

რაფიელ აგლაძის არაორგანული  
ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ვაჟა ჩაგელიშვილი

იზომერული გამხსნელების სტრუქტურული სხვაობის გავლენა  
ფაზათა გამყოფი საზღვარის ძირითად პარამეტრებსა და ამ  
საზღვარზე მიმდინარე ადსორბციულ პროცესებზე

სპეციალობა 02.00.05-ელექტროქიმია

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის  
მოსაპოვებლად წარდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

თბილისი  
2006

## შესავალი

- თავი I. ლიტერატურული მიმოხილვა.**
- I.1. ლითონ/ხსნარის ფაზთა განყოფი საზღვრის შესწავლის ექსპერიმენტული მეთოდები.
- I.2. არაწყალხსნარებიდან არაორგანული იონების ადსორბციის მიმოხილვა.
- I.3. ელექტროდ / ხსნარის ფაზათა გამყოფი საზღვრის მიმართ გუი-შტერნ-გრემის თეორიის ადექვატურობის შესახებ.
- I.4. ელექტროდებზე სპეციფურად ადსორბირებული იონების მუხტის განსაზღვრის მეთოდები.
- I.5. უწყლო სისტემებიდან ელექტროდებზე ორგანული კათიონების ადსორბციის შესახებ.
- თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი.**
- II. 1. დიფერენციალური ტევადობის გამოომი დანადგარი, ელექტროქიმიური უჯრედი, პოტენციალები და ექსპერიმენტის პირობები.
- II. 2. ზედაპირული დაჰიმულობის გაზომვის მეთოდები.
- II. 3. მეორე ჰარმონიკის სიგნალების გაზომვის მეთოდები.
- II. 4. გამოყენებული გამხსნელები, რეაქტივები და მასლები.
- თავი III. ორმაგი ელექტრული შრის დახასიათება არაორგანული იონების ადსორბციის შემთხვევაში.**
- III. 1. დიფერენციალური ტევადობის მრუდების ზოგადი დახასიათება.
- III. 2. გუი-შტერნ-გრემის თეორიის შესაბამისობის შემოწმება.
- III. 3. იზომერული ორატომიანი სპირტების სტრუქტურული თავისებურების გავლენა ორმაგი ელექტრული შრის ზოგიერთ პარამეტრზე.
- თავი IV. ორატომიანი სპირტებიდან კათიონ  $Cs^+$  -ის სპეციფიური ადსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე.**
- თავი V. ტეტრაალკილანაცვლებული ამონიუმის კათიონების ადსორბცია ორატომიანი სპირტებიდან.**
- თავი VI. მეორე ჰარმონიკის, როგორც ელექტროქიმიური კვლევის ახალი მეთოდის არსი და შესძლებლობები ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ადსორბციული პროცესების შესასწავლად.**
- VI. 1. არაორგანული იონების ადსორბცია.
- VI. 2. ორგანული კათიონების ადსორბცია.
- VI. 3. ნეიტრალური ორგანული ნაერთების ადსორბცია.  
**საერთო დასკვნები.**  
**ციტირებული ლიტერატურა.**

## შესავალი

პრაქტიკულად მნიშვნელოვანი პროცესების წარმატებით განხორციელება, გამოყენებითი და თეორიული ელექტროქიმიის შემდგომი განვითარება მოითხოვს არაწყალხსნარების როგორც გამხსნელების მუდმივ შესწავლას და გამოყენებას. არაწყალხსნარების გამოყენების აუცილებლობა აიხსნება მრავალი მიზნით. მაგალითად: ბევრი ორგანული ნივთიერება უფრო კარგად იხსნება ორგანილ გამხსნელებში ვიდრე წყალში, რაც მნიშვნელოვანი უპირატესობაა ორგანული პრეპარატის სინთეზისათვის; უწყლო სისტემის დიპოლების თვისება, თავისებურად იმოქმედოს მასში გახსნილ ნაწილაკებთან და

ელექტროდთან, იძლევა რთული ელექტროქიმიური პროცესების სელექციური რეალიზების და მართვის საშუალებას.

გამოყენებით ელექტროქიმიაში არაწყალხხნარების რაციონალური გამოყენების აუცილებელ პირობას წარმოადგენს სისტემატური ელექტროქიმიური კვლევების ჩატარება სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელებში. ეს კვლევების საფუძველს იძლევიან: განისაზღვროს ელექტროდული პროცესების კინეტიკის ზოგადი კანონზომიერებები, დადგინდეს წყალხხნარებისთვის და სხვა კარგად შესწავლილი სისტემისათვის არსებული წარმოდგენების მართებულობის დონე; გამოიკვეთოს გამხსნელის ქცევის სრული ელექტროქიმიური სურათი; შეიქმნას ელექტროდ/ხხნარის გამყოფ საზღვარზე ნივთიერებათა ადსორბციის პროცესის განზოგადოებული თეორია ელექტროდის პოტენციალის ფაქტორის და ორმაგი ელექტრონული შრის (*ოეშ*) აგებულების თავისებურებების გათვალისწინებით; დადგინდეს კავშირი გამხსნელის ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებსა და ელექტროდული პროცესების კინეტიკას შორის, რაც ერთერთი ძირითადი პირობაა მიზნობრივი ელექტროქიმიური პროცესების წარმართვის ოპტიმალური პირობების დასადგენად.

თანამედროვე ეტაპზე მიღწეულია მნიშვნელოვანი წარმატებები *ოეშ*-ის აგებულების შესწავლის, ნივთიერებების ადსორბციის და ელექტროდული პროცესების კინეტიკის პრობლემების გადასაწყვეტად. მიუხედავად ამისა გადაუჭრელი რჩება რიგი ძირითადი საკითხებისა. მათ რიცხვს მიეკუთვნება, მაგალითად წყალხხნარებისათვის არსებული დიფუზური შრის თეორიის მართებულობა არაწყალხხნარებისათვის; მკვრივი შრის პარამეტრების თეორიული აღწერის პრობლემა; ფაზათა გამყოფ საზღვარზე გამხსნელის მოლეკულების ორიენტაციის საკითხი; ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობის დამოკიდებულება ელექტროდის ზედაპირთან გამხსნელის დიპოლების ურთიერთქმედების ხასიათზე და ორიენტაციაზე; მკვრივი შრის სისქის დამოკიდებულება გამხსნელის მოლეკულურ მასასა (ზომებზე) და სტრუქტურაზე; ნივთიერებათა ადორბციის უნარის დამოკიდებულება გამხსნელის დიპოლების ელექტროდთან და გამხსნილ ნაწილაკებთან ურთიერთქმედების ენერგიაზე და მრავალი სხვა.

სხვადასხვა გამხსნელებიდან ორგანული კათიონების ელექტროდებზე ადსორბციის კანონზომიერებათა კვლევა განსაკუთრებულ პრაქტიკულ და თავისთავად

ვად თეორიულ ინტერესს იწვევს. ამის მიზეზია ის არსებითი გავლენა, რომელსაც ახდენენ ხსნარის კომპონენტები ელექტროქიმიური პროცესების კინეტიკასა და მექანიზმზე. რიგ შემთხვევებში კომპონენტების თანაფარდობის და შემადგენლობის ვარირებით შესაძლებელია ამ თუ იმ ელექტროქიმიური რეაქციის სიჩქარის და მიმართულების რეგულირება.

ელექტროსინთეზის მიზნობრივ შედეგს განსაზღვრავს საელექტროდე მასალის ბუნება, ელექტროდის პოტენციალის მნიშვნელობა, გამხსნელის დიპოლების, ფონური ელექტროლიტის იონების და დეპოლარიზატორის ურთიერთმოქმედების თავისებურებები ელექტროდ/ხსნარის ფაზათა გამყოფ საზღვარზე. პრაქტიკულად ყველა საწარმოო ელექტროქიმიური პროცესი ხორციელდება მყარი ელექტროდის გამოყენებით. მყარი საელექტროდე მასალის ბუნება მნიშვნელოვნად ართულებს ლითონის მიმდებარე შრეში ხსნარის კომპონენტების ქცევის ზოგადი კანონზომიერების ჩამოყალიბებას. ამის გათვალისწინებით, და საკითხის თანმიმდევრული შესწავლის მიზნით, გამყოფ საზღვარზე ელექტოლიტის ხსნარის ქცევის თავისებურებათა შესასწავლად უმრავლეს შემთხვევაში აუცილებელი ხდება იდეალურად პოლარიზებადი თვისების მქონე ტრადიციული საელექტროდე მასალების, კერძოდ, ვერცხლისწყლის გამოყენება. ამ ელექტროდზე სხვადასხვა ბუნების გამხსნელებში ჩატარებული სისტემატიური ელექტროქიმიური კვლევები მნიშვნელოვნად ამარტივებენ ელექტროდ/ ხსნარის ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ელექტროდის პოტენციალის, გამხსნელის დიპოლების, ფონური ელექტროლიტის იონების, ორგანული დანამატის და დეპოლარიზატორის ურთიერთმოქმედების თავისებურებათა შესწავლას. ამ თავისებურებების გათვალისწინება კი აუცილებელი პირობაა მიზნობრივი პროდუქტისათვის საჭირო რაციონალური ელექტროქიმიური სისტემის ელექტროლიტის შერჩევისათვის.

ზემოთ ჩამოთვლილი საკითხების თანმიმდევრული გადაწყვეტისათვის გარკვეული თვალსაზრისით მნიშვნელოვანია კვლევების ჩატარება ისეთ პროტონულ გამხსნელებში, რომელთა სოლვატაციური თვისებები ერთის მხრივ წყლის (როგორც ელექტროქიმიური თვალსაზრისით ყველაზე უფრო შესწავლილი გამხსნელის) ანალოგიურებია და, მეორეს მხრივ, მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან მისგან ზოგიერთი ფიზიკური კონსტანტებით. გამხსნელების ასეთ ჯგუფებს მიეკუთვნებიან საკვლევ ობიექტებათ ჩვენს მიერ შერჩეული ორატომიანი სპირტები.

წინამდებარე სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს: კორელაციის დადგენა გამხსნელის ბუნებასა და ლითონ/ ელექტროლიტის ხსნარის გამყოფ საზღვრზე არაორგანული და ორგანული იონების ადსორბციის კანონზომიერებებს შორის. ამ ამოცანის გადასაწყვეტად ჩატარებულია ვერცხლის წყლის და ორვალენტიანი იზომერულ სპირტების (ეთილენგლიკოლი (*ეგ*), 1,2-პროპილენგლიკოლი (*1,2-პგ*); 1,3-პროპილენგლიკოლი (*1,3-პგ*); 1,2-ბუთილენგლიკოლი (*1,2-ბგ*); 1,3-ბუთილენგლიკოლი (*1,3-ბგ*) და 1,4-ბუთილენგლიკოლი (*1,4-ბგ*)) ფაზათა გამყოფი საზღვრის ძირითადი პარამეტრების, აგებულების და ამ საზღვარზე არაორგანული და ორგანული ნაერთთა ადსორბციის სისტემატური კვლევა.

კვლევის ობიექტად ამ გამხსნელების ამორჩევა განაპირობა რიგმა მიზეზებმა: ფუძე-მჟავური თვისებებით, სხვადასხვა ელექტროლიტების დისოციაციის ხარისხის სიდიდეების, კონცენტრაციაზე აქტივობის კოეფიციენტების დამოკიდებულებით ორვალენტიანი სპირტები (კერძოდ *ეგ* და *1,2-პგ*) ამჟღავნებენ უფრო მეტ მსგავსებას წყალთან ვიდრე აქამდე შესწავლილი ყველა სხვა გამხსნელი. ეს მსგავსება როგორც ჩანს განპირობებულია გლიკოლებში და წყალში განვითარებული მოლეკულათა შორისი წყალბადური ბმების არსებობით (*შესაბამისად არიან წყლის მსგავსად სტრუქტურირებული გამხსნელები*). ამავე დროს ცალკეული გლიკოლი მკვეთრად განსხვავდება წყლისაგან სიბლანტით (*დინამიური თვისებები*), დიელექტრიკული მუდმივის სიდიდით, მოლეკულის ზომებით, აგრეთვე შიდამოლეკულური წყალბადური ბმების წარმოქმნის შესაძლებლობით. კერძოდ, *ეგ*-ში, *1,2-პგ*-ში და *1,2-ბგ*-ში მოლეკულათასორისი წყალბადურ ბმებთან ერთად ადგილი აქვს შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის წარმოქმნას მეზობელი ნახშირბადის ატომების OH ჯგუფებს შორის. მათგან განსხვავებით *1,3-პგ*-ში, *1,3-ბგ*-ში და *1,4-ბგ*-ში შიდამოლეკულური წყალბადური ბმა ვერ ხორციელდება. გარდა ამისა, ერთი და იგივე იზომერული გლიკოლები მოლეკულური წონით, OH-ჯგუფების რაოდენობით და მოლეკულების ზომებით (*1,2-პგ* და *1,3-პგ*, აგრეთვე *1,2-ბგ*, *1,3-ბგ* და *1,4-ბგ*) ანალოგიურებია. ეს თავისებურებები გარკვეულად უნდა აისახოს როგორც *ოეშ*-ის სტრუქტურაზე ასევე მასზე მიმდინარე ადსორბციულ პროცესებზე და ელექტროქიმიური პრიცესების კინეტიკაზე. ჩვენს მიერ შერჩეული გამხსნელების თვისებათა ასეთი შეხამება საშუალებას იძლევა გამოვავლინოთ კორელაციის შესაძლებლობა გამხსნელის მოცულობით

ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებსა და ფაზათა გაცვლა საზღვარზე მის ქცევას შორის. კერძოდ, აისახება თუ არა გამხსნელის მოცულობაში არსებული იზომერული გლიკოლების თვისებათა განსხვავება *ოქმ*-ის პარამეტრებზე და ადსორბციულ პროცესებზე.

სახადასხვა ავტორების მიერ ორატომიან სპირტებისათვის მიძღვნილ გამოქვეყნებულ ნაშრომთა მნიშვნელოვანი ნაწილი ეძღვნება ელექტროდული პროცესების კინეტიკას, არაორგანული და ორგანული ნივთიერებების ადსორბციას და *ოქმ*-ის აღნაგობას. ეს კვლევები ძირითადად ჩატარებულია *ეგ*-სთვის და ნაწილობრივ *1,2-ჰგ*-სთვის. *Hg/ 1,3-ჰგ, 1,2-ბგ, 1,3-ბგ* და *1,4-ბგ*-ს სისტემების ფაზათა გამყოფი საზღვრის და ამ საზღვრებზე ორგანულ და არარგანულ იონთა ადსორბციის მონაცემები მიღებულია და გაანალიზებულია პირველად. ეს მონაცემები საშუალებას იძლევა გავიაზროთ ორგანული გამხსნელების გავლენის ხასიათი *ოქმ*-ის აღნაგობაზე და ნივთიერებათა ადსორბციაზე.

$C_2$ ,  $C_3$  და  $C_4$ -ის შემცველი ორატომიანი სპირტების, როგორც გამხსნელების კვლევა არ წარმოადგენს მხოლოდ თეორიულ ინტერესს და გამართლებულია იმითაც, რომ გლიკოლებმა პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვეს გამოყენებითი ელექტროქიმიის მრავალ დარგში, მათ შორის *Ga*-ის ელექტროკრისტალიზაციაში, ლითონთა ზედაპირების ელექტროქიმიურ მოსპილენძებაში, მოვერცხლაში, მონიკვლევაში, ოქსიდირებაში, *pH*-მეტრიაში, პოლაგროგრაფიაში, ბიოლოგიური სენსორების მიღების ტექნოლოგიაში, სამედიცინო და ბიოლოგიური პრეპარატების სინთეზში და ანალიზში და სხვა. ამ კლასის სპირტებში, იზომერების სტრუქტურულ თავისებურებათა გამო, მნიშვნელოვნად იცვლება წყალბადური ბმების სახე, მოლეკულის ზომები და ორიენტაცია ელექტროდის ზედაპირის მიმართ. თვისებათა ასეთი მრავალფეროვნება იძლევა იონთა სოლვატაციის ენერგიების, ხსნარის მოცულობიდან ორგანულ ნაერთთა გამოძევების ძალების, გამხსნელის დიპოლების ელექტროდის ზედაპირთან ურთიერთქმედების ხასიათის, დიპოლების ელექტროდის ზედაპირის მიმართ ორიენტაციის და ადსორბციის წინასწარ გამიზნული რეგულირების შესაძლებლობას. ეს ფაქტორები თავისთავად გადამწყვეტ როლს თამაშობენ მიზნობრივი ელექტროქიმიური პროცესის სასურველი მიმართულებით წარმართვაში. ამდენად, ამ გამხსნელების სრულყოფილი ელექტროქიმიური კვლევების შედეგები მნიშვნელოვან

წვლილს შეიტანს გამოყენებითი და თეორიული ელექტროქიმიის შემდგომ განვითარებაში.

წინამდებარე ნაშრომის ჩატარების შედეგად დადგენილია, რომ გუი-შტერნგრემის (გშგ) თეორიის ძირითადი დებულებები გარკვეული კორექტირებით მისაღებია *ეგ*-ის *1,2-პგ*-ის, *1,3-პგ*-ის, *1,2-ბგ*-ის, *1,3-ბგ*-ის, *1,4-ბგ*-ის ელექტროლიტის ხსნარების და ვერცხლისწყლის გამყოფი საზღვრებისათვის. მიღებული ექსპერიმენტარული მასალის საფუძველზე ნაპოვნია აშკარა კორელაცია *ოეშ*-ის მკვრივი შრის სისქეს და გამხსნელის სტრუქტურას შორის. ნაჩვენებია, რომ ერთ და ორ ატომიან სპირტების და ვერცხლისწყლის გამყოფ საზღვარზე *ოეშ*-ის მკვრივი ნაწილის სისქე განისაზღვრება გამხსნელის მოლეკულების კონფიგურაციით და ორიენტაციით. *ეგ*-ს, *1,2-პგ*-ს, *1,3-პგ*-ს, *1,2-ბგ*-ს, *1,3-ბგ*-ს, *1,4-ბგ*-ს მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ გამხსნელის სტრუქტურა და მისი გარემოსთან ურთიერთქმედების ხასიათი განსაზღვრავს ელექტროდის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის ( $E_0$ ) სიდიდეს და მის ცვალებადობას. ნაჩვენებია, რომ *1,3-პგ*-ში, *1,3-ბგ*-ში და *1,4-პგ*-ში შიდა მოლეკულური წყალბადური კავშირების არსებობას მივყავართ ელექტროდის ზედაპირთან გამხსნელის მოლეკულების დიპოლების უარყოფითი დაბოლოებების ურთიერთქმედების გაზრდასთან *ეგ*-თან, *1,2-პგ*-თან და *1,2-ბგ*-თან შედარებით. დადგენილია, რომ ტუტე მეტალების კათიონების და ანიონების ადსორბციული აქტივობის რიგს საკვლევ გლიკოლებში აქვს ისეთივე სახე, როგორც წყალხსნარებში და ერთ ატომიან სპირტებში. აქედან გამომდინარე ზედაპირზე გამხსნელის დიპოლების ორიენტაციის ნაწილობრივი ცვლილება არ აღვევს

იონების ადსორბციული აქტივობის ჩვეულებრივ რიგს, თუმცა  $Cs^+$  კათიონების ადსორბცია გამხსნელის მოლეკულების ზრდასთან ერთად მატულობს და არსებით კორელაციაშია იზომერული ორატომიანი სპირტების სტრუქტურასთან.

სხვადასხვა გამხსნელებიდან ორგანული კათიონების ელექტროდებზე ადსორბციის კანონზომიერებათა კვლევათა განსაკუთრებულ პრაქტიკულ და თავისთავად თეორიულ ინტერესს იწვევს. ამის მიზეზია ის არსებითი გავლენა, რომელსაც ახდენენ ხსნარის ეს კომპონენტები ელექტროქიმიური პროცესების კინეტიკასა და . რიგ შემთხვევებში კომპონენტების თანაფარდობის და შემადგენლო-

ბის ვარირებით შესაძლებელია ამ თუ იმ ელექტროქიმიური რეაქციის სიჩქარის და მიმართულების რეგულირება.

ორგანული კათიონების ადსორბციის ზოგადი კანონზომიერებების კვლევისათვის მეტად ხელსაყრელ ობიექტებს წარმოადგენენ ტეტრაალიკანაცვლებული ამონიუმის კათიონები ( $TAA^+$ ).

წინამდებარე ნაშრომში ჩატარებულია სხვადასხვა  $TAA^+$  კათიონების ადსორბციის კვლევა როგორც ფონური ელექტროლიტის შემადგენლობისა და კონცენტრაციის ვარირებისას, ასევე მათი მარილების ბინარული ხსნარებიდან.  $TAA^+$ -ის ბინარული ხსნარების გამოყენება გამორიცხავს  $TAA^+$ -ს ნაწილაკებსა და ფონურ ელექტროლიტს შორის კონკურენციულ ურთიერთქმედებებს, რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს  $TAA^+$ -ს ადსორბციის თავისებურებების თანმიმდევრულ კვლევას.

ჩატარებულ კვლევებზე დაყრდნობით დადასტურებულია, რომ  $TAA^+$ -ის ადსორბცია განისაზღვრება ორი ეფექტით, ხსნარიდან  $TAA^+$ -ს ნაწილაკების ჰიდროფობური «გამოძევებით» და ელექტროდის ზედაპირთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით. მოცემული კათიონისათვის პირველი ეფექტი ვლინდება ელექტროდის პოტენციალის მთელ არეში და, განისაზღვრება  $TAA^+$ -ის ზომებისა და ხსნარის მოცულობაში არსებული სტრუქტურული სიცარიელების თანაფარდობით. მეორე ეფექტი ვლინდება ელექტროდის კათოდურ პოტენციალებზე და მცირდება კათიონის ზომის ზრდასთან ერთად. ამავე დროს დადგენილია, რომ წყალთან შედარებით, შესწავლილ ორატომიან სპირტებში პირველი ეფექტი შემცირებულია, ხოლო მეორე გაზრდილი.

ლითონ-ხსნარის ფაზათა გამყოფი საზღვრის აგებულება და მასზე მიმდინარე ადსორბციული პროცესები უმრავლეს შემთხვევაში ჩვენს მიერ შესწავლილია დიფერენციალური ტევადობის მეთოდით.

თავისთავად ცხადია, რომ კვლევის სფეროების გაფართოება ფაზათა გამყოფ საზღვარზე მიმდინარე პროცესების ადეკვატური აღწერისათვის მოითხოვს, სხვადასხვა ტრადიციული მეთოდების გამოყენებას და კვლევის ახალი ექსპერიმენტალური მეთოდების შექმნას. ამ მიმართებით, წარმოდგენილი სამუშაოს შესრულების პროცესში, ავტორის მიერ გამოყენებულია ელექტროქიმიური ექ-



სპერიმენტების და მონაცემების თეორიული დამუშავების აპრობირებული მეთოდები, ავტორის უშუალო მონაწილეობით სრულყოფილია რამოდენიმე ექსპერიმენტალური მეთოდის შესაძლებლობები და შექმნილია ფაზათა გამყოფ საზღვარზე მიმდინარე პროცესების შესწავლის ახალი არატრადიციული მეთოდი.

## თავი I

### ლიტერატურული მიმოხილვა

ლითონ/ხსნარის ფაზათა გამყოფ საზღვარზე არსებული *ოეშ*-ის აგებულება ელექტროქიმიის ერთერთი ფუნდამენტალური საკითხია, რამდენადაც ამ შრეში ადსორბირებული დამუხტული და ნეიტრალური ნაწილაკების რაოდენობა და განაწილების თავისებურება განაპირობებს ელექტროქიმიური პროცესის კინეტიკას და მექანიზმს. *ოეშ*-ის თანამედროვე თეორიის ფუძემდებლად ითვლებიან ჰელმჰოლცი, ლიპმანი, გიბსი [1]. თეორიის განვითარები შემდგომი ეტაპი დაკავშირებულია გუის [2], ჩაპმენის [3], შტერნის [4,5], გრემის [7], ფრუმკინის [8-11] სახელებთან. *ოეშ*-ს თეორიის განვითარების თანამედროვე ეტაპი ჩამოყალიბებულია პარსონსის, პეინის [12,13] ერშლერის [14,15] კრილოვის [16,17] დამასკინის [18,19,20], პალმის [31÷35], ჯაფარიძის [49,52], ვოროტინცევის და კორნიშევის [21, 22] , ალექსეევ/პოპოვ/კოლოტირკინის [44] და სხვათა შრომებში. მიუხედავად იმისა, რომ მრავალი სისტემებისთვის ნაჩვენებია თეორიის შესაბამისობა ექსპერიმენტულ მონაცემებთან, გადაუწყვეტი რჩება რიგი ძირითადი საკითხებისა. ამჟამად, პრაქტიკული მოთხოვნებიდან და ფუნდამენტური მეცნიერებების განვითარებიდან გამომდინარე, მკვეთრად იზრდება უწყლო არეებში *ოეშ*-ის სტრუქტურის და თვისებების განმსაზღვრელი სხვადასხვა ფაქტორების როლი. სხვადასხვა გამხსნელის სოლვატაციური თვისებების, სტრუქტურის, დიპოლის ზომებისა და მახასიათებლების ცვლილებაზე განსხვავებულად არის დამოკიდებული *ოეშ*-ის ისეთი ძირითადი პარამეტრები, როგორცაა მკვრივი შრის სისქე, პოტენციალის განაწილება მკვრივ და დიფუზურ შრეებში, ელექტროდ/ხსნარის საზღვარზე გამხსნელის დიპოლბის ორიენტაცია, ელექტროდის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობა, ელექტროლიტის იონებსა და გამხსნელის დიპოლებს შორის ურთიერთქმედების ენერგია, ელექტროლიტის იონებს შორის ურთიერთქმედების ენერგია და სხვა. შესწავლილ გამხსნელთა სიმრავლე ზრდის ალბათობას წინასწარ განვსაზღვროთ ელექტროქიმიური სისტემა, რომელშიც დეპოლარიზატორი განთავსებული იქნება მიზნობრივი პროდუქტის მისაღებად საჭირო გარემოში.

## I.1. ლითონ/ხსნარის ფაზთა განყოფილი საზღვრის შესწავლის ექსპერიმენტული მეთოდები

*ოეშ*-ის აღნაგობისა და მასზე მიმდინარე ადსორბციული პროცესების შესწავლის ყველაზე გავრცელებულ მეთოდებს წარმოადგენს ზედაპირული დაჭიმულობის ( $\gamma$ ) და დიფერენციალური ტევადობის ( $C$ ) მეთოდები.

ზედაპირული დაჭიმულობის გაზომვის მეთოდების მოკლე მიმოხილვა მოცემულია ნაშრომში [19].

თხევადი ელექტროდის ზედაპირული დაჭიმულობის გაზომვა ხდება რამოდენიმე მეთოდით. პირველი მეთოდი – სტანციონალური წვეთის მეთოდი, დაფუძნებულია გლუვ, ერთგვაროვან ზედაპირზე მოთავსებული თხევადი ლითონის (*ვერცხლისწყალი*) წვეთის გეომეტრიული ფორმის შესწავლაზე. ეს მეთოდი იძლევა ზედაპირული დაჭიმულობის აბსოლუტური მნიშვნელობის გაზომვის საშუალებას. მაგრამ მეთოდს გააჩნია არსებითი ნაკლი. ხანგძლივი გაზომვისას წვეთი ჭუჭყიანდება ხსნარში არსებული ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ადსორბციის გამო.

კაპილარული ელექტრომეტრის პირველი კონსტრუქციები შემოთავაზებულია ლიპმანისა და გუის მიერ. ეს მეთოდი დაფუძნებულია საკვლევ ხსნარში ჩაშვებულ კაპილარში თხევადი ლითონის სვეტის სიმაღლის გაზომვაზე. სვეტის სიმაღლე (*შესაბამისად ზედაპირული დაჭიმულობაც*) იცვლება ვერცხლისწყალ/ხსნარის საზღვარზე პოტენციალთა სხვაობის და საკვლები ხსნარის თავისებურების შესაბამისად.

