сатҳии S , ки ба самти ҷараён перпендикуляр аст:

$$i_s = \frac{I}{S}$$

ё таносуи чараёни I ба ҳаҷми электролитҳои V , ки тавассути он чараён мегузарад

$$i_v = \frac{I}{V}$$

Таносуи чараён ба майдони кории сатҳи электродро аксар вақт зичии чараёни электрод (анодӣ ё катодӣ) меноманд.

Полиэлектролитҳо - Полимерҳое, ки макромолекулаҳои онҳо гурӯҳҳои иониرو дар бар мегиранд. Полиасидҳо, полибазҳо ва полиамфолитҳоро фарқ кунед (охирин ҳам гурӯҳҳои турш ва ҳам асосӣ доранд). Дар ҳал, молекулаи полиэлектролит дар шакли полианион мавҷуд аст, ки дар ихотаи шумораи эквиваленти муқовиматҳои хурд мавҷуд аст. Полиэлектролитҳои қавӣ дар маҳлулҳои обӣ қомилан ионизатсия мешаванд, заряди полиэлектролитҳои суст аз pH -и муҳити зист вобаста аст. Полиэлектролитҳо ҳамчун активфатҳо, қатронҳои мубодилаи ион, структурантҳо ва ғафскунандагон истифода мешаванд. БА ба полиэлектролитҳо муҳимтарин биополимерҳо - сафедаҳо ва кислотаҳои нуклеин дохил мешаванд.

Потенциали – Волта - Фарқи байни потенциалҳои берунии металл ва электролитҳои дар тамос. Инчунин нигаред Потенциали наҷод байнисоҳавӣ.

Поляризацияи электродҳо - Тағирёбии потенциалҳои электродҳо аз арзиши мувозинат ҳангоми аз электрод гузаштани чараёни электр. Миқдори ин радиҷро потенциалҳои поляризация меноманд. Шояд аз:

1) дуршавии концентратсияи наздик ба электроди моддаҳои дар электрод реаксияшаванда аз арзиши он дар ҳаҷми маҳлули электролит бо сабаби суст интиқол ёфтани моддаҳои аввалия ва маҳсулоти реаксия; 2) интиқоли таъхирёфтаи зарраҳои заряднок (ионҳо, электронҳо) ба воситаи интерфейс электроди ҳалли. Мутобиқан поляризацияи концентратсия ва поляризацияи электрохимиявӣ (аз ҳад зиёд шиддат) ҷудо карда мешаванд.

Поларография - Яке аз усулҳои электрохимиявии омӯзиши электрод ақсуламалҳо. Ба даст овардан ва таҳлили вобастагии

қувваи ҷараён аз потенциали электрод (диски симобӣ ё гардишқунанда) асоси полярография мебошад.

Потенсиали диффузия - Потенсиали диффузияро бинед.

Потенсиали моеъ Тамос - Ҷаҳиши потенциали барқии дар марз ба миён омада тамоси ду фазаи электролитҳо аз сабаби қисман гузаштани ионҳо аз як фаза ба фазаи дигар, ки дар натиҷаи фарқияти потенциалҳои химиявӣ онҳо дар ин марҳилаҳо ба амал омадааст.

Потенсиали заряди сифр - Арзиши потенциали электроди металлӣ, ки дар он дар сатҳи металлӣ зарядҳои барқии ройгон мавҷуд нестанд. Барои электроди идеалии поляризаторшавандаи моеъ (масалан, аз симоб), потенциали заряди сифр бо мавқеи ҳадди аксар дар ҳамираи қашии сатҳ нисбат ба потенциали электрод муайян карда мешавад. Дар ҳолати электродҳои сахт ва ғайриполяризаторшавандаи кори барқароршавандаи ташаккули интерфейс истифода мешавад; потенциали заряди сифр барои ҷеҳраҳои гуногуни кристаллографии металл гуногун аст. Потенсиали заряди сифр аз таркиби маҳлул вобастагӣ дорад ва дар сурати мавҷуд набудани моддаҳои ҷимоявӣ дар маҳлул, хусусияти системаи "металл ҳалқунанда" мебошад. Потенсиали заряди сифр минтақаҳои потенциалии ба зарядҳои мусбат ва манфии электрод мувофиқро ҷудо мекунад ва аз ин рӯ, адсорбсияи афзалиятноки катионҳо ва анионҳо. Зарраҳои заряднок, масалан, молекулаҳои моддаҳои органикӣ, дар потенциалҳои ба потенциали заряди сифр наздик адсорбция мешаванд.

Потенсиал оксиген (потенсиали оксидш-аванда) - Потенсиали электроди редокс электрод.

Потенсиали таҳшиншавӣ - Ба падидаҳои электрокинетикӣ нигоҳ кунед.

Потенсиали Электрокинетикӣ - Потенсиали барқии сатҳи гипотезӣ, ҷудо кардани қисмҳои зич ва паҳншудаи қабати дугонаи барқӣ. Заряди қабати паҳншударо муайян мекунад ва ҳамчун ченаки шиддатнокии падидаҳои электрокинетикӣ хидмат

мекунад.

Потенциали электрохимиявӣ - Функцияи термодинамикӣ, ки ҳолатро тавсиф мекунад ҳама гуна зарраҳои (ионҳо) заряднок дар ҳама гуна марҳила. Он ба миқдор ба кори интиқол додани як моли ин зарраҳо аз нуқтаи бепоёни дур дар вакуум ба фазаи додашуда баробар аст.

Потенциометрия - Усули электрохимиявии таҳқиқот ва таҳлил дар бораи муайян кардани таносуби потенциали электрони мувозинат ва ҷаъолияти термодинамикии компонентҳои дар реаксияи электрохимиявӣ иштироккунанда. Дар андозагирии потенциометрӣ, як ҳуҷайраи гальваникӣ бо электроди индикаторӣ ва электроди истинод сохта ва НИМ-и ин ҳуҷайра чен карда мешавад.

Реаксияҳои электрохимиявии дуумдараҷа - Ба реаксияҳои электрохимиявӣ нигаред.

Рақами интиқол - Қисми ҷараён тавассути ионҳои ҳамаҷониба тавассути электролит.

Рақамҳои нақлиёти ионҳо - Нигоҳ кунед рақамҳоро кашед

Реаксияҳои электрохимиявӣ - Реаксияҳо, ки дар электродҳо ба амал меоянд ва бо интиқоли зарядҳои электрикӣ аз ноқили электронӣ ба электролит ва ба самти муқобил ҳамроҳӣ мекунанд. Фарқияти реаксияҳои электроддукс ва электрооксидуниро фарқ кунед. Дар реаксияҳои электргузаронӣ, электронҳо аз ноқили электронӣ ба молекулаҳо, атомҳо ё ионҳои электролит пайваст мешаванд. Дар аксуламалҳои электроксидшавӣ электронҳо аз зарраҳои электролит ҷудо шуда, ба ноқили электронӣ мегузаранд. Инчунин реаксияҳои аввалия ва дуумдараҷаи электродҳо мавҷуданд. Реаксияҳои аввалия амалҳои оддии электроэффёкт ё электроксидшавии зарраҳои моддаро дар бар мегиранд. Равандҳои дуумдараҷа равандҳоро дар бар мегиранд маҳсулоти реаксияҳои электроди аввалия.

