

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԴՈՄԻՆԱՆ

Յ. Վ. ԲՐԱՏՅԱՆ

ԷԼԵԿՏՐՈՆԻԶԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՊԱՏԿԵՐԸ՝ ԿԻՐԱՌՎԱԾ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԵՎ
ՀՈՍԱՆՔԻ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Աղաթթվի լուծույթների էլեկտրոլիզի ժամանակ անոդի վրա առաջացած թթվածնի և քլորի զոյացման պայմանների մեր ուսումնասիրության ընթացքում պարզվեց, որ այս երևույթի բացատրությունը տալու համար հարկավոր է ունենալ էլեկտրոլիզի մի ընդհանուր պատկեր և ճշտել ջրի զբաղեցրած պոտենցիալը՝ աղաթթվի լուծույթում: Այս կապակցությամբ մենք կատարել ենք մի շարք փորձեր, որոնց արդյունքներից ստացված եզրակացությունները կազմում են ներկա հոդվածի նյութը: Մի ուրիշ հոդվածում մենք կնկարագրենք աղաթթվի լուծույթներում անոդի վրա առաջացած քլորի քանակական չափումների արդյունքները և քլորի ու թթվածնի զոյացման պայմանների կապակցությամբ ձեռք բերված ծանոթությունները:

Էլեկտրոլիզի առաջին սխեմատիկ աշխատանքները կատարել է Լը Բլանը [1], որը ցույց է տվել, որ երբ ստվորական թթուների և հիմքերի նորմալ լուծույթները էլեկտրոլիզի են ենթարկվում պլատինի փայլուն էլեկտրոդների միջոցով, ապա այդ լուծույթների զալքայման պոտենցիալները մոտավորապես նույն արժեքն ունեն՝ 1,7 վոլտ: Աղաթթվի զալքայման պոտենցիալներն աճում են լուծույթի նոսրացման հետ միասին՝ 1,3 վոլտից մինչև 1,7 վոլտ և անոդի վրա առաջացող քլորը փոխվում է թթվածնի: 1,7 վոլտն ընդհանրապես ընդունվել է որպես ջրի զալքայման պոտենցիալ՝ պլատինի փայլուն էլեկտրոդների համար: Լը Բլանն անում է մի շարք բացատրություններ և մատնանշում, որ Ներնստը 1891 թ. արդեն ծանոթ էր այն երևույթին, որ ծծմբական թթվի էլեկտրոլիզի ժամանակ երբ անոդի առանձին պոտենցիալը չափվում է մի ստանդարտ կիսաէլեմենտի դիմաց և հոսանքի ուժի կախումը պոտենցիալից զրաֆիկի վրա է առնվում, ապա ստացված կորն ընթացքի ուժգին փոփոխումներ է ցույց տալիս 1,14, 1,67, 1,95, 2,6 վոլտ կետերում:

Թթվածնի պլատինե էլեկտրոդի համար Լորենցը եվ աշխատակիցները, որոնք անոդային պլատինի օքսիդի թերթիայի ամենաառաջին կողմնակիցներն էին, մի շարք հոդվածներում տվել են 0,08-ից մինչև 1,95 վոլտ արժեքները: Ժամանակակից աշխատողներից Հորը [2]՝ 1,2 վոլտ, Բովդենը [3]՝ 0,67 վոլտ PtO_2 -ի վրա և 0,90, վոլտ՝ PtO_3 -ի վրա: Ֆերդուսոնը և Բենդիսը [4]՝ 0,90, 1,2 և 1,5 վոլտ արժեքներն են տալիս թթվածնի պլատինե կիսաէլեմենտի համար: Պլեսկովի աշխատանքները [5] ցույց են տալիս, որ հեղուկ ամոնիակի էլեկտրոլիզի ժամանակ, ճիշտ նման ջրի էլեկտրոլիզին, անոդում պլատինի վրա ազոտի առաջացումը տեղի է ունենում մի շարք պոտենցիալների ներքո:

Հիշվողը [6] մի շարք աշխատանքներ է կատարել, նպատակ ունենալով ուսումնասիրել ջրի էլեկտրոֆորայային հարցը և կիրառված պոտենցիալի ու պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժի կապակցությունը: Կատարված աշխատանքներից հետևում է, որ նորմալ ծծմբական թթվի լուծույթների մեջ երբ կիրառված պոտենցիալի տարրերությունը 1,1 վոլտ է, թթվածնի և ջրածնի ըշտիկներ առաջանում են առաջին անգամ այն էլեկտրոդի վրա, որի մակերեսը փոքր է: Հիշվողը տեսել է ջրածնի ըշտիկներ, երբ պլատինե փայլուն բարակ լարի էլեկտրոդների միջև պոտենցիալի տարրերությունը 0,95 վոլտ էր:

Վերը նշված աշխատանքներից հետևում է, որ ջրի քայքայման պոտենցիալը չի կարելի առանց վերապահություն ընդունել 1,7 վոլտ: Բացահայտ է նույնպես, որ «պլատինե իներտ էլեկտրոդի» մակերեսի կազմությունն էլեկտրոլիզի ընթացքում անժանոթ է և ընդհանրապես, ուրեմն, ջրի քայքայման պոտենցիալի համար միայն մի արժեքի դոյությունը փաստող հիմք չկա: Եթե քայքայման պոտենցիալներին ուղում ենք տալ տեսական և գործնական նշանակություն, այն ժամանակ ուետք է ծանրանաք որքո՞ւ պայմանների վրա: Այս պայմաններից ամենակարևորը միևիմուտ հոսանքի խտությունը որոշումն է, որովհետև եթե քայքայման պոտենցիալից հաշվում է սեակցիայի աղատ էներգիան, ապա հոսանքի ուժը համեմատական է սեակցիայի արագությունը: Այս երկու արժեքները, շաղկապված առաջացած նյութերի ֆիզիկական քիմիական պայմանների ծանոթություն հետ, կարող են նշանակություն ունենալ և շփոթություն չառաջացնել:

Քայքայման պոտենցիալների որոշման համար հարկավոր է ունենալ էլեկտրոլիզի մի ընդհանուր պատկեր: Այս տեսակ մի պատկեր է հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի տեսությունը, որի մասին արժե մի քանի խոսք ասել ալատեղ՝ մասնավորապես տերմինները ճշտելու և էքստրապոլացիայի մեթոդով քայքայման պոտենցիալների որոշման նշանակությունը ցույց տալու համար:

Լը Բլանն էլեկտրոլիզի ժամանակ չափել է առանձին էլեկտրոդների պոտենցիալները, անոդի և կատոդի մոտ գնելով բաղդատական էլեկտրոդներ: Նա նկատել է, որ երբ կիրառված պոտենցիալների տարրերությունից հանվի էլեկտրալիտիկ բջիջի IR պոտենցիալի անկումը, ստացված պոտենցիալի արժեքը մոտավորապես հավասար կլինի անոդի և կատոդի առանձին պոտենցիալների տարրերությունների գումարին: Աստիճանաբար աճող կիրառված պոտենցիալի հետ միաժամանակ այս գումարն էլ աճում է, բայց չի հասնում մի հաստատ մաքսիմում արժեքի: Երկու առանձին պոտենցիալների տարրերության գումարը Լը Բլանը կոչել է պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժ, որը զիմադրում է լուծույթից անցնող հոսանքի ուժին և իջեցնում է նրա մեծությունը: Այս դրույթի հիմքն այն փաստն է, որ երբ սկսվում է պոտենցիալի կիրառումը, զալանոմետրի ցույց տված հոսանքի սկզբնական ուժը միայնկանաբար բնկնում է մինչև մոտավորապես զերոյի: Էլեկտրոլիզի ժամանակ ուրեմն, էլեկտրոդները պոլարիզացիայի են ենթարկված և խոսում ենք էլեկտրոդների պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժի մասին: Քանի որ թվում է, թե պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժը լուծույթից անցնող հոսանքի ուժին արդենք է հանդիսանում: այդ պատճառով այդ

դիտվել է որպես մի հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժ: Էլեկտրոլիզի այս պատկերացումը ներկայացված է հետևյալ հավասարությամբ.

$$I = \frac{V - E_p}{R}, \quad \dots (1)$$

որտեղ I -ն և V -ն հոսանքի ուժն ու կիրառված պոտենցիալի տարրերությունն են, իսկ E_p -ն պոլարիզացիոն կամ հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժն է ըստ լը Բլանի սահմանումի: Կարևոր է նկատի ունենալ, որ (1) հավասարության մեջ տրված E_p -ն չի նշանակում գերլարում և պոլարիզացիա ու գերլարում բառերի եամեակավասար գործածությունը նիշտ չէ: Ուրիշ հարց է, թե արդյո՞ք պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժն իր մեջ պարփակում է գերլարում:

(1) հավասարությունը քանակականորեն ճիշտ է և մի շարք ենթադրություններին հիման վրա այն կարելի է օգտագործել քայքայման պոտենցիալները որոշելու համար: Լուծույթի առերևույթ քայքայման պոտենցիալը ընդունենք V^0 , իսկ դրան համապատասխանող հոսանքի ուժը I^0 , լուծույթի քայքայման միջիմուս հոսանքի ուժ: (1) հավասարության հիման վրա լուծույթի քայքայման պոտենցիալը կարող ենք գրել այսպես՝ $E_p = V^0 - I^0 R$: Եթե ենթադրենք, որ երբ կիրառված պոտենցիալի անկումը հավասար է V^0 -ի, E_p -ն հասնում է մի մաքսիմում և հաստատ արժեքի, ապա ուրեմն հոսանքի ուժի կախումը պոտենցիալի տարրերությունից պետք է ուղղակի լինի, եթե $V > V^0$ -ից: Այդ ուղիղ գիծն էքստրապոլելով մենք կստանանք լուծույթի քայքայման պոտենցիալը: Ավելորդ է ասել, որ այսպիսի մեթոդը վստահելի չէ, որովհետև հոսանքի ուժի կախումը պոտենցիալի տարրերությունից սովորաբար չի տալիս ճշգրիտ մի ուղիղ գիծ: Իսկ երբ կրթի ընթացքը մոտենում է ուղիղ գծի, ինչպես, օրինակ, բարձր դիմադրություն ունեցող բջիջների դեպքում, այն ժամանակ ուրիշ զոժվարություններ են ծագում: Այս մեթոդով վերարտադրելի քայքայման պոտենցիալներ, ստանալու համար հարկավոր է էքստրապոլել այնպես, որ ուղիղ գծի և էլեկտրաքայքայման կորի բաժանման կետը համապատասխանի մի որևէ, նախօրոք որոշված հոսանքի խտությունը այն պարագաներում, երբ էլեկտրոդների վրա նույն նյութերն են առաջանում, քանի որ մի տրված զադի տեսանկյունի բշտիկների առաջացման համար ռեակցիայի արագությունը կախված չէ լուծույթի խտությունից և իոնների տեսակից: Այսպիսի էքստրապոլում միշտ հնարավոր չէ, իսկ երբ այն հնարավոր է, հարկավոր է աշխատել որոշումներով:

Հիմնական հարցն այն է, որ, անկախ այն բանից, թե արդյո՞ք հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի կոնցեպցիան ճիշտ է թե ոչ, (1) հավասարումը մեզ չի կարող օգնել էլեկտրոլիզի մի հստակ պատկեր կազմելու և քայքայման պոտենցիալները որոշելու համար: Այս է պատճառը, որ էլեկտրոլիզի ասպարեզում աշխատողների ուշադրությունը դարձել է գերլարումի խնդիրների վրա և փորձերը դրվել են առանձին էլեկտրոդների պոտենցիալների չափման շուրջը: Բնականաբար կարելի է գերլարման բնագավառում ձեռք բերված տեսական և գործնական արդյունքներն ընդլայնել և ներմուծելով (1) հավասարումի մեջ ամբողջացնել էլեկտրոլիզի հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի գաղափարը: Մեր այս աշխատանքի նպատակն

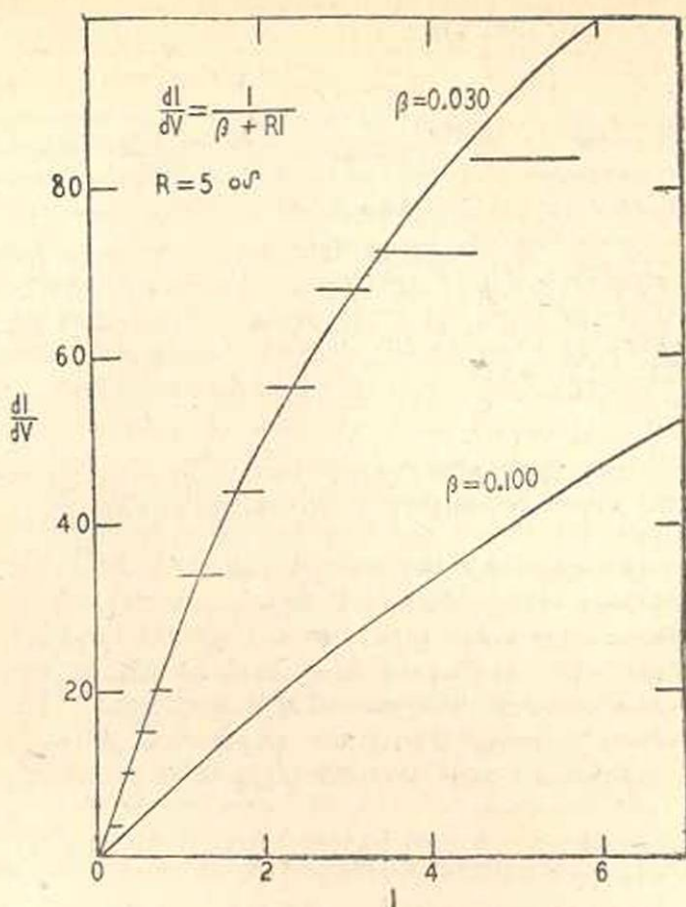
է՝ ցույց տալ, որ օգտագործելով հոսանքի խտության և կիրառված պոտենցիալի հեշտությամբ չափելի արժեքները, հնարավոր է կերտել մի դիֆերենցիալ հավասարում, որը պատկերացնում է էլեկտրոլիզի սխեմաները թե որակականորեն և թե քանակականորեն և տալիս է մի շարք հետաքրքիր և լուսարանող ծանոթություններ ֆիզիկականորեն կոնկրետ նշանակություն ունեցող հաստատունների օգնությամբ:

ՓՈՐՃԱԿԱՆ ԱՇԽԱՏԱՆՔ

Փորձերը զրվել են քիմիապես մաքուր 0,04—2N աղաթթվի, 2N ծծմբական թթվի, ազոտական թթվի, այս թթուների 2N նատրիումի աղերի և 2N նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում: Գործ են անվել էլեկտրոլիզի երկու ըջիջներ. մի քիմիական բաց բաժակ պտտվող էլեկտրոդներով և մի U-աձև փակ ըջիջ, որի երկու բաժանմունքներից կարելի էր անկախորեն անցկացնել որևէ մի զաղ: էլեկտրոլիզը կատարվել է 23—25⁰-ում: Բոլոր փորձերում զործ է անվել նույն քանակով լուծույթ, որը բաց բաժակի պարազայում ենթարկված էր արտաքին մթնոլորտային պայմանների ազդեցությանը: էլեկտրոդները շինված էին փայլուն պլատինից և ունեին 1 սմ² մակերես: Բաց բաժակում էլեկտրոդների միջև կղած հեռավորությունը 2,1 սմ էր, իսկ U-աձև ըջիջում՝ մոտավորապես տասնապատիկ երկար: էլեկտրոդները մաքրվում էին խիտ և տաք ալոտական թթվով, լվացվում թուրած ջրով և գործածության մեջ չկղած ժամանակ թորած ջրի մեջ էլ պահվում էին: էլեկտրոդների մաքրությունը ստուգվում էր խոշորացույցով՝ զիտելով դազային բշտիկների առաջացումն էլեկտրոդների վրա: Անմաքուր էլեկտրոդներին բշտիկները կաշում են և կամ նրանցից զատվելուց առաջ կատարում են անկանոն թափառումներ:

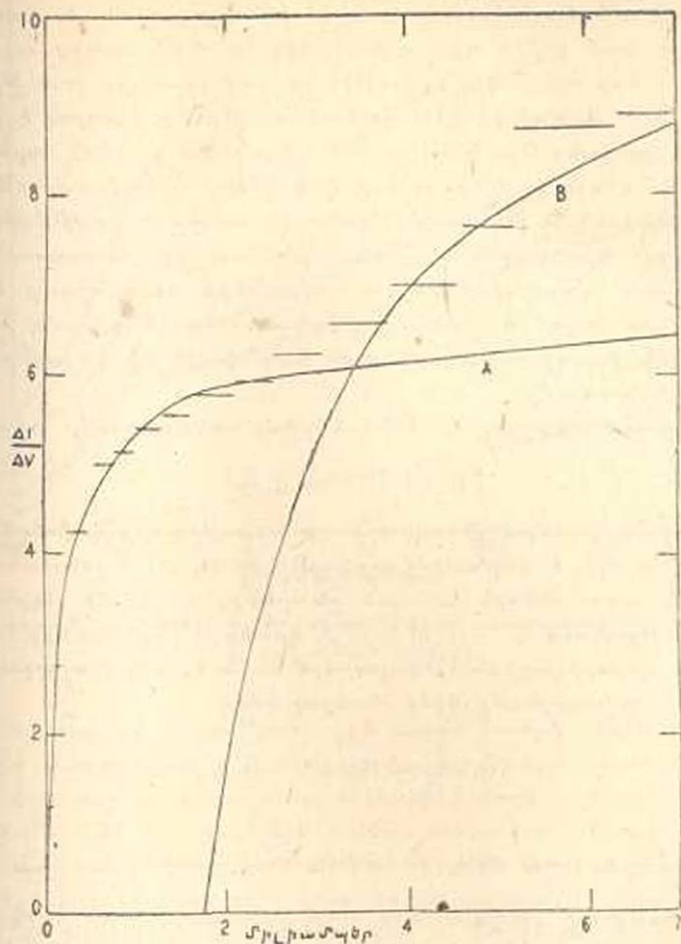
Կիրառված պոտենցիալի և հոսանքի խտության չափումները կատարվել են մի սովորական, բայց զգայուն պոտենցիոմետրական սխեմայով: Չափումների վերաբառը էլեկտրական ուղղությամբ զրվել են մի շարք փորձեր: Մեր նպատակը չէ այստեղ կանգ առնել այդ փորձերի վրա: Հարկավոր է նշել, որ երկու նման փորձերի արդյունքները կարելի է վերաբառադրել միայն այն պարագայում, երբ հաջորդական չափումների միջև անցած ժամանակը նույնն է: Ժամանակի հետ միասին հոսանքի ուժն ընկնում է, իսկ պոտենցիալի տարբերությունը՝ բարձրանում: Այս երևույթը տեղի է ունենում թե հանդարտ, և թե մեխանիկորեն խառնված լուծույթներում և կախված չէ լուծույթի դազային նյութերով հագեցած լինելուց: Այնուամենայնիվ, թվում է թե գոյություն ունեն ուրիշ պատճառներ, որոնք փորձերի վերաբառը էլեկտրական վրա ազդում են: Օրինակ, 2N ծծմբական թթվի լուծույթում 5, 10, 15, 20 ըռպե ժամանակամիջոցներում կատարված չափումները ավին նույն կտրը մինչև 5 միլիամպեր հոսանքի ուժի համար: Աղաթթվի փորձերի վերաբառը էլեկտրական ամենից վատն էր:

Կատարված նախնական աշխատանքի հիման վրա չափումների ժամանակամիջոցները հետևյալ կերպով են որոշվել: Մինչև մեկ միլիամպեր հոսանքի խտության համար յուրաքանչյուր չափումից հետո սպասել ենք 5 ըռպե. եթե այդ ժամանակամիջոցում պոտենցիալի տարբերությունը 0,00± վոլտից և հոսանքի ուժը 0,02 միլիամպերից ավելի փոփոխությունների չէին ենթարկվում, ապա չափումներն արձանագրվում էին որպես



Նկար 1. Էլեկտրոլիզի դիֆերենցիալ հալասարման որոշումը:

թթվի, այս թթուների նատրիումական աղերի և նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթներում, երբ էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջանում են ջրածին և թթվածին, β հավասար է $0,11 \pm 0,01$ վոլտի: Բացահայտ է, որ (2) հավասարումի մեջ β մի բնորոշ հաստատուն է, որը կապված է էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջացած նյութերի տեսակի հետ: Կոնկրետի մեթոդով մեր կատարած չափումները ցույց տվին, որ (2) հավասարումի մեջ R հաստատունը բջիջի դիմադրությունն է, β -ի նկատմամբ տրված բացատրությունն ճշտությունը բացորոշ կերպով ի հայտ է գալիս 2-րդ նկարն ուսումնասիրելիս: Այստեղ ներկայացված են նորմալ աղաթթվի համար U -աձև փակ բջիջի մեջ ստացված արդյունքները, երբ կիրառված պոտենցիալի բարձրագույն արժեքն այնպես էր ընտրված, որ գոյություն ունեի թթվածնի գոյացման նպաստավոր պայման: Այս պարադայում լուծույթի երկու բաժանմունքների միջով անց էր կացվում անոտ և քանակականորեն որոշվում էին գոյացող քլորն ու ջրածինը: Խնչպես երևում է, փորձական տվյալները կարելի է ներկայացնել երկու դիֆերենցիալ հավասարումներով, որոնք տալիս են β -ի երկու արժեքներ, այսինքն $0,03$ (կոր A) և $0,1$ (կոր B): Խնչպես A և B կորերից երևում է, $2-2,5$ միլիամպերում անոդում



Նկար 2.—Ս-աձև փակ մի բջիջում էլեկտրոլիզի ենթարկված նորմալ աղաթթվի համար ստացված $\frac{\Delta I}{\Delta V}$ -ից կախված 1-ի գրաֆիկը, որը ցույց է տալիս երկու զիֆերենցիալ հավասարումների մակադրությունը:

սկսվում է թթվածնի առաջացում, որը հաստատվեց քանակական անալիզի աված արդյունքներով ևս: Բացահայտ է, որ սույն դրաֆիկական մեթոդի կիրառումով կարելի է հետևել էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջացող նյութերի տեսակի փոփոխումներին շատ ավելի նրբությամբ, քան թե այն հնարավոր է կատարել էլեկտրոդային հոսքի ուսումնասիրությամբ: Անհավանական չէ տեսլ թե β կարող է կապված լինել էլեկտրոդներում տեղի ունեցող սեղանային ընթացքի հետ: Պետք է նշել, որ նորմալ աղաթթվով լցված Ս-աձև բջիջի դիմադրությունն ըստ մեր կատարած չափումների 92 օմ է, որը համապատասխանում է B կորից ստացված R-ի արժեքին, մինչդեռ A կորը տալիս է 155 օմ: Սրա պատճառն անհայտ է: Վերադառնալով (2) հավասարումին, մենք տեսնում ենք, որ երբ R1 β -ի համեմատությամբ աննշան լինելու չափ փոքր է, այն ժամանակ հո-

սանքի խտություն և պոտենցիալի տարբերություն միջև ստացվում է լուգարիթմական մի կապակցություն: Սա այն պարագան է, երբ հոսանքի խտությունը կամ բջիջի դիմադրությունը և կամ սրանց արտադրյալը շատ փոքր է: Երբ բջիջի դիմադրությունը կամ հոսանքի խտությունը շատ բարձր են, այն ժամանակ RI-ի համեմատությամբ β կարող է լինել շատ աննշան մի քանակություն և ուրեմն էլեկտրոֆայթայման կորերը մոտենում են մի ուղիղ գծի: Էլեկտրոլիզի դիֆերենցիալ հավասարումն, ուրեմն, թե որակականորեն և թե քանակականորեն տալիս է աղաթթվի էլեկտրոլիզի պատկերը՝ Ֆիզիկական նշանակություն ունեցող հաստատունների հիման վրա, շատ պարզ փորձնական տվյալների օգնությամբ և ինչպես գործնական, նույնպես և մանկավարժական տեխնիկայից ունի առավելություններ էլեկտրոլիզի հետադարձ ուժի դադափարը ներկայացնող (1) հավասարումի նկատմամբ:

Ինտեգրելով էլեկտրոլիզի դիֆերենցիալ հավասարումը, ստացվում է՝

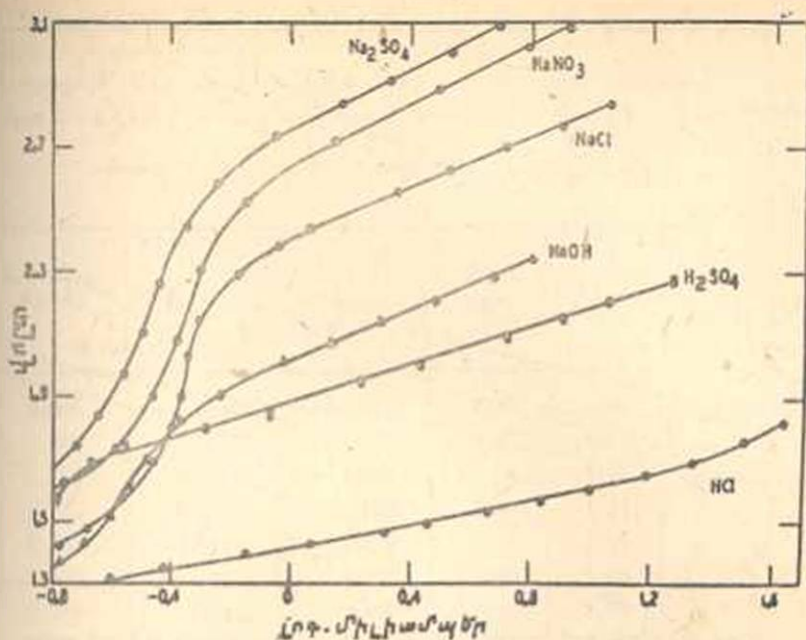
$$\beta \ln I + IR = V + E_k \quad (3)$$

Այստեղ E_k կարող է լինել հոսանքի խտությունից կախված մի բարդ ֆունկցիա: Կարելի է ենթադրել սակայն, որ E_k մի հաստատուն է: Եթե սահմանային պայմաններն այնպես ընտրենք, որ I° մի սկզբնական հոսանքի խտությամբ $V^\circ - I^\circ R = E^\circ_p$, որտեղ E°_p -ի արժեքը I° -ի համապատասխան պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժ ուժն է, այդ պարագայում հնարավոր է (3) հավասարումը գրել հետևյալ կերպ՝