ისეთი უწყლო გამხსნელებისათვის, რომლებიც ცუდად ასველებენ კაპილარის მინას, ელექტროკაპილარული ელექტრომეტრის მეთოდთან შედარებით უპირატესობა აქვს წვეთის პერიოდის განსაზღვრის მეთოდს.

ელექტროკაპილარული და დიფერენციალური ტევადობის მეთოდების შესაძლებლობების შედარება გვიჩვენებს დიფერენციალური ტევადობის მეთოდის აშკარა უპირატესობას. ეს მეთოდი მნიშვნელოვნად უფრო მგრძობიარე და ინფორ-

მატულია.. მეორეს მხრივ, დიფერენციალური ტევადობის მრუდებიდან მიღებული მონაცემები *ოეშ*-ის აგებულების შესახებ ზოგიერთ შემთხვევაში ნაკლებად სრულია ვიდრე ელექტროკაპილარული გაზომვების საფუძველზე მიღებული მონაცემები. ამიტომ, *ოეშ*-ში მიმდინარე პროცესების კვლევისას ეს ორი მეთოდი მეტნაკლებად ავსებენ ერთმანეთს.

ტევადობის გაზომვის მეთოდები პირობითად შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: იმპულსურ და ცვლადდენოვან მეთოდებად.

იდეალურად პოლარიზებადი ელექტროდის შემთხვევაში, პოლარიზაციულ წრედში გამავალი ცვლადი დენი სიდიდე (*I*) გამოისახება განტოლებით

$$I = \Delta E / [R^2 + (1/C^2 \omega^2)^{-1/2}] \quad (1)$$

სადაც  $\Delta E$  - ცვლადი დენის ძაბვის ამპლიტუდაა,  $\omega = 2\pi \nu$  - ცვლადი ძაბვის წრიული სიხშირე, *C* - *ოეშ*-ის ტევადობა, *R* - ხსნარის ომური წინააღმდეგობა. როგორც ამ განტოლებიდან ჩანს, ხსნარის წინააღმდეგობის შემცირებისას გაზომილი დენის სიდიდე უახლოვდება *ოეშ*-ის ტევადობის მნიშვნელობას. ამაზეა დამოკიდებული დიფერენციალური ტევადობის ე.წ. “ტენზომეტრიული” მეთოდი. მეთოდის ძირითადი ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ მოითხოვს ექსპერიმენტების ჩატარებას ელექტროლიტის მაღალი კონცენტრაციების პირობებში, რაც როგორც წესი ხშირად არ შეესაბამება კვლევის დასახულ მიზნებს.

*ოეშ*-ის ტევადობის განსაზღვრის ცვლადდენოვანი მეთოდების ჯგუფს განეკუთვნება იმპედანსური ბოგირის მეთოდი. მეთოდი, პრინციპში, დაიყვანება საკვლევ ელექტროდზე მცირე ამპლიტუდის (10÷20მვ) ცვლადი პოტენციალით მოდულირებული მუდმივი პოტენცილის მოდების პირობებში, ელექტროდის პოლარიზაციულ წრედში სისტემის აქტიური და რეაქტიული იმპედანსების განმხილვებაზე. ბოგირულ მეთოდს აქვს შესაძლებლობა განაცალკევოს ელექტროქიმიური უჯრედის პოლარიზაციულ წრედის საერთო იმპედანსიდან რეაქტიული (*ტევადური*) და აქტიური (*ხსნარის წინააღმდეგობა, ფარადული დენი*) შემადგენლები. თანამედროვე სტანდარტული იმპედანსური ბოგირები შექმნილია გრემის, მელიქ-გაიკაზიანის, დოლინას, გერიშერის, დამასკინის და სხვათა შრომების საფუძველზე. დუფერენციალური ტევადობის მრუდების მეთოდების აღწერა მოცემულია [106]-ში. ტრადიციული ელექტროქიმიური და ახალი ოპტი-

კური მეთოდების შემდგომი სრულყოფა მნიშვნელოვან წილად დაკავშირებულია ელექტროლიტის ხსნარების ომური წინააღმდეგობის გავლენის შემცირების და ზემოქმედების სიხშირეების დიპაზონის გაფართოების შესაძლებლობებზე. *ოეშ*-ის აღნაგობის შემსწავლელი ახალი მგრძნობიარე მეთოდების შემუშავება, რაც საშუალებას მოგვცემდა მიგველო დამატებითი ზუსტი ინფორმაცია ელექტროდებზე ნივთიერებათა ადსორბციის შესახებ, დღესაც წარმოადგენს აქტუალურ ამოცანას.

უკანასკნელი ათწლეულების განმავლობაში, ელექტროქიმიური კვლევების პრაქტიკაში, საკმაოდ ფართოდ არის გავრცელებული ისეთი ფიზიკო-ქიმიური მეთოდები როგორცაა: პოტენციოდინამიური ვოლტამპერმეტრია, იზოტოპური მეთოდები, იმპედანსური მეთოდების სხვადასხვა მოდიფიკაციები, იმპულსური და ოპტიკური მეთოდები და სხვა. ამ მეთოდების არსი, ცალკეული მათგანის უპირატესობები და ნაკლოვანებები აღწერილია [123]-ში.

ფაზათა-გამყოფ საზღვრის შესწავლის ელექტროქიმიური მეთოდები, რომლებსაც საფუძვლად უდევთ მუხტის რაოდენობრივი გაზომვა, გამოირჩევიან მარალი მგრძნობიარობით და საკმარისი სწრაფმოქმედებით. მაგრამ მათაც გააჩნიათ ერთი საერთო ნაკლი: ეს მეთოდები უშუალო ექსპერიმენტებით (*თეორიული მოდელების გარეშე*) ვერ განასხვავებენ ერთმანეთისაგან ფაზათაშორისი საზღვრის ფარგლებში დიპოლების ელექტრული ველის გადაწილებას, ერთი ფაზიდან მეორეში მუხტის გადატანისაგან. ასეთი ნაკლი არ გააჩნიათ იზოტოპურ მეთოდებს, მაგრამ ისინი მოთხოვენ დიდ დროს და ექსპერიმენტი ნებისმიერ შემთხვევაში ძალიან შრომატევადია.

ფაზათა-გამყოფი საზღვრის ოპტიკურ მეთოდებს აქვთ შეაძლებლობა გამოსცენ პირდაპირი ინფორმაცია ელექტროქიმიურ პროცესში მონაწილე ნაწილაკის ელექტრონული სტრუქტურის შესახებ ელექტროქიმიური სისტემის სხვადასხვა (*ლითონი, ოეშ, ხსნარი*) ნაწილში. სწორედ ამ შესაძლებლობებმა განსაზღვრეს უკანასკნელი ათწლეულების მანძილზე ოპტიკური მეთოდების გამოყენების ინტენსივობის ზრდა. ამ მეთოდებიდან აღსანიშნავია: ულტრაიისფერი და რენდგენური ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპია, ორჟე, ამრეკლი, ადსორბციული, რომან სპექტროსკოპიული, მოდულაციური, ფოტოელექტროემისიური მეთოდები და სხვა. ამ მეთოდებით მიღებული მონაცემები *ოეშ*-ის აგებულების და

მასზე მიმდინარე პროცესების შესახებ ბევრ შემთხვევაში საკმარის თანხმობაშია ტრადიციული ელექტროქიმიური მეთოდებით მიღებულ მონაცემებთან, და შემდგომი სრულყოფის შემთხვევაში, ტრადიციულებთან ერთად მნიშვნელოვან წვლილს შეიტანენ ფაზათა გამყოფი საზღვარზე მიმდინარე პროცესების ადექვატურ ასახვაში.

არახაზობრივი მეთოდებიდან გავრცელებულია ორი მეთოდი: ფარადული გამართვის მეთოდი [166] და კვადრატულ ტალღური მოდულაციის მეთოდი [170]. მეორე ჰარმონიკის დენის გაზომვის მეთოდი [171], სინუსოიდალური სიგნალის, ამპლიტუდური მოდულაციის დენის გაზომვის მეთოდი [172], ორსიხშირული მეთოდი, რომლის იდეა აღწერილია [173]-ში. მეტალ/ხსნარის ფაზათა გამყოფი საზღვრის სტრუქტურისა და მასზე მიმდინარე პროცესების შესწავლის მეთოდების

სიმრავლის მიუხედავად ელექტროდზე ნივთიერებათა ადსორბციასთან დაკავშირებული მრავალი საკითხი გადაუწყვეტი რჩება.

## I. 2. არაწყალხსნარებიდან არაორგანული იონების ადსორბციის მიმოხილვა

უწყლო ხსნარებში *ოეშ*-ის აღნაგობის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან საკითხს წარმოადგენს *ნმპ*-ს მნიშვნელობის, ადსორბატის ადსორბციის ენერჯიის, დამუხტული ნაწილაკების დისკრეტული განაწილების შეფასება. ეს საკითხები უშუალო კავშირშია ელექტროდის ზედაპირთან გამხსნელის მოლეკულების და ხსნარის კონპონენტების ორიენტაციასთან, მათი დიპოლების ელექტროდთან ურთიერთქმედებასთან, სოლვატაციურ თავისებურებებთან. არაწყალხსნარებში *ოეშ*-ის აღნაგობის საკითხებთან დაკავშირებით ლიტერატურაში დაგროვილია ვრცელი მასალა. **Hg**/არაწყალხსნარების საფუძვლიანი მიმოხილვა მოცემულია [12]-ში. ნაშრომში სხვადასხვა კლასის გამხსნელების მაგალითზე, განხილულია *ოეშ*-ის აღნაგობის მსგავსებისა და განსხვავების საკითხები, ნაჩვენებია ის წინააღმდეგობები რომლებიც არსებობს სხვადასხვა მკვლევართა ნაშრომებს შორის.

ცნობილია, რომ ორგანული გამხსნელების დიელექტრიკული მუდმივი მნიშვნელოვნად განსხვავდება წყლის დიელექტრიკული მუდმივისაგან. ამავე დროს, ყველა ორგანულ გამხსნელში *ოეშ*-ის ტევადობა მცირეა, ვიდრე წყალში. ამის საფუძველზე ზოგიერთი მკვლევარი [23,24], *ოეშ*-ის ტევადობის შემცირებას ხსნის

პირდაპირპროპორციული დამოკიდებულების არსებობით გამხსნელის მოცულობით დიელექტრიკულ მუდმივსა ( $\epsilon$ ) და ელექტროდის მიმდებარე შრის დიელექტრიკულ მუდმივს შორის. ამ მოსაზრების საპირისპიროდ, ჯერ კიდევ წინა საუკუნის დასაწყისში აკადემიკოს ფრუმკინის მიერ [25]-ში ნაჩვენები იყო, რომ ასეთი კორელაცია არ არსებობს. ეს დასკვნები შემდგომში დაადასტურა ფორმამიდის ( $\text{ფა}$ ) და N- მეთილფორმამიდის ( $\text{N-მფა}$ ) ხსნარებში ჩატარებულმა კვლევებმა [26÷28]. ამ გამხსნელების დიელექტრიკული მიდმივის მნიშვნელობა წყალთან შედარებით გაცილებით მაღალია,  $\text{ოეშ-ის}$  ტევადობა კი დაბალი. [29÷33]-ში ნაჩვენებია, რომ ერთი ტიპის გამხსნელებისათვის  $\text{ოეშ-ის}$  საშუალო ტევადობის სისდიდე მცირდება გამხსნელის მოლეკულის მასის ზრდის შესაბამისად. გამოითქვა მოსაზრება, რომ ორგანულ გამხსნელებში ტევადობის შემცირების მიზეზს წარმოადგენს გამხსნელის მოლეკულების ზომის ზრდის გამო მკვრივი შრის სისქის ( *მანძილი ელექტროდის ზედაპირიდან ჰელმჰოლცის გარე შრემდე*) ზრდა. ასეთი ზრდა, დიელექტრიკული მუდმივის შემცირებასთან ერთად დადგენილი იყო სპირტებში [29,31,34÷37], დიმეთლფორმამიდში ( $\text{დმფ}$ ) [38÷41], დიმეთილსულფოქსიდში ( $\text{დმსო}$ ) [42,43], აცეტონიტრილში ( $\text{აც}$ ) [45,46], ეთილენგლიკოლში ( $\text{ეგ}$ ) და 1,2 პროპილენგლიკოლში ( $\text{1,2-პგ}$ ) [47÷50]. მკვრივი შრის სისქის ზრდის ახსნისას ზოგიერთი ავტორი [51÷54] ითვალისწინებს გამხსნელის მოლეკულის სივრცულ აგებულებას. [49]-ში ნაჩვენებია, რომ იმ შემთხვევაშიც კი როდესაც  $\text{ეგ-ს}$  და  $\text{1,2-პგ-ს}$  მოლეკულკების ზომები მნიშვნელოვნად მეტია, ვიდრე ერთატომიანი სპირტებისა, ორვალენტიან სპირტებში მკვრივი შრის სისქე ნაკლებია, ვიდრე ერთატომიან სპირტებში. [49]-ის ავტორები ამას ხსნიან ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ორატომიანი სპირტების უფრო სიბრტყივი ორიენტაციით. ასეთი ოპიენტაცია აიხსნება იმით, რომ ხსნარის მოცულობაში  $\text{ეგ-ს}$  და  $\text{1,2-პგ-ს}$  სტრუქტურული თავისებურება ხელს უწყობს (*ერთატომიანი სპირტებისგან განსხვავებით*) ელექტროდის ზედაპირზე მათი დიპოლების უფრო ბრტყლად განლაგებას. სწორედ ასეთი განლაგებით აიხსნება პოტენციალების კათოდურ უბანში ორატომიანი სპირტების ორმაგი შრის მინიმალური ტევადობის უფრო მაღალი მნიშვნელობები იგივე და უფრო ნაკლებ ნახშირბადშემცველ ერთატომიან სპირტებთან შედარებით. მიუხე-

დავად რამოდენიმე ამგვარი ექსპერიმენტალური დადასტურებისა დღემდე ცალსახად არის ჩამოყალიბებული ერთიანი წარმოდგენა გამხსნელის დიპოლების ორიენტაციის როლზე *ოეშ*-ის აღნაგობასთან და ნივთიერებათა ადსორბციასთან მიმართებაში.

უწყლო გამხსნელებიდან (მეთანოლი, ეთანოლი, *აც*, *დმფ*, *ეგ* და *1,2-პგ* და სხვა) ელექტროდებზე სხვადასხვა არაორგანული იონების ადსორბციისას *ოეშ*-ის აღნაგობის შესწავლამ აჩვენა, რომ გამხსნელის დიპოლების ორიენტაცია და ელექტროდებზე მათი ადსორბციის ენერგია ძლიერ გავლენას ახდენს არაორგანული იონების ადსორბციაზე. ნაშრომში [55] ნაჩვენებია, რომ ეს მოვლენა მკვეთრადაა გამოხატული გამხსნელის ძლიერი ქემოსორბციისას. ამას გარდა, იონების ადსორბციის ხასიათი მნიშვნელოვან წილად განისაზღვრება გამხსნელის სოლვატაციური უნარით. ასე მაგალითად, [26,27, 49,56÷59]-ში ნაჩვენებია, რომ მიუხედავად იმისა რომ *დმფ*-ში, *ფა*-ში, *N-მფა*-ში, *ეგ*-ში და *1,2-პგ*-ში გამხსნელების დიპოლები ვერცხლისწყლის ელექტროდის მიმართ ორიენტირებულები არიან განსხვავებულად, ხოლო ენერგია, რომელიც საჭიროა *ოეშ*-ი ამ გამხსნელების ჩანაცვლებისათვის მცირდება რიგში *დმფ* > *N-მფა* > *ფა* > *ეგ* > *1,2-პგ*, ანიონების ადსორბციის რიგი ერთი და იგივეა ( $F^-$ ,  $PtF^-$ ,  $SO_4^{2-}$  <  $ClO_4^-$  <  $NO_3^-$  <  $Cl^-$  <  $Br^-$  <  $I^-$ ), და უკეთ ეთანადება სოლვატაციურ ეფექტებს. [28,38,42-44,59]-ში ავტორების მიერ ნაჩვენებია, რომ პროტონულ გამხსნელებში ანიონები  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  და  $SCN^-$  მეტად არიან სოლვატირებული ვიდრე აპროტონულ გამხსნელებში. ამ დასკვნის საპირისპიროდ [57]-ში შემჩნეულია, რომ *დმფ*-დან ანიონები  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  და  $SCN^-$  უფრო სუსტად ადსორბირდებიან ვიდრე წყლიდან. [57]-ის ეს მონაცემები არ ეთანხმება [60]-ში მოყვანილ მონაცემებს სადაც ნაჩვენებია *დმფ*-ში ამ ანიონების მაღალი ძვრადობა, რაც მიუთითებს ამ გამხსნელში მათ უმნიშვნელო სოლვატაციაზე. ასეთი შეუსაბამობის ასახსნელად საჭირო გახდა გათვალისწინებულიყო კონკურენცია გამხსნელის მოლეკულასა და სოლვატირებულ იონს შორის ელექტროდის ზედაპირზე ადგილის დაკავებისათვის. [47,49]-ში ნაჩვენებია ორატომიანი სპირტებიდან ანიონების ადსორბციული აქტივობის შემცირება წყალხსნარებთან შედარებით, რაც ავტორების მიერ ახსნილია გამხსნელის მოლეკულების ზედაპირული აქტიურობით და ორვალენტი-



ან სპირტებში ანიონების სოლვატიის უნარის გაზრდით. [61]-ში მოყვანილია მონაცემები რომლებიც ადასტურებენ, რომ  $Jn+Ga$  შენადნობის ელექტროდზე დიმეთილსულფოქსიდანაც ქლორის, ბრომის და იოდის იონების ზედაპირული აქტივობა იზრდება უჩვეულო თანმიმდევრობით  $Cl^- > Br^- > I^-$ . აც-დან  $Br^-$  და  $I^-$  ანიონების ადსორბციის თავისუფალი ენერგიის თანხვედრა  $Jn+Ga$  შენადნობზე აღმოჩენილია [46,80]-ში. *დმსო*-დან, ბისმუტსა და ვერცხლისწყალზე ჰალოგენიდების ანიონების ადსორბციის თავისუფალ ენერგიებს შორის სხვაობათა შემცირებაზე მითითებულია [44,62]-ში. ამ თავისებურებებს ავტორები [61]-ში უკავშირებენ  $Jn+Ga$  შენადნობისგან დამზადებულ ელექტროდთან ანიონების ურთიერთქმედების ენერგიების სხვაობათა და *დმსო*-ში ჰალოგენიდების ანიონების სოლვატაციის ენერგიების სხვაობათა ურთიერთ გადაფარვას. ანიონების ზედაპირულ აქტივობათა რიგის შებრუნებას [61]-ში, ანიონების ადსორბციის თავისუფალი ენერგიების სიახლოვეს ბისმუტზე და ვერცხლისწყალზე *დმსო*-ში, და აც-ში  $Jn+Ga$ -ზე, მიუთითებს გამხსნელის მოლეკულების ადსორბციის ენერგიის და სოლვატაციური ეფექტების ერთდროულ გავლენაზე კონკრეტული იონების ადსორბციისას.

ლიტერატურული მონაცემებიდან ცნობილია, რომ ორგანული გამხსნელებიდან (მეთანოლი, ეთანოლი, *დმფ*, *დმსო*, *ეგ* და *1,2-პე*) კათიონების ადსორბციის უნარი გაზრდილია წყალხსნარებთან შედარებით, მაგრამ ადსორბციული აქტივობის რიგი რჩება მუდმივი და აქვს სახე:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$  [49].

ნაშრომში [63] ნაჩვენებია, რომ  $Hg$ /მეთანოლის საზღვარზე  $K^+$  კათიონი სპეციფიკურად არ ადსორბირდება. იგივე საზღვარზე, [25,64,65]-ში ავტორებმა აღნიშნეს მეთანოლში  $Cs^+$  და  $K^+$  კათიონების ადსორბციის ზრდა წყალთან შედარებით, მაგრამ ვერ აღმოაჩინეს მარავალმუხტიანი კათიონების  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $La^{3+}$  ადსორბციის ზრდა, მიუხედავად იმისა, რომ ეს კათიონები წყალთან შედარებით სპირტებში მცირედ სოლვატირებული არიან [66]. უნდა აღინიშნოს, რომ კათიონების სოლვატაციის ენერგია და ადსორბციულობა ყოველთვის არ არის კორელაციაში ერთმანეთთან. მაგალითად, ზოგიერთ შემთხვევაში სპირტებიდან კათიონების ადსორბციის მკვეთრი ზრდა სოლვატაციის ხარისხის შემცირების გამო

[31, 34÷36, 48, 49], არ ეთანადება ამ ხსნარებში იონების ძვრადობისა და არის ეფექტის მონაცემებს [67÷69].

ნაშრომებში [48-50, 70÷72] შესწავლილია *ႁ* და *1,2-ႁ* ხსნარებიდან ვერცხლისწყალზე  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cs}^+$  და  $\text{K}^+$  იონების ადსორბცია. ავტორების მიერ ნაჩვენებია *ႁ* – ს ხსნარებიდან ვერცხლისწყალზე  $\text{I}^-$  ანიონის ადსორბციის შემცირება.  $\text{K}^+$ -ის ადსორბცია იმდენადაა გაზრდილი, რომ ექვემდებარება რაოდენობრივ გათვლას. ფონის ელექტროლიტის 0.1 M ხსნარებისათვის *ႁ*-დან *1,2-ႁ*-ზე გადასვლისას ნაჩვენებია  $\text{Cs}^+$ -ის და  $\text{K}^+$ -ის სპეციფიკური ადსორბციის მნიშვნელოვანი ზრდა. ორატომიანი სპირტებისათვის მნიშვნელოვანი აღმოჩნდა ის, რომ წყალხსნარებისგან განსხვავებით ორატომიან სპირტებში სხვადასხვა იონური ძალის ელექტროლიტების ნარევიდან, აქტიური დანამატის ( $\text{Cs}^+$ ) ერთიდაიგივე მოლური წილისას, ადგილი არაა აქვს  $\sigma^1$  –ის მუდმივობას. მონაცემთა ავტორებისეული ანალიზი ადასტურებს *ოეშ-ს* მკვრივი ნაწილის ფარგლებში კათიონთან ერთად ანიონების არსებობას. ანიონების არსებობითვე იყო ახსნილი სხვადასხვა ადსორბციული პარამეტრების სიდიდეების ზოგიერთი ანომალიები [70,71]. ამავე ავტორების მიერ გამოთქმულია ვარაუდი, რომ ორატომიანი სპირტების შემთხვევაში უკუიონების ჩანერგვა ადსორბციულ შრეში ხორციელდება მოცულებაში არსებული იონური ასოციატების საშუალებით.

წყლისა და ეთანოლის ნარევის ხსნარებში ბისმუტზე, აგრეთვე წყლისა და *N-მფ*-ის ნარევის ხსნარებში ვერცხლისწყალზე [73] ნაჩვენებია, რომ ელექტროდის გადამუხტულ ზედაპირზე უკუიონების მიზიდვა *ოეშ-ს* მკვრივ ნაწილში ზოგადი მოვლენაა. მკვრივ შრეში მყოფი უკუიონები არსებით გავლენას ახდენენ მის სტრუქტურაზე, მასში მუხტების და პოტენციალის განაწილებაზე, აგრეთვე სპეციფიკურად ადსორბირებულ იონებს შორის განზიდვის ძლებზე და იონების ადსორბციის თავისუფალი ენერჯის სიდიდეზე.

მეორე მხრივ, როგორც ქვემოთ იქნა ნაჩვენები, მკვრივ შრეში და ხსნარის მოცულობაში ასოციატების არსებობა უკვე თავისთავად არღვევს იონთა სპეციფიური ადსორბციის გამოთვლის მეთოდების ძირითად შეზღუდვებს და გარკვეულად ექვის ქვეშ აყენებს უკუიონების როლის მხედველობაში მისაღებ დასკვნებს.

ორგანული გამხსნელის მოცულობაში იონური ასოციატების არსებობა ზოგადი მოვლენა უნდა იყოს და ამდენად, დაბალი და საშუალო დიელექტრიკულ მუდმივიანი უწყლო სისტემებიდან იონების ადსორბციის შემდგომი რაოდენობრივი კვლევა მოითხოვს ექსპერიმენტული მონაცემების მიღებას  $10^{-1}$  M –ზე მნიშვნელოვნად უფრო დაბალი იონური ძალის მქონე შერეული ელექტროლიტების ხსნარებიდან.

### I.3. ელექტროდ / ხსნარის ფაზათა გამყოფი საზღვრის მიმართ

#### გუი-შტერნ-გრემის თეორიის ადექვატურობის შესახებ

ნაშრომების [1-6] თანახმად, *ოეშ* -ის იონური შემონაფენი შედგება ორი ძირითადი ნაწილისაგან: მკვრივი (ჰელმჰოლცის) და დიფუზიური შრეებისაგან. ამასთან *ოეშ*, როგორც სივრცულად გაყოფილი მუხტების სისტემა, ითვლება ორი თანმიმდევრულად შეერთებული კონდენსატორის ექვივალენტურად – ერთის ტევადობა წარმოადგენს მკვრივი შრის ტევადობას. მეორესი – დიფუზიური შრის ტევადობას

$$1/C = (1/C^i) + (1/C^d), \quad (2)$$

სადაც  $C$  - არის *ოეშ* –ის მთლიანი ტევადობა,  $C^i$  – მკვრივი შრის ტევადობა,  $C^d$  - დიფუზიური შრის ტევადობა.

დიფუზიურ შრეში იონთა განაწილების თეორიის [2,3] (*გუი და ჩაპმენი*) და მკვრივი შრის არსებობული წარმოდგენების [4] (*შტერნი*) განვითარების საფუძველზე გრემის მიერ [6,7]-ში შემოთავაზებული იყო თეორია, რომლის თანახმადაც იმ შემთხვევაში როდესაც ადგილი არა აქვს ელექტროდზე იონების სპეციფიურ ადსორბციას, ორმაგი შრის მკვრივი შრის ტევადობა განისაზღვრება მხოლოდ ზედაპირის მუხტის სიდიდით და არ არის დამოკიდებული ხსნარში ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე, ხოლო დიფუზიური შრის ტევადობა განისაზღვრება გუი-ჩაპმენის თეორიის მიხედვით, ანუ

$$C^d = (F/RT)(A^2 \epsilon + \sigma^2)^{1/2}, \quad (3)$$

სადაც  $\sigma$  – ელექტროდის მუხტია,  $A = \epsilon RT/2\pi$ ,  $\epsilon$  - გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის სიდიდე,  $R$  – გაზის უნივერსალური მუდმივა,  $T$  – აბსოლიუტური ტემპერატურა,  $\epsilon$  – ელექტროლიტის კონცენტრაცია მოლ/ლ - ში.