Сименс - Воҳиди интиқоли барқ ба гузаронандагии қисмати занҷир, ки муқовимати электрии он I аст, баробар аст $Ox (1cm = 10x^{-1})$.

Схемаи электрохимиявӣ - Пайдарпайии фазаҳои тамос, ки аз ноқилҳои электронӣ (навъи I - одатан металлҳо) ва ноқилҳои ионӣ (навъи II - маҳлулҳо ё электролитҳои гудохта) иборатанд. Номи дигар як ҳуҷайраи галваникӣ мебошад. Байни занҷирҳои электрохимиявӣ ва интиқолнашаванда фарқ гузошта мешавад. Дар схемаҳои бидуни интиқол байни фазаҳои электролит тамос вучуд надорад ва байни онҳо ҳақиқи потенциалҳои диффузия вучуд надорад. Дар занҷири интиқол байни ду электролит тамос мавҷуд аст, ки дар натиҷа ташаккули потенциалҳои диффузия.

Титркунии кондуктометрӣ - Титркунӣ, ки дар он нуқтаи эквивалентӣ бо кинк дар қач "гузаронандаи электрии маҳлул - ҳаҷми титрити иловашуда" муайян карда мешавад. Онро дар ҳуҷайраҳои кондуктометрӣ бо истифодаи ҷараёни мустақим ё тағйирёбанда мегузаронанд. Онро барои муайян кардани таркиби моддаҳо дар маҳлул ба ҷои титркунии маъмулӣ дар ҳолатҳои истифода мебаранд, ки истифодаи нишондиҳандаҳо душвор аст (расонаҳои лоғарӣ ё рангӣ).

Тирҳои намак (гузариши электролитӣ) - Як найчаи тунуки шишагии аркӣ, ки бо маҳлули концентратсияи намак пур карда шудааст (KCl , NH_4NO_3), ки заиф гидролиз шудааст ва ҳамонанди ҳаракати катион ва анион дорад. Калиди электролитӣ ё иваз кардани тамоси мустақими ду электролит бо мақсади коҳиш додани потенциалҳои диффузия истифода мешавад, ё электроди санҷиширо ба электроди истинод пайваस्त намоем.

Таъсири шароб - Таъсире, ки аз афзоиши якбораи интиқоли барқи маҳлули электролит бо афзоиши шиддати майдони электр иборат аст. Онро М. Виен кашф карда, муайян кардааст, ки дар доираи қувваҳои аз $20 - 40$ МВ/м гузаронандаи электрии эквиваленти пас аз афзоиши якбора ба ҳадди ниҳои худ мерасад. Мувофиқи назарияи электростатикии электролитҳои қавӣ Дебай-Хюккел-Онсагер ҳангоми қувваи баланди майдон суръати ион ба дараҷае баланд мешавад, ки атмосфераи ионӣ барои ба вучуд омадан вақт надорад ва таъсири ингибиториаш аз байн меравад (истироҳат ва боздории электрофоретӣ хориҷ карда

мешавад).

Таъсири истироҳат - Яке аз таъсироте, ки ҳаракати ионҳоро дар маҳлулҳои электролит бозмедорад. Ҳангоми ҳаракат дар зери таъсири майдони беруна, иони марказӣ маркази атмосфераи иониро тарк мекунад, ки он фавран дар атрофи он эҷод карда намешавад. Аз ин рӯ, вақте ки иони марказӣ ҳаракат мекунад, заряди атмосфераи ион дар паси он назар ба пеш зиёдтар аст. Қувваҳои ҷалби электростатикӣ дар натиҷа ҳаракатро суст мекунанд ва ӯ.

Таъсири Дебай-Фалкенгаген - Таъсири афзоиши барқи эквиваленти барқӣ дар басомадҳои хеле баланди АС. Онро П.Дебай ва Ҳ.Фалкенгаген дар асоси назарияи Дебай-Гюккел-Онсагер аз ҷиҳати назариявӣ пешгӯӣ карда буданд. Чи тавре ки аз ин назария бармеояд, дар басомади кофии баланди ҷараёни тағирёбанда, ки аз маҳлули электролит мегузарад, симметрияи атмосфераи ион барои шикастан вақт надорад ва таъсири релаксияи боздорӣ аз байн меравад ва таъсири электрофоретикӣ боздорӣ боқӣ мемонад. Аз ин рӯ, гузаронандагии эквиваленти барқӣ дар басомади баланди ҷараёни тағирёбанда, гарчанде ки ба арзиши доимӣ бирасад ҳам, ба арзиши маҳдуде, ки ба барқ мувофиқ аст, намерасад. ноқилӣ дар паҳншавии беохир.

Таъсири электрофоретӣ - Яке аз эффектҳои, ки монеаи электростатикӣ ионҳоро дар маҳлулҳои электролитҳои қавӣ ба вучуд меоранд. Таъсир он аст, ки дар маҳлул таҳти таъсири майдони электрикӣ беруна, ионҳо ва атмосфераҳои ионии онҳо ба самтҳои муқобил ҳаракат мекунанд ва қувваи соиш ба суръати ҳаракати ионҳо мутаносиб аст. Кам шудани ноқилии электрикӣ бояд бо қувваи соишии электрофоретӣ мутаносиб бошад.

Титри потенцио-метрӣ - Титрро пас аз ҷен кардани электрод мегузаронем иқтидори электрод, аз ҷумла маҳлули титршуда. Нуқтаи ниҳоии титркунӣ бо ҷаҳиши потенциали электроди индикатрон, ки дар натиҷаи иваз кардани як реаксияи

электрохимиявӣ ба реаксияи дигар ба нуқтаи экваленталӣ ва берун аз он ба амал омадааст, муайян карда мешавад. Афзалиятҳои титркунии потенциометрӣ ҳудуди пасти концентратсияҳои муайяншуда, объективӣ ва дақиқии муқаррар намудани нуқтаҳои интиҳои титрӣ, интиҳобӣ, имконияти титркунӣ дар муҳити ранга ва лоғар, титркунии пайдарпайи якчанд ҷузъҳо дар як намуна, осонии автоматизатсия мебошад.

Титркунии амперометрӣ - Яке аз навҳои усулҳои электрохимиявии таҳлили миқдорӣ, ки дар он нуқтаи ниҳонии титркунӣ аз вобастагии ҷараёни маҳдудкунандаи диффузия, ки ба як моддаи аз ҷиҳати электрохимиявии деполяризатсияшудаи муайяншуда ба ҳаҷми титрант илова карда шудааст, ёфт мешавад. Деполяризатор метавонад аналитик, титрант ё ҳардуи ин моддаҳо бошад, аз ин рӯ, қаҷаки титркунӣ ҳамеша ду ва ё зиёда шохаҳо дорад, ки дар нуқтаи баробарӣ бурида мешаванд. Титркунии амперометрӣ усули дақиқи хеле ҳассос аст (концентратсияи ҳадди ақали муайяншаванда 10^{-5} - 10^{-6} моль / л) бо интиҳоби баланд, ки имкон медиҳад, ки дар муҳити лойолуд ва ранга кор карда, муайянкунии пай дар пайи якчанд ҷузъҳо дар омехтаҳои онҳо, инчунин истифодаи маҳлулҳои ғайрисудатӣ ба амал ояд.