$$\beta \ln \frac{I}{I^\circ} + IR = V - E^\circ_p, \quad (4)$$

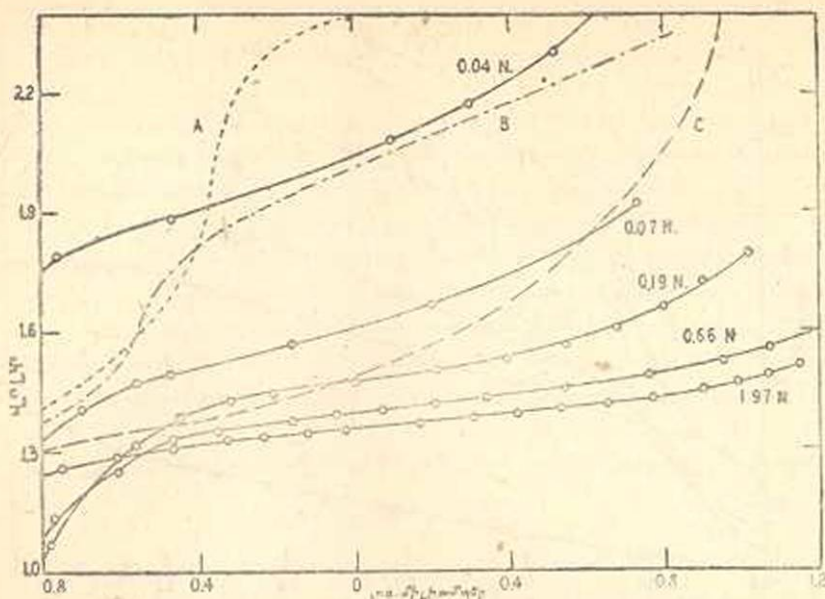
որը ոչ այլ ինչ է, բայց եթե (1) հավասարումը, որտեղ $E_p = E^\circ_p + \beta \ln \frac{I}{I^\circ}$, այսինքն հետադարձ էլեկտրաշարժ ուժի դադափարը, որը բարեփոխված է Տաֆելի [7] առաջարկածի ձևի մի հավասարումով: Այս արդյունքը հիմնված է մեր արած կամայական ենթադրության վրա: Եթե (3) հավասարումը համեմատվի գերլարման դանազան տեսությունների հետ, ինչպես տալիս են Ֆոլմերի [8], Ֆրումկինի [9], Համմետտի [10], Գուրնի [11] տեսությունները, այն ժամանակ Σ_k -ի իմաստն էլ բոլորովին տարբեր կլինի: Հետաքրքրական է, սակայն, մի ազնարի ձեռք գործնական տվյալների վրա, զբաղվելի վրա առնելով կիրառված պոտենցիալից կախված հոսանքի խտության յուզարիթմները:

3-րդ նկարը ցույց է տալիս աղաթթվի ու ծծմբական թթվի և սրանց նաարիումական աղերի կորերը երկնորմալ լուծույթների համար, որոնց մենք էլեկտրոլիզի ենք ենթարկել քիմիական բաժակի մեջ, օգտագործելով պատվող փայլուն պլատինե էլեկտրոդներ, որոնց յուրաքանչյուրի մակերեսը մոտավոր կերպով հավասար էր 1 սմ²: Նմանօրինակ կորեր ստացվել են ազոտական թթվի և սրա նաարիումի աղի համար: Հարկավոր է այստեղ նշել, որ նաարիումի քիսուլֆատի կորը համալրա թե համընկնում է ծծմբական թթվի կորի հետ: Այս կորերը ցույց են տալիս թթուների և համապատասխան աղերի միջև գոյություն ունեցող տարբերությունը քիմա-



Նկար 3.—Աղաթթվի և ձծմբական թթվի ու արանց աղերի էլեկտրոլիզայման կորերը:

ցորդական հոսանքի խտությունը չբնականում կորերն ունեն սուր թեքման փոխիմում մոտավորապես 0,5 միլիամպերում, որը մոտավորապես համընկնում է կատոդում զաղային բշտիկների երևալուն: Ք-ը նկարը ցույց է տալիս 1,97—0,04 N աղաթթվի համար ստացված կորերը: Համեմատության համար ցույց են տրված 2N նատրիումի քլորիդի (A) և նատրիումի իդրոքսիդի (B) կորերը: (C) կորը ներկայացնում է նորմալ աղաթթվի էլեկտրոլիզի արդյունքները, որոնք ստացվել են U-աձև փակ բջիջում, որի էլեկտրոդների միջև նեղափորությունը քիմիական ամանի էլեկտրոդների համեմատությամբ մոտավորապես տասնապատիկ երկար էր անկախ այն բանից, որ բջիջների ձևերն էլ տարբեր էին: Այս է բնականում աղերի և համապատասխան թթուների միջև գոյություն ունեցող տարբերությունը: Բացահայտ է, որ «մաքուր» հոսանքի ուժի» չբնականում նույնքան կարելի է, որքան և գիմերենցիալ համասարումով տրված չբնական: Աղաթթվի կորերի ուղղադիրձ մասի երկարությունը կարճանում է լուծույթի հաղորդականության աճի հետ և կորերն իրենց զիրքը փոխում են: Մյուս կողմից, C կորն իր գիրքը չի փոխում, բայց ունի տարբեր թեքում: Սրանից հետևում է, թե կորերի թեքումը կախում ունի լուծույթի հաղորդականությունից և բջիջի ձևից, իսկ կորերի զիրքը միայն լուծույթի հաղորդականությունից: Հետևաբար կարելի է ասել, որ (3) համասարումի ինտեգրման «հաստատունը» կախված է լուծույթի հաղորդականությունից, և ոչ թե բջիջի բնականորեն դիմադրությունից: Բոլոր կորերը տալիս են թեքման որոշ փոփոխում, երբ սկսվում է ուղղադիրձ չբնական: Այդ կետը մոտավորապես համընկնում է պատենցիալի տարբերությունն այն արժեքի հետ, որը ցույց է տալիս կատոդում բշտիկների գոյացման սկիզբը: Այդ պատենցիալի



Նկար 4. Կիրառված պոտենցիալից կախված հոսանքի խտության լոգարիթմների կորերը 1,97—0,04 N ազաթիվի մի շարք լուծույթներում:

համապատասխան հոսանքի խտությանն է մատավորապես 0,5 միլիամպեր ընդ որ լուծույթներում, բացի ազոտական թթվից: Տրված լինելով, որ թթվածինը անջատվում է ջրածնից առաջ և քիմիականորեն քլորի առաջացումը փաստվում է նմանապես ջրածնից առաջ [1, 6], սույն կետերը կարելի է սահմանել որպես լուծույթների քայքայման պոտենցիալները 0,5 միլիամպերում: Ինչպես ասվեց վերը, էլեկտրոլիզի սխեմաները սովորաբար ոչ դարձելի են և հարկավոր է նշել, որ որպես քայքայման պոտենցիալ միայն և միայն մի առանձնահատուկ կետի դոյուկյունը փաստող հիմք չկա թե կլինտիկ տեսակետից և թե մեր գտած այն ժխտելի փաստական տվյալների համաձայն, որոնք ցույց են տալիս որ, օրինակ, քլոր ստացվում է դարձելի պոտենցիալից ավելի ցածր արժեքներում: Այնուամենայնիվ դործնական տեսակետից թույլատրելի է խոսել քայքայման պոտենցիալի մասին մի որոշ հոսանքի խտությամբ և կազմված նյութերի բնորոշ պայմաններում, բնականաբար, եթե բնորոշված հոսանքի խտության ունի նշանակություն և կամայական մի թիվ չէ:

Վերը մանրամասնորեն բացատրվեցին էքստրապոլելով ստացված քայքայման պոտենցիալների մեթոդական անպատեհությունները: Լոգարիթմական կորերից ստացված քայքայման պոտենցիալներն այս անպատեհությունից զերծ են: Այս երկու մեթոդներով ստացված քայքայման պոտենցիալները արված են 1-ին աղյուսակում՝ ազոթիվի մի շարք լուծույթների համար, որոնք էլեկտրոլիզի են ենթարկվել քիմիական բաժակի մեջ պտտվող փայլուն պլատինե էլեկտրոդների միջև: Առաջին սյունյակը տալիս է լուծույթի նորմալ դոյուկյունը, երկրորդ և երրորդ սյունյակները՝ լուծույթի թերմոդինամիկական ակտիվության լոգարիթմը և սրանից հաշված դարձելի հավասարակշռված էլեկտրաշարժ ուժի արժեքը: Էքստրապոլելով ստացված

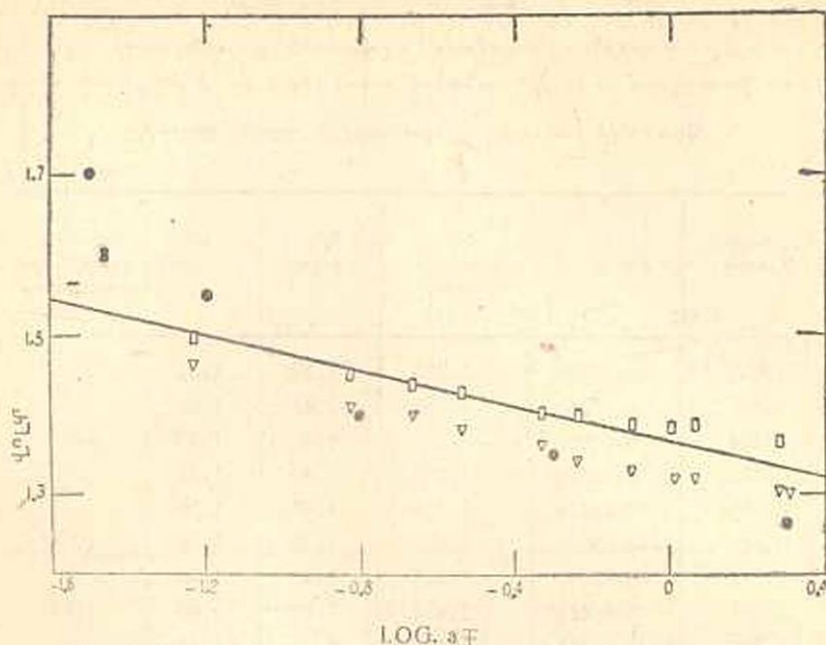
արժեքները տրված են E° սիմբոլով, իսկ V_t տալիս է լողարիթմական զրաֆիկից որոշված կետերը: $0,04 N$ լուծույթի համար այս կետերն անկարելի է որոշել: Վերջին սյունակում տրված են պոտենցիալի այն արժեքները, երբ կատոդում առաջին անգամ տեսնվել է բշտիկների առաջացումը:

Ազաթթվի լուծույթների քայքայման պոտենցիալները

Աղյուսակ 1

Նորմալ-թյունը	$\log a \pm$	E զարձելի (վոլտ)	E° (վոլտ)	V_t (վոլտ)	Կատոդում բշտիկների առաջացում (վոլտ)
1,965	0,30408	-1,323	1,36	1,30	1,29
1,310	0,06568	-1,352	1,41	1,31	
1,134	0,01648	-1,357	1,38	1,32	1,31
0,735	-0,23995	-1,388	1,40	1,34	
0,655	-0,29446	-1,394	1,43	1,35	
0,565	-0,33331	-1,399	1,40	1,36	1,37
0,378	-0,53942	-1,423	1,43	1,38	
0,281	-0,66424	-1,438	1,44	1,40	1,43
0,188	-0,83274	-1,453	1,45	1,41	
0,071	-1,23120	-1,505	1,50	1,48	1,48
0,040	-1,45992	-1,530	—	—	1,60

Աղյուսակում տրված արժեքների հիման վրա գծված է 5 նկարը: Ինչպես երևում է E° -ի արժեքները (քառակուսիներ) համընկնում են մի ուղիղ գծով տրված անսակա՛ն կորի հետ: Սրա գաղտնիքն այն է, որ այս արժեքներն ստանալու համար որոնումներով ընտրվեց հոսանքի մի խտություն (0,9 միլիամպեր) և էքստրապոլումը կատարվեց ըստ այդմ: Նույն բանը չի կարելի անել U -աձև բջիջի համար: Եթե հոսանքի խտությունը վերցրվի 0,9 միլիամպեր, չի կարելի էքստրապոլել, իսկ եթե էքստրապոլվի ամենալավ ուղիղ գծից, այն ժամանակ նորմալ ազաթթվի քայքայման պոտենցիալը կլինի 1,48 կամ 1,80 վոլտ՝ նայած էլեկտրոլիզի պայմաններին: Նույնիսկ բաց բջիջում, նայած էլեկտրոլիզի պայմաններին 1,455—1,590 վոլտ արժեքներ ստացվում են նորմալ ազաթթվի համար: Այնուամենայնիվ այս բոլոր պարադոքսներում, ինչպես նաև աղյուսակում տրված E° արժեքների համար, երբ համապատասխան գերլարման ազդեցությունը հաշվվի այս աշխատանքում ստացված β -ի արժեքները օդաազործելով, ստացված թվերը համընկնում են լողարիթմական զրաֆիկից ստացված V_t -ի արժեքների հետ, որոնք 5-րդ նկարի վրա ցույց են տրված որպես եռանկյունիներ: Ակնհայտ է, որ հոսանքի խտության որոշումը որպես ֆիզիկական նշանակություն ունեցող մի կետ—կարևոր է և հենց որա համար V_t -ի արժեքներն ավելի իմաստ ունեն, քան թե E° -ի արժեքները, հակառակ այն բանին, որ առաջինները չեն համընկնում թերմոդինամիկական կորի հետ: 5-րդ նկարի սև շրջանակները տալիս են լը Բյանի ստացած արժեքները հայտնի չէ թե ինչ հոսանքի խտությամբ:



Նկար 5. Աղաթթվի քայքայման պոտենցիալներից կախված աղաթթվի թերմոդինամիկական ակտիվության լոգարիթմների կորը:

Սև քառակուսին ներկայացնում է այն կետը, երբ առաջին անգամ մենք ջրածնի բշտիկներ տեսել ենք $0,04 \text{ N}$ աղաթթվի լուծույթի էլեկտրոլիտի ժամանակ: Հարկավոր է ասել, որ այս լուծույթում անոդի վրա քլորի փոխարեն անջատվում է թթվածին:

5-րդ նկարից հնարավոր է որոշել աղաթթվի լուծույթներում ջրի քայքայման պոտենցիալը: Անոդում թթվածնի դոյացումն սկսվում է $0,071$ և $0,04 \text{ N}$ լուծույթների միջև մի կետում (վերջին սպիտակ և սև քառակուսիների միջև): Ցնտակառոտն ձև քառակուսին պետք է լինի ուղիղ գծից ցածր, սակայն նոր լուծույթների ցածր՝ հաղորդականության պատճառով և այն բանի համար, որ քլորի փոխարեն թթվածին է անջատվում, հարկավոր հոսանքի խտությունն ստանալու համար շատ ավելի բարձր ազատ էներգիա է պետք, քան թե այն, ինչ սպասվում է քլորի դոյացման թերմոդինամիկական էներգետիկ պահանջից: Այնուամենայնիվ, մի ուղիղ գիծ քաշելով երկու քառակուսիների միջև, կաբելի է որոշել լուծույթի քայքայման պոտենցիալը $0,9$ միլիամպերում և որանից հաշվել ջրի քայքայման պոտենցիալն աղաթթվի լուծույթների մեջ $0,5$ միլիամպերում: Արդյունքն է՝ $1,4950$ վոլտ: Պետք է այստեղ նշել, որ աղաթթվի լուծույթներում ջրի քայքայման պոտենցիալը կարելի է հաշվել նաև օդադոսիմետրով 2-րդ նկարը: $2,5$ միլիամպերում պոլարիզացիոն էլեկտրաշարժումն է $1,6$ վոլտ, որը կարելի է հաշվել կիրառված պոտենցիալից հանելով բջիջի IR պոտենցիալի անկումը: Օդադոսիմետրով մեր դոսած β -ի արժեքը, $2,5-0,5$ միլիամպերի համար ստացվում է $0,115$ վոլտ, որպես գերլարում: Բացահայտ է, որ $1,6-0,115=1,485$ ջրի քայքայման պոտենցիալն է $0,5$ միլիամպերում, որը շատ մոտ է վերը անված $1,495$ թվին:

β -ի ֆիզիկական իմաստի մասին մեր տված բացատրությունը հարկավոր է ընդլայնել, որովհետև այս հաստատունն իր մեջ պարփակում է անոդի և կատոդի բնորոշ հաստատունները և հարկավոր է իմանալ սրանից մեկը՝ մյուսի արժեքը՝ որոշելու համար: (3) հավասարումը համեմատելով զերլարման տեսությունների հետ, կարելի է ցույց տալ, որ

$$\beta = \frac{(\alpha_a + \alpha_c) RT}{(\alpha_a \alpha_c) F}, \quad (5)$$

որտեղ α_c և α_a կատոդի և անոդի զերլարման հաստատուններն են: Դերլարման ժամանակակից տեսությունների մեծ մասը α_{H_2} -ի համար տալիս է 0,5: Ն. Դ. Սոկոլովի [12] վերջերս կատարած տեսական հաշվումները՝ հիմնված ջրածնի իոնի փոխադրման և միջանկյալ ջրածնական կապի թթվային—հիմնային ռեակցիաների իր տեսության վրա ցույց են տալիս, որ ջրածնի համար $\alpha = 0,48$: Փորձնական ավյալներն ընդհանրապես հաստատում են սույն արժեքը մի շարք մետաղների համար, որոնց շարքում է նաև փայլուն պլատինե էլեկտրոդը, թեև զրականության մեջ, նայած փորձի պայմաններին, արված են նաև 0,2—2,0 արժեքներ: Վերցնելով α_{H_2} -ի համար 0,5, հաշվելով $\frac{RT}{F}$ 25°-ում և օգտագործելով β -ի համար սույն աշխատանքում ձեռք բերված արժեքները, ստացվում են.

$$\alpha_{O_2} = 0,45 \pm 0,08,$$

$$\alpha_{Cl_2} = -1,28 \pm 0,29,$$

ինչպես երևում է ջրածնի և թթվածնի համար α -ի արժեքները մոտավորապես նույնն են, ինչ որ դաել են նաև մի շարք հետազոտողներ: Դրոյի համար ստացված արժեքը նշանակում է, որ հոսանքի խտության աճի հետ էլեկտրոդի պոտենցիալն ավելի դրական է դառնում կամ, այսպես ասած, քլորի զերլարումը բացասական է:

Անտրոպովի* վերջերս կատարած հաշվումները ցույց են տվել, սակայն, որ α_{H_2} փայլուն պլատինե էլեկտրոդի համար հավասար է 0,8-ի: Այս հիման վրա $\alpha_{O_2} = 0,33 \pm 0,04$, որը ցույց է տալիս թե փայլուն պլատինե էլեկտրոդների համար ջրածնի և թթվածնի α -ի արժեքների նույնության դադարավորը սխալ է: α_{Cl_2} -ի հաշվումների պարագայում չի կարելի խոսել միջին արժեքների մասին, որովհետև երբ β հավասար է $\frac{RT}{0,8 F} = 0,032$,

այն ժամանակ քլորի համար α -ի արժեքը լինում է պլուս կամ մինուս անսահմանություն: Սա չի նշանակում, թե զերլարումը զերո է, որովհետև β -ի որոշ արժեքների համար α_{Cl_2} ստանում է դրական և բացասական արժեքներ: Ըստ Հորիուտի և Պոլանյի [13] α -ի արժեքը կախված է աղտորված ատոմի և հիդրացված իոնի էներգիայի կորերի հարաբերական դիրքից: Ըստ Դեբենեյի [11] լիցքաթափված իոնի և այսպիսով ստացված ջրի մոլեկուլի միջև ստեղծված միացություն էներգիան բնորոշում է α -ի արժեքը: Երկու պարագայում էլ α պիտի լինի 0-ից մեծ և 1-ից փոքր: Հարկավոր է նշել, որ հարցը շատ ավելի բարդ է այն պատճառով, որ պետք է նկատի առնել

* Անձնական հաղորդում:

որտեղ γ -ն հոսանքի խտությունն է, V -ն պոտենցիալի տարբերությունը, իսկ R -ը՝ էլեկտրոլիզի ընթացի դիմադրությունը: β -ն բնորոշ մի հաստատուն է, որ կապված է էլեկտրոլիզի ժամանակ առաջացած նյութերի տեսակի հետ և որի արժեքն է $0,11 \pm 0,01$ վոլտ ջրածնի և թթվածնի առաջացման համար, իսկ $0,03 \pm 0,005$ վոլտ՝ ջրածնի քլորի գոյացման համար:

2. Յույց է տրված, որ սույն հավասարումը տալիս է էլեկտրոլիզի պատկերը, թե որակականորեն և թե քանակականորեն, բացի այսպես կոչված «մնացորդական հոսանքի խտություն» շրջանից, որը, սակայն, ինչպես երևում է, նույնքան կարևոր է, որքան դիֆերենցիալ հավասարումով տրված շրջանը:

3. Սույն հավասարումն ինտեգրելով համեմատված է հետազարձ էլեկտրաշարժ ուժի դադափարի հետ: Յույց է տրված, որ կիրառված պոտենցիալից կախված հոսանքի խտություն լողարիթմների գրաֆիկը կարելի է վստահորեն գործածել լուծույթների «քայքայման պոտենցիալները» որոշելու համար և հարկավոր է այս վերջինները սահմանել որոշ նշանակություն ունեցող հոսանքի խտությունում: Օգտագործելով աղաթիվի լուծույթների քայքայման պոտենցիալների արժեքները, որոշված է ջրի քայքայման պոտենցիալը՝ $1,4950$ վոլտ $0,5$ մոլիումայեր հոսանքի խտությամբ: Այս արժեքը համընկնում է դիֆերենցիալ հավասարումի β հաստատունի փոփոխումից որոշված ջրի քայքայման պոտենցիալի արժեքի հետ:

4. Օգտագործելով գրականության մեջ գերլրարման տեսական և գործնական աշխատանքների տված α -ի արժեքները ջրածնի համար և վերցնելով վերը տրված β -ի արժեքները, հաշված է α -ն՝ թթվածնի և քլորի համար: Եթե ջրածնի համար α -ն վերցրվի որպես $0,5$, այն ժամանակ թթվածնի համար ստացվում է համարյա թե նույն արժեքը, իսկ քլորի համար՝ մոտավորապես— 1 , որը նշանակում է, որ քլորի գերլրարումը «բացասական» է: Եթե α -ն վերցրվի ջրածնի համար որպես $0,8$, ինչպես վերջերս գտել է Անտրոպովը, այն ժամանակ թթվածնի համար ստացվում է մոտավորապես $0,33$, որը ցույց է տալիս, որ մի շարք հետազոտողների պնդումը՝ թե α պետք է նույն արժեքն ունենա ջրածնի և թթվածնի համար, սխալ է: Այս պարզադալում քլորի համար ստացված արժեքները հետաքրքիր են այն պատճառով որ, նախ չի կարելի խոսել մոտավոր կամ միջին արժեքների մասին և ապա առանձին հաշվումները լինում են գերոյից փոքր և մեկից մեծ: Թվում է, թե Եսինի բաղադրված խոնքի համար ներմուծած դադափարը ճիշտ է նաև միարժեք խոնքի համար: Պետք է հիշել, որ անողում քլորի և հիդրօքսիլ խոնքի շարունակական մրցակցություն գոյություն ունի, որը բարդացնում է նյութերի առաջացման պրոցեսն անոգի վրա:

Գ Բ Ա Կ Ա Ն ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

1. M. J. L. Blanc—A. Textbook of Electrochemistry. The Mac Millan Co., New York (1918).
2. T. P. Hoar—Proc. Roy. Soc. (London), A, **142**, 628 (1933).
3. F. P. Bowden—Proc. Roy. Soc. (London), A, **125**, 446 (1929).
4. A. L. Ferguson and H. Bandes—Trans. Electrochem. Soc., **81**, 293 (1942).
5. V. Pleskov—Acta Physicochim. USSR, **20**, 578 (1945).

6. C. N. Hitchcock—Trans. Am. Electrochem. Soc., **25**, 415 (1914).
7. J. Tafel—Z. physik. Chem., **50**, 641 (1905).
8. J. Erdy-Gruz a. M. Volmer—Z. physik. Chem., A, **150**, 203 (1930).
9. A. Frankin—Acta Physicochim. USSR, **7**, 475 (1937), *trud. S. Jofa, B. Kabanov, E. Kuchinskii i. F. Chirykov*—Acta Physicochim. USSR, **10**, 317 (1939).
10. L. P. Hammett—Trans. Faraday Soc., **29**, 770 (1933).
11. R. W. Gurney—Proc. Roy. Soc. (London), A, **134**, 137 (1931—32), *trud. R. H. Fowler*—Trans. Faraday Soc., **28**, 368 (1932).
12. H. D. Соколов—ДАН СССР, **61**, 87 (1948).
13. J. Horiuti a. M. Polanyi—Acta Physicochim. USSR **2**, 505 (1935).
14. O. Essin—Acta Physicochim. USSR **13**, 123 (1910), *trud. O. Essin a. V. Kozhevnikov*—Acta Physicochim. USSR **16**, 169 (1942).
15. B. Levich—Acta Physicochim. USSR **17**, 257 (1942).
16. Ch. Kasper—Trans. Electrochem. Soc., **77**, 353 (1940).

Т. В. Крмоян

Общая картина электролиза на основании опытных данных приложенного потенциала и плотности тока

Р е з ю м е

1. Используя опытные данные приложенного потенциала и плотности тока показано, что процессы электролиза можно представлять следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{\beta - KI},$$

где I —плотность тока, V —разность потенциалов, а R —сопротивление ячейки электролиза. β —постоянная, характеризующая род веществ, образующихся во время электролиза. Ее значение: $0,11 \pm 0,01$ вольт при образовании водорода и кислорода и $0,03 \pm 0,005$ вольт—при образовании водорода и хлора.

2. Показано, что данное уравнение характеризует явления электролиза как с качественной, так и с количественной стороны, кроме области „плотностей остаточного тока“, которая, как видно, так же важно, как и область, данная дифференциальным уравнением.

3. Данное уравнение интегрировано и сравнено с понятием обратимой электродвижущей силы (поляризационного потенциала). Показано, что график логарифмов плотности тока, зависящий от приложенного потенциала, можно уверенно употреблять для определения „потенциалов разложения“ растворов, причем эти последние необходимо определять при определенных значениях плотности тока. Используя значения потенциалов разложения растворов соляной кислоты, определен потенциал разложения воды при 1,4950 вольт и плотности тока в 0,5 миллиампер.

4. Используя данные в теоретических и практических работах по перенапряжению значения α для водорода и значения β , которые

даны выше, рассчитан α для кислорода и хлора. Если для водорода α взять равным 0,5, то для кислорода получается почти то же значение, а для хлора—примерно —1, что означает, что перенапряжение хлора „отрицательно“. Если для водорода α взять равным 0,8, как недавно нашел Р. Антропов, тогда для кислорода получается приблизительно 0,33; это показывает, что утверждения целого ряда исследователей о том, что α должно иметь одно и то же значение для водорода и кислорода, неверно. В этом случае значения, полученные для хлора интересны тем, что во-первых: нельзя говорить о приближительных или средних значениях, и потом, отдельные расчеты бывают меньше нуля и больше единицы. Нам кажется, что понятие, внесенное Есиным для многовалентных ионов, правильно также для одновалентных ионов. Необходимо помнить, что на аноде имеет место постоянная конкуренция между ионами хлора и гидроксил-ионами, а это осложняет процесс образования веществ на аноде.