ნაშრომთა მთელი რიგი ადასტურებს (2) და (3) განტოლებების მეტნაკლებ შესაბამისობას სხვადასხვა სისტემებისათვის. ამ ნაშრომებში, გუი-ჩაპმენ-შტერნ-გრამის სახელით ცნობილი თეორიის (გჩშგ) დასკვნების შედარება ექსპერიმენტარულ მონაცემებთან ჩატარებულია სხვადასხვა მეთოდებით. მათ შორის მეტნაკლებად გავრცელებულია გრემის, პარსონს – ცობელის (პც) და ალექსეევ-პოპოვ-კოლოტირკინის (აპკ) მეთოდები. გრემის მეთოდით  $C, E$ -მრუდის რიცხობრივი ინტეგრირებით, ერთ-ერთი კონცენტრირებული ხნსარისათვის, ითვლიან  $C, \sigma$ - მრუდს. (2) განტოლების გამოყენება (3) განტოლებასთან ერთად საშუალებას იძლევა მოიძებნოს მკვრივი შრის ტევადობა და აიგოს სათანადო  $C^i, \sigma$  - მრუდი ამ კონცენტრაციისათვის. შემდეგ, ამ კონცენტრაციის  $C^i$ -ის, (2) და (3) განტოლების საფუძველზე შეიძლება გამოთვალოს თეორიული  $C, \sigma$ -მრუდები თითოეული სხვა კონცენტრაციის ელექტროლიტისათვის. ამ გზით გამოთვლილი მრუდების დამაკმაყოფილებელი დამთხვევა ექსპერიმენტალურთან წარმოადგენს მოცემული სისტემისათვის თეორიის შესაბამისობის კრიტერიუმს. იმ შემთხვევაში თუ საკვლევ სისტემაში სრულდება  $C^i$  დამოუკიდებლობა  $\sigma$ -სგან, თეორიული და გამოთვლილი მრუდების ურთიერთ დამთხვევა ელექტოდის ზედაპირის მუხტების მთელ დიაპაზონში უნდა იყოს კარგი. გრემის ეს მეთოდი ფართოდ გამოიყენება ექსპერიმენტალური მონაცემების დასამუშავებლად.

ექსპერიმენტალური მონაცემების დასამუშავებლად პარსონსის და ცობელის მიერ [13]-ში შემოგვთავაზებულია ორიგინალური გრაფიკული მეთოდი. ამ მეთოდის თანახმად,  $C, \sigma$ - მრუდების გამოთვლის შემდეგ იგება  $1/C$ -ს  $1/\underline{C}$ -ზე დამოკიდებულების გრაფიკი ყველა კონცენტრაციის ელექტროლიტისათვის. სპეციფიკური ადსორბციის არსებობის შემთხვევაში ეს დამოკიდებულება გამოიხატება  $45^\circ$ -იანი დახრილობის სწორი ხაზით. ამ დროს ორდინატთა ღერძზე მოჭრილი მონაკვეთი უტოლდება  $C^i$ -ს.

საშუალო ან დაბალი მნიშვნელობების მქონე უწყლო სისტემებისთვის ამ მეთოდის გამოყენება მიზანშეწონილი არ არის რადგან გააჩნია რამდენიმე ნაკლი: 1- მოცემული მუხტის შესაბამისი პოტენცილი იცვლება როგორც  $\underline{C}$ -ზე დამოკიდებული ფუნქცია და შეუძლებელია აიგოს  $1/C$ -ს,  $1/C^d$ -ზე დამოკიდებულება

უშუალოდ ექსპერიმენტული მონაცემებიდან; 2 –  $\sigma$ -ს მაღალი მნიშვნელობისას, განტოლება (2) –ის თანახმად დიფუზური შრის ტევადობის წილი საერთო ტევადობაში უმნიშვნელოა და შემოწმების მეთოდი ხდება ნაკლებად მგრუნობიარე.

ალექსეევ-პოპოვ-კოლოტირკინის მეთოდით  $C^i$ -ის  $\sigma$ -ზე დამოკიდებულების წინასწარი გამოთვლა არ განსხვავდება გრემისა და  $\beta\zeta$ -ის მეთოდებისგან [44], მაგრამ  $\sigma$  -ს ყოველი მნიშვნელობისათვის იმავდროულად ანგარიშობენ აგრეთვე დიფუზურ შრეში  $\psi_0$  და  $\psi_u = (E - E_0 - \psi_0)$  პოტენციალთა ნახტომის სიდიდეებს. ეს საშუალებას იძლევა ინტერპოლაციის მეთოდით წინასწარ მივიღოთ  $C^i$ -ისა და  $\sigma$ -ს მნიშვნელობები საკმაოდ მცირე ინტერვალით მიცემული  $\psi_0$  -ს სიდიდეებისათვის.

1,1-ვალენტური ელექტროლიტის შემთხვევაში, მოცემული  $\psi_u$ -თვის პოტენციალისა და მისი შესაბამისი ტევადობის მნიშვნელობების გამოთვლა ხდება განტოლებებით:

$$E = E_0 + \psi_u + 2RT/F \operatorname{arcsh}(\sigma/2A_c^{1/2}) \quad (4)$$

და

$$C = C^i C^d / (C^i + C^d). \quad (5)$$

სადაც დიფუზიური შრის ტევადობა გამოითვლება განტოლება (3)-ით.

დიფერენციალური ტევადობის მრუდების გაანგარიშების გარდა, იონთა სპეციფიკური ადსორბციის არარსებობის შესახებ გაკეთებული დასკვნის შესამოწმებლად, მიზანშეწონილია აგრეთვე  $dC/dE$  წარმოებულის პოტენციალზე დამოკიდებულების გამოთვლაც. ამ მიზნით გასწორებული  $C^i$ ;  $\psi_u$ -მრუდის რიცხვითი დიფერენცირებით ლებულობენ  $dC^i/d\psi_u$  მნიშვნელობებს  $\psi_u$ -ს ყველა მოცემული მნიშვნელობისთვის. ამ სიდიდეების და (3) – (5)- დან მიღებული განტოლებებით

$$dC/dE = [C^d dC^i/d\psi_u + (2RT/F)^2 \sigma C^i{}^3] (C^i + C^d)^3. \quad (6)$$

(4) და (6) განტოლებების მიხედვით გამოთვლილი  $(dC/dE)$ ,  $E$ -მრუდების შედარება, რიცხვითი დიფერენცირებით მიღებულ გასწორებულ ცდისეულ  $C, E$ -მრუდებთან არის აკუს მოდელის ადეკვატურობის და იონთა სპეციფიკური ადსორბციის შეფასების კრიტერიუმი. თავისი მგრძობიარობით ეს მეთოდი პრინციპში არ განსხვავდება დანარჩენი ორი მეთოდისაგან.

პარსონს-ცოხელის მეთოდი [13] გამოყენებული იყოწყალხსნარიდან ვერცხლის წყლის [74,75] და ბისმუტის [31, 76,78] ელექტროდებზე იონების ადსორბციის შესასწავლად. ასევე ვერცხლისწყლისთვის ინდიუმ/გალიუმის ევტექტიკური შენადნობისთვის ( $Jn+Ga$  შენადნობი) წყალში და აც-ში [78,79], ბისმუტისათვის მეთანოლში [31], გალიუმისათვის წყალში [77], ბისმუტისათვის ეთანოლში [78] და დმფ-ში [59] ვერცხლისწყლის ელექტოდისათვის წყლისა და 1,4-დიოქსანის ნარევებში [81,82] ეგ-ში [47,49,71] 1,2-პგ-ში [72,49] და სხვა მრავალ სისტემაში. ამ ნაშრომთა უმრავლესობაში ნაჩვენებია საკმაოდ კარგი შეთავსება გამოთვლით და ექსპერიმენტალურ მრუდებს შორის.

ვერცხლის ელექტოდისათვის წყალში [74] (ელექტროლიტების კონცენტრაცია ნაკლებია  $10^{-3} M$ ) და  $Jn+Ga$  შენადნობისაგან დამზადებული ელექტოდისათვის აც-ში თიოზარდოვანას თანაობისას [83] შეინიშნებდა შესამჩნევი გადახრა თეორიულ და ექსპერიმენტარულ მრუდებს შორის. ეს განსხვავებები აღმოიფხვრება თუ დავუშვებთ დიფუზურ შრეში დიელექტრიკული მუდმივის მნიშვნელობის ზრდას მოცულობით მნიშვნელობასთან შედარებით. ნაშრომში [76] ნაჩვენებია, რომ წყალში გალიუმის ელექტოდისათვის ექსპერიმენტიდან გამოთვლილი დიელექტრიკული მუდმივა  $1.5 \div 1.7$  –ჯერ ამეტებს წყლის  $\epsilon$ -ის მნიშვნელობას. ასეთივე მატება აღინიშნება ვერცხლისწყლის ელექტოდებისათვისაც ძლიერ განზავებულ წყალხსნარებში ( $10^{-3} \div 10^{-5} M$ ) [74], მიუხედავად იმისა, რომ ელექტროლიტის განზავებასთან ერთად ექსპერიმენტის შეთანადება დიფუზიური შრის თეორიასთან უკეთესი უნდა იყოს.

აც-ის და თშ-ის ნარევებში [83]  $1/C$ -ს  $1/\epsilon^{1/2}$ -ზე დამოკიდებულებების ერთეულოვანი დახრილობისგან გადახრა [84,85]-ში ახსნილია დიფუზიურ შრეში  $\epsilon$ -ის მნიშვნელობის ზრდით, რაც უკავშირდება თშ-ის და აც-ის დიპოლური მომენტების სხვაობას, რომელიც განაპირობებს დიფუზიურ შრეში მაღალი  $\epsilon$ -ის მქონე

თშ-ს ჭარბ დაგროვებას. ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე  $\mathcal{E}$ -ის ანალოგიურ ეფექტს ადგილი უნდა ქონოდა სხვადასხვა სოლვატირების უნარის მქონე განხსნელების ნარევთა ელექტროლიტებისთვისაც. [81,82]-ს ავტორების მიერ წყლისა 1,4-დიოქსანის ნარევებისათვის მიღებული შედეგები ეწინააღმდეგებიან ზემოთ მოყვანილ მოსაზრებას.

პოლიკრისტალური ელექტროდებისათვის  $g_{\text{წმგ}}$ -ს თეორიის შესაბამისობის შემოწმება გარკვეულ წილად გართულებულია ნულოვანი მუხტის პოტენციალის ანიზოტროპიით [86]. ასეთ შემთხვევებში,  $C^i$ -ის მუდმივობის დროსაც კი, ღიად რჩება საკითხი პილიკრისტალური ელექტროდებისათვის დიფუზიური შრის თეორიის შესაბამისობის შესახებ. პოლიკრისტალური ელექტროდის  $C^i$ -ს ჯამური მნიშვნელობის მუდმივობა არ იძლევა საშუალებას მკაცრად ვაკონტროლოთ  $o_{\text{წმ}}$ -ის დიფუზიური ნაწილის ჭეშმარიტი პარამეტრები.

$Hg/Ag$  და  $1,2$ -პგ გამყოფი საზღვრებისათვის, [87,88]-ში, დადგენილი იყო რაოდენობრივი შესაბამისობა თეორიის ძირითადი დებულებებთან. ამავე ნაშრომში მითითებულია, რომ ელექტროლიტის ანალიზური კონცენტრაციისა და დისოციაციის მუდმივას თანაფარდობის გარკვეულ დიაპაზონში უნდა მოველოდეთ დიფუზიურ შრეში დიელექტრიკული მუდმივის ფორმალურ მატებას.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე და აგრეთვე იმ დაშვებების გათვალისწინებით, რომლებიც საფუძვლად უდევს  $o_{\text{წმ}}$ -ის თეორიას, შეიძლება დავასკვნათ, რომ უწყლო ხსნარებში გუი-შტერ-გრემის თეორიის გამოყენების საკითხი საბოლოოდ არ არის გადაწყვეტილი. პრინციპში, თეორიის თანხვედრა წყალხსნარებისათვის ჩატარებულ ცდებთან შესაძლოა გამოწვეულია  $o_{\text{წმ}}$ -ის თეორიით გაუთვალისწინებელი, მაგრამ გამხსნელის თვისებებზე დამოკიდებული სხვადასხვა ფაქტორების ურთიერთგადაფარვით.

კვლევების ჩატარება, სხვადასხვა ინდივიდუალური და ერთიდაიგივე იზომერულ გამხსნელებში საშუალებას იძლევა დადგინდეს  $o_{\text{წმ}}$ -ის თეორიის გამოყენების ხარისხი, რაც თავის მხრივ სტიმულს მისცემს არსებული თეორიის შემდგომ სრულყოფას. იზომერულ გამხსნელებში ვერცხლისწყლის ელექტროდზე გამოკვლევები არ ჩატარებულა. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ უწყლო გამხსნელებში ელექტროლიტის კონცენტრაციის სასურველ ფარგლებში რაოდენობრივი ექ-

სპერიმენტალური მონაცემების მიღება დაკავშირებულია მთელ რიგ სპეციფიურ ექსპერიმენტალურ სიძნელებებთან [74], რაც მნიშვნელოვნად ზღუდავს ამ საკითხის გადაწყვეტის შესაძლებლობას და მოითხოვს ექსპერიმენტული მეთოდების შემდგომ სრულყოფას.

#### I.4. ელექტროდებზე სპეციფიურად აღსორბირებული იონების მუხტის განსაზღვრის მეთოდები

სხვადასხვა გამხსნელებიდან იონის სპეციფიური აღსორბციის მუხტის

( $\sigma^1$ ) განსაზღვრა მჭიდრო კავშირია *ოეშ*-ის აღნაგობის შესწავლასთან, გამხსნელის დიპოლების ქემოსორბციის შეფასებასთან. ამ მონაცემების ანალიზი საშუალებას იძლევა რაოდენობრივად შეფასდეს გამხსნელის ბუნებისა და სტრუქტურის ჭეშმარიტი როლი იონების აღსორბციის პროცესში.

$\sigma^1$  - განსაზღვრისათვის არსებობს ორი მეთოდი: 1) - გრემის, სოდერბერგის და დამასკინის [63, 89, 90] მიერ დამუშავებული ბინარული ელექტროლიტის მეთოდი და 2) - ჰურვიცის [91], პანსონის და დუტკიევიჩის [92] მიერ ერთდროულად შემოთავაზებული და შემდგომში ვოროტინცევის და კორნიშევის მიერ [21,22]-ში განვითარებული მუდმივ იონურ ძალის მქონე შერეული ელექტროლიტების მეთოდი.

ნაშრომებში შემოთავაზებული  $\sigma^1$  -ის განსაზღვრის მეთოდი არ არის უნაკლო [63,89,90]. იონთა სპეციფიური აღსორბციის გამოსათვლელ განტოლებებში აქტიურობების გამოყენების აუცილებლობის გამო, მეთოდი იზღუდება იმ ორგანული ხსნარებისათვის, რომელთათვისაც აქტიურობის კოეფიციენტი უმრავლეს შემთხვევაში უცნობია. ამას გარდა, ანიონების და კათიონების ერთდროული აღსორბციისას ამ მეთოდით მიღებული გათვლები იძლევა სპეციფიური აღსორბციის მუხტის მეტად შემცირებულ მნიშვნელობებს [89,94,95].

არაწყალხსნარებიდან იონების სპეციფიური აღსორბციის შესასწავლად ფართოდ გამოიყენება, მთელი რიგი უპირატესობების მქონე მუდმივი იონური ძალის შერეული ელექტროლიტების მეთოდი [94,95]. არაწყალხსნარებთან მიმართებაში, ამ მეთოდის უპირატესობა მდგომარეობს ელექტროლიტის აქტივობის კონცენტრაციით შეცვლის შესაძლებლობაში.



მუდმივ იონურ ძალის მქონე შერეული ელექტროლიტის მეთოდში სპეციფიურად ადსორბირებული იონების მუხტის გამოსათვლელად გამოიყენება ხსნარი რომლის შემადგენლობა გამოსახულია განტოლებით:

$$\underline{c} (1-m) M K A + \underline{c} m M K^* A, \quad \text{ან} \quad \underline{c} (1-m) M K A + \underline{c} m M K A^*. \quad (7)$$

სადაც  $A^*$  და  $K^*$  - ზედაპირულად აქტიური ანიონი ან კათიონია,  $A$  და  $K$  - ზედაპირულად არააქტიური ანიონი ან კათიონი,  $m$  - ზედაპირულად აქტიური დანამატის წილი ელექტროლიტის ხსნარში. მეთოდი გულისხმობს, რომ დიფუზიურ შრეში ზედაპირულად აქტიური და არააქტიური იონების კონცენტრაციის თანაფარდობა ისეთივეა როგორც ხსნარის მოცულობაში, ე.ი.

$$\Gamma_{A^*}^d / \Gamma_A = m \underline{c} / (\underline{c} - m \underline{c}) \quad \text{ანიონისათვის, ხოლო} \quad (8)$$

$$\Gamma_{K^*}^d / \Gamma_K = m \underline{c} / (\underline{c} - m \underline{c}) \quad \text{კათიონისათვის,}$$

გარდა ამისა იგულისხმება, რომ ცალკეული იონების აქტივობის კოეფიციენტები ნარევის შემადგენლობის ცვლილებისას ნაკლებად იცვლებიან. ამ პირობებში  $d\mu_K = d\mu_A = 0$ , ხოლო

$$d\mu_{A^*} = RT d\ln(m \underline{c}) \quad \text{და} \quad d\mu_A = RT d\ln(\underline{c} - m \underline{c}). \quad (9)$$

მუდმივი შესადარებელი ლექტროდის გამოყენებისას ელექტროკაპილარულობის ძირითადი განტოლება იღებს სახეს:

$$d\gamma = \sigma dE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (10)$$

აქ  $\gamma$  - ზედაპირული დაჭიმულობაა.

მე-(7)-ე სისტემისათვის (*L1 ვალენტური ელექტროლიტის შემთხვევაში*) და (9)-ის გათვალისწინებით, განტოლება (10) ღებულობს შემდეგ სახეს:

$$d\gamma = \sigma dE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (11)$$

სადაც  $\xi$  - ორგანზომილებიანი წნევაა და გამოისახება როგორც

$$\xi = \gamma + \sigma E. \quad (12)$$

გიბსის ადსორბციის სიდიდე  $\Gamma_A$  შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი ჯამის სახით:

$$\Gamma_A = \Gamma_A^{\text{სპეც.}} + \Gamma_A^d, \quad (13)$$

სადაც  $\Gamma_A^{\text{სპეც.}}$  - არის  $A^*$  იონების სფეციფიური ადსორბცია,  $\Gamma_A^d$  - ანიონების ადსორბცია დიფუზიურ შრეში. თუ განტოლება (13)-ში  $\Gamma_A^d$ -ს მნიშვნელობას გამოვ-

სახავთ განტოლება (11)-ით, და მიღებულ  $\Gamma_A$ -ს მნიშვნელობას ჩავსვავთ განტოლება (11)-ში მივიღებთ:

$$d\xi = E d\sigma - RT \Gamma_A^{სპეც.} d\ln(m\zeta), \quad (14)$$

საიდანაც ვღებულობთ

$$\Gamma_A^{სპეც.} = (1/RT) [d\xi/d\ln(m\zeta)\sigma], \quad (15)$$

რაც ელექტრულ განზომილებებში გამოისახება როგორც

$$\sigma^1 = (F/RT) [d\xi/d\ln(m\zeta)\sigma]. \quad (16)$$

ისეთ პირობებში, როდესაც ადგილი არა აქვს ზედაპირის გადამუხტვას შერეული ელექტროლიტის მეთოდი უფრო მაღალ გრძნობიარეა გრემის მეთოდთან [89] შედარებით.

მუდმივი იონური ძალის მქონე სისტემებში ჰელმჰოლცის გარე სიბრტყის ექვივალენტობის პირობები უკეთესად სრულდება, ვიდრე ბინარული ელექტროლიტების ხსნარებში [95]. ამ მეთოდის კიდევ ერთ უპირატესობას წარმოადგენს ის, რომ იგი შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული სპეციფიური ადსორბციის კვლევისას იმ სისტემებში, სადაც ზედაპირული აქტივობა აქვთ როგორც კათიონებს, ისე ანიონებს. განტოლება (7)-ის ტიპის სისტემების კვლევისას, საკმაოდ მაღალი უარყოფითი პოტენციალის შემთხვევაში  $A^*$  ანიონები მთლიანად დესორბირდებიან და  $m$ -ის სხვადასხვა მნიშვნელობისას  $C, E$  –მრუდები ერთმანეთს, რაც საშუალებას იძლევა უკუინტეგრების მეთოდის გამოყენებით,  $m=0$  ხსნარის ექსპერიმენტალური  $C, E$  –მრუდებიდან გამოვიტვივლოთ  $m$ -ის სხვადასხვა მნიშვნელობისათვის  $\sigma, E$  -მრუდების სერია.

მიუხედავად ამ აშკარა უპირატესობებისა, შერეული ელექტროლიტის მეთოდს აქვს ორი ძირითადი ნაკლი. პირველი არის ის, რომ შესადარებელ იონთა სპეციფიური ადსორბცია ითვლება ნულის ტოლად, მაშინ როდესაც არ არსებობს ამ ვარაუდის შემოწმების ზუსტი კრიტერიუმი. მეორე ნაკლი უკავშირდება იმას, რომ მე-(16) განტოლებით  $\sigma^1$  -ის განსაზღვრა წრამოებს სათანადო  $C, E$  –მრუდის გრაფიკული დიფერენცირებით, ვინაიდან უმრავლეს შემთხვევაში  $\Delta\xi$  -ის,  $\ln(m\zeta)$ -ზე დამოკიდებულების ანალიზური სახე უცნობია, ხოლო გრაფიკული დიფერენცირების სიზუსტე, განსაკუთრებით  $m$ -ის მცირე მნიშვნელობებისას, შედარებით დაბალია. ექსპერიმენტალური მონაცემების დღეისთვის გავრცელებულ-

ლი მეთოდები (*ძირითადად უმცირეს კვადრატთა მეთოდი*), მოითხოვენ მინიმუმ  $10 \div 12$  დამატებითი ექსპერიმენტალური წერტილის არსებობას  $m$ -ის მცირე მნიშვნელობებისათვის, რაც მნიშვნელოვნად ართულებს ექსპერიმენტის მომდინარეობას.

გარდა ამისა, ზემოთ მოყვანილ განტოლებებში ნავარაუდევია როგორც მარილების სრული დისოციაცია და იონური ასოციაციის არა არსებობა საკვლევი ხსნარის მოცულობაში [91], რაც ნაკლებად სავარაუდოა უწყლო გამხსნელებში საშუალო განზავებების ელექტროლიტებისათვის [95].

სოლვატირებული იონების სხვადასხვა ზომების გამო სუსტი სპეციფიური ადსორბციის პირობებში, მკვრივი შრის სხვადასხვა სიბრტყეები ( $X_1$  და  $X_2$  სიბრტყეები) შეიძლება აღმოჩნდეს არაერთმნიშვნელოვანი და  $\sigma^1$  –ის გამოთვლილმა სიდიდეებმა გადააჭარბონ ჭეშმარიტს ამ შრეებში დიფუზიური შრის იონების მუხტის ნაწილობრივი ჩართვის გამო [96,97].

[98]-ში, ამ მეთოდისათვის შეფასდა შესადარებელი იონის სუსტი სპეციფიური ადსორბციით გამოწვეული ცდომილება. თუ შესადარებელი იონი რამდენადმე სპეციფიურად აქტიურია, მაშინ შესასწავლი იონის სპეციფიური ადსორბციის ეფექტიური მუხტი იცვლება ნაკლებად, ვიდრე შესადარებელი იონის ნულოვანი ადსორბციისას. ასეთი გადახრები აღმოჩენილ იყო ვერცხლისწყლის ელექტროდისათვის მეთანოლში [35], *დმსო*-ში [42,43] და ბისმუტის ელექტროდისათვის მეთანოლში, ეთანოლში და *დმსო*-ში [59]. [99]-ში, ავტორების მიერ გაკეთებულია დასკვნა, რომ გურვიც-პერსონის მეთოდის გამოყენებისას არ ღირს მიუახლოვდეთ სუფთა ზედაპირულად არა აქტიურ ელექტროლიტის ხსნარს ( $m \ll 1$ ). გარდა ამისა, შესადარებული იონის სპეციფიური ადსორბციით გამოწვეული შეცდომების შესამცირებლად, აუცილებელია გამოვიყენოთ ელექტროლიტის რაც შეიძლება მცირე კონცენტრაცია ( $c < 0,1M$ ). ამავე ნაშრომში ჩამოყალიბებულია პირობები შესადარებელი იონის სპეციფიური ადსორბციულობის შესაფასებლად და გაანალიზებულია ამ მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა უწყლო გამხსნელებში ელექტროლიტის მარილების არასრული დისოციაციის ან ასოციაციის შემთხვევაში. ნაშრომებში [99,100] ნაჩვენებია, რომ იონთა ადსორბციის შესახებ სწორი შედეგების მისაღებად აუცილებელია ისეთი პირობების

შერჩევა, როდესაც შესადარებელი და ზედაპირულად აქტიური იონების შემცველ ელექტროლიტებში დისოციაციის ხარისხების მნიშვნელობები ახლოს არიან ერთმანეთთან და არ არიან ძალიან დაბალი.

ნაშრომში [22,23] შემოთავაზებულია მუდმივი იონური ძალის მქონე შერეული ელექტროლიტების ხსნარებში მიღებული ექსპერიმენტალური მონაცემების დამუშავების ახალი ვარიანტი. ამ ორი მეთოდით მიღებულ  $\sigma^1$ -ის მნიშვნელობებს შორის განსხვავებები აღმოჩნდა უმნიშვნელო.

ჩატარებული გამოკვლევების შედეგების მხედველობაში მიღებით, შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ ტევადობის გაზომვის ერთნაირი სიზუსტისა და სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებში  $m$ -ის ერთნაირი რაოდენობისას, შერეული ელექტროლიტის მეთოდით  $\sigma^1$ -ის განსაზღვრის დროს უფრო ნაკლები შეცდომებია მოსალოდნელია ბინალური ელექტროლიტის მეთოდთან შედარებით მხოლოდ  $|\sigma^1| < |\sigma|$  პირობებში. მაგრამ ამასთან ერთად, აუცილებლად გასათვალისწინებელია, რომ არსებობს რიგი ეფექტებისა, რომელმაც შეიძლება გამოიწვიონ შერეული ელექტროლიტის მეთოდის შედეგების დამახინჯება. ეს ეფექტებია: შესადარების იონების სპეციფიური ადსორბცია; მნიშვნელოვანი განსხვავება ნარევი საკვლევი და შესადარებელი იონების აქტიურობის კოეფიციენტს, ან მათ დისოციაციის ხარისხს შორის. საკვლევი სისტემის თავისებურებიდან გამომდინარე, ყველა ეს ფაქტორი აისახება  $\sigma^1$ -ის გამოთვლის შედეგებზე.  $\mathcal{E}$ -ის საშუალო და დაბალი მნიშვნელობის მქონე უწყლო სისტემებისათვის გურვიც-პარსონს-დუტკევიჩის მეთოდის შესახებ ლიტერატურული მონაცემების ანალიზი მიუთითებს იმაზე, რომ მეტნაკლებად ზუსტ რაოდენობრივ მონაცემებს უნდა ველოდოთ რაც შეიძლება დაბალი იონური ძალის მქონე ხსნარებისათვის.

ელექტროლიტის ასეთი კონცენტრაციების საკვლევი ხსნარების მაღალი ომური წინააღმდეგობები კვლავ აყენებენ საკითხს  $C, E$ -მრუდების ექსპერიმენტალური დანადგარების შესაძლებლობების დიაპაზონის მნიშვნელოვან გაფართოებას.

## I.5. უწყლო სისტემებიდან ელექტროდენზე ორგანული კათიონების ადსორბციის შესახებ

სამეცნიერო ლიტერატურაში ელექტროდებზე ორგანული იონების ადსორბცია ნეიტრალურთან შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი. თეორიული ელექტროქიმიის განვითარების საწყის პერიოდში ელექტროკაპილარული მრუდების მეთოდით გამოკვლეულია ვერცხლისწყალზე სხვადასხვა ორგანული სიმეტრიული [101÷105,117], არასიმეტრიული [107,108] ალკილჩანაცვლებული და არომატულჩანაცვლებილი ამონიუმის [109÷111], აგრეთვე ზოგიერთი სხვა კათიონების [112÷116,118] ადსორბცია.