Унсури Вестон - Як ҳуҷайраи галваникӣ, ки дар он электроди мусбат сульфати симоб ва манфӣ амалгам-кадмий мебошад. Электролит маҳлули тофтаи кадмий сульфат мебошад. Онро дар таҷрибаи лабораторӣ ҳамчун стандарти қувваи электромотор истифода мебаранд.

Унсурҳои Гелмголтс - Истилоҳе, ки баъзан барои истинод истифода мешавад элементҳои концентратсия бидуни интиқол. Функцияи электрод - Вобастагии термодинамикии асосноки электрод потенциал аз ҷаъолияти ягон ҷузъи маҳлул ё обшавии электролит.

Фарқи потенциали тамос - Фарқи потенциалҳои байни ноқилҳо дар тамоси электрикӣ дар шароити мувозинати термодинамикӣ ба миён меоянд. Бо сабаби таҳсил қабати барқии дугона дар интерфейс бо сабаби нобаробар будани қори қори

электронҳо дар ин мавод.

Фарқи потенциали тамос - Фарқи потенциали барқии байни ду металли гуногун, нимноқилҳо ё металл ва нимноқил, ки аз тамоси мустақими онҳо бармеояд; аз сабаби пайдоиши кори нобаробар дар интерфейс қабати дуқабати барқӣ ба вуҷуд омадааст баромади электрон дар ин маводҳо.

Фаъолияти миёнаи ион - Миқдори термодинамикӣ, ки барои тавсифи маҳлулҳои электролит истифода мешавад.

Барои электролитҳои бинарӣ он бо таносуб муайян карда мешавад:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

где a_+ и a_- - фаъолияти катионҳо ва анионҳо, ки барои он электролитро ҳудо мекунад $\square\square$ и $\square\square$ - коэффициентҳои стехиометрии катионҳо ва анионҳо дар муодилаи диссоциатсияи воҳиди формулаи электролит, $\square\square\square\square$ $\square\square\square\square$.. Фаъолияти миёнаи ион бо фаъолияти умумии а электролит ҳамчун ҳузи маҳлул, ки новобаста аз он муайян карда мешавад, алоқаманд аст диссоциация, бо формулаи зерин:

$$a_{\pm}^v = a$$

Химотроника - Бахши электрохимия бо таҳияи принципҳои саруқор дорад соҳтор ва усулҳои истифодаи химотронҳо - табдилдиҳандаҳои электрохимиявии иттилоот. Фаъолияти ин дастгоҳҳо ба намунаҳои падидаҳо ва равандҳои электрохимиявӣ асос ёфтааст (поляризацияи концентратсия, падидаҳои электрокинетикӣ, гузаришҳои фазавӣ ба электродҳо ҳангоми гузаштани ҷараёни электр). Химотронҳо ба дарк, нигоҳдорӣ, қорқард, дубора ва интиқоли иттилоот имқон медиҳанд ва метавонанд ҳамчун унсурҳои дастгоҳҳои ҳисоббарор ва идоракунӣ фаъолият кунанд.

Ҳуқмронии Валден - Қоидаи таҳминии асосӣ: дар ҳарорати доимӣ, ҳосили ҳосилнокии электрикии маҳдудкунандаи электрикии ион ва ҳаспакии ҳалкунанда арзиши доимӣ мебошад, ки аз табиати ҳалкунанда вобаста нест, балки аз

табиати ион вобаста аст. Худи ҳамин қоида бо истифода аз маводи маҳдуди таҷрибавӣ аз ҷониби Л.В. Писсаржевский пештар П.И. Уолден. Аз ин рӯ, дар адабиёти муосир онро аксар вақт қоида меноманд Вальден-Писсаржевский.

Ҳучайраҳои сӯзишворӣ - Ҳучайраҳои галваникӣ, ки дар онҳо энергияи электрикӣ мавҷуд аст аз ҳисоби реаксияи химиявӣ байни агенти оксидкунанда ва агенти барқароркунандае, ки ба электродҳо доимо аз берун дода мешавад, ба даст оварда мешавад. Дар чунин як элемент, реаксияҳои оксидшавӣ сӯзишворӣ (аксар вақт гидроген, гидразин) ва камшавӣ оксидизатор (оксиген, ҳаво) ба таври фазоӣ ҷудо шуда, аз рӯи схемаи электрохимиявӣ дар электродҳои ғавғо идома медиҳанд. Маводи электродҳо ба реаксия таъсири назарраси каталитикӣ мерасонад (ниг. Электрокатализ).

Ҳаракати барқ ионҳо - Ион мобилитӣ -ро бинед.

Ҳаракати мустақил қонуни ион - Қонуни муқарраркардаи К.Колрауш: муодил ноқилияти электрикӣ электролит дар маҳлули ғавғулӯда (бепоён), ки ба миқдораш ҷудошуда баробар аст, ба маҷмӯи электриалии эквиваленти барқии ионҳо, ки дар дохили он ҷудо мешавад, баробар аст. Арзиши дуввум аз табиати ҳалкунанда ва ионҳо, инчунин ба ҳарорат вобаста аст, аммо аз он вобаста нест, ки ин навъи ионҳо дар қадом маҳлули электролитҳо мавҷуданд.

Ҳучайраҳои галваникӣ - Манбаъҳои ҷараёни кимиёвӣ, ки аз якҷанд марҳилаҳои тамосӣ ва пайдарпай иборат мебошанд, ки ҳадди аққал дутоашон ноқилҳои электронӣ (электродҳо) ва боқимондашон электролитҳо мебошанд. Соддатарин ҳучайраи гальваникӣ аз ду плитаи филизӣ, ки дар маҳлули электролит ғарқ шудаанд, иборат аст. Ҳучайраҳои галваникӣ якҷарата мебошанд (ниг. Чашмакҳои ибтидоӣ), такроран истифодашаванда (ниг. Ниг.) Батареяҳо ва бо таъминоти доимии реактивҳо (Ҳучайраҳои сӯзишворӣ).

Ҳаракатнокии ион - Таносуби суръати ионии v_i ба қувваи

майдони электрии беруна мувофиқ E :

$$u_i = \frac{v_i}{E}$$

Ҳаракатёбии ионро маҳсулот низ меноманд

$$F \cdot u_i = \lambda_i$$

ки ба гузаронандаи барқии эквиваленти мувофиқанд i , ки F рақами Фарадей аст.

Хронопотентиометрия - Усули электрохимиявии таҳқиқ ва таҳлили моддаҳо, дар асоси омӯзиши тағирёбии потенциали электродҳо бо мурури замон дар чараёни идорашавандаи электролиз. Ҳангоми электролиз концентратсияи моддаи аз ҷиҳати электрохимиявӣ фаъол (деполяризатор) дар сатҳи электрод то ба сифр кам мешавад, ки инро чаҳиши шадиди потенциал нишон медиҳад. Вақти τ аз оғози электролиз то чаҳиши потенциал гузаранда гузаранда номида мешавад. Миқдори $\tau^{1/2}$ ба концентратсияи ҳаҷми таҳлилшаванда мутаносиби мустақим дорад. Усул хеле ҳассос аст (*то 10^{-9} мол / л*), ба осонӣ автоматӣ карда шудааст ва барои муайян кардани наҷосати моддаҳои тозаӣ баланд, масалан, дар маводҳои нимноқил, дар таҳлили обҳои табиӣ ва ғ.

Ҷорини мубодила - Миқдори барқе, ки дар шароити интиқол дода мешавад мувозинати термодинамикии байни металл (ноқили навъи якум) ва маҳлули электролит дар воҳиди вақт аз металл то маҳлул ва қафо.

Электролизкунии химиявӣ Унсур - Ҳуҷайраи гальваникӣ, ки аз электродҳои гуногун иборат аст хусусияти нобаробарии кимиёвӣ, ки арзиши ҚЭҲ-и он ба фаъолияти иштирокчиёни реаксияи стихиявӣ электрохимиявӣ ва ба доимии мувозинати ин реаксия вобаста аст. Ҳуҷайраҳои гальваникии химиявӣ одатан ба ҳуҷайраҳои оддӣ (ҳуҷайраҳои интиқолнашаванда) ва мураккаб (ҳуҷайраҳои бидуни интиқол) тақсим карда мешаванд. Дар занҷирҳои оддӣ кимиёвӣ, яке аз электродҳо аз ҷиҳати катионҳои электролит барқароршаванда аст, ва дигараш электрод - бо анионҳои ҳамон электролит. Дар ҳуҷайра як электролит мавҷуд

аст, аз ин рӯ, байни ду электролит ва интиқоли ионҳо ба воситаи он (хучайра бидуни интиқол) интерфейс вучуд надорад. Дар занҷирҳои мураккаби кимиёвӣ робитаи байни ду электролит вучуд дорад, ки дар сарҳади он потенциали диффузия аз ҳисоби ҳаракатҳои гуногуни ионҳои диффузор ба вучуд меояд (элемент бо интиқол).

Электротехникаи дуумдараҷа унсур - Батареяро бинед.

Электрод ройгон - Зичии заряди физикӣ дар ҳар як пластаҳои қабати дуқабати барқӣ. Дар сурати набудани адсорбсияи мушаххас ҷузъҳои системаи оксиду барқароршавӣ, зарядҳои озод ва пурраи электрод бо бузургӣ мувофиқат мекунад.

Электрони ҳалшуда - Электроне, ки дар натиҷаи поляризацияи молекулаҳои атроф тавассути муҳити атроф гирифта шудааст. Ҳангоми дар аммиак, аминҳо ва баъзе моеъҳои дигар ҳал кардани металлҳои ишқорӣ ба вучуд омадааст; фотолизи ҳалли бисёр моддаҳо дар об ва спиртҳо; дар радиолитизи об, спиртҳо, аминҳо, эфирҳо, аммиак. Вобаста аз шароит, электрон ҳалшаванда зарраи устувор ё кӯтоҳмуддат аст. Масалан, дар маҳлулҳои металлҳои ишқорӣ дар аммиак дар ҳолати набудани оксиген он метавонад моҳҳо давом кунад, дар ҳоле ки дар радиолитизи маҳлулҳои обӣ умри максималии он аз рӯйи ҳазорон сония аст. Электрони ҳалшаванда агенти тавоноии пасткунада аст. Он барои синтез кардани ионҳои металлӣ дар ҳолатҳои ғайриоддии оксидшавӣ, тавлиди карбанонҳо дар ҳалли ва ғайра.

Электрод - Дар электрохимия система иборат аз ду тамоси ноқилҳо, ки яке аз онҳо ноқили электронӣ (ноқили навъи I) аст ва дуввум ноқили ионӣ (маҳлул ё электролитҳои ғудохта, барандаи навъи II). Металлҳоро бештар ҳамчун ноқилҳои электронӣ, баъзан нимноқилҳо, графит, карбидҳо, оксидҳо ва сулфидҳои баъзе металлҳо истифода мебаранд. Ғудохтаҳои намакҳо, оксидҳо, гидроксидҳо ё маҳлулҳои моддаҳои гузаронандаи ион, инчунин электролитҳои саҳт ба сифати ноқили ионӣ истифода

мешаванд. Ҳангоми таъин кардани электрод рамзҳои фаза бо хати амудӣ чудо карда мешаванд, ки ин ҳақиқи потенциали барқиро дар интерфейс нишон медиҳад (мисол Cu^0 / Cu^{2+} (ҳалли)). Фарқи байни электродҳои баргардонидашаванда ва бебозгашт. Дар навбати худ, электродҳои баргардонидашаванда ба электродҳои навъи якум, дуюм, сеюм ва оксид-redox. Барои ҳама намудҳои электродҳо, чизи маъмул ин аст, ки дар ҳар як интерфейс металл-электролит, фарқи потенциалҳо ба вуҷуд меоянд (ниг. Қабати дуқабати электрикӣ) ва агар ду ва ё зиёда электродҳо бо ноқили металлӣ ба ҳам пайваस्त кунанд, он гоҳ занҷири гальваникӣ ба амал меорад (ниг. Ҳуҷайраҳои Гальваникӣ), ки тавассути он қараёни электрӣ қараён гирифта метавонад. Ҳангоми аз манбаи беруна гузаштан аз чунин занҷир қараён дар электродҳо реаксияҳои электрохимиявӣ ба амал меоянд (ниг. Электролиз).

Электроди амалгам - Навъи электроди навъи якум, ки дар он амалгами металии M бо маҳлули моеъ (одатан обӣ), ки дорои ионҳои ин металл аст, тамос мегирад. Нишони электрод: M^{2+}/M , Hg . Меркурий дар ин электрод ҳамчун як муҳити инертӣ рафтор мекунад, яъне дар реаксияи электрод иштирок намекунад. Потенсиали электроди чунин электроди баргардонидашаванда, мувофиқи муодилаи Нернст, ба таносуби фаъолияти катион дар маҳлули обӣ ва металл дар амалгам.

Электроди эҳтимоли - Фарқи потенциалҳои электростатикӣ дар интерфейс

худуди фазаҳои бо ҳам алоқаманд (дар мавриди электроди навъи якум, ки нисбат ба катион баргардонидашаванда мешавад, байни металл ва маҳлули моеъ). Он дар пайдоиши қабати дучонибаи электрикӣ дар худуди фаза ба вуҷуд омадааст.