ორგანული კათიონების სხვადასხვა კლასებს შორის ტეტრაალკილამონიუმების სიმეტრიული კათიონები იკავებენ განსაკუთრებულ ადგილს. მათი ადსორბცია არ არის გართულებული  $\pi$ -ელექტრონული ურთიერთქმედებით, ორგანოზომილებიანი კონდენსირებული შრის წარმოქმნის, აგრეთვე ადსორბატის კონცენტრაციის ან ელექტროდის პოტენციალის ცვლილებებისას ორიენტაციის შეცვლის შესაძლებლობით. ნეიტრალური ორგანული ნაერთებისგან განსხვავებით ისინი ატარებენ მუხტს და მათი შეყვანა ხსნარში ხშირად იწვევს სხვადასხვა ელექტროქიმიურ პროცესების დაჩქარებას ან შენელებას, ზოგიერთ შემთხვევაში კი იწვევს მათი მექანიზმის და სელექციურობის შეცვლასაც. ელექტროდულ პროცესებზე  $TAA^+$ -ის მარილების დამაჩქარებელი ზემოქმედების მრავალი მაგალითია მოყვანილი [132]-ში.

[117÷121]-ში ავტორების მიერ,  $C,E$ - მრუდის გადაღების მეთოდით, შესწავლილია წყალხსნარებიდან ვერცხლისწყალზე ტეტრაალკილამონიუმის კათიონების ადსორბციული ქცევა. მიღებული შედეგიდან გაკეთებულია დასკვნა იმის შესახებ, რომ მაღალმოლეკულური ორგანული კათიონები იქცევიან ნეიტრალური ზედაპირულად აქტიური მოლეკულების ანალოგიურად. მაგალითად, ტეტრაპროპილამონიუმის, ტეტრაბუთილამონიუმის ( $TBA^+$ ) და ტეტრაალკილამონიუმის კათიონების ადსორბცია იწვევს ტევადობის დეპრესიას ელექტროდის პოტენციალს ფართო ზღვრებში და მიუხედავად ელექტროსტატიკური მიზიდულობისა, საკმარისად უარყოფითი პოტენციალებისას ვერცხლისწყლის ზედაპირიდან დესორბირდებიან, რასაც თან ახლავს  $C,E$ -მრუდზე მაღალმოლეკულური ნეიტრა-

ლური ორგანული ნაერთებისათვის დამახასიათებელი ადსორბციულ-დესორბციული პიკების გამოჩენა. ამ შედეგებმა დაადასტურეს კინეტიკური მონაცემების საფუძველზე [122]-ში გაკეთებული დასკვნები, უარყოფით მუხტებზე ვერცხლისწყლის ელექტროდის ზედაპირიდან  $TBA^+$  -ს კათიონების დესორბციის შესახებ.

[117÷122]-ში მიღებული მონაცემების თანახმად, ადსორბციის პროცესში ორგანული კათიონის მუხტის როლი მით უფრო ნაკლებია, რაც მეტია მისი მოლეკულური მასა.

ნაშრომებში [117÷122], ავტორებმა შეისწავლეს ხსნარის თავისუფალ ზედაპირზე ტეტრაალკილამონიუმის კათიონების ადსორბციის უნარზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა, და აჩვენეს, რომ  $TAA^+$  კათიონების ადსორბცია იზრდება რიგში:  $TMA^+ < TEA^+ < TBA^+ <$  ტეტრაალილამონიუმი  $<$  ტეტრაგექსილამონიუმი. ამავე თანმიმდევრობით იზრდება ხსნარის მოცულობიდან ელექტროდის ზედაპირზე  $TAA^+$ -ს კათიონების, როგორც ჰიდროფობური ორგანული ნაწილაკების, «გამოძევების» ეფექტი. ნაშრომებში [117,118] ნაჩვენებია, რომ  $TMA^+$  -ს და  $TEA^+$ -ს კათიონები ძალიან სუსტად ადსორბცირდებიან.  $TBA^+$ -დან დაწყებული,  $C,E$  -მრუდები იღებენ ფორმას, რომლებიც ახასიათებს ნეიტრალური ორგანული მოლეკულების დანამატების შემცველ ხსნარებს.  $C,E$  -მრუდებზე თავს იჩენენ როგორც ანოდური, ისე კათოდური ადსორბციურ-დესორბციული პიკები. ფონის მიხედვით გაზავებულ  $TBA^+$ -ს ხსნარებისათვის დამახასიათებელი ადსორბცია-დესორბციის კათოდური პიკის წინ მცირე დამრეცი მაქსიმუმის (“ბორცვის”) არსებობა, რომელსაც ავტორები [117] უკავშირებენ ორმაგი შრის ძლიერ ელექტრონულ ველში დიდი ორგანული კათიონების დეფორმაციას. წყალხსნარებიდან  $TBA^+$ -ს ადსორბციის შემთხვევაში  $C,E$  -მრუდებზე ასეთი მაქსიმუმის არსებობა აღმოჩენილია აგრეთვე ბისმუტზე [124,127], კადმიუმზე [125] და თუთიაზე [126]. [127÷130]-ში ექსპერიმენტალურად დადგინდა მაქსიმუმის სიმაღლის შემცირება და მისი მაქსიმუმის პოტენციალის ანოდური ანოდური მიმართულებით გადაადგილება ფონის კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად.  $TBA^+$ -ს კონცენტრაციის ზრდისას ეს მაქსიმუმი გადაინაცვლებს კათოდური მიმართულებით. ამ ექსპერიმენტული მონაცემების საწინააღმდეგოდ და ნეიტრალური მა-

დამოუკიდებელი ორგანული ნაერთების ადსორბციისათვის არსებული წარმოდგენების თანახმად, ადგილი უნდა ქონოდა ამ “ბორცვის” სიმაღლის ზრდას და კათოდური მიმართულებით გადნაცვლებას ფონის კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად, თავად  $TBA^+$ -ს კონცენტრაციის ზრდას კი ადგილი უნდა ქონოდა “ბორცვის” ანოდურ გადნაცვლებს.

[174]-ში შემოთავაზებულია “ბორცვის» წარმოქმნის ახალი ახსნა, რომელის დაკავშირებულია *ოეშ*-ის დიფუზიურობასთან. წყალხნარებში ეს თეორია დამაკმაყოფილებლად შემოწმდა. [174]-ში გამოთქმული იყო აგრეთვე ვარაუდი, რომ *C,E*-მრუდებზე ტევადური «ბორცვი»  $TBA^+$  იონების თანაობისას, ყველა გამხსნელისათვის ატარებს ზოგად ხასიათს და რომ «ბორცვები» უნდა გამოჩნდნენ განზავებული არაწყალხსნერებშიც. თუმცა ეთანოლში [146] დამახასიათებელი ტევადობის «ბორცვები « განზავებულ ფონურ ხსნარებშიც არ არის შემჩნეული. შეიძლება გვევარაუდა, რომ ტევადური «ბორცვის» არარსებობა *C,E*-მრუდებზე განპირობებულია  $TBA^+$  კათიონების ადსორბციის უნარის შემცირებით უწყლო გამხსნელებში და ამ პირობებში *C,E*-მრუდების მეთოდის არასაკმარისი მგრძობიარობით.

[132]-ის თანახმად, თუ გავითვალისწინებთ მხოლოდ ხსნარიდან  $TAA^+$ -ის გამოძევების ეფექტს, ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის ერთი რიგით გაზრდას, ნეიტრალური ორგანული ნივთიერებების კათოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის პოტენციალი უნდა გადაადგილდეს  $20 \div 50$  მვ უფრო ანოდურ მხარეს.  $TBA^+$ -ის კათიონების შემთხვევაში [117,126] ფონის კონცენტრაციის ერთი რიგით ცვლილებებისას წანაცვლების ეფექტი რამდენჯერმე დიდია. ბოლო დრომდე ამ ფაქტს არა აქვს სათანადო თეორიული ახსნა და როგორც ჩანს დაკავშირებულია კათიონ  $TBA^+$ -ისა და ელექტროდის მუხტს შორის ელექტროსტატიკური ურთოერთქმედებასთან.

მაირანოვსკიმ თანამშრომლებთან ერთად [132]-ში აჩვენა, რომ ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის ზრდასას ერთდროულად იზრდება ელექტროდზე  $TBA^+$  -ს კათიონების ადსორბცია და ატარაქციული მუდმივა. ამას ავტორები ხსნიან *ოეშ*-ის ფარგლებში ძლიერად ჰიდრატირებული ფონის იონების მიერ  $TBA^+$ -ს ჰიდრატირებული გარსის მოხსნით. მაგრამ, [132]-შივე ნანახი

ადსორბციის პოტენციალის ანოდური გადახრა პრაქტიკულად გამორიცხავს ამ მოსაზრების მართებულობას.

[127÷130]-ში ავტორების მიერ ნაჩვენებია საპირისპირო ეფექტი. კერძოდ, ფონის ელექტროლიტის კონცენტრაციის ზრდისას  $TAA^+$ -ს ადსორბცია მცირდება, რაც ავტორების მიერ ახსნილია ელექტროსტატიკური კონკურენციით ფონის კათიონებსა და  $TAA^+$ -ს კათიონებს შორის ზედაპირზე ადგილის დაკავებისათვის. მოულოდნელი შედეგია მოცემული [132]-ში. კერძოდ ტემპერატურის გაზრდისას  $TBA^+$ -ის კათიონების დესორბციის პოტენციალები გადაინაცვლებენ კათოდური მიმართულებით, მაშინ როდესაც ნეიტრალური ორგანული ნაერთების ადსორბცია ტემპერატურის გაზრდით მცირდება. [132]-ში მიღებული ტემპერატურული ეფექტი ავტორების მიერ ახსნილია იმით, რომ ტემპერატურის ზრდასთან ერთად  $TBA^+$ -ს კათიონების ჰიდრატაციის უნარი ფონური ელექტროლიტის იონების ჰიდრატაციასთან შედარებით მცირდება, რასაც ელექტროდის უარყოფითი პოტენციალებზე მივყავართ  $TAA^+$ -ს კათიონების კონკურენტუნარიანობის ზრდასთან ფონის კათიონებთან შედარებით.

მიუხედავად იმისა, რომ  $TBA^+$ -დან ტატრაალილამონიუმზე და ტეტრაგექსილამონიუმზე გადასვლისას  $C,E$  –მრუდის ფორმა არ იცვლება, ადგილი აქვს მაქსიმალური ადსორბციის პოტენციალის და კათოდური პიკის წანაცვლებას ანოდური მიმართულებით [121,122]. ტეტრაარილამონიუმის და ტეტრაჰექსილამონიუმის კათიონების ტევადობა მაქსიმალური ადსორბციის არეში შეადგენს 4 მკგ/სმ<sup>2</sup> [121], რაც ძალიან ახლოს არის დიდი ზომის ნეიტრალური ორგანული ნაერთების ადსორბციულ მონაცემებთან. ამდენად ორგანული კათიონების მოლეკულების მასის ზრდასთან ერთად ამ კათიონების ქცევა სულ უფრო ემსგავსება ნეიტრალური ორგანული მოლეკულების ქცევას, რაც გამოიხატება ადსორბცია-დესორბციის პროცესის ინტენსიური მიმდინარეობის გამო პიკების სიმაღლის ზრდაში.

ელექტროქიმიურ ლიტერატურაში არის მთელი რიგი სამუშაოებისა როლებიც ეძღვნება პოლი და მონოკრისტალურ ელექტროდებზე  $TAA^+$  -ის კათიონების ადსორბციას ბისმუტზე [128], კადმიუმზე [129,133,135], ცინკზე [130, 134÷138], კალაზე და ტყვიაზე [139,140] და სხვა მყარ ელექტროდებზე [141, 142]. ამ



სამუშაოებში დამაჯერებლად არის მითითებული, რომ *C,E*-მრუდების ანოდურ უბანში არ ჩანს ანოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკები. ზოგიერთ შემთხვევაში [128, 134], ტევადობის სიდიდის მნიშვნელოვანი სიხშირული დისპერსიის გამო, ხსნარში საკვლევი კათიონის მცირე მნიშვნელობისას კათოდური პიკები პრაქტიკულად ჩახშულია. ჩატარებული სამუშაოების ექსპერიმენტალური სიზუსტის ფონზე მაინც იკვეთება თვისობრივი სურათი  $TAA^+$ -ს კათიონების ადსორბციის შემცირებისა ვერცხლისწყლიდან ბისმუტზე და შემდგომ სხვა ელექტროდებზე მათი ჰიდროფილურობის გაზრდის შესაბამისად.

[143, 144, 145]-ის მონაცემების მიხედვით ჩანს, რომ წყალხსნარებიდან  $TAA^+$ -ს კათიონების ადსორბცია დამოკიდებულია ფონური ელექტროლიტის ანიონის ბუნებაზე. ამასთან  $TAA^+$ -ს აქტივობის რიგი ყველგან ერთნაირია და ემთხვევა ანიონების აქტივობის ზრდის თანმიმდევრობას:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ .

$TAA^+$ -ის ადსორბციაზე ანიონების გავლენის ეს ეფექტი უმრავლეს შემთხვევაში ახსნილია კათოდურ პოტენციალებზე ფონის ანიონის შეღწევით ადსორბირებულ შრეში. ასეთი ახსნა პირველად შემოთავაზებული იყო [8]-ში და ეყრდნობოდა ხსნარში ანიონ  $I^-$ -ის არსებობისას  $TPA^+$ -ს ადსორბციულ მონაცემებს. [8]-ის მოხედვით ადსორბციულ შრეში შეღწეული  $I^-$ -ის ანიონი ამცირებს  $TAA^+$ -ის კათიონებს შორის ურთიერთგანზიდვას. ასეთივე ეფექტი ნაჩვენებია [119]-იც  $TBA^+$ -ის კათიონებისათვის მის წყალხსნარებში  $KCl$ -ის,  $KBr$ -ის და  $KI$ -ის თანაობისას.

არაწყალხსნარებიდან  $TAA^+$ -ს კათიონების ადსორბციაზე ლიტერატურული მონაცემების საფუძველზე დადგენილია, რომ წყლიდან არაწყალხსნარებზე გადასვლისას, *C,E*-მრუდების ფორმა,  $TBA^+$  კათიონების თანაობისას, გარკვეულად იცვლება. [145]-ში ეთანოლის ხსნარებში არ იყო აღმოჩენილი დესორბციის კათოდური პიკის წინ  $TBA^+$ -ს წყალხსნარებისთვის დამახასიათებელი ტევადობის “ზორცვი”, ხოლო შერეულ წყალ-სპირტის ნარევი ხსნარებში, სპირტის კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად “ზორცვის” სიმაღლე მცირდება გაქრობამდე მისი მაქსიმუმის პოტენციალის კათოდური მიმართულებით განაცვლებასთან ერთად. ამ მონაცემების საფუძველზე გამოიტანილია დას-

კვნა, რომ უწყლო ხსნარებში  $TBA^+$ -ს კათიონების დეფორმაცია ძლიერ გართულებულია ან საერთოდ არ ხდება.

[147]-ში გამოკვლეულია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე  $TMA^+$ ,  $TEA^+$  და  $TBA^+$  კათიონების ადსორბცია ეთილენგლიკოლში მათი ჰალოგენიდების ხსნარებიდან. ავტორები ეთანხმებიან [145]-ში გამოთქმულ იმ მოსაზრებას, რომ ტევადობის “ზორცვის” გამოჩენა უკავშირდება არა ელექტროდის მუხტის ზემოქმედებას, არამედ  $TBA^+$ -ს ურთიერთქმედებას გამხსნელის მოლეკულებთან. ორგანული კათიონის ზომის გადიდებისას  $\rho$  ხსნარებიდან მისი ადსორბციულობა იზრდება, მაგრამ გაცილებით სუსტად ვიდრე წყალხსნარებიდან, რაც [49]-ის თანახმად შეიძლება კავშირში იყოს ერთის მხრივ, ვერცხლისწყლის ზედაპირზე თვითონ გამხსნელის ( $\rho$ ) მოლეკულების უფრო ძლიერ ადსორბციასთან და მეორეს მხრივ, ხსნარის მოცულობიდან ორგანული ნაწილაკების « გამოძევების » ეფექტის შემცირებასთან. მაგალითად, ეთილენგლიკოლის შეცვლა 1,2-პროპილენგლიკოლით უფრო მეტად ამცირებს ორგანული კათიონების ზედაპირულ აქტივობას, რაც ერთატომიანი სპირტების მაგალითზე ავტორებმა [148]-ში ახსნეს გამხსნელის მოლეკულების ზომისა და ორგანული კათიონების ზომის თანაფარდობის ცვლილებებით.  $TBA^+$ -ს პროპილენგლიკოლური ხსნარებში მიღებული  $C, E$ -მურდები ფორმით ახლოსა  $TEA^+$ -ს ეთილენგლიკოლური ხსნარების მრუდებთან. ანალოგიური სურათი ჩანს სხვა ორგანული გამხსნელებისთვისაც. ნაშრომში [26] ავტორებმა  $N$ -მფა-ში  $TBA^+$ -ს ადსორბციის მნიშვნელოვანი შემცირება, წყალთან შედარებით, ახსნეს ვერცხლისწყლის ზედაპირზე თავად  $N$ -მფა დიპოლების უფრო ძლიერი ადსორბციით.

[175]-ში შესწავლილია  $დმსო$ -ის არეში  $TMA^+$  და  $TBA^+$  - მარილების შერეული ხსნარებიდან  $Hg$ -ზე  $TMA^+$ -I კათიონების ადსორბცია და ნაჩვენებია, რომ მაღალი უარყოფითი პოტენციალებისას ვლინდება  $TMA^+$ -ის სპეციფიური ადსორბცია, რაც დიდ ინტერესს წარმოადგენს, რადგან  $დმსო$ -ის არეში ორგანულ იონებს გამოძევების ეფექტი არ ახასიათებთ.

მეთანოლიდან და ეთანოლიდან ბისმუტის ელექტროდზე  $TAA^+$ -ის კათიონების ადსორბციის სურათი [149,150] ერთმანეთის ანალოგიურია. იქვე ნაჩვენებია, რომ ამ პოლიკრისტალურ ელექტროდებზე  $TAA^+$ -ს ადსორბცია,

ერთატომიანი სპირტებიდან, წყალთან შედარებით, მნიშვნელოვნად შემცირებულია. მიუხედავად ამისა, ავტორების მიერ, *C,E*- მრუდების რაოდენობრივი დამუშავების საფუძველზე, ნანახია მაღალ კათოდურ პოტენციალებზე ელექტროდის ზედაპირის გადამუხტვა. სხვა სისტემებთან შედარებით, საშუალო სიდიდის  $TAA^+$ -ების ადსორბციის ეს თავისებურება, ავტორების მიხედვით, გამოწვეულია ორი ეფექტის ზედდებით. კერძოდ, ადგილი აქვს ერთის მხრივ  $TAA^+$ -ს კათიონების სპეციფიური ადსორბციის გამო მკვრივი შრის ტევადობის გაზრდას, და მეორეს მხრივ მკვრივი შრის შემონაფენებს შორის მანძილის გაზრდას  $TAA^+$ -ს დიდი ზომების გამო. ამ ორი ეფექტის თანაფარდობა განაპირობებს პოტენციალების კათოდურ უბანში ბისმუტისთვის ნანახ ანომალიას *C,E*-მრუდების ფორმაში.

ლიტერატურული მონაცემების ანალიზი აჩვენებს, რომ  $TAA^+$  კათიონების ადსორბციის კვლევა ჩატარებულია ფონური კონცენტრაციის ერთი და იგივე, შედარებით ვიწრო ინტერვალში. ალბათ ამის მიზეზს წარმოადგენს ანალოგიის გავლების ტრადიცია ნეიტრალური ორგანული ნივთიერებებისა და  $TAA^+$ -ს ადსორბციას შორის. თუმცა ფონის ელექტორლიტის კონცენტრაციის მუდმივი ან ვიწრო ინტერვალი ერთმნიშვნელოვნად ვერ განსაზღვრავს  $TAA^+$ -ს ადსორბციის არსებით ხასიათს. ასეთი მონაცემების საფუძველზე გაკეთებული დასკვნები შეიძლება ფორმალურად აღმოჩნდეს დაყრდნობილი სხვადასხვა კლასის ნეიტრალური ორგანული ნაერთებისათვის შემოთავაზებულ ამა თუ იმ მოდელს.

სპირტხსნარებიდან  $TAA^+$  კათიონების ადსორბციული ქცევა ხასიათდება რიგი თავისებურებებით და ეს გამოიხატება *C,E*- მრუდების თავისებურ ფორმაში და ადსორბციის ენერჯიის არაწრფივი დამოკიდებულებით ელექტროდის მუხტისაგან. ეს თავისებურება, როგორც აღნიშნულია [148,149]-ში დაკავშირებულია *ოეშ*-ის მკვრივი შრის ზომების გადიდებასთან დიდი ზომის ნაწილაკების ადსორბციის გამო. დაგენილი იყო, რომ სპირტხსნარებში, წყალხსნარებისგან განსხვავებით, კათიონების ადსორბცია მცირედ ცვლის მკვრივი შრის დიელექტრიკულ შეღწევადობას.

არაწყალხსნარებიდან ორგანული კათიონების ადსორბციისათვის [174]-ში განვითარებული მოდელის მართებულობის შესამოწმებლად დამასკინთან თა-

ნამშრომლობით, მიღებული იყო პროპანოლიდან  $TBA^+$ -ს ადსორბციის მონაცემები და შედარებული იყო [175]-ში განვითარებულ თეორიასთან. [176]-ში შესწავლილია  $TBA^+$ -ს ადსორბცია პროპანოლის შედარებით განზავებული ფონის ხსნარებიდან და ეს მონაცემებიც შედარებულია [174]-ში შემუშავებულ მოდელთან. ნაჩვენებია დამაკმაყოფილებელი თანხვედრა ექსპერიმენტალურ და გამოთვლილ  $C,E$ -მრუდებს შორის, როგორც კონცენტრირებული ასევე განზავებული ფონის ხსნარებიდან  $TBA^+$ -ს ადსორბციისათვის ეს თანხვედრა, ავტორების აზრით, ამტკიცებს მოდელის შესაძლებლობას ადექვატურად აღწეროს  $TBA^+$ -ს ადსორბცია უწყლო გამხსნელებიდანაც. ფონის მიმართ განზავებულ პროპანოლის ხსნარებში, ამ მოდელით გამოთვლილ  $C,E$ -მრუდებზე მართლაც ვლინდება ტევადობის “ბორცვი” [176]  $TBA^+$ -ს კათოდური პიკის ფორმის მცირე დამახინჯების სახით. “ბორცვის” ეს გამოჩენა გამოწვეულია თეორიაში სპეციალურად ჩადებული *ოეზ*-ის დიფუზური ნაწილის ნულოვანი მუხტის მნიშვნელობით. ექსპერიმენტალურ  $C,E$ -მრუდებზე ეს დამახინჯება თითქმის შეუმჩნეველია, შესაძლებელია *ოეზ*-ის დიდი ტევადობებისა და ხსნარის გაზრდილი ომური წინააღმდეგობის გამო, რაც ამნელებს ბოგირული მეთოდით ელექტროქიმიური უჯრედის იმპედანსის ტევადური და ომური შემადგენლების განცალკევებით განსაზღვრას.

ზემოთ მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ უწყლო გამხსნელებში  $TBA^+$ -ს თანაობისას  $C,E$ -მრუდებზე “ბორცვის” არსებობის საკითხი საბოლოოდ გადაწყვეტილი არ არის.

ლიტერატურაში თითქმის არ არის მონაცემები  $TAA^+$ -ს ბინალური ხსნარებიდან ამ კათიონების ადსორბციის შესახებ.  $TAA^+$ -ს ბინალური ხსნარების კვლივა თავისთავად გამორიცხავს ფონის იონებთან  $TAA^+$ -ს ნებისმიერ ურთიერთქმედების და კონკურენციის ეფექტებს. ასეთი მონაცემები ფონური ელექტოლიტისათვის მიღებულ მონაცემებთან ერთად, მნიშვნელოვნად გაამარტივებდა  $TAA^+$ -ს ადსორბციასთან დაკავშირებული მრავალი საკითხების გარკვევას. როგორც ჩანს, წყალხსნარებში ტეტრაალკილამონიუმის მარილების მეტად მცირე ხსნადობა წარმოადგენს იმის ძირითად მიზეზებს, რომ მითითებული კვლევები წყალხსნარებში ფაქტიურად არ ჩატარებულა. ორგანული გამხსნელების გამოყენება საშუალებას იძლევა  $TAA^+$ -ს ბინალური ხსნარების კონცენტრაციის საკმაოდ

ფართო საზღვრებში ჩატარდეს ამ კათიონების ადსორბციული თავისებურებების კვლევა. მიუხედავად ამ შესაძლებლობისა, ასეთი კვლევები, როგორც ჩანს ჩატარებულია მხოლოდ სისტემებისათვის ვერცხლისწყალი/აცეტონიტრილი, ვერცხლისწყალი/ეთილენკარბონატი [151,152] და არ იძლევა ზოგადი დასკვნების ჩამოყალიბების შესაძლებლობას.

ლიტერატურაში  $TAA^+$ -ის ადსორბციის ამსახველი ექსპერიმენტალური მასალებისათვის დამახასიათებელია გარკვეული ტენდენციურობა. როგორც ჩანს ამას აქვს რამოდენიმე მიზეზი: 1- ანალოგის გადაჭარბებული გატარება ნეიტრალურ ორგანულ ნაერთებთან, ამ უკანასკნელებისთვის ადსორბციის თავისებურებების ამსახველი საკმაოდ დამაჯერებელი თეორიული მოსაზრებების არსებობის გამო; 2- გაზომვების წარმოება საკვლევი სისტემის კომპონენტების ისეთ ვიწრო კონცენტრაციულ დიაპაზონში, რომელშიც სრულად არ აისახება *ოქმზე*  $TAA^+$ -ის ადსორბციული თავისებურებების გავლენა.

## თავი II

### ექსპერიმენტალური ნაწილი

წინამდებარე სამუშაოში დასახული მიზნების შესრულებისათვის გამოყენებული იყო კვლევისადმი შემდეგი მიდგომა, მეთოდები და აპარატურა:

1. ერთი და იგივე ელექტროდის შემთხვევაში ფაზათა გამყოფი საზღვრის სტრუქტურა და თვისებები იცვლება გამხსნელის ქიმიური და სტრუქტურული მახასიათებლების შესაბამისად. საკვლევი საკითხის გამარტივების მიზნით კვლევის ობიექტებად შერჩეული იყო მსგავსი ქიმიური თვისებების და განსხვავებული სტრუქტურული აგებულების მქონე ერთი და იგივე კლასის გამხსნელები: *ეგ, 1,2-პგ, 1,3-პგ, 1,2-ბგ, 1,3-ბგ და 1,4-ბგ*

2 კვლევის შედეგები მიღებულია ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის პოტენციალზე დამოკიდებულების ( $C,E$ -), ზედაპირული დაჭიმულობის პოტენციალზე დამოკიდებულების ( $\gamma,E$ -), კაპილარიდან ვერცხლისწყლის წვეთვის პერიოდის პოტენციალზე დამოკიდებულების ( $\tau,E$ -), ელექტროდის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების პოტენციალზე დამოკიდებულების (*ემგ, E*-), მეორე ჰარმონიკის სიგნალის ელექტროდის პოტენციალზე დამოკიდებულების (*მჰს, E*-) მრუდების მონაცემების ზოგადი ანალიზის და თეორიული მეთოდებით დამუშავების საფუძველზე.

3. შესწავლილი ორატომიანი სპირტების ხსნარების მაღალი ელექტრული წინააღმდეგობების და მაღალი სიბლანტეების გამო, კვლევებში  $C,E$ -, *ემგ, E*- და *მჰს, E*- მონაცემების მოსახსნელად გამოყენებულია ავტორის უშუალო მონაწილეობით განხორციელებული, მრავალჯერ აპრობირებული, ჩვენს მიერ დაპატენტებული და პრაქტიკაში ჩანერგილი ექსპერიმენტალური დანადგარები.