Муайян кардани арзиши мутлақи потенциали электрод ғайриимкон аст, бинобар ин, фарқи потенциалҳо дар байни контактҳои металии электроди таҳқиқшуда ва баъзе электроди истинодии стандартӣ ҳамеша чен карда мешавад ва онро потенциали нисбии электрод меноманд. Барои ҳолати электродҳо

дар маҳлулҳои обӣ, ҳамчун як стандарт электроди гидроген истифода мешавад, ки потенциали он дар фишори гидроген **1.013.105 Па** ва фаъолияти H^+ ионҳо дар маҳлули ба 1 баробар сифр гирифта мешавад (миқёси гидрогении потенциалҳои электродҳо). Дар миқёси гидроген потенциали ягон электрод ба қувваи электромотии ҳуҷайраи галваникӣ, ки аз электроди додашуда ва электроди гидрогении стандартӣ иборат аст, баробар аст (бо арзиши мутлақ). Аломати потенциали электродҳо ба аломати қутби электроди додашуда дар ҳуҷайраи гальваникии номбаршуда мувофиқат мекунад. Арзиши потенциалҳои электродҳои гуногунро дар фаъолияти додашудаи моддаҳо ва ионҳои, ки дар реаксияи нисфи электрод иштирок мекунанд, бо ёрии муодилаи Нернст ҳисоб кардан мумкин аст.

Электроди дуқутба - Лавҳаи металлӣ, ки дар электролизер дар байни он ҷойгир аст анод ва катод, ки ба маҳлул ё электролитҳои гунохта ғарқшуда, вале ба манбаи ҷараёни беруна пайваст карда нашудаанд. Ҳангоми ба терминалҳои электролизер дода шудани шиддати кофӣ, яке аз сатҳҳои пластина (рӯ ба катод) анод аст ва дар он реаксияи анодӣ ба амал меояд ва дар тарафи дигари ҳамон плитка (рӯ ба анод ва катод будан) реаксияи катодикӣ ба амал меояд.

Электроди гидроген - Системаи мувозинат, ки аз платини платинишуда иборат аст, дар маҳлули дорои ионҳои гидроген ва бо гази гидрогенӣ ғарқшуда. Электрод ба гурӯҳи электродҳои газ мансуб аст. Баръакс бо катион.

Электроди эҳтимоли стандартӣ - Потенциали электрод дар шароити стандартӣ.

Шартҳои стандартӣ барои электрод инҳоянд, ки дар ҳарорати додашуда, фаъолияти ҳамаи моддаҳо ва ионҳои, ки дар реаксияи нисфи электрод иштирок мекунанд, ба ягонагӣ баробаранд. Агар электрод газ бошад ва газ дар фишори **1 атм** ҳамчун беҳтарин рафтор кунад, пас фаъолияти воҳиди газ ҳамчун ҷузъи система ба фишори гази **1 атм (1.013.105 Па)** мувофиқат мекунад. Арзиши иқтидори стандартии E^0 бо тағирёбии стандартии энергияи Гиббс

ΔG^0 ва доимии мувозинати реаксияи электрохимиявии K_p тавассути муодила алоқаманд аст

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -RT \ln K_p$$

ки дар он n - шумораи электронҳои дар реаксия иштироккунанда, F - шумораи Фарадей, R - доимии гази универсалӣ, T - ҳарорат.

Электроди гидроген Стандартӣ - Электроди гидроген, ки дар он фаъолияти ионҳои гидроген дар маҳлул ба ваҳдат баробар аст ва фишори гази гидроген **1 атм (1.013.105 Па)** мебошад. Потенсиали стандарти электроди гидроген ба таври шартӣ сифр ҳисоб карда мешавад.

Электродҳои овезон - Суспензияҳои зарраҳои ноқилӣ давра ба давра дар тамос бо электроди (коллектори чараён), ки аз манбаи чараёни беруна кутбшударо ташкил медиҳанд. Дар лаҳзаи тамос, бо сабаби мубодилаи зарядҳо байни зарра ва коллектори чараён, потенсиали зарра аз ҳаҷми мувозинати худ дар ҳаҷми суспензия дур мешавад. Дар натиҷа, ҳангоми гузариши минбаъдаи зарра ба ҳаҷм, метавонад дар сатҳи он реаксияи электрохимиявӣ боз рух диҳад. Истифодаи электродҳои суспензия барои равандҳои дорои дараҷаи диффузияи суст умедбахш аст, зеро он имкон медиҳад, ки сатҳҳои калони мушаххас дар ҳаҷми хурд мутамарказ карда шаванд. Электродҳои моеъро аз электродҳои овезон фарқ кардан лозим аст, ки дар онҳо қабати овезони зарраҳои нисбатан калон ҳаҷми қабати оромиро на бештар аз **20-25%** зиёд мекунад. Ғайр аз ин, дар муқоиса бо электродҳои суспензия, потенсиали зарраҳои электродҳои моеъ ба мавқеи зарра нисбат ба коллектор вобаста аст.

Электроди волфрам - Электроди редокс $H^+ / WO_3 / W$, барои муайян кардани фаъолияти ионҳои гидроген дар доираи **pH 4 - 9**. истифода мешавад. Ним реаксияи электрод:

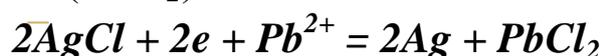


Электролитҳои бетафовут (заминавӣ) - Электролите, ки хеле ҳалшавандаи ёрирасон мебошад, ки дар ҳалли он ҳамчун интиқолдиҳандаи чараёни электрикӣ ҳангоми омӯзиши кинетика

ва механизми ҳама гуна реаксияи электрохимиявӣ ворид карда мешавад, инчунин барои эҷоди баланд арзиши қувваи ионии маҳлул дар омӯзиши потенциалҳои электродҳо ва баробарии ионӣ дар маҳлулҳо.

Электроди навъи II - Металл *M* бо қабати намаки *MX*-и суфт ҳалшавандаи он пӯшонида шудааст дар маҳлули электролит, ки дорои *Xn*-аниони умумӣ бо намаки суфт ҳалшаванда фарқ шудааст. Мувофиқи муодилаи Нернст, потенциали чунин электрод аз фаъолияти *Xn*-анион вобаста аст. Намунаҳо: электроди хлориди нуқра *KCl* (маҳ) | *AgCl*(саҳт) | электроди каломелии *Ag KCl* (маҳ) | *Hg₂ Cl₂* (саҳт) | *Hg / Pt*. Баъзан электродҳои газӣ (оксиген, хлор), ки дар реаксияи электродишон анионҳо иштирок мекунанд, баъзан ба шумораи электродҳои навъи дуюм низ мансубанд.

Электроди навъи III - Электроди барқароршаванда, ки потенциалаш ба фаъолият вобаста аст катионҳои барои маводи электрод бегона. Электроди маъмулии навъи сеюм металлест, ки бо омехтаи ду намаки суфт ҳалшаванда бо ҳамон анион пӯшонида шуда, ба маҳлули намаки метали хориҷии хеле ҳалшаванда фарқ карда шудааст. Мисол: *Pb²⁺* (ҳалли) | *PbCl₂* (саҳт), *AgCl* (саҳт) | *Ag*. Ҳангоми иҷро кардани ин аз электрод дар занҷири электрохимиявӣ табдил ёфтани намаки камтар ҳалшаванда (*AgCl*) ба намаки ҳалшаванда (*PbCl₂*) ба амал меояд:



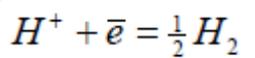
ва потенциали электрод бо муодиламуайян карда мешавад

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

(намакҳо ва металлҳои каме ҳалшаванда дар ҳолати саҳт моддаҳои пок мебошанд).

Электроди газ - Аз метали инертӣ - сурб чорӣ (аксар вақт - платина) иборат аст ё платинаи платинишуда), ки ба сатҳи он чараёни газ дода мешавад (масалан, *H₂*, *O₂*, *Cl₂*). Молекулаҳои газ дар сатҳи металлҳо адсорбция карда шуда, ба атомҳо пӯсида мешаванд ва атомҳои adsorbed дар раванди электродҳо бевосита иштирок мекунанд. Намунаи электроди гази барқароршавандаи

катион электроди гидроген мебошад, ки дар он дар сатҳи платина мувозинат муқаррар карда шудааст

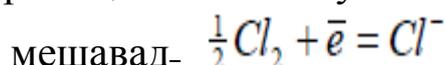


Иқтидори чунин электрод бо ёрии муодилаи Нернст ҳисоб

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

карда мешавад :

Намунаи электроди гази барқароршавандаи анион электроди хлор мебошад. Дар сатҳи металлӣ мувозинат муқаррар карда



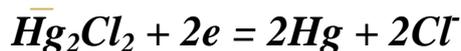
Потенсиали Па мувофиқи муодилаи Нернст ин аст

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}}$$

Электроди ион-интихобӣ - Электрод, аз ҷумла мембранае, ки танҳо барои он мегузарад

ионҳои муайяни электроди фаъол ва маҳлули стандартӣ, ки ин ионҳоро дар бар мегирад. Фарқи потенциалҳои барқии байни электроди интихобшудаи ион ва маҳлули электролити санҷидашуда аз фаъолияти ин ионҳо дар маҳлул вобаста аст ва метавонад барои муайян кардани консентратсияи онҳо хизмат кунад (ниг. Потенсиали мембрана). Ин таъриф ба чен кардани НИМ-и хуҷайраи гальваникӣ, ки аз электроди индикатори дар маҳлули санҷидашаванда ва ҳар гуна электроди истинод иборат аст, ки потенциали он пешакӣ маълум аст, кам карда мешавад.

Электроди каломел - Электроди навъи дуввум KCl (маҳ) | $Hg_2 Cl_2$ (саҳт) | Hg | Pt , ки дорои каломели саҳт Hg_2Cl_2 ва симоби металлӣ мебошад. Кори \bar{y} ба реаксия асос ёфтааст

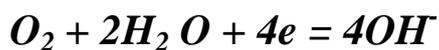


ва потенциалро бо ёрии муодилаи Нернст ҳисоб кардан мумкин аст

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

(симоби металлӣ ва каломел амалан моддаҳои пок мебошанд).

Электроды оксиген - Электроды газ $OH^- | O_2 | Pt$, ки ба он асос ёфтааст аксуламал



мебошад ва потенциалро бо муодила ҳисоб кардан мумкин аст

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{P_{O_2}^{1/4}}$$

Электродӣ мембранагӣ - Маҷмӯи ду маҳлули электролит, ки бо лоғар ҷудо карда шудааст тақсим (мембрана), ки дар сатҳи он ҷаҳишҳои потенциалҳои барқӣ ба вучуд меоянд (ниг. Потенциали мембрана). Вобаста аз маводи мембрана, мубодилаи ион, намак ва электродҳои ҳомиладор ҷудо карда мешаванд. Як намуди электроды мембрана электроды шишагӣ мебошад.

Электроды оксиды металлы - Як навъ электродҳои барқароршавандаи навъи дуюм, ки дар он гидроксил ҳамчун аниони пайваस्ताгии метали электроды суфт ҳалшаванда амал мекунад. Намунаҳо:

электроды сурма: $OH^- | Sb_2O_3(сахт) | Sb$

электроды оксиды симоб: $OH^- | Hg_2O(сахт) | Hg$.

Потенциали электроды чунин электродҳо ба фаъолияти ионҳои гидроксил ва аз ин рӯ, ба pH ҳалли обӣ вобаста аст. Ҳамин гуна электродҳоро барои муайян кардани pH -и миёна истифода бурдан мумкин аст.

Электроды беззгафт - Электроды галваникӣ, ки дар он тавозуни электрохимиявӣ ҳангоми тамос бо электролит муқаррар карда намешавад, балки потенциали онро бо ёрии муодилаи Нернст ҳисоб кардан мумкин нест.

Электроды ғайриполяризоват-сияшаванда - Электроды баргардонидашаванда, ки дар бораи гузариши электронҳо тавассути интерфейс манъи термодинамикӣ ва кинетикӣ надорад. Аз ин рӯ, чунин гузаришҳо манъ карда намешаванд ва ҳангоми аз электрод гузаштани ҷараён, потенциали он амалан нест тағиротҳо.

Электроды барқароршаванда - Электрод, ки дар он

мувозинати электрохимиявӣ байни металл ва электролит барқарор карда мешавад, ки бо баробарии ҷараёнҳои электрикӣ аз маҳлул ба металл ва аз металл ба маҳлул тавсиф карда мешавад. Агар чунин электрод ба ҳайси ҷузъи ҳуҷайраи гальваникӣ кор кунад, пас ҳангоми тағир ёфтани самти ҷараёни электрӣ дар занҷири беруна, дар ин электрод ҳамон ним реаксия ҷараён мегирад, аммо ба самтҳои муқобил. Барои электродҳои баргардонидашаванда, потенциалҳо аз ҷаъолияти ҷузъҳои реаксияҳои электрод мувофиқи аз рӯи муодилаи Нернст.

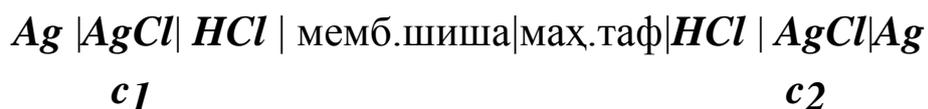
Электроди Red-ox - Як ноқили электронии ғайрифъол (нави I) дар тамос бо маҳлул ё ғудохта шудани электролит, ки дорои шаклҳои оксидшуда ва камшудаи ҳамон як элемент аст. Тавре ки ноқили навъи аввал, платина бештар истифода мешавад, баъзан графит, карбон шишагин, карбиди баъзе металлҳо. Дар муқоиса бо дигар намудҳои электродҳо, дар ин ҳолат маводи навъи барандаи I дар реаксияҳои электрохимиявӣ иштирок намекунад, зеро он танҳо интиқолдиҳандаи электронҳо дар байни шаклҳои оксидшуда ва пастшуда мебошад. Иқтидори электроди оксиду барқароршавӣ аз таносуби ҷаъолиятҳои шаклҳои оксидшуда ва пастшуда вобаста аст. Агар ионҳои гидроген ё гидроксил дар маҳлули обӣ дар ақсуламалҳои электроди иштирок кунанд, пас потенциали электродҳои мувофиқ аз *pH*-и муҳити атроф вобаста аст (масалан, электроди хингидрон). Чунин электродҳо дар амалия барои муайян кардани *pH* ҳалли маснуот истифода мешаванд.