4. ექსპერიმენტალური მონაცემები დამუშავებულია ელექტროქიმიურ ლიტერატურაში აპრობირებული თეორიული მეთოდებით.

5. ექსპერიმენტებისთვის საჭირო ყველა მასალა და რეაქტივი წინასწარ დამუშავებული იყო დასახული მიზნისთვის შესაბამისი სისუფთავის მისაღწევად.

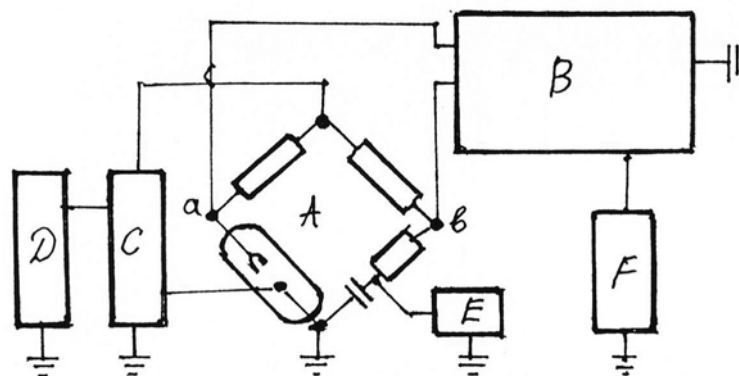
## II.1. დიფერენციალური ტევადობის გამზომი დანადგარი, ელექტროქიმიური უჯრედი, პოტენციალები და ექსპერიმენტის პირობები

დიფერენციალური ტევადობის დანადგარი. ლითონ/ელექტროლიტის ფაზათა გამყოფ საზღვარზე არსებული ორმაგი ელექტრული შრის აგებულების, მასზე მიმდინარე ადსორბციული პროცესების შესწავლის ძირითადი მეთოდებიდან დღემდე ერთ-ერთ ყველაზე ინფორმაციულ მეთოდად ითვლება ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის პოტენციალისაგან დამოკიდებულების მრუდების მეთოდი. თანამედროვე წარმოდგენები *ოეშ*-ის აგებულების და მასზე მიმდინარე ადსორბციული პროცესების შესახებ, როგორც წყალხსნარებში ასევე სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელებში, ძირითადად ჩამოყალიბებულია *C,E*- მონაცემების საფუძველზე.

ფაზათა გამყოფი საზღვრის აგებულების და მასზე მიმდინარე ადსორბციული პროცესების საფუძვლიანი შესწავლისათვის აუცილებელია სხვადასხვა გამხსნელებში ექსპერიმენტული მონაცემების მიღება ელექტროლიტის  $10^{-1} \div 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  განზავების ზღვრებში. წყალხსნარებისა და სხვა შესწავლილი ორგანული გამხსნელებისგან განსხვავებით, ორატომიან სპირტებში ელექტროლიტების მაქსიმალური განზავებისას ელექტროქიმიურ უჯრედში ხსნარის წინააღმდეგობა შეიძლება იცვლებოდეს რამოდენიმე ათეულიდან ას კილომამდე. საკვლევი ობიექტების ასეთ კონცენტრაციულ ზღვრებში შეუძლებელია საშუალო სიხშირეებზე მომუშავე სტანდარტული იმპედანსური დანადგარებით სანდო ექსპერიმენტული *C,E*- მონაცემების მიღება. საშუალო სიხშირეების ბოგიური მეთოდის ძირითადი ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ როდესაც უჯრედის საერთო იმპედანსის სიდიდე აღწევს რამოდენიმე ათეულ კილომს, გაძნელებულია ელექტროქიმიური უჯრედის ჯამური იმპედანსიდან ტევადური (რეაქტიული) და ომური (აქტიური) შემადგენლების რაოდენობრივი განცალკევება-ათვლა. ასეთ პირობებში, საერთო იმპედანსში ტევადური წილის გაზრდისათვის აუცილებელი ხდება რაც შეიძლება დაბალი სიხშირეების ( $1 \div 20$  ჰერცი) გამოყენება [153]. თავის მხრივ, დაბალი სიხშირეების გამოყენება და ხსნარის მაღალი წინააღმდეგობები ქმნიან სერიოზულ ექსპერიმენტულ სირთულეებს მეთოდის სრულყოფილი აპარატურული უზრუნველყოფის თვალსაზრისით.

როგორც ცნობილია, ბოგირის წონასწორობა მიიღწევა მაშინ როდესაც  $R_1 \times Z_{\beta} = R_2 \times Z_{\gamma}$  (აქ  $R_1$  და  $R_2$  -ბოგირის მუდმივი მხრების წინააღმდეგობებია,  $Z_{\gamma}$  და  $Z_{\beta}$  -უჯრედისა და შესადარებელი მხრების იმპედანსები, შესაბამისად), ხოლო მაქსიმალური მგრძნობიარობა, როდესაც  $R_1 = R_2 = Z_{\gamma} = Z_{\beta}$ . ბოლო ტოლობა მოითხოვს, რომ ბოგირის მუდმივ მხრებში ჩართული იყოს უჯრედის იმპედანსის რიგის აქტიური წინააღმდეგობები. განსხვავებით წყალხსნარების და სხვა ორგანული გამხსნელებისაგან, ორატომიანი სპირტების განზავებული ელექტროლიტის ხსნარების მხოლოდ აქტიური წინააღმდეგობები აღწევენ რამოდენიმე ათეული კილოომის მნიშვნელობას. ამ რიგის წინააღმდეგობების გამოყენება ბოგირის მუდმივ მხრებში, მნიშვნელოვნად ზრდის ელექტროდის პოლარიზაციის წრედის წინააღმდეგობას, რაც ამნელებს ელექტროდის პოტენციალის სწრაფ და საიმედო დამყარებას. მაღალი წინააღმდეგობების პირობებში განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება აგრეთვე ნულინდიკატორის გამამლიერებლის და პოლარიზაციის წრედების განმხოლოებას გამზომი ბოგირისაგან. განსხვავებული აგრეთვე მოთხოვნები ელექტროქიმიური უჯრედის კონსტრუქციის მიმართ.

ორატომიანი სპირტხსნარების დაბალი ელექტროგამტარობიდან და  $10^{-3}$  M განზავების ხსნარებში მუშაობის აუცილებლობიდან გამომდინარე, ავტორის უშუალო მონაწილეობით შემუშავებული და შექმნილია დაბალი სიხშირის იმპედანსური ბოგირი (იხ სურათი 1).



**სურათი 1.** დაბალი სიხშირის ბოგირის ბლოკ-სქემა: A – საკუთრივ ბოგირი, B გამამლიერებლის ბლოკი, C – პოტენციოსტატი П-5848, D- ცვლადი ძაბვის გენერატორი Г3-34, E- მაღალომიანი მილივოლტმეტრი B3-38, F- ოსცილოგრაფი.



სამუშაო ელექტროდის პოლარიზაცია მედმივი პოტენციალით ხორციელდება **II-5848M**-ის მარკის პოტენციოსტატით. ელექტროქიმიურ უჯრედს ცვლადი პოტენციალი ( $10 \pm 15$  მვ) მიეწოდება **Г6-26**-ის მარკის ცვლადი დენის გენერატორიდან პოტენციოსტატის გავლით. ნულ ინდიკატორის ბლოკის ოპერაციული გამაძლიერებლის მაღალი შესავალი წაღმდეგობა ( $10^{15}$  ომი), პოტენციოსტატის უკუკავშირის წრედის მაღალი წინააღმდეგობა (*პოტენციოსტატის უკუკავშირის წრედი ჩარულია შესადრებელ ელექტროდიდან*) და პოტენციოსტატის ჩართვა ბოგირის დამიწებულ დიაგონალზე უზრუნველყოფდნენ პოლარიზაციული წრედის გარანტირებულ განმხოლოებას გამზომი ბოგირისაგან. საწარმოო (50 ჰერცი) და სხვა სიხშირის პარაზიტული ხმაურის ჩასაქრობად **B** ბლოკში ჩამონტაჟებულია ორი სიხშირული ფილტრი. პირველი, **2T**-სებრი ფილტრი, რომელიც აწყობილია 50 ჰერცის სიხშირეზე. მეორე ფილტრი ჩართულია გამაძლიერებლის გამოსასვლელში. დიფერენციალური გამაძლიერებლის ძირითადი ფუნქციონალური ელემენტებია **K 544-УД 1Б**-ის და **K 140-УД 13**-ის მარკების ოპერაციული გამაძლიერებლები. მეორე ფილტრის მაქსიმალური ჩახშობის ზოლი იწყება 40 ჰერციდან, და განკუთვნილია გამაძლიერებლის ბლოკში აღძრული პარაზიტული სიგნალების ჩასახშობად. ბოგირში ტევადობის წყობილად გამოყენებული იყო ინგლისური წარმოების "SULEVAN"-ის მარკის წინააღმდეგობის წყობილი. ბოგირის მუდმივ მხარში ჩართულია საბჭოური წარმოების P-33-ის მარკის წინააღმდეგობის წყობილი. ერთიანი ექსპერიმენტალური დანადგარის აპარატურული ნაწილის მეტროლოგიური მახასიათებლების სიზუსტე დადგენილი იყო ექსპერიმენტის პირობების შესაბამის სტანდარტულ **R,C** ექვივალენტებზე. შემოწმების შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ელექტროქიმიური ექსპერიმენტის ყველაზე უფრო მკაცრ პირობებში ცდომილება არ აღემატება 2%-ს. ცხრილში წინააღმდეგობის მაღალი მნიშვნელობები და ტევადობის დაბალი მნიშვნელობები შეესაბამება წყალხსნარებში  $10^{-5}$  M, ხოლო ორატომიან სპირტებში  $10^{-3}$  M ხსნარების წინააღმდეგობებს და ოემ-ის მინიმალურ ტევადობებს.

ელექტროქიმიური უჯრედის კონსტრუქცია მოცემულია სურათზე 2. სამუშაო ელექტროდად გამოყენებული იყო **Hg** სტანციონალური ელექტროდი. ელექტროდი წარმოადგენს მინის ცილინდრულ ღეროში შელღობილ **Pt**-ის 0.3 მმ-იანი

მავთულის შიშველ და წინასწარ ამალგამირებულ ტორსზე ჩამოკიდებულ Hg-ის სფერულ წვეთს. კარგად ამალგამირებული 0.3 მმ-ის დიამეტრის Pt-ის ტორსი უზრუნველყოფს მასზე ჩამოკიდებული Hg-ის ოთხი წვეთის სფერულ ფორმას.

ცხრილი 1.

დაბალი სიხშირის იმპედანსური დანადგარის მეტროლოგიური მონაცემები

<i>R, C</i> სტანდარტების მნიშვნელობები		გაზომილი <i>C</i> ს მნიშვნელობები		
<i>C</i> , მიკროფარადი	<i>R</i> , კილომი	2 ჰერცი	7 ჰერცი	35 ჰერცი
0.105	0	0.105	0.105	0.105
0.105	100	0.105	0.105	0.105
0.105	300	0.105	0.105	0.105
0.505	0	0.505	0.505	0.5049
0.505	100	0.505	0.505	0.5047
0.505	300	0.505	0.505	0.5045
0.705	0	0.705	0.705	0.7048
0.705	100	0.7049	0.7045	0.702
0.705	300	0.7047	0.704	0.695

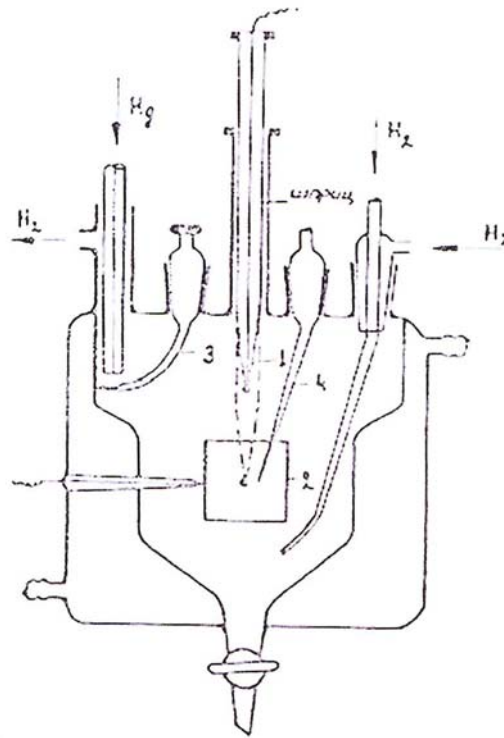
ექსპერიმენტების დროს გამოიყენება ერთი წვეთი. ძველი წვეთის ახალით შეცვლისას მინის ცილინდრულ ღეროს აქვს ვერტიკალური გადაადგილების საშუალება უჯრედის ჰერმეტიკულობის დარღვევის გარეშე.

Hg-ის წვეთის ზედაპირის ფართი იზომებოდა რამოდენიმე მეთოდით: ოპტიკურით, წონითი და კაპილარიდან მისი წვეთვის პერიოდის დადგენის მეთოდებით. ოპტიკური მეთოდი მდგომარეობს მიკროსკოპით ათვლილი წვეთის გეომეტრიული პარამეტრების და მე-7 განტოლებით ჩატარებულ გამოთვლაში.

$$S=2\pi R(R+(R^2 - a^2)) \quad (17)$$

აქ, *R* – წვეთის რადიუსია, *a* - Pt-ის მავთულის ტორსის რადიუსი, *S*- წვეთის ზედაპირის ფართი. სპეციალური ცდებით დადგენილი იყო, რომ წვეთის ვიბრაცია სხვადასხვა სისტემებში (შესაბამისად ადგილი აქვს ზედაპირის ფართის საგრძნობ ცვლილებას) იწყება მასზე მხოლოდ 200 ±250 მგ-ის ინტენსივობის დაბალი სიხშირის სიგნალის ზემოქმედებისას. ყოველი ცდის წინ, სხვადასხვა შემადგენლობის სისტემებში წვეთის ზედაპირის ფართი იზომებოდა კაპილარიდან გამოდინების სიჩქარის და წვეთვის პერიოდის მონაცემებიდან. დამხმარე ელექ-

ტროდად გამოყენებულია 1,5 სმ-ის დიამეტრის და 1,5 სმ-ის სიმაღლის Pt-ის ფირფიტისგან დამზადებული ცილინდრი. ასეთი გეომეტრიული ზომების ცილინდრის ცენტრში განთავსებული მუშა ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის სიხშირული დისპერსია და დამხმარე ელექტროდის ტევადობის სიდიდის ზედდება სამუშაო ელექტროდის ტევადობაზე მინიმალურია.



სურათი 2. ტევადობის საზომი ელექტროქიმიური უჯრედი. 1-სამუშაო ელექტროდი, 2-დამხმარე ელექტროდი, 3-ნიჩაფი, 4-შესადარებელი ელექტროდი.

ზემოთ აღწერილი ბოგირის და ელექტროქიმიური უჯრედის საშუალებით, შესაძლებელი გახდა Hg-ის ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის კვლავ-წარმოებადი რაოდენობრივი მონაცემების ათვლა ორატომიანი სპირტებში ელექტროლიტების  $10^{-3}$  M რიგის განზავებისას. ექსპერიმენტალური მონაცემების ცდომილება  $2\div 30$  პერცის სიხშირულ დიაპაზონში, და  $0.01\div 1$  მიკროფარადი ( $\mu F$ ) ტევადობის დიაპაზონში არ აღემატებოდა  $\pm 1-1,5$  %-ს.

წარმოდგენილ სამუშაოში ელექტროდის პოტენციალის მნიშვნელობები ყველგან ათვლილია ერთიდაიგივე ნაჯერი კალომელის ელექტროდის (ნაჯ. კალ.ე.) მიმართ. პლესკოვის მეთოდით გაზომილი, ორი სითხის საზღვარზე (*წყა-*

ლი/ორატომიანი სპირტები) არსებული პოტენციალთა სხვაობა არ აღემატებოდა 0.02 მვ-ს.

## II. 2. ზედაპირული დაჭიმულობის გაზომვის მეთოდები

ჰაერი/სითხის საზღვარის ზედაპირული დაჭიმულობის მონაცემები ( $\gamma E$ -მრუდები) მიღებულია რეზინდერის მეთოდით [169]  $Hg$ /ხსნარის ზედაპირული დაჭიმულობის მონაცემები მიღებულია  $C, E$  – მრუდების უკუინტეგრირების და კაპილარიდან ვერცხლისწყლის წვეთვის პერიოდის პოტენციალზე დამოკიდებულების ( $\tau E$ -) მრუდების დამუშავებით.  $\tau E$ -მრუდები ათვლილია პოლაროგრაფ  $ПУ-1$ -ში არსებული წვეთის სიცოცხლის ხანგძლივობის აღმრიცხველი ელექტრონული სქემის და  $\Psi 3-34$  მარკის სიხშირზომის შესაძლებლობების კომბინირებით. დანადგარების ამ კომპლექტს შეუძლია წვეთების რიცხვის გაზრდის ხარჯზე დიდი სიზუსტით განსაზღვროს კაპილარიდან წვეთვის პერიოდი მაღალი სიბლანტის მქონე გამხსნელებში.

## II. 3. მეორე ჰარმონიკის სიგნალების გაზომვის მეთოდები

$Hg$ /ელექტროლიტების ხსნარების საზღვარზე, ორმაგი ელექტრული შრის აგებულებისა და ორგანულ ნივთიერებათა ადსორბციის შესასწავლად ზემოთ აღწერის ტრადიციულ ექსპერიმენტალურ მეთოდებთან ერთად ზოგიერთ შემთხვევაში გამოყენებული იყო წინამდებარე სამუშაოს ავტორის უშუალო მონაწილეობით განხორციელებული, ჩვენს მიერ დაპატენტებული და ელექტროქიმიური ექსპერიმენტების პრაქტიკაში ჩანერგილი მეორე ჰარმონიკის სიგნალების გამოზომი დანადგარები.

ელექტრომაგნიტური გამოსხივების და მეორე ჰარმონიკის მეთოდების არსი მდგომარეობს შემდეგში: მუდმივი პოტენციალით პოლარიზებულ ელექტროდზე ედება განსაზღვრული ინტენსივობისა და  $\nu$  სიხშირის სინუსოიდალური სიგნალი. შედეგად, პოტენციალების იმ უბანში, სადაც ლითონ/ხსნარის სისტემა ავლენს არაწრფივ და არასიმეტრიულ პოლარიზაციულ თვისებებს, ფაზათა გამყოფი ზედაპირი აჰენერირებს  $2\nu, 3\nu$  და ა.შ. სიხშირის სიგნალებს. ამ სიგნალებიდან  $2\nu$  სიგნალი ყველაზე ინტენსიური და გაზომვადია (სახვადასხვა შემთხვე-

ვაში მათი ინტენსივობა 1 დან 100 მიკრო ვოლტის ფარგლებშია ). *ოეშ* –ში ჰენერირებული ამ სიგნალების ფიქსირება და რეგისტრაცია შეიძლება როგორც ელექტროქიმიური უჯრედის მახლობლად განლაგებული ანტენით, ასევე ელექტროდის პოლარიზაციის წრედში გალვანური კონტაქტით. ამრიგად პირველ შემთხვევაში ვღებულობთ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების პოტენციალზე დამოკიდებულების მრუდებს (*ემგ, E-*), ხოლო მეორე შემთხვევაში მეორე ჰარმონიკის სიგნალების პოტენციალზე დამოკიდებულების მრუდებს (*მჰს, E-*მრუდები). ორივე შემთხვევაში ეს სიგნალები აღიძვრება ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ელექტროდის პოტენციალის და ელექტროლიტის შემადგენლობის ცვლილების შესაბამისად და აქედან გამომდინარე ატარებენ გარკვეულ ინფორმაციას *ოეშ*-ში მიმდინარე ცვლილებების შესახებ. ზოგადი მოსაზრებებიდან გამომდინარე, *ემგ, E-* და *მჰს, E-* მრუდები შეიძლება ატარებდნენ ერთმანეთისგან განსხვავებულ ინფორმაციასაც. პირველ შემთხვევაში ჰენერირებული სიგნალი ხსნარის მოცულობის გავლისა და მასთან ურთიერთქმედების შემდეგ ფიქსირდება ანტენით. მეორე შემთხვევაში კი სიგნალი იზომება უშუალოდ ელექტროდის პოლარიზაციის წრედში. თავისი ინტენსივობით, ელექტროქიმიური უჯრედის პოლარიზაციულ წრედში გაზომილი *მჰს*-სიგნალი ყველა შემთხვევაში ერთი რიგით უფრო მაღალია *ემგ*-ის ინტენსივობაზე. გამომდინარე აქედან, ფაზათა გამყოფ საზღვარზე მიმდინარე პროცესების შესასწავლად უფრო მეტად მიზანშეწონილად შეიძლება ჩაითვალოს *მჰს, E-* მრუდების მეთოდი. ამავე დროს, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ *ემგ, E-* მრუდები, ზედაპირზე მიმდინარე ადსორბციული პროცესების გარდა, შეიცავენ ინფორმაციას მოცულობაში მიმდინარე პროცესების შესახებ. ამ შესაძლო უპირატესობასთან ერთად *ემგ*-ის გაზომვას აქვს სპეციფიური ექსპერიმენტალური სირთულეები. კერძოდ, ანტენის გეომეტრიული პარამეტრების, ცვლადი დენის მოქმედი სიგნალის ამპლიტუდის, ელექტროლიტის კონცენტრაციისა და შედგენილობის მუდმივობისას, *ემგ* -ის სიგნალების ინტენსივობა დამოკიდებულია ელექტროდის პოლარიზაციის წრედის საერთო წინააღობისა და ელექტროქიმიური უჯრედის წინააღობის სიდიდეების თანაფარდობაზე. რადგანაც მეორე ჰარმონიკის *ემგ* -ის წყაროს წარმოადგენს ელექტროდ/ელექტროლიტის ფაზათა გამყოფი საზღვარი, ხოლო გარე წრედს, მუდმივი და ცვლადი დენით ელექტროდის პოლარიზაციის წრედი, ამიტომ *ემგ*-ის მაქსიმალური სიდიდეები მიიღწევა შემდეგი პირობებისას:

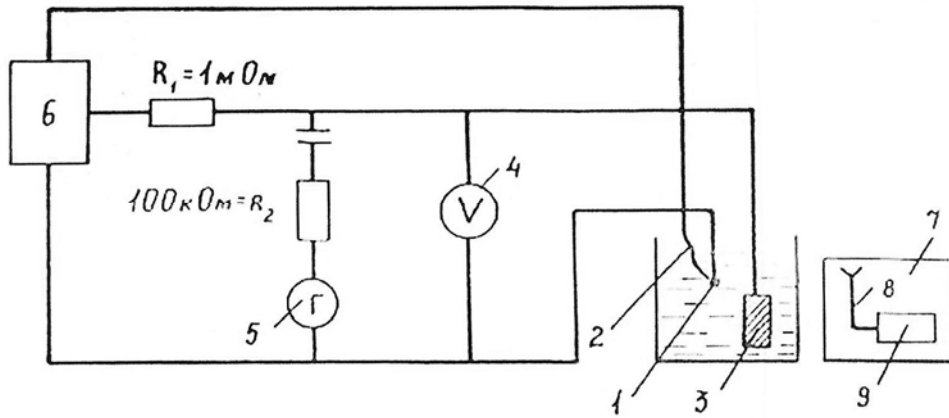
$$Z_{\Sigma} \ll Z_{\text{წ.}}$$

(18)

სადაც  $Z_{\Sigma}$  და  $Z_{\text{წ.}}$  – უჯრედის და გარე წრედის იმპედანსები, შესაბამისად.

ჩვენს მიერ განხორციელებული და გამოყენებული *ემგ*-ის დანადგარის ბლოკ-სქემა მოცემულია სურათ 3-ზე.

ელექტროდის პოლარიზაცია ხორციელდება **II-5848** მარკის პოტენციოსტატით. ელექტროდზე მოქმედი ცვლადი დენის სიგნალის წყაროდ გამოყენებულია **Г3-34** მარკის გენერატორი. ფაზათა გამყოფ საზღვარზე გენერირებული სიგნალების ეფექტური დაჭერას უზრუნველყოფს 2 სმ დიამეტრისა და 12 სმ სიმაღლის მქონე, უჯრედის ირგვლივ სიმეტრიულად განლაგებული, ცილინდრული ფორმის ანტენა. ანტენა ეკრანირებული სადენით უერთდება **CK4-56** მარკის სპექტრის ანალიზატორის შესასვლელს, რომელიც საშუალებას იძლევა ელექტროდის გამოსხივების სპექტრი ( $0,2 \div 60$  კილოჰერცის დიაპაზონში) საკმარისი გარჩევის უნარით განაცალკევოს შემავალი სიგნალი. სპექტრის ანალიზატორის გამოსასვლელი მიერთებულია ორკოორდინატულ თვითმწერთან **H-306**, რომელიც *ემგ, E*- მრუდებს იწერს პოტენციალის განშლის უწყვეტ რეჟიმში. ექსპერიმენტალური მონაცემების ჩაწერისას პოტენციალის ზრდის სიჩქარე შეადგენს 2 მვ/წმ-ს. ეს სიჩქარე საკმარისია წონასწორული *ემგ, E*- მრუდების მისაღებად. ზემოქმედების სიგნალის სიხშირე შეესაბამება  $400 \pm 3$  ჰერცს. მუდივი დენის პოტენციალზე ზედდებული ცვლადი სიგნალის ამპლიტუდას იზომებოდა ელექტროქიმიური უჯრედის მომჭერებზე **B3-38** მარკის ვოლტმეტრით. ცვლადი სიგნალის ამპლიტუდის მნიშვნელობა უჯრედის მომჭერებზე უმრავლეს შემთხვევაში შეადგენდა  $50 \pm 5$  მვ-ს. ანალიზატორზე რეგისტრირებული სიგნალის სიხშირეს ვინარჩუნებდით  $2 \times 400$  ჰერცის ფარგლებში.



**სურათი 3.** ელექტროდის ელექტრომაგნიტური გამოსხივების გამზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა. 1- მუშა ელექტროდი, 2- შესადარებელი ელექტროდი, 3-დამხმარე ელექტროდი, 4-ცვლადი დენის მაღალომიანი ვოლტმეტრი (B3-38), 5 –სიგნალის გენერატორი (Γ3-34), 6 – პოტენციოსტატი Π -5848; 7- რეგისტრაციის ბლოკი, რომელიც შედგება: 8 –ანტენისგან, 9-სპექტრის ანალიზატორისგან CK4-56.

აუცილებელი განმარტებებისათვის აღსანიშნავია შემდეგი: რეზისტორები  $R_1$  და  $R_2$  შერჩეული არიან დანადგარის სქემაში გამოყენებული სტანდარტული გამზომი ხელსაწყოების შესაძლებლობების გათვალისწინებით და გათვლილი არიან 10 კილომის წინააღმდეგობის მქონე ელექტროქიმიური უჯრედისათვის არაწყალხსნარებში ეს შეესაბამება  $10^{-2}$  მოლ/ლიტრი განზავების მქონე ელექტროლიტების წინააღმდეგობას. ორგანული გამხსნელების შემთხვევაში  $R_1$  და  $R_2$  –ის მნიშვნელობები უნდა გაიზარდოს ერთი რიგით მაინც, რაც ერთის მხრივ არ იძლევა ელექტროდის პოლარიზაციის სწრაფი განხორციელების საშუალებას და მეორეს მხრივ *ემგ*-ის ინტენსივობა მნიშვნელოვნად იცვლება ანტენის მდებარეობის მცირე ცვლილებით და ზოგიერთ შემთხვევაში მცირდება ანალიზატორის სარეგისტრაციო შესაძლებლობების ზღვრამდე. სპეციალურად ჩატარებული ცდების საფუძველზე დადგენილი იყო, რომ როდესაც  $R_1 = 1$  მეგაომს, ხოლო  $R_2 = 100$  კილომს, უჯრედის წინააღმდეგობის 100%-ით გაზრდას შეუძლია გამოიწვიოს დაფიქსირებული გამოსხივების მხოლოდ  $2 \div 3\%$ -იანი ცვლილება. აღნიშნული კონცენტრაციების ფარგლებში *ემგ*-ის გაზომვის სიზუსტე საკმარისი აღმოჩნდა კვლავწარმოებადი რაოდენობრივი მონაცემების მისაღებად.