Электроди типии 1 - Электроде, ки аз ҷониби унсури кимиёвӣ дар тамос бо маҳлули намаки мувофиқ ҳосил шудааст, баргардонида мешавад. Маъмулӣ навъи якуми электроди $Mn^{+} | M$ металлҳои *M*, (маҳлул) ба маҳлули намаки он (электродҳо нисбат ба катион баргардонида мешавад), масалан $Cu^{2+} | Cu$. Металл *M* (маҳлул) на ҳамеша моддаи тоза аст, баъзан ҳӯлаи металлӣ (масалан, электродҳои амаламӣ). Мувофиқи муодилаи Нернст, потенциали чунин электродҳо аз ҷаъолияти катион дар маҳлул ва металл дар марҳилаи тамос бо ҳалли. Варианти дигари электрод навъи якум - электродҳои барқароршаванда нисбат ба анион -

ғайриметаллии A , дар тамос бо маҳлули намак бо аниони мувофиқ A^{n-} (масалан, электроди селени Se^{2-} (маҳлул) | Se). Ба гурӯҳи электродҳои навъи якум дохил мешаванд инчунин электродҳои газ.

Электроди истинод - Электроди мӯътадили вақт ҳангоми чен кардани потенциалҳои электрод ҳамчун истинод истифода мешавад. Азбаски қимати мутлақи потенциали электроди инфиродиро муайян кардан ғайриимкон аст, дар амал фарқи потенциали байни электроди санҷидашуда ва баъзе электроди истинодии стандартӣ чен карда мешавад. Дар амал, потенциали электроди истинод ҳамчун фарқи потенциалҳои ин электрод ва электроди гидрогении стандартӣ гирифта мешавад, ки потенциали он ба таври шартӣ сифр ҳисоб карда мешавад. Аксар вақт электродҳои гидроген, каломел, хлориди нукра, сулфати симоб, оксиди оксиди симоб ҳамчун электродҳои истинод истифода мешаванд.

Электроди шишагӣ - Гуногун электродҳои мембрана, ки дар он мембрана мавҷуданд аз шишаи махсуси электрод сохта шудааст. Одатан ҳамчун электроди шишагӣ ҳуҷайраҳои гальваникии зерин меноманд:



Ҳарду сатҳи мембранаи шишагӣ дар реаксияҳои тағирёбандаи мубодилаи ион бо маҳлулҳо иштирок мекунанд ва дар натиҷа, ҳамчун электродҳои баргардонида мешаванд (барои ионҳои гидроген ва ионҳои металлӣ ишқорӣ). Дар диапазони pH 2 - 10, потенциали электроди шишагӣ аз pH -и омӯхташуда ба таври хаттӣ вобастагӣ дорад

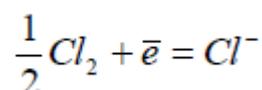
$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} pH$$

ҳалли мувофиқи муодила.

Электроди ферментӣ - Электроби мембрана, ки мембранааш фермент дорад, дорои қобилияти катализатсияи ҳар

гуна реаксияи як модда дар омехтаҳои микдори зиёди моддаҳои бо ҳам алоқаманд. Чунин электродҳо хусусияти баланд доранд ва микдоран муайян кардани танҳо моддаеро, ки тавассути ин фермент табдил дода мешавад, имкон медиҳанд. Электродҳои ферментӣ барои таҳлили ғаврии клиникӣ барои глюкоза, мочевина, аминокислотаҳо ва дигар метаболитҳо истифода мешаванд.

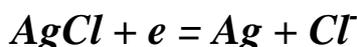
Электроди хлор - Cl электро электроди газ | Cl_2 , Pt , ки ба реаксияи нисфи электрод рост меояд



Бехтарин суҳанҳо . Потенсиали электроди хлорро бо ёрии муодилаи Нернст ҳисоб кардан мумкин аст

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{P_{Cl_2}^{1/2}}$$

Электроди хлориди нуқра - $AgCl$ - Электроди типии дуҷум Cl | $AgCl$ (сахт) | Ag , ки ба реаксияи нисфи электрод рост меояд



Потенсиали электроди хлориди нуқраро бо ёрии муодилаи Нернст ҳисоб кардан мумкин аст

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

($AgCl$ ва нуқраи филизӣ фазаҳои сахте мебошанд, ки бо моддаҳои амалан тоза ташаккул меёбанд).

Электродика - Бахши химияи физикӣ ва электрохимия, фаро мегирад термодинамикаи мувозинат дар электродҳо ва кинетикаи равандҳои электродҳо.

Электрокатализ - Ҳодисае, ки аз шитоби электрохимиявӣ иборат аст реаксияҳо бо сабаби тағир ёфтани табиати маводи электрод ё ҳолати сатҳи он. Он аз вобастагии гармии адсорбсия ва дараҷаи пур шудан бо маҳсулоти реаксияи ниҳой ё мобайнии адсорбшуда ба маводи электрод ба вучуд меояд. Аксар вақт дар металлҳои платина, хӯлаҳои онҳо, никел ва дигар катализаторҳои маъмулӣ мушоҳида карда мешавад. Дар

электрокатализ суръат ва самти реаксияи электрохимиявиро бо роҳи тағир додани потенциали электрод идора кардан мумкин аст.

Электролиз - Маҷмӯи реаксияҳои электрохимиявӣ, ки таҳти таъсири ҷараёни электрикӣ дар сатҳи ноқилҳои навъи якум (металлҳо, карбон), ки дар маҳлул, ғудохта ё электролитҳои сахт ҷойгир шудаанд, ба амал меоянд. Редуксатсия дар катод рух медиҳад ва оксидшавии ионҳо ё молекулаҳои, ки электролитро ташкил медиҳанд, дар анод рух медиҳанд. Миқдори моддаҳои аз ҷиҳати кимиёвӣ тағйирёфта ва миқдори барқи гузаранда бо қонунҳои Фарадей алоқаманд аст. Агар дар як реаксияи электрохимиявӣ дар як вақт як қатор маҳсулот ба вуҷуд оянд, он гоҳ ҳиссаи ҷараён, ки ба ташаккули яке аз онҳо меравад, ҳосили ҷорӣ ин маҳсулот номида мешавад. Одатан электролиз дар ҳуҷайраҳои электрохимиявӣ - электролизерҳо гузаронида мешавад.

Электролитӣ калиди - Пули Шӯр нигаред.

Электроосмос - Ба падидаҳои электрокинетикӣ нигоҳ кунед.