უჯრედის კონსტრუქცია საშუალებას იძლეოდა ერთი და იგივე პირობებში, *ემგ, E-* მრუდების გარდა, **IIY-1** მარკის პოლაროგრაფზე, აგვეთვალა *C, E-* მონაცემებიც. *C, E-* მრუდების ათვლისას ცვლადი დენის სიხშირე შეადგენდა 25 ჰერცს, ამპლიტუდა – 10 მვ, პოტენციალის გაშლის სიჩქარე – 5 მვ/წმ. ერთი და იგივე ელექტროქიმიური უჯრედის გამოყენება და ორი ხელსაწყო, პოტენციოსტატისა **II-5848** და პოლაროგრაფის პოტენციალების სკალების შეთავსება იძლეოდა ერთი და იგივე ხსნარში *C, E-* და *ემგ, E-* მონაცემების ერთდროული ანალიზის მართებულობის გარანტიას პოტენციალის მნიშვნელობის ათვლის თვალსაზრისით.

სურათ 3-ზე მოცემული დანადგარით ორგანული ნაერთების ადსორბციის კვლევამ გამოავლინა: 1) უშუალოდ ელექტროდ/ხსნარის გამყოფ საზღვარზე ცვლადი პოტენციალის ამპლიტუდის გაზომვის და სტაბილიზაციის, 2) პოტენციალის ცვლადი შემადგენლის ძირითად სიგნალთან თანდაყოლილი ჰარმონიკების მინიმიზაციის, 3) სასარგებლო სიგნალის გამზომ სქემაში გაჟონვის მინიმიზაციის, 4) ელექტროქიმიური უჯრედის კონსტრუქციის და გამზომი სქემის დახვეწით, სასარგებლო სიგნალების სიხშირული დისპერსიის მინიმიზაციის და 5) მეთოდის შესაძლებლობების გაზრდის აუცილებლობა  $10^{-2}M$ -ზე უფრო განზავებულ ხსნარებში სამუშაოდ.

ელექტროდ/ხსნარის გამყოფ საზღვარზე ცვლადი პოტენციალის ამპლიტუდის ( $E_{v1}$ ) გაზომვის პირდაპირი გაზომვის მეთოდი, ამ შრის მიუწვდომლობის გამო, არ არსებობს. ელექტროქიმიურ ექსპერიმენტებში ჩვეულებრივ იზომება ცვლადი დენის პოტენციალის ვარდნა უჯრედის მომჭერებზე ( $E_v$ ). ეს სიდიდე შეიძლება გამოვსახოთ როგორც

$$E_v = IZ, \tag{19}$$

სადაც  $I$  – არის უჯრედში გამავალი ცვლადი დენის სიდიდე,  $Z$  – უჯრედის იმპედანსი, რომელიც პირველი მიახლოებით გამოისახება როგორც

$$Z = Z_1 + Z_2 \tag{20}$$

აქ  $Z_1$  - *ოეშ*-ის იმპედანსია,  $Z_2$  – ხსნარის იმპედანსი.

ელექტროდის იდეალური პოლარიზირების უბანში

$$Z_1 = -j (\omega C)^{-1} \tag{21}$$



სადაც  $\omega=2\pi\nu$ ,  $j=(-1)^{1/2}$ ,  $C$ -ორმაგი ელექტრული შრის ტევადობაა, რომელიც მცირედ არის დამოკიდებული ცვლადი დენის სიხშირეზე და პირველი მიახლოებით შეიძლება ჩავთვალოთ აქტიურ წინააღმდეგობად, ანუ გვექნება

$$Z_2 = R. \quad (22)$$

აქ  $R$ - ხსნარის ომური წინააღმდეგობაა.

განტოლება (19) და (20)-დან ვღებულობთ

$$E_v = I \times Z = I \times Z_1 + I \times Z_2 = E_{v1} + E_{v2}. \quad (23)$$

თანახმად (23)-ისა, უჯრედზე მოდებული  $E_v$  შეიძლება გამოვსახოთ როგორც ორმაგ ელექტრულ შრეზე  $E_{v1}$ -ის და ხსნარში  $E_{v2}$ -ის პოტენციალების ვარდნების ჯამი.

დიფერენციალური ტევადობის მეთოდი არ მოითხოვს  $E_{v1}$ -ის დიდი სიზუსტით გაზომვას. ამ მეთოდისთვის საკმარისია  $E_v$ -ს მუდმივობა. მაგრამ მკვლევარის ათვლის შემთხვევაში ეს მნიშვნელოვანია, ვინაიდან ზემოქმედების სიხშირის და სხვადასხვა პოტენციალზე ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის მნიშვნელობის ცვლილების გამო (21-ში იცვლება  $C$ -ს სიდიდე)  $E_{v1}$ -ის წილი  $E_v$ -ს სიდიდეში მნიშვნელოვნად იცვლება. მეთოდის ინფორმატიულობა კი იმ შემთხვევაში შეიძლება ჩაითვალოს დამაჯერებლად, როდესაც ორმაგ ელექტრულ შრეზე, როგორც სასარგებლო სიგნალის წყაროზე, ყველა შემთხვევაში ხორციელდება ერთი და იგივე ზემოქმედება.

$E_v$  -ის პირდაპირი გაზომვა პრაქტიკულად შეუძლებელია ორმაგი ელექტრული შრის ძალიან მცირე ზომების გამო.

$E_{v1}$ -ის მნიშვნელობა შეიძლება წინასწარი გათვლების საფუძველზეც იყოს მიღებული. (21) ÷ (23) განტოლებებიდან გამომდინარე გვაქვს

$$Z = R - (j/\omega C), \quad (24)$$

$$|Z| = (1/\omega^2 C^2 + R^2)^{1/2} = (1 + R^2 \omega^2 C^2)^{1/2} / \omega C, \quad (25)$$

$$E_v = I (1 + R^2 \omega^2 C^2)^{1/2} / \omega C, \quad (16)$$

$$E_{v1} = I / \omega C. \quad (27)$$

განტოლებებიდან (26) და (27)  $E_{v1}$  შეიძლება განისაზღვროს

$$E_v / E_{v1} = (1 + R^2 \omega^2 C^2)^{1/2}. \quad (28)$$

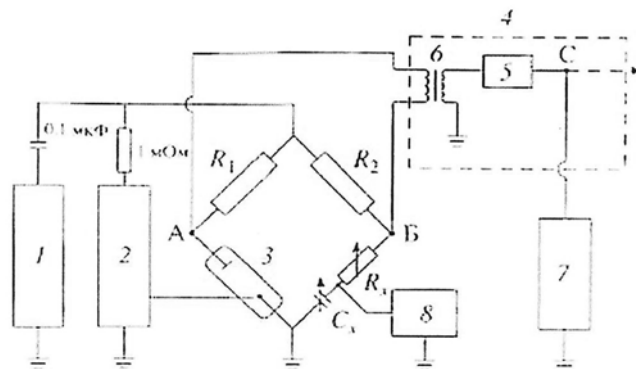
განტოლება (28) საშუალებას იძლევა, ელექტროდის ცალკეული პოტენციალის შესაბამისი  $C$ -ს და  $R$ -ის მნიშვნელობებისათვის, წინასწარ გაითვალოს  $E_v$ -ის ის მნიშვნელობები, რომლის დროსაც ელექტროდზე განხორციელებულია  $E_{v1} = \text{const}$ -ის პირობები.

როგორც ცნობილია, ბოგირის ბალანსის პირობებში, გამზომ დიაგონალზე პოტენციალების მნიშვნელობები ტოლია ფაზით და ამპლიტუდით. ბოგირის მუდმივი მხრების ტოლობის შემთხვევაში, ეს პირობა სრულდება როდესაც გამზომი მხარის ელემენტები,  $C_x$  და  $R_x$ , ზუსტად შეესაბამებიან უჯრედის ელემენტების იმპედანსებს. შესაბამისად, ბოგირის ბალანსის პირობებში გვაქვს

$$E_{v1} = E_{v1}^x, \quad (29)$$

სადაც-  $E_{v1}^x$  არის პოტენციალის ვარდნის სიდიდე ტევადობის წყობილის მომჭერებზე, ეს სიდიდე კი ექსპერიმენტულად გაზომვადია.

$E_{v1}$ -ის ექსპერიმენტალური მნიშვნელობის ზუსტი განსაზღვრისათვის ავტორის უშუალო მონაწილეობით შემუშავებული და განხორციელებულია მჰს,  $E$ - და  $C, E$ - მონაცემების ათვისების ბოგირული დანადგარები (იხილე სურათი 4).



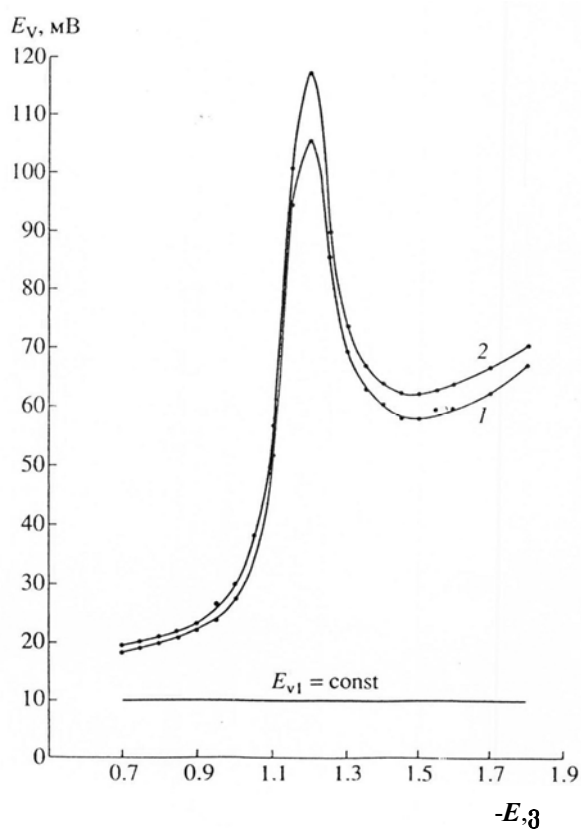
სურათი 4.  $C, E$  - და მჰს,  $E$ - მრუდების გადასაღები იმპედანსური ბოგირის ფუნქციონალური სქემა. 1- ცვლადი დენის გენერატორი Г3-34; 2- პოტენციოსტატი П-5848; 3 – ელექტროქიმიური უჯრედი;  $R_1$  და  $R_2$  - ბოგირის მუდმივი მხრების რეზისტორები;  $R_x$  და  $C_x$ - წინააღმდეგობისა და ტევადობის წყობილები; 4- ნულ-ინდიკატორი Ф-582; 5- ნულ ინდიკატორის წინასწარი გამაძლიერებელი; 6- ნულ ინდიკა-

ტორის შემავალი ტრანსფორმატორი; 7-სპექტრის ანალიზატორი CK4-56; 8- სელექციური მიკროვოლტმეტრი

პარაზიტული სიგნალების მაქსიმალური კომპენსაციისათვის და ბალანსის კონტროლის გუმჯობესებისათვის ამ ექსპერიმენტულ დანადგარში განხორციელებულია შემდეგი. ნულინდიკატორი ბოგირთან შეერთებულია **A** და **B** წერტილებში. ბალანსის დროს, ამ წერტილებში, ზემოქმედების და პარაზიტული სიგნალები ინტენსივობითა და ფაზებით ერთმანეთის ტოლია. ბოგირში განხორციელებული  $R_1 + R_2 \gg R_x$  პირობის გამო, **A** და **B** წერტილში უჯრედში ჰენერირებული მკვ სიგნალის ინტენსივობები მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. ასეთ პირობებში ნულ ინდიკატორის წინასწარ გამამლიერებელში ზემოქმედების და პარაზიტული სიგნალები ურთიერთ კომპენსირდებიან, ხოლო სასარგებლო სიგნალი განიცდის შემდგომ გაძლიერებას, დამატებით ფილტრაციას და **C** წერტილიდან მიეწოდება ანალიზატორს.  $R_1$  და  $R_2$  წინააღმდეგობებად გამოყენებულია **C2-13** მარკის არაინდუქტიური რეზისტორები, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ შერჩეულია 0.5 %-ის სიზუსტით და აკმაყოფილებენ პირობას  $R_1+R_2 \gg 1/(2\omega \times C^d)$ . აქ  $C^d$  – ექსპერიმენტების დროს დიფუზური შრის ტევადობის მოსალოდნელი მინიმალური მნიშვნელობაა (პრაქტიკულად ეს სიდიდე განსაზღვრავს საერთო იმპედანსის მნიშვნელობას).

ჰექსანოლის ადსორბციულ-დესორბციული პიკის პოტენციალების უბანში,  $E_{v1}^x = \text{const} = 10$  მვ-ის პირობის დაცვით, ჩვენს მიერ ერთმანეთთან შედარებული იყო უჯრედის მომჭერებზე ექსპერიმენტალურად გაზომილი და განტოლება (28)-ით გამოთვლილი იგივე სიდიდე (სურათი 5, მრუდები 1 და 2).

$E_v$ , მვ



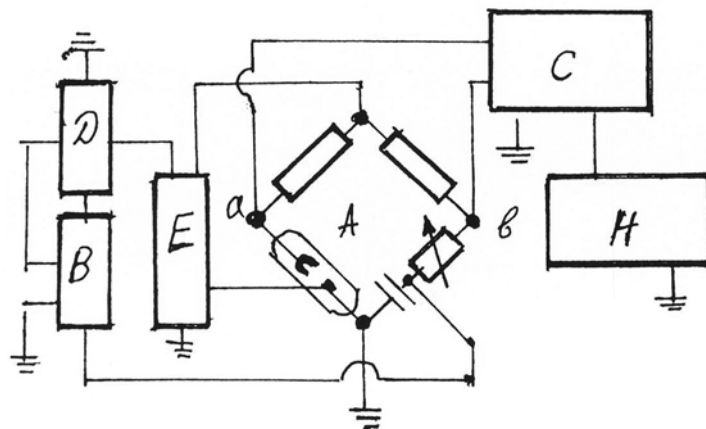
**სურათი 5.** 0,2 M NaCl + 0.03 M ნ-ჰექსანოლის წყალხსნარის შემთხვევაში, უჯრედის მომჭერებზე ექსპერიმენტალურად გაზომილი (1) და განტოლება (11)-ით გამოთვლილი (2)  $E_v$ -ს დამოკიდებულება ელექტროდის პოტენციალზე  $E_{v1}=10$  მვ და  $\nu=20$  ჰერცის პირობებში

როგორც სურათიდან ჩანს ექსპერიმენტალურად ათვლილი და განტოლება (25)-ით გამოთვლილი სიდიდეები მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, მაგრამ  $E_{v1}^x$ -ისგან მათი განსხვავება წყალხსნარებშიც კი ისეთი სახისაა, რომ ექსპერიმენტის ჩატარებამდე  $E_v$ -ს სიდიდეების წინასწარი გათვალისწინება პრაქტიკულად შეუძლებელია.

მოცემულ დანადგარს, მიუხედავად სწორი მეთოდური გადაწყვეტისა, 400 ჰერცზე უფრო დაბალ სიხშირეებზე (არაწყალხსნარების ელექტროლიტების მაღალი ომუერი წინააღმდეგობა და ტევადობების მნიშვნელობების დიდი დიაპაზონი მოითხოვს რაც შეიზღუება დაბალი სიხშირეების გამოყენებას) მუშაობისას ახასიათებდა რამოდენიმე ექსპერიმენტალური უხრეხულობა, რომელიც ძირითადად ეხება აპარატურულ ნაწილს. კერძოდ: პრინციპიალურ სქემაში (სურათი 4) ჩართული გენერატორი თავისი საქარხნო პარამეტრებით ვერ აკმაყოფილებს დაბალ სიხშირეებზე (20-200ჰერცი) გა-

მომუშავებულ სიგნალის სიხშირის საჭირო სტაბილურობას და მოითხოვს ოპერატორის მხრიდან მუდმივ კონტროლს და ჩარევას; 2) - სელექციური ვოლტმეტრის გამრჩევუნარიანობა მოითხოვდა მნიშვნელოვან გაუმჯობესებას ცვლადი დენის დაბალი სიხშირეების შემთხვევაში; 3) – ბოგირის ბალანსის მიღწევის პროცესში,  $E_{v1}^x$  -ის სტაბილური მნიშვნელობის განხორციელება ოპერატორისგან მოითხოვს გენერატორიდან გამომავალი სიგნალის მუდმივ კორექტიროლს, რაც მნიშვნელოვნად ახანგძლივებდა ექსპერიმენტალური მონაცენების ათვლის პროცესს; 4) ოპერატორის დიდ ყურადღებას მოითხოვს სიხშირის ანალიზატორის მუდმივი ფიქსირება 400 ჰერცზე უფრო დაბალ სიხშირეზე.

აღნიშნული ექსპერიმენტული სირთულეების აღმოსაფხვრელად, წარმოდგენილი სამუშაოს ავტორის უშუალო მონაწილეობით, შემუშავებულია მკვლევარის გამზომი გაუმჯობესებული ექსპერიმენტალური დანადგარი. დანადგარის მოქმედებაში ჩადებულია იგივე მეთოდოლოგიური პრინციპები რაც ჩამოყალიბებული იყო ნახაზ 5-ზე მოყვანილისათვის, შეცვლილია მხოლოდ ამ პრინციპების განხორციელების აპარატურული საშუალებები და განხორციელებილია ზემოთ მოყვანილი სირთულეების სასურველი დონეზე აღმოფხვრის ეფექტური შესაძლებლობები. დანადგარის გამარტივებული ბლოკ-სქემა მოცემულია სურათ 6ზე.



სურათი 6. C, E - და მკვლევარის მრუდების გაუმჯობესებული იმპედანსური ბოგირის ბლოკ სქემა. A- საკუთრივ ბოგირი, B-  $E_{v1}$  -ის სტაბილიზაციის ბლოკი, C -ნულ ინდიკატორის გამაძლიერებლის ბლოკი, D-ცვლადი ძაბვის გენერატორი, E - პოტენციოსტატი, H-ციფრული ვოლტმეტრი.

როგორც სურათი 6-დან ჩანს, რომ საკუთრივ ბოგირის სქემა (A ბლოკი – სურათზე ) იგივეა რაც სურათ 4-ზე მიცემული დანადგარისათვის. აქაც ბალანსის პირობებში, **a** და **b** წეტილებში ზემოქმედების და პარაზიტული სიგნალების სიხშირე და ფაზები ერთმანეთის ტოლია, ხოლო სასარგებლო სიგნალი **a** წეტილში **b**-სთან შედარებით მეტი.

$E_{v1}$  -ის სტაბილიზაციის მიზნით, **a** და **b** წეტილებიდან მოხსნილი ფაქტიური სიგნალის სიდიდე **B** ბლოკში მუდმივად დარდება ექსპერიმენტისათვის სასურველ  $E_{v1}$  -ის მნიშვნელობას (დანადგარი იძლევა  $E_{v1}$  -ის შემდეგ სტაბილურ მნიშვნელობებს: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 მვ). განსხვავების შემთხვევაში **B** ბლოკის გამაძლიერებლის გამოსავალი სიგნალი ცვლადი რეზისტორის საშუალებით არეგულირებს ცვლადი ძაბვის გენერატორიდან (**D**ბლოკი სურათზე 6-ზე) პოტენციოსტატში (**E** ბლოკი სურათზე 6) შემავალი ცვლადი სიგნალის ამპლიტუდას სანამ ტევადობის წყობილის მომჭერებზე გაზომილი ცვლადი პოტენციალის სიდიდე არ გაუტოლდება სასურველ  $E_{v1}$  -ს. ცვლადი პოტენციალის წყაროდ გამოყენებულია პოლონური წარმოების PO-16 -ის ტიპის (ფორმა "ZOPAN") გენერატორი (**D**-ბლოკი სურათზე 6), რომელც 18÷ 500 ჰერცის ფარგლებში დიდი სიზუსტით ( $\pm 1$  ჰერცი) აფიქსირებს გამომუშავებულ სიხშირეს. **a** და **b** წეტილებიდან სიგნალები მიეწოდება წინასწარი გამაძლიერებლის **C** ბლოკს. **C** ბლოკში ძირითად ფუნქციუნალურ ელემენტებად გამოყენებულია **KV-544** **VD 2A** მარკის ოპერაციული გამაძლიერებლები და **2T**-სებრი სიხშირული ფილტრები, რომლების უზრუნველყოფენ **a** და **b** წეტილებიდან მიწოდებული სიგნალის ემიტერული გამეორებას, დიფერენციალურ გაძლიერებას და სასარგებლო სიგნალის ფილტრაციას მაღალ დონეზე.

დანადგარში გამოყენებული **2T**-სებრი სიხშირული ფილტრები, მაღალი სიხშირული სიზუსტით და ჩაქრობის მაღალი კოეფიციენტით, აწყობილია მხოლოდ დანადგარის მუშაობის სიხშირეების მეორე ჰარმონიკებზე (ზემოქმედების სიხშირეებია 20,200,2000 ჰერცი, შესაბამისად მეორე ჰარმონიკები - 40, 400, 4000 ჰერცი). გავლის შემდეგ ზედმიწევნით გასუფთავებული  $\nu_2$  სიგნალი **C** ბლოკიდან მიეწოდება ნე-

ბისმირი მარკის ციფრულ ვოლტმეტერს (*D-ბლოკი სურათზე 7*) გენერირებული სიგნალის 1000-ჯერ გაძლიერებული მნიშვნელობით.

## II. 4. გამოყენებული გამხსნელები, რეაქტივები და მასალები

შესატყვისი ექსპერიმენტალური მეთოდების არჩევის გარდა, დასახული მიზნების წარმატებით განხორციელების კიდევ ერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს გამოყენებული რეაქტივების და მასალების სათანადო სისუფთავე.

სტანციონალური ვერცხლისწყლის ელექტროდის გამოყენების შემთხვევაში რეაქტივების სისუფთავის ხარისხი მნიშვნელოვნად აჭარბებს მწვეთავი ელექტროდისათვის წაყენებულ მოთხოვნებს. კვლევის ობიექტად ორატომიანი სპირტების როგორც გამხსნელების გამოყენების შემთხვევაში, გამხსნელის სისუფთავის ხარისხი მნიშვნელოვანია შემდეგი მიზეზების გამო: 1) – გამოსავალი რეაქტივები, მათი კვალიფიკაციის და წარმოშობის მიუხედავად, ყოველთვის შეიცავენ ელექტროქიმიურად აქტიური მინარევების გარკვეულ რაოდენობას. ეს აქტიური მინარევები შეიძლება იყოს დროში ორატომიანი სპირტების დაშლის პროდუქტები (*სინათლე, ტემპერატურა, შენახვის და ტრანსპორტირების პირობები*); 2) - ასევე გახსნელის სტაბილიზაციისათვის, ან რეაქტივის კვალიფიკაციის შესაბამისი, ნორმატიული მოთხოვნებით დაშვებული მინარევები. ზოგიერთი მინარევების მცირე რაოდენობაც კი პრაქტიკულად შეუძლებელს ხდის ზემოთ ჩამოთვლილი მეთოდებით დამაჯერებელი და კვლავწარმოებადი ექსპერიმენტალური მონაცემების მიღებას; 3) - ორატომიანი სპირტების ჰიდროსკოპულობის გამო, არსებობს იმის გარკვეული ალბათობა, რომ სისტემაში არსებულმა წყალმა გამოიწვიოს დიელექტრიკული მუდმივის, სოლვატაციური ეფექტების, ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ნივთიერებათა ადსორბციული თვისებების ისეთი ცვლილები, რომლებიც გადაფარავენ საკვლევი ობიექტის ჭეშმარიტ სიდიდეებს.

ზემოთ ჩამოთვლილის გათვალისწინებით, ორატომიანი სპირტების გასუფთავებისათვის გამოყენებული მეთოდები უზრუნველყოფდნენ მათ სრულ გასუფთავებას ელექტროქიმიურად აქტიური ნივთიერებებისაგან და არ იწვევდნენ გამხსნელის დაშლას გასუფთავების პროცესში.

“*ჩ.დ.ა.*” მარკის *გვ*-ის და *1,2-გვ*-ის გასუფთავება ხდებოდა გამოსავალი რეაქტივის ორჯერადი ფრაქციული გადადენით ვაკუუმის ქვეშ (*ვერცხლისწყლის სვე-*

ტის სიმაღლე  $10 \div 12$  მმ), შესაბამისად  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$  და  $120 \pm 3^{\circ}\text{C}$ -ზე. პირველი გადადენის საშუალო ფრაქცია უწყლოვდებოდა ახლად გამომშრალი  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –ს დამატებით ( $1$  ლიტრ გამხსნელზე  $20$  გ მარილი) და ნარევის  $24$  საათიანი დაყოვნებით. ხელმეორედ გადადენის შემდეგ, საშუალო ფრაქციის ნიმუში მოწმდებოდა სისუფთავეზე. დამაკმაყოფილებელი პასუხის შემთხვევაში გამხსნელი შემდგომი გამოყენებისათვის გერმეტულად ინახებოდა სპეციალურ მინის წურჭელში. ექსპერიმენტისთვის ხსანარების დასამზადებლად გამოიყენებოდა გასუფთავებული გამხსნელები, რომელთა შენახვის ვადა არ აღემატებოდა  $10 \div 12$  დღეს. ტესტირების არადამაკმაყოფილებელი შედეგის შემთხვევაში გასუფთავების პროცესი მეორედებოდა. ვაკუუმური გადადენის შედეგად გამხსნელის სისუფთავე მოწმდებოდა P-38 მარკის წინააღმდეგობის ბოგირით. ორჯერ გადადენილი *გგ*-ის ხვედრითი გამტარებლობის სიდიდე  $20^{\circ}\text{C}$ -ზე შეადგებდა  $2,2 \times 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/ომ  $\pm 3\%$ -ს, რაც დამაკმაყოფილებელ დამთხვევაშია ლიტერატურულ მონაცემებთან. იგივე პირობებში გასუფთავებული *1,2-გგ*-ის ხვედრითი გამტარებლობის სიდიდე შეადგენდა  $1,7 \times 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/ომ  $\pm 2\%$ -ს. გასუფთავებული გამხსნელები გამტარებლობის ამ მნიშვნელობებს სტაბილურად ინარჩუნებდნენ  $20 \div 25$  დღის განმავლობაში. წყლის შემცველობა მოწმდებოდა ფიშერის მეთოდით და არ აჭარბებდა  $0,06$  მოცულობით პროცენტს. გადადენილი გამხსნელების სისუფთავე ელექტროქიმიურად აქტიური მინარევების არსებობაზე, მოწმდებოდა მწვეთავ ელექტროდზე დიფერენციალური ტევადობის მეთოდით IIY-1 მარკის პოლაროქრაფის მაღალ მგრძობიარობაზე. ექსპერიმენტისთვის ხსანარების დასამზადებლად გამოიყენებოდა გასუფთავებული გამხსნელები, რომელთა შენახვის ვადა არ აღემატებოდა  $10 \div 12$  დღეს. ორგანული მინარევების არსებობის შემოწმების მიზნით, ამ და დანარჩენი გამხსნელების სისუფთავის ერთერთ საიმედო კრიტერიუმს წარმოადგენდა  $E_{\theta}$ -ის სიახლოვეში დიფერენციალური ტევადობის მნიშვნელობის მუდმივობა  $20 \div 30$  წუთის განმავლობაში. ეს მეთოდი, როგორც წესი, გამოყენებული იყო *C, E*-მრუდების სერიის გადაღების წინ ფონური ელექტროლიტის ხსნარში.