Электролитҳо Кубури барқӣ - Нигаред электрикии электролитҳо

Электрофорез - Ба падидаҳои электрокинетикӣ нигоҳ кунед

АДАБИЁТҲОИ АСОСИ

1. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. - М.: Высшая школа; Издание 3-е, перераб. и доп., 1975. - 560 с.
2. Байрамов, В. М. Основы электрохимии / В.М. Байрамов. - М.: Академия, 2005. - 240 с.
3. Балмасов Лабораторный Практикум По Теоретической Электрохимии / Балмасов. - Москва: Наука, 2008. - 106 с.
4. Дамаскин, Б. Б. Основы теоретической электрохимии. Учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. - М.: Высшая школа, 1978. - 240 с.
5. Левин, А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / А.И. Левин, А.В.Помсов. - М.: Металлургия, 1976. - 294 с.
6. Липке, Р.Т. Вильгельм Основания электрохимии / Вильгельм Липке Р.Т.. - М.: Книга по Требованию, 2012. - 224 с.
7. Скоргелети В.В. Теоретическая электрохимия. Учебное пособие / Л.Химия. 1974 год.
8. Герасимов Ю.И. Курс физической химии. Учебное пособие / П. Москва. Химия, 1966 год.
9. О.М. Полтораки Термодинамика в физической химии. Высш. Шк. М. 1991.
10. 10.Я.И. Герасимов и др. Курс физической химии. Химия. 1969. Т.1-2.
11. Е.Н. Еремин Основы химической кинетики. Учеб. Пособие. М. Высш. Шк. 1976. 374 с.
12. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре Курс химической кинетики. Учеб. М. Высш. Шк. 1984. 463 с.

Мундариҷа

Сарсухан аз муаллифон	3
Фасли I. Маълумотҳои асосии электрохимияви	4
1.1. Таърифи назарияи электрохимияи	4
1.2. Мафҳумҳои асосии электрохимия	6
Фасли II. Назарияи классики диссоциатсияи электролити	13
2.1. Муқаррарот ва норасоӣҳои назарияи Аррениус	13
2.2. Камбудии назарияи классикии парокандагии электролитӣ	18
Фасли III. Боҳамтаъсири ион-диполӣ дар маҳлулҳо	19
Электролитӣ	
3.1. Механизми ташаккули маҳлулҳои электролит	19
3.2. Энергияи торҳои кристаллӣ	20
3.3. Энергияи наҷот (солвотасия)	2
3.4. Назарияи воқеӣ ва химиявии наҷот	24
Фасли IV. Боҳамтаъсири ион-ион дар маҳлули электролитӣ	31
4.1. Таъсири термодинамикии мувозинат дар ҳалл электролитҳо	31
4.2. Назарияи Дебай-Хюккелл	36
Фасли V. Ҳодисаи номувозанати дар маҳлулҳои	46
электролити	
5.1. Таъсири умумии зӯҳуроти номувозинат дар маҳлулҳои электролит	46
5.2. Диффузия ва муҳатчироати ионҳо	48
5.3. Ноқилляти электрикии маҳлулҳои электролит	50
5.4. Омилҳои, ки ба интиқоли барқ таъсир мерасонад	51
5.5. Рақамҳои интиқол	55
Фасли VI. Ҳаракатнамои ионҳо. Омилҳои таъсирбахш ба	62
ҳаракатнамои ионҳо	
6.1. Ҳаракатнокии ионҳо	62
6.2. Вобастагии дар байни ҳаракатнамои ионҳо ва концентратсияи онҳо	67
6.3. Вобастагии ҳаракати ион аз ҳарорат	71
Фасли VII. Электролизии маҳлулҳо ва ғудохтаҳои	73
электролитҳо	

7.1. Қонунҳои Фарадей. Сабабҳо аз қонунҳои Фарадей дур шудан	73
Фасли VIII. Потенциалҳои электрикӣ дар сарҳати фазаги	79
8.1. Потенциалҳои электрикӣ дар ҳудудҳои фазавӣ	79
Фасли IX. Қувваи (ҚЭХ)электро ҳароратдиҳанда ва потенциали электроди	85
9.1. Қувваи электри ҳаракаткунанда ҚЭХ Қонуни Волта	85
9.2. Потенциали электродӣ. Муодилаи Нернст	87
9.3. Вобастагии потенциали электрод аз консентратсияи маҳлул	91
9.4. Таснифи электродҳо	92
Фасли X. Классификацияи занҷирҳои электрохимиявӣ	96
10.1. Гурӯҳбандии занҷирҳои электрохимиявӣ	96
10.2. Занҷирҳои консентрасионӣ	98
10.3. Потенциалҳои диффузӣ ва моеъ	100
10.4. Унсурҳои консентратсия бе интиқоли ион	102
Фасли XI. Дуқабатаи электрики ва аҳамияти он дар жараёни кинетикаи электрони электрӣ	107
11.1. Ҳодисаҳои (падидаҳои) электрокапиллярӣ	107
11.2. Иқтидори қабати жараёни дуқабата	113
11.3. Ғояҳои асосии модел дар бораи сохтор қабати жараёни дуқабата	115
Фасли XII. Ҳодисаҳои поляризатсия электродҳо	121
12.1. Поляризатсияи электрод ва сабабҳои он	121
12.2. Поляризатсияи консентратсионӣ	126
12.3. Полярография	128
Фасли XIII. Ҳодисаи зиёдшиддатӣ	132
13.1. Ҳодисаи шиддатнокӣ. Электросинтез	132
13.2. Назарияи баландшиддати H_2	135
13.3. Назарияи баровардани ишқор ва асоснокии ҳозираи он	136
Фасли XIV. Зангзанӣ металлҳо ва манбаҳои чараёни электрохимиявӣ	144
14.1. Зангзанӣ металлҳо ва усулҳои муҳофизат	144
14.2. Муҳофизати зангзанӣ	146
14.3. Манбаҳои чараёни электрохимиявӣ	148

14.4.Манбаъҳои ибтидоии ҷорӣ	149
ТЕСТҲО	152
МАФҲУМҲО	179
АДАБИЁТҲОИ АСОСӢ	215

ХАКИМОВ Ф.Х., ВАСИНА С.М.,

УБАЙДУЛЛАЕВ Ж.Н.

ХИМИЯИ ФИЗИКЎ

АСОСҲОИ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Мухаррир: О. Шарапова

Мусахҳих: Н.Исроилов

Мухаррири техникӣ: О. Шукуров

ISBN 978-9943-7274-3-4

Ба матбаа 07.06.2021 с. таҳвил гардид.

Ба чопаш 26.06.2021 с. имзо карда шуд. Коғазӣ офсет.

Ҷузъи шартӣ чопӣ 13,75. Адади нашр 50 нусха.

Супориши № 459

Гарнитураи «Times New Roman».

Дар матбааи таҳририи Донишгоҳи давлатии

Самарқанд чоп карда шуд.

Шаҳри Самарқанд, 140104, хиёбони Университет, 15