*გგ*-ის და *1,2-გგ*-ის ანალოგიურად სუფთავდებოდა “Loba Chemic”-ის ფირმის წარმოების *1,3-გგ*, *1,2-ბგ*, *1,3-ბგ* და *1,4-ბგ*. გადადენის ტემპერატურა შეადგენდა  $125 \pm 3^{\circ}\text{C}$ . მხოლიდ ვაკუუმური გადადენის მეთოდით, ამ მინარევების ბოლომ-



დე მოცილება პრაქტიკულად შეუძლებელი აღმოჩნდა. ჩვენს მიერ შემუშავებული და დადგენილი იყო ამ გამხსნელების გასუფთავების შემდეგი მეთოდი: საწყისი რეაქტივის ყოველი ახალი ქილისთვის დიფერენციალურ პოლაროგრაფიული ანალიზის მეთოდით დადგენილი იყო მათში ელექტროქიმიურად აქტიური მინარევების არსებობა. საწყის რეაქტივზე ემატება გამომშრალი  $\text{LiOH}$  (ყოველ ლიტრ გამხსნელზე 100 გ  $\text{LiOH}$ ). ნარევი ხანგძლივი არევის შემდეგ ყოვანდება 10÷12 საათის განმავლობაში. უმრავლეს შემთხვევაში ნარევის ორგზის გადადენის შემდეგ მაღალი მგრძობიარობის პირობებში გადაღებულ დიფერენციალურ პოლაროგრამაზე აღარ შეინიშნებოდა საწყისი მინარევების არსებობა. გამხსნელების შენახვის ხანგძლივობა შეადგენს 7÷8 დღეს.

ზემოთ მოყვანილი მეთოდების გარდა, გასუფთავებული გამხსნელების სისუფთავებზე მიუთითებდა ელექტროდზე წვეთის შეცვლისას  $C, E$ - მონაცემების სტაბილურობა, ფარადული დენების უმნიშვნელო სტაბილური სიდიდეები, წვეთების გამოცვლისას და სხვადასხვა პერიოდში მიღებული ერთი და იგივე საკვლევი სისტემის ექსპერიმენტალური მონაცემების მაღალი კვლავწარმოება ( $\pm 2\%$ ).

ექსპერიმენტების ჩატარების დროს გამოყენებული იყო მხოლოდ "P0"-ის მარკის ვერცხლისწყალი. გამოყენების წინ, "P0"-ის მარკის უხმარი ვერცხლისწყალი ექვემდებარებოდა ვაკუუმურ გადადენას. ხმარებაში ნამყოფი ვერცხლისწყალი სუფთავდებოდა შემდეგი ოპერაციების თანმიმდევრული ჩატარებით: შესაძლო მექანიკური მინარევებიდან მინის ძაბრში ჩადგმულ წვრილად დასვრეტილ ფილტრის ქაღალდში გატარებით; გაფილტრული ვერცხლისწყალი წვრილი წვეთების ერთხელ 10÷15% აზოტმჟავით, ორჯერ ბიდისტილატით, ერთხელ გადადენილი ეთილის სპირტით და ორჯერ ისევ ბიდისტილატით ავსებულ მინის სვეტში გატარებით (*სვეტის სიმაღლე - 0,5მ*); შრებოდა დასვრეტილი ფილტრის ქაღალდში გატარებით და ბოლოს იდენებოდა ვაკუუმის ქვეშ სპეციალურ კვარცის დანადგარში. გადადენის პროცესში ვერცხლისწყლის და ვაკუუმ ტუმბოს ზეთების ორთქლის კონტაქტის გამოსარიცხად გადასადენ დანადგარსა და ვაკუუმის ტუმბოს შემაერთებელ ხაზში ჩადგმული იყო თხევადი აზოტის დამჭერი. გადადენილი ვერცხლისწყლის მარაგი ინახებოდა სინათლის გაუმტარ მინის ჭურჭელში მშრალად.

ჩვენს მიერ გამოყენებული არაორგანული მარილების ხსნადობა საშუალებას იძლეოდა მათი გადაკრისტალეზა ჩატარებულიყო წყალხსნარებიდან. სასურველ დონეზე გასუფთავების მიზნით ტარდებოდა სამჯერადი გადაკრისტალეზა. ანიონ  $F^-$ -ის შემცველი მარილების გადაკრისტალეზა და შენახვა ხდებოდა სპეციალურად დამზადებულ ფტოროპლასტის ჭურჭლებში, გამრობა და გამოწვა პლათინის ტიგელში. ტემპერატურამდგრადი მარილები გადაკრისტალეზის და დაბალტემპერატურული გამოშრობის შემდეგ ცხელდებოდნენ  $400 \div 450^{\circ}C$ -ზე პლათინის ტიგელში.  $LiClO_4$  და  $NaClO_4$  სამჯერადი გადაკრისტალეზის შემდეგ შრებოდნენ ვაკუუმის ქვეშ შესაბამისად  $120^{\circ}$  და  $180^{\circ} C$ -ზე 5 საათის განმავლობაში. შრობის პროცესში, ვაკუუმტუმბოსა და საშრობ ჭურჭელს შორის მოთავსებული თხევადი აზოტის დამჭერი გამორიცხავდა მარილის კონტაქტს ვაკუუმის ზეთის ორთქლთან. გასუფთავებული ჰიდროსკოპული მარილები (გარდა  $F^-$ -იონის შემცველის მარილებისა) ინახებოდა ცდების ერთი სერიისათვის საკმარისი წონაკების ოდენობით მინის ამპულაებში.

ხსნარში გახსნილი ატმოსფერული ჟანგბადის მოსაცილებლად, ელექტროქიმიურ უჯრედში მოთავსებული საკვლევი ელექტროლიტი 30 წუთის განმავლობაში იბერებოდა "OCY" მარკის ჰელიუმის ნაკადით. უჯრედის კონსტრუქცია (სურათი 3) ითვალისწინებდა ექსპერიმენტის მონაცემების ათვლის პერიოდში ხსნარის ზემოთ არსებული სივრცის მუდმივ განზერვას ჰელიუმის ნაკადით.

ექსპერიმენტული მომაცემები მიღებულია ხსნარების სხვადასხვა ტემპერატურაზე. ხსნარის ტემპერატურა უჯრედში რეგულირდებოდა  $\pm 1^{\circ}C$ -ის სიზუსტით წყლის თერმოსტატის საშუალებით.

$Hg$ -ის ელექტროდის პოტენციალები ყველა შემთხვევაში იზომებოდა წყალზე დამზადებული ნაჯერი კალომელის ელექტროდის მიმართ (ნაჯ.კ.ე.), რომელიც უჯრედთნ მიერთებული იყო მინის ონკანიანი ელექტროქიმიური ბოგირის საშუალებით. ბოგირის ერთი მხარე მუდმივად ივსებოდა ნაჯერი  $KCl$ -ს წყალხსნარით, მეორე კი უჯრედში არსებული საკვლევი ხსნარით

### თავი III

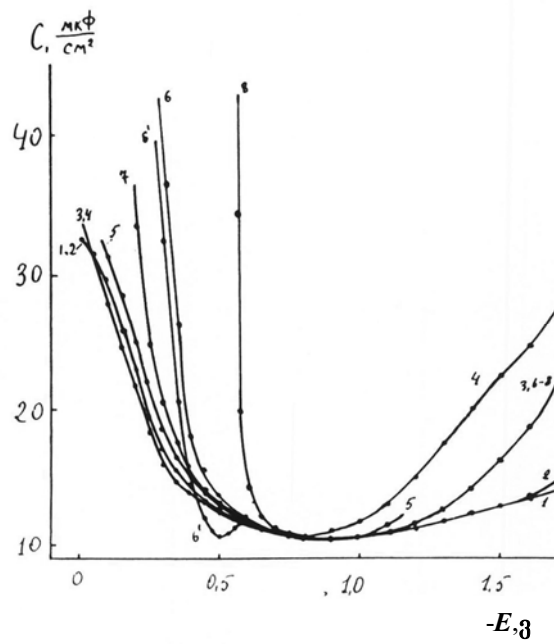
## ორმაგი ელექტრული შრის დახასიათება არაორგანული იონების ადსორბციის შემთხვევაში

ელექტროდის ზედაპირზე არაორგანული იონების ადსორბციის ენერგია განისაზღვრება იონთა სოლვატაციური თვისებებით ხსნარის მოცულობაში და გამხსნელის დიპოლების ელექტროდის ზედაპირთან ურთიერთქმედების ენერგიით. ნაკლებად სოლვატირებული იონის შემთხვევაში მისი მუხტის ეფექტური სიდიდის მნიშვნელობა და ქიმიური ბუნება მძაფრად აისახება იონის ადსორბციაზე, და რიგ შემთხვევაში ფარავს საკუთრივ გამხსნელის დიპოლების ურთიერთქმედებების თავისებურებებს. აქედან გამომდინარე, დასახული ამოცანების თამიმდევრული გადაწყვეტის ერთერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს ორატომიანი სპირტებიდან ვერცხლისწყალზე სხვადასხვა იონების აქტივობის რიგის დადგენა. წინამდებარე ნაშრომში, ამ საკითხებიდან ზოგიერთი განხილულია საკვლევი სისტემების დიფერენციალური ტევადობის ექსპერიმენტალური მონაცემების თეორიული დამუშავების საფუძველზე.

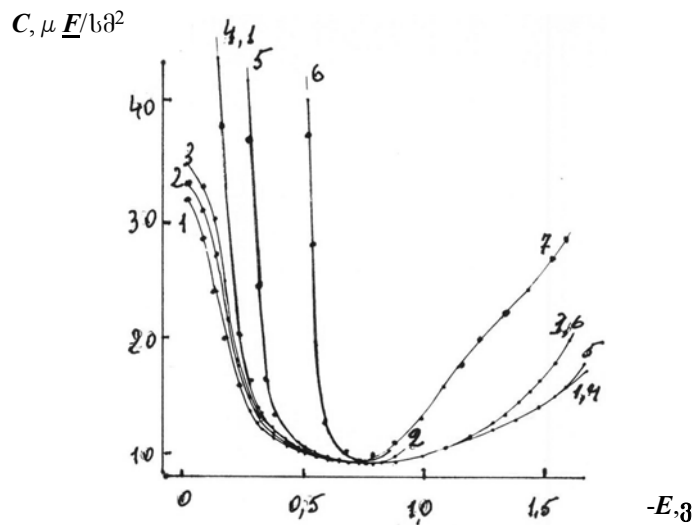
#### III. 1. დიფერენციალური ტევადობის მრუდების ზოგადი დახასიათება

სხვადასხვა ოპატომიან სპირტებში ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ - მრუდები ზოგიერთი 1,1-ვალენტიანი ელექტროლიტებისათვის მოცემულია სურათებზე 7÷10.

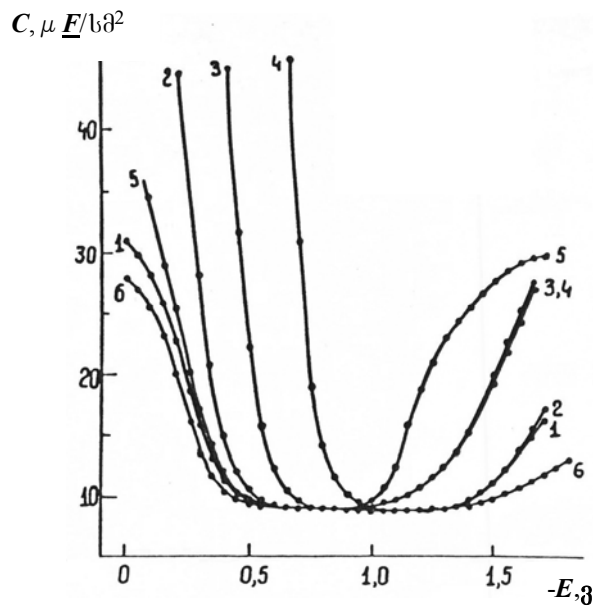
$$C, \mu \underline{E}/\text{სმ}^2$$



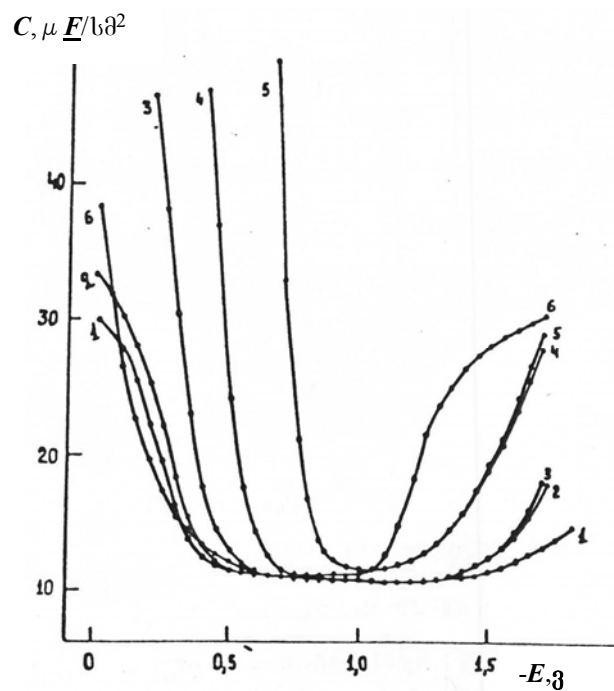
სურათი 7. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$  -მრუდები  $\text{pH}$ -ში გახსნილი 0.1 M ელექტროლიტებისათვის: 1-  $\text{LiClO}_4$ ; 2-  $\text{NaClO}_4$ ; 3-  $\text{KF}$ ; 4-  $\text{CsF}$ ; 5-  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 6-  $\text{KBr}$ ; 7- $\text{KI}$ ; 6<sup>1</sup> - 0.02M  $\text{KBr}$ . სიხშირე 7 ჰერცი,  $T=20^\circ\text{C}$ .



სურათი 8. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$  -მრუდები  $\text{pH}$ -ში გახსნილი 0.1 M ელექტროლიტებისათვის: 1-  $\text{LiClO}_4$ ; 2-  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3-  $\text{KNO}_3$ ; 4-  $\text{LiCl}$  5-; 6-  $\text{NaBr}$ ; 7-  $\text{CsCl}$ . სიხშირე 7 ჰერცი,  $T=20^\circ\text{C}$ .



სურათი 9. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $I, 3$ -ბგ-ში გახსნილი  $0,1M$  ელექტროლიტებისათვის: 1 –  $NaNO_3$ ; 2 –  $NaCl$ ; 3 –  $KBr$ ; 4 –  $KI$ ; 5 –  $CsF$ ; 6 –  $LiClO_4$ . სიხშირე 7 ჰერცი.  $T = 20^\circ C$ .



სურათი 10. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $I, 3$ -ბგ-ში გახსნილი  $0,1M$  ელექტროლიტებისათვის: 1 –  $LiClO_4$ ; 2 –  $NaNO_3$ ; 3 –  $NaCl$ ; 4 –  $KBr$ ; 5 –  $KI$ ; 6 –  $CsF$ . სიხშირე 7 ჰერცი.  $T = 20^\circ C$ .

გარეგნული ფორმით, ნახაზებზე წარმოდგენილი ეს  $C, E$ - მრუდები ერთმანეთის მსგავსია. პოტენციალთა კათოდურ უბანში სხვადასხვა კათიონის შემთხვევაში

ტევადობის მნიშვნელობები განსხვავებულია. კერძოდ,  $\text{Li}^+$ - და  $\text{Cs}^+$ -ზე გადასვლისას ტევადობა იზრდება და ეს ზრდა თვისობრივად ემთხვევა სხვა კლასის გამხსნელებისათვის არსებულ თვისობრივ სურათს [30,31,78,156-158]. ტევადობის ზრდის საწყისი კათოდური პოტენციალის მნიშვნელობის შემცირების, ან რომელიმე ფიქსირებულ კათოდურ პოტენციალზე სხვადასხვა კათიონის ტევადობის ზრდის სიდიდის მიხედვით, შეიძლება ვიმსჯელოთ კათიონების ადსორბციის ზრდაზე. პოტენციალების კათოდურ უბანში სახვადასხვა კათიონის ტევადობის ზრდის საწყისი პოტენციალების შედარება გვიჩვენებს, რომ  $\text{Li}^+$ -დან  $\text{Cs}^+$ -ზე თანმიმდევრული გადასვლისას ადგილი აქვს პოტენციალთა ამ მნიშვნელობის გადანაცვლებას ანოდური მიმართულებით. უფრო დაბალ კათოდურ პოტენციალებზე კი ტევადობის მნიშვნელობები არ განსხვავდებიან. ფიქსირებულ მაღალ კათოდურ პოტენციალებზე კი ტევადობის მნიშვნელობები  $\text{Li}^+$ -დან  $\text{Cs}^+$ -ზე თანმიმდევრული გადასვლისას მნიშვნელოვნად იცვლება. კერძოდ,  $E = -1,5$  ვ-ზე წყალში  $\text{Li}^+$ -ის შეცვლა  $\text{Cs}^+$ -ით იწვევს ტევადობის მნიშვნელობის შეცვლას  $4\text{მკ.ფ/სმ}^2$  -ით (შემდგომში და სურათებზე  $\text{მკ.ფ/სმ}^2$  აღინიშნება, როგორც  $\mu \text{ F/სმ}^2$ ), *12-პე*-ში იგივე პოტენციალზე  $\sim 12 \text{ მკ.ფ/სმ}^2$ , *12-პე*-ში  $\sim 15 \text{ მკ.ფ/სმ}^2$ , *13-პე*-ში  $\sim 17 \text{ მკ.ფ/სმ}^2$ , ხოლო *13-პე*-ში  $\sim 18 \text{ მკ.ფ/სმ}^2$  -ით. დაახლოებით ასეთი თანმიმდევრობით, მხოლოდ ნაკლები ინტენსივობით, არიან განლაგებული ეს სიდიდეები  $\text{K}^+$ -ის კათიონისათვის.

ასეთი თვისობრივი შეფასება გვიჩვენებს, რომ *12-დან 13-პე*-ს ჩათვლით კათიონების ადსორბციული აქტივობის რიგს აქვს შემდეგი სახე:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$

ადსორბციული აქტივობის ეს თანმიმდევრობა ემთხვევა სხვადასხვა გამხსნელებისათვის დადგენილ თანმიმდევრობას [31,35,78,156-158].

პოტენციალთა კათოდურ უბანში, ელექტროდის ფიქსირებულ პოტენციალზე  $\text{Cs}^+$ -ის კათიონისათვის ტევადობის მნიშვნელობების ცვლილების საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს თვისობრივი დასკვნა კათიონების ადსორბციის უნარის ზრდაზე გამხსნელის მოლეკულის ზომის ზრდის შესაბამისად. კათიონის ადსორბციის უნარის ზრდა, გამხსნელის მოლეკულის ზომის ზრდის შესაბამისად შეიძლება დავასკვნათ წყლის, მეთანოლის [31,35,158] და ეთანოლის [78] მონაცემებზე დაყრდნობითაც. მოუხედავად ამისა, *C,E-* მრუდების ასეთი თვისობრივი განხილ-

ვა არ შეიძლება ჩაითვალოს იონთა ადსორბციის უნარის შეფასების დამაჯერებელ კრიტერიუმად, ვინაიდან ზემოდ მოყვანილ მსჯელობაში არ არის გათვალისწინებული ელექტროდის ზედაპირის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობა ( $E_0$ ),  $C,E$ - მრუდების ქვევით არსებული ფართის, როგორც იონის ადსორბციის საწყის პოტენციალზე ზედაპირის მუხტის მნიშვნელობა, ელექტროლიტში მყოფი ანიონის ფაქტორი და ის სხვა პარამეტრები, რომლებიც განსაზღვრავენ იონის ადსორბციის უნარის უფრო ობიექტურ შეფასებას. როგორც შემდგომ თავებში იქნება ნაჩვენები, ეს პარამეტრები მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, რაშიც მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ამ იზომურული გამხსნელების სტრუქტურული თავისებურებები. ამდენად კათიონების ადსორბციული უნარის ზემოთ მოყვანილი მსჯელობა იძლევა სპეციფიური ადსორბციის არსებობის წინასწარი შეფასების ხასიათს.

ზოგადად დანარჩენი ორატომიანი სპირტებისათვის მოყვანილი  $C,E$ - მრუდებიდან გამომდინარე ადგილი აქვს კათიონების ადსორბციის უნარის ზრდას  $98$ -დან  $1,3$ -ზე თანმიმდევრულ გადასლას.

სურათებზე 7-10-ზე მოცემული  $C,E$ - მრუდები ანიონებისათვის გვაძლევს მათი ადსორბციული აქტივობის შემდეგ რიგს:  $F^- < ClO_4^- < NO_3^- < Cl^- < Br^- < I^-$ . ზედაპირული აქტივობის მოცემული თანმიმდევრობა ძირითადად ანალოგიურია სხვადასხვა ორგანული გამხსნელებისათვის არსებულის, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ წყალხნარებში ანიონი  $ClO_4^-$  აქტივობა უტოლდება  $Cl^-$ -ის იონის აქტივობას. გარდა ამისა არც ერთი შესწავლილი ორატომიანი სპირიტს შემთხვევაში  $C,E$ - მრუდებზე არ შეიმჩნევა  $Cl^-$ -ის იონის შემცველი წყალხნარისათვის დამახასიათებელი “ზორცვის” მსგავსად გამოვლენილი ტევადობის ზრდის სიჩქარის შემცირება. ამავე დროს, ორატომიან სპირტებში ჟანგბადის შემცველი ანიონების  $C,E$ - მრუდებისათვის დამახასიათებელია “ზორცვის” ფორმამდე მისული ტევადობის ზრდის სიჩქარის შემცირება.

ანიონების ზედაპირული აქტივობის შემცირება  $98$ -ხსნარებიდან ნაჩვენები იყო [47]-ში ანიონ  $I^-$ -ის მაგალითზე. ორატომიანი სპირტებიდან ანიონის ზედაპირული აქტივობის შემცირების დამატებით ექსპერიმენტალურ მტკიცებად შეიძლება ჩაითვალოს სირათი 10-ის 6- მრუდზე  $KBr$ -ისთვის დიფუზიური მინიმუმის

გამოჩენა. წყალხსნარების შემთხვევაში **KBr**-ის დიფუზიური მინიმუმი არა ჩანს ორი რიგით უფრო განზავებულ ხსნარებშიც კი. [177,178]-ში დადგენილი იყო, რომ წყალში და *გვ*-ში იონთა ასოციაცია ბრომისა და იოდის ტუტე მეტალთა მარილებისათვის ერთი რიგისაა და მნიშვნელოვნად მცირეა ვიდრე ერთატომიან სპირტებში. ამ მონაცემებზე დაყრდნობით, ბუნებრივია, რომ **KBr**-ის 0.02M ხსნარში დიფუზიური მინიმუმის არსებობის მიზეზად არ შეიძლება ჩავთვალოთ გლიკოლებში წყალთან შედარებით ორი რიგით განსხვავებული იონთა აქტივობის კოეფიციენტი. ამდენად სურათ 10-ის 6<sup>1</sup>- მრუდზე გამოვლენილი მინიმუმები შეიძლება საკმარისი დარწმუნებით აიხსნას ორატომიან სპირტებში ჰალოგენ იონების ზედაპირული აქტივობის მნიშვნელოვანი შემცირებით.

ზემოთ მოყვანილი *C,E*-მრუდების თვისობრივი ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ორატომიანი სპირტების სისტემებში *ოეშ*-ის ზოგადი თეორიის შემოწმების და ამ შრეში მიმდინარე ადსორბციული პროცესების კვლევისას ზედაპირულად არააქტიურ ელექტროლიტებად შეიძლება გამოვიყენოთ  $F^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  -ის შემცველი ელექტროლიტები.

### III. 2. გუი-შტერნ-გრემის თეორიის შესაბამისობის შემოწმება Hg/ორატომიანი სპირტების ფაზათა გამყოფი საზღვრისათვის

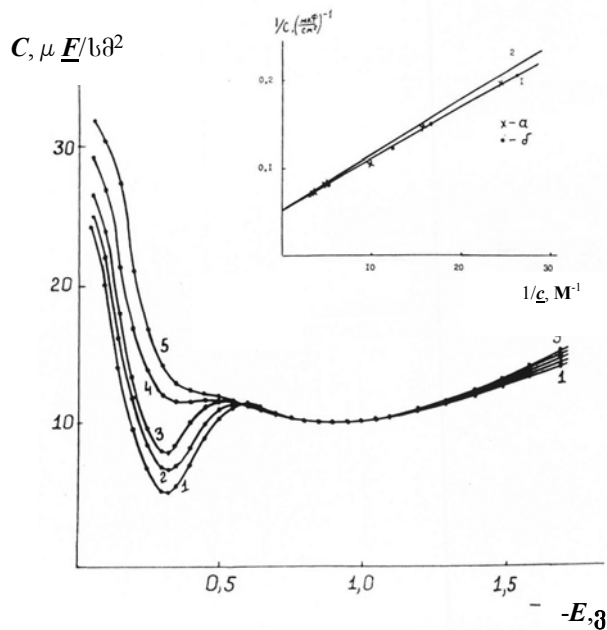
**Hg**-ის ორატომიანი სპირტების ფაზათა გამყოფ საზღვარზე არსებული დიფუზიური შრის პარამეტრების შესწავლა მნიშვნელოვანი საკითხია საშუალო და დაბალი დიელექტრიკული მუდმივის მქონე გამხსნელებისათვის გუი-ჩაპმენ-შტერნის თეორიის შესაბამისობის დასადგენად.

როგორც ლიტერატურულ მიმოხილვაში იყო აღნიშნული ორგანული გამხსნელების შემთხვევაში გუი-შტერნ-გრემის თეორიის სამართლიანობის შემოწმების ერთერთი მეთოდია  $I/C$ ,  $I/c^{1/2}$  - დამოკიდებულების ანალიზი. განტოლება (2)-ის თანახმად თეორიის ადექვატურობის შემთხვევაში  $I/C$ ,  $I/c^{1/2}$  - დამოკიდებულება უნდა იყოს სწორხაზოვანი  $A=(RT \epsilon/2\pi)^{1/2}$ -ის ტოლი დახრით.

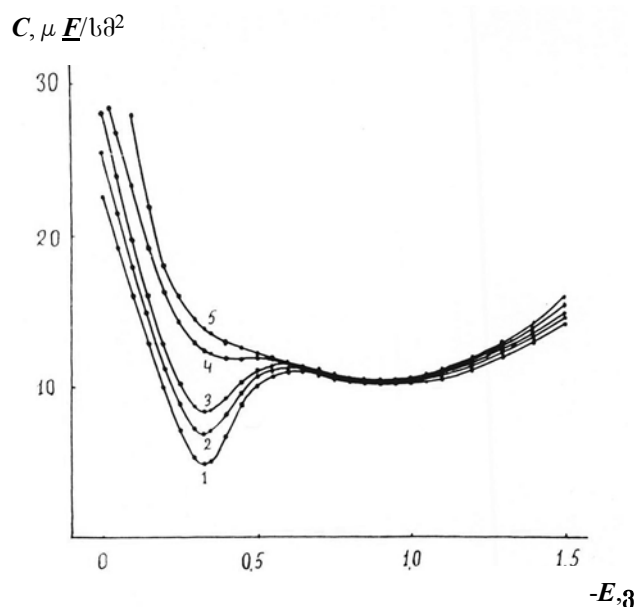
თეორიის ადექვატურობის შემოწმების მიზნით საკვლევ ორატომიან სპირტებში გადაღებული იყო **Hg**-ის *C,E* - მრუდები სხვადასხვა განზავების ზედაპირულად



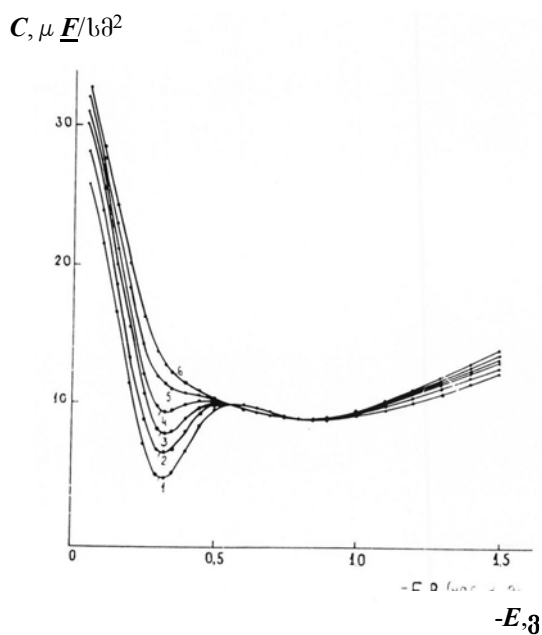
აქტიურ ელექტროლიტებისათვის. ეს მონაცემები წარმოდგენილია სურათებზე  
11÷20.



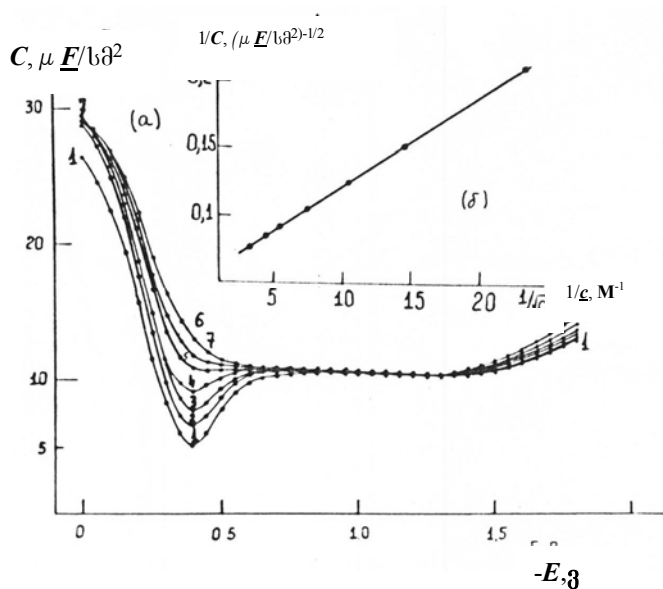
სურათი 11. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $\text{LiClO}_4$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $1.4 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $3.5 \cdot 10^{-3}$ ; 3-  $7.0 \cdot 10^{-3}$ ; 4-  $3.5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $4.8 \cdot 10^{-2}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^\circ\text{C}$ . ჩანართში -  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება  $\text{LiClO}_4$ -ის KF-ის  $\text{PE}$ -ში.



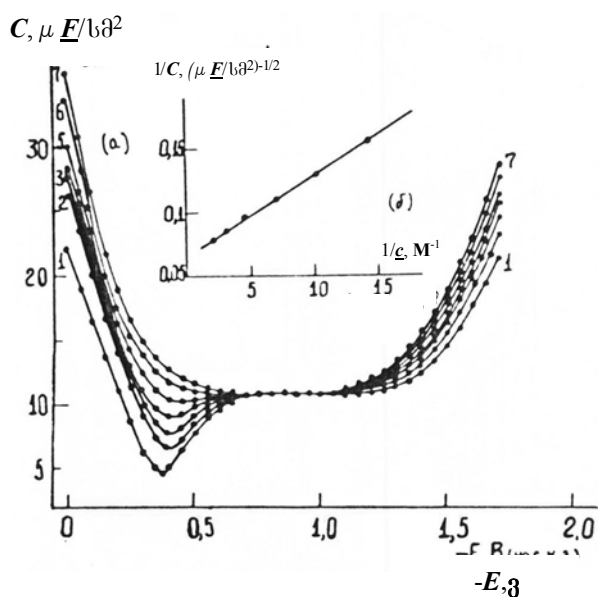
სურათი 12. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $\text{PE}$ -ში KF-ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 3-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 6-  $1 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^\circ\text{C}$ .



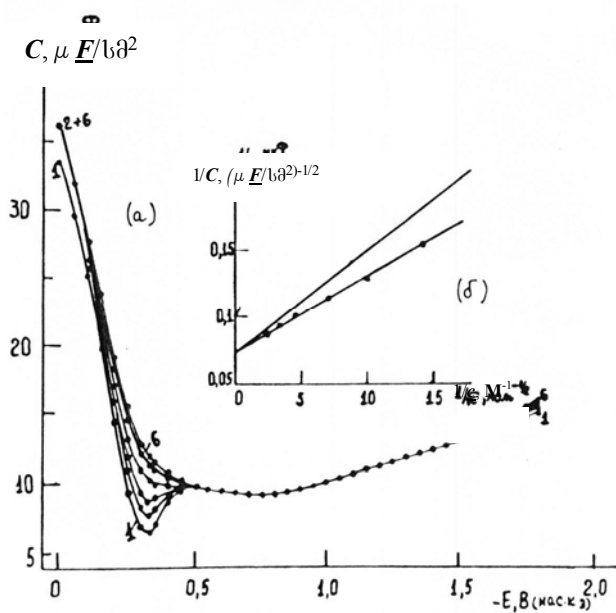
სურათი 13. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $1,2\text{-PE}$ -ში  $\text{LiClO}_4$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^\circ\text{C}$ . ჩანართში -  $\text{LiClO}_4$ -ის  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება  $1,2\text{-PE}$ -ში.



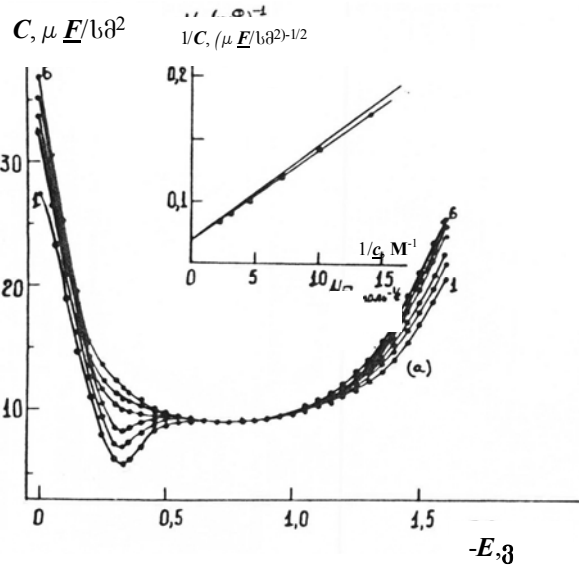
სურათი 14. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,3პგ-ში  $\text{LiClO}_4$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 6-  $1 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^\circ\text{C}$ . ჩანართში  $\text{LiClO}_4$ -ის  $1/C$ ,  $1/\sqrt{c}^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,3პგ-ში. (\*) -ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.



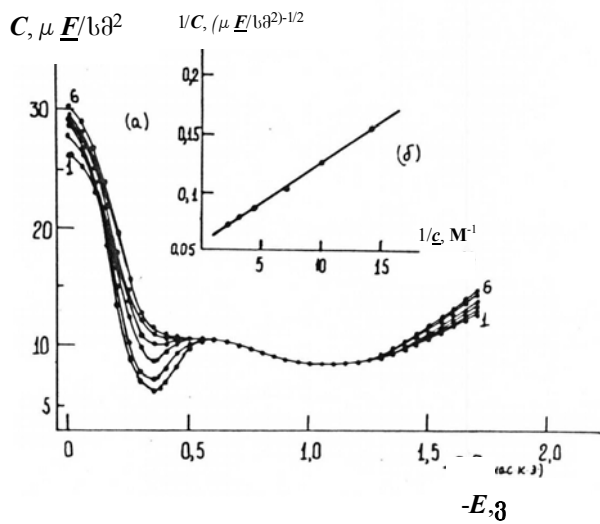
სურათი 15. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,3პგ-ში  $\text{KF}$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 6-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 7-  $2 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^\circ\text{C}$ . ჩანართში -  $\text{KF}$ -ის  $1/C$ ,  $1/\sqrt{c}^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,3პგ-ში. (\*) -ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.



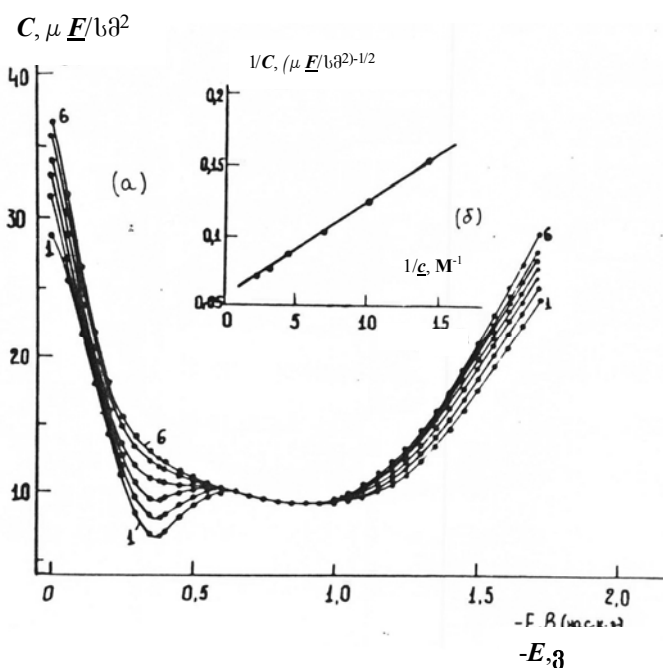
სურათი 16. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,2-ბგ-ში  $\text{LiClO}_4$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^\circ\text{C}$ . ჩანართში -  $\text{LiClO}_4$ -ის  $1/C$ ,  $1/\sqrt{c}^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,2ბგ-ში. (\*) -ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.



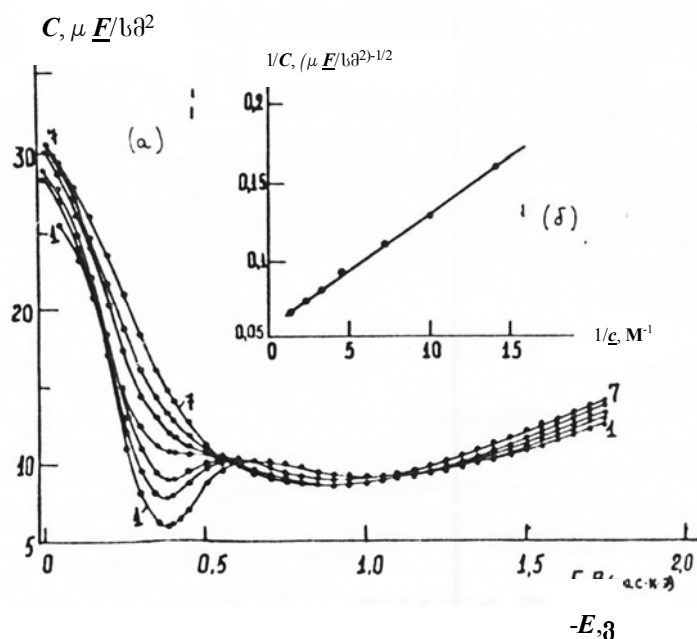
სურათი 17. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები 1,2-ბგ-ში  $KF$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^{\circ}C$ . ჩანართში -  $LiClO_4$ -ის  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,2ბგ-ში. (\*) - ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.



სურათი 18. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები 1,3-ბგ-ში  $LiClO_4$  -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^{\circ}C$ . ჩანართში -  $LiClO_4$ -ის  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,3ბგ-ში. (\*) - ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.



სურათი 19. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები 1,4-ბგ-ში  $KF$  -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი.  $T=20^{\circ}C$ . ჩანართში -  $KF$ -ის  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,4ბგ-ში. (\*) - ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.



სურათი 20. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,4-ბგ-ში  $LiClO_4$ -ის სახვადასხვა კონცენტრაციისას: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M. სიხშირე 7 ჰერცი. T-  $20^\circ C$ . ჩანართში -  $LiClO_4$ -ის  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება 1,4-ბგ-ში. (\*) - ექსპერიმენტული, (-) თეორიული.

სურათებზე ჩანართებად მოტანილია ამავე სისტემების  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულების მრუდები. როგორც სურათებიდან ჩანს,  $c < 0.02 M$  ხსნარებში  $C, E$ -მრუდებზე დაიმზირება კარგად გამოსახული მინიმუმები. მინიმუმები კანონზომიერად ღრმავდებიან კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად. მინიმუმების შესაბამისი პოტენციალები ინარჩუნებენ მუდმივ მნიშვნელობას, არ არიან დამოკიდებული ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე და ცვლდი ძაბვის სიხშირეზე. ამდენად, ეს მინიმუმები ასახავენ ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზიურობას, ხოლო მინიმუმის შესაბამისი პოტენციალები შეესაბამებიან Hg-ის ზედაპირის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის ( $E_0$ ) მნიშვნელობას. შესაბამისად ამ პოტენციალზე არ არის სავარაუდო  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $F^-$ ,  $ClO_4^-$  ის სპეციფიკური ადსორბციის მნიშვნელოვანი უნარი. მინიმუმის პოტენციალების მნიშვნელობები ამ გამხსნელების სხვა პარამეტრებთან ერთად მოცემულია ცხრილში 2.

სურთები 11÷20-ის ჩანართებიდან ნათლად ჩანს, რომ ამ სისტემებში  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$  დამოკიდებულება წრფივია, როგორც KF-ის, ასევე  $LiClO_4$ -ის ხსნარებისათვის, რაც პირველი მიახლოებით უნდა მიუთითებდეს  $\sigma = 0$ -ის პირობებში მკვრივი შრის ტევადობის მუდმივობაზე კონცენტრაციის ფართე ზღვრებში. ამ დამოკიდებულების დახრების შედარება შესაბამის თეორიულ დახრებთან გვიჩვენებს შემდეგს: 1,3-ბგ-ის, 1,3-ბგ-ის და 1,4-ბგ-ის სისტემებისათვის ექსპერიმენტული



ექსპერიმენტალური ( $E_{\theta}$ -ის პირობებში) და ლიტერატურული  $E$ -ების და  $FA/RT$ -ს მნიშვნელობები ორატომიანი სპირტებისათვის და წყლისთვის

გამხსნელის ჯგუფი	გამხსნელი	ელექტროლიტი	ლიტერატურული $E$	ეექტური $E$	ლიტერატურული $E$ - $FA/RT$	ექსპერიმენტალური $FA/RT$
I	<i>მ</i>	<b>LiClO<sub>4</sub> KF</b>	38,7	44,9	162	177
I	<i>1,2-მ</i>	<b>LiClO<sub>4</sub> KF</b>	29,0	30,5	138,6	141,7
I	<i>1,2-მ</i>	<b>LiClO<sub>4</sub> KF</b>	22,4	47,0 32,8	122,45	173.97 141,1
II	<i>1,3-მ</i>	<b>LiClO<sub>4</sub> KF</b>	35.0	35,0 35,2	154	152 154.4
II	<i>1,3-მ</i>	<b>LiClO<sub>4</sub> KF</b>	28,8	29,0 29,0	138,97	139,07
II	<i>1,4-მ</i>	<b>LiClO<sub>4</sub> KF</b>	30,16	30,2 30.1	142,89	141,93 141,4
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>KF</b>	78,3; 81	81		

და თეორიული დახრები დიდი სიზუსტით ემთხვევიან ერთმანეთს; ეთილენ-გლიკოლის, *1,2-მ*-ის და *1,2-მ*-ის ექსპერიმენტული და თეორიული მრუდების დახრის მნიშვნელობები განსხვავდებიან და აჭარბებს თეორიულს. ამ მონაცემებიდან საყურადღებოა ის გარემოება, რომ ექსპერიმენტული და თეორიული მრუდების დახრის აცდენა დაფიქსირებულია ისეთი სტრუქტურული აგებულების გლიკოლებში, რომლებშიც **OH** ჯგუფები განლაგებული არიან მეზობელ ნახშირბადებთან და ამ ჯგუფებს გააჩნიათ უნარი, გარდა მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმებისა, დაამყარონ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმები მეზობელად მყოფ **OH** ჯგუფებთან.

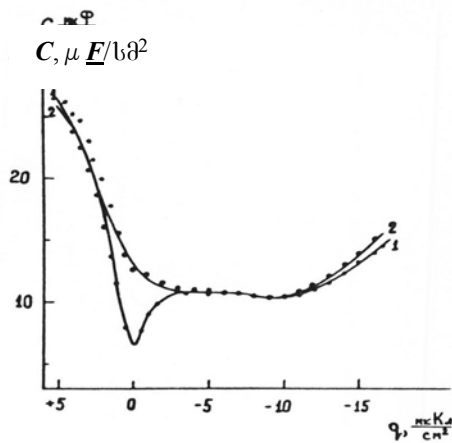
იმ ორატომიან სპირტებში, სადაც ჯგუფები განლაგებულნი არიან მეზობელ ნახშირბადებთან და ადგილი აქვს მხოლოდ მოლეკულათშორის წყალბადურ ბმებს, ექსპერიმენტული  $1/C$ ,  $1/C^{1/2}$  დამოკიდებულების გადახრას თეორიულისაგან ადგილი არა აქვს.

სტრუქტურულ აგებულებით გამოწვეული ამ მნიშვნელოვანი განსხვავების გამო შესწავლილი ორატომიანი სპირტების პირობითად დაყოფილია ორ ჯგუფად. პირველ ჯგუფში განთავსებულნი არიან შიდამოლეკულური წყალბადუ-

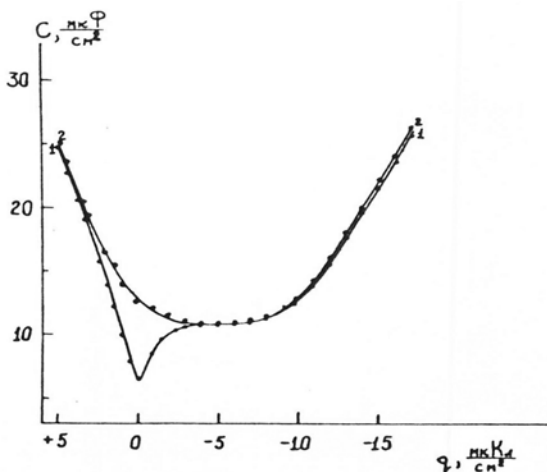
რი ბმების განხორციელების უნარის მქონე (მათ აქვთ მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების განხორციელების უნარიც) გლიკოლები: ეგ, 1,2-პე და 1,2-ბე, ხოლო მეორე ჯგუფში - მხოლოდ მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების განხორციელების უნარის მქონე გლიკოლები: 1,3-პე, 1,3-ბე და 1,4-ბე.

თუ მეორე ჯგუფის გამხსნელებში  $1/C$ ,  $1/c^{1/2}$ -ის დამოკიდებულების დამთხვევა თეორიულთან პირველი მიახლოებით მიუთითებს გუი-შტერნ-გრემის თეორიის სამართლიანობაზე, პირველი ჯგუფისათვის ამ დამოკიდებულების გადახრა თეორიულისაგან მოითხოვს გარკვეულ ახსნას. ამ მხრივ ყურადღების გამახვილებას მოითხოვს რამდენიმე მომენტი, რომლებიც ცალცალკე განხილულია ქვეით.

(2) და (3)-ის განტოლებების საშუალებით საშუალო კონცენტრაციის ( $c=0.02M$ ) KF-ის და  $LiClO_4$  ხსნარებისათვის გამოთვლილი იყო  $C^i$ -ის მნიშვნელობები.  $C^i$ -ის ამ მნიშვნელობების და (2), (5) განტოლების გამოყენებით აგებული იყო თეორიული  $C^i, \sigma$  მრუდები ყველა დანარჩენი კონცენტრაციებისათვის. მაგალითის სახით სურათებზე 21÷24 მოცემულია  $C, \sigma$  მრუდები ორ-ორი უკიდურესი კონცენტრაციებისათვის.



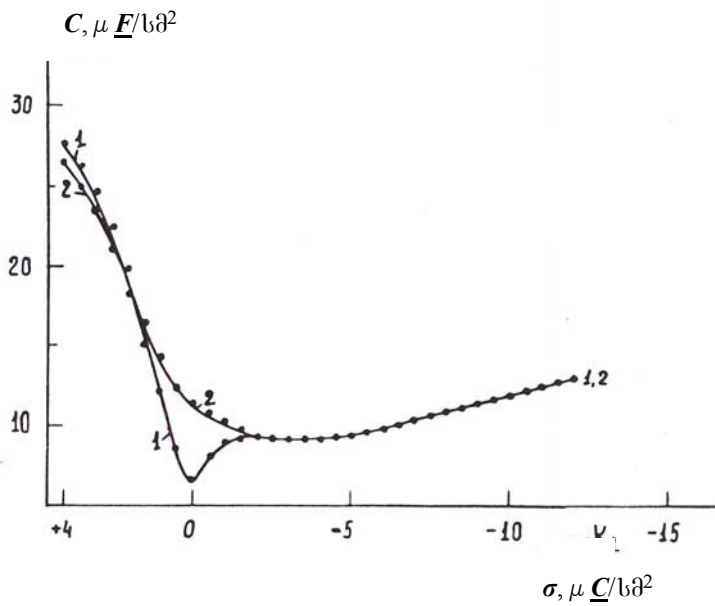
სურათი 21. ვერცხლისწყლის ელექტროდის ექსპერიმენტალური (-) და თეორიული (\*)  $C, \sigma$  მრუდები  $LiClO_4$ -ის 1,3-პე - ხსნარებში:  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  და  $2 \cdot 2 \cdot 10^{-1} M$ .



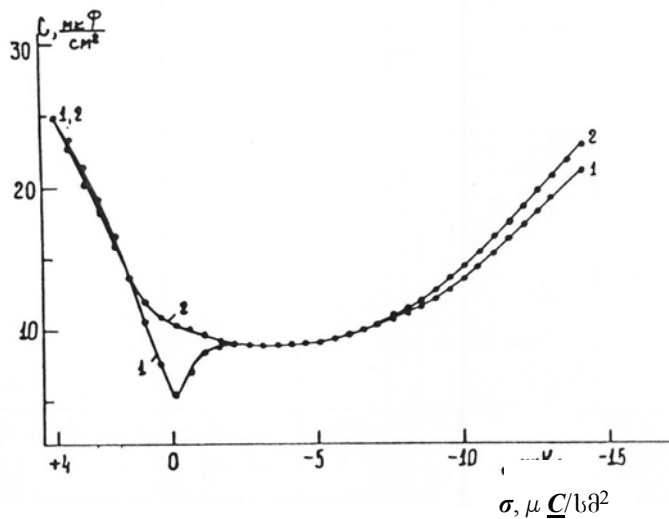
სურათი 22. ვერცხლისწყლის ელექტროდის ექსპერიმენტალური (-) და თეორიული (\*)  $C, \sigma$  მრუდები KF-ის 1,3-პე - ხსნარებში:  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  და  $2 \cdot 2 \cdot 10^{-1} M$ .







სურათი 23. ვერცხლისწყლის ელექტროდის ექსპერიმენტალური (-) და თეორიული (\*)  $C, \sigma$ - მრუდები  $\text{LiClO}_4$ -ის 1,2-ბგ - ხსნარებში:  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  და  $2 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .



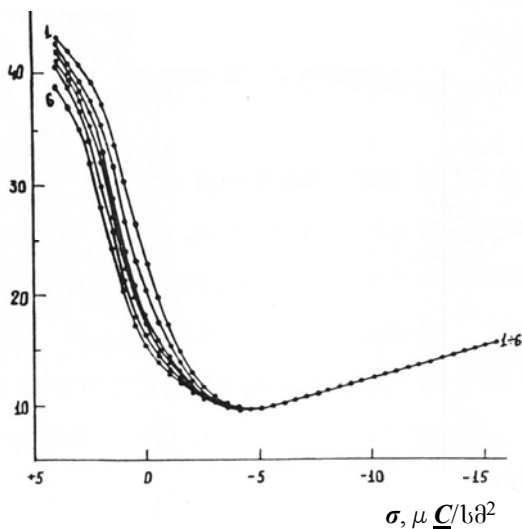
სურათი 24. ვერცხლისწყლის ელექტროდის ექსპერიმენტალური (-) და თეორიული (\*)  $C, \sigma$ - მრუდები  $\text{KF}$ -ის 1,3-ბგ - ხსნარებში:  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  და  $2 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .

როგორც სურათებიდან ჩანს, ექსპერიმენტული და გამოთვლილი მრუდების ურთიერთდამთხვევა ყველა გამხსნელისათვის, ზედაპირის მუხტის საკმაოდ ფართო დიაპაზონში ( $-3 \div +15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), დამაკმაყოფილებელია, რაც პირველ მიახლოებით მიუთითებს შესწავლილ სისტემებში გშგ-ის მოდელის ადექვატურობაზე. ამავე დროს  $\sigma > -3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ -ზე უფრო უარყოფითი მნიშვნელობისათვის,  $\text{LiClO}_4$ -ის შემთხვევაში, ყველა გამხსნელისათვის დამახასიათებელია საგრძნობი შეუსაბამობა გამოთვლილ და ექსპერიმენტალურ მრუდებს შორის. გშგ-ის მოდელში ჩადებული დაშვებების გათვალისწინებით ამ შეუსაბამობის ერთერთი მიზეზი შეიძლება იყოს  $\text{ClO}_4^-$ -ის მცირე სპეციფიკური ადსორბცია.

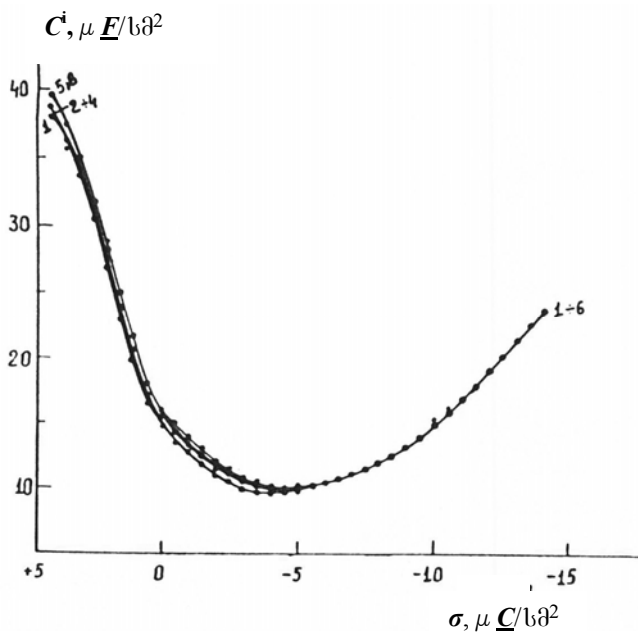
ანიონის სპეციფიკური ადსორბციის შესაძლო გავლენის დადგენის მიზნით აგებული იყო  $C^i, \sigma$ -დამოკიდებულების მრუდები ელექტროლიტის ყვე-

ლა კონცენტრაციისათვის. განტოლება (2) და (3)-ის მიხედვით გამოთვლილი მრუდები თვისობრივად მსგავსნი არიან, ამიტომ სადემონსტრაციო მაგალითად სურათებზე 25,26-ზე მოყვანილია მხოლოდ 1,2-ბგ-ს და 1,4-ბგ-ს მონაცემები. ამ ორი გამხსნელის მრუდები სრულად ასახავენ პირველი და მეორე ჯგუფის გამხსნელებში  $F^-$ -ისა და  $ClO_4^-$ -ის ანიონების სპეციფიური ადსორბციის სურათს, რაც შესაძლებელია ჩაითვალოს  $1/C, 1/\underline{c}^{1/2}$  დამოკიდებულების თეორიულსაგან განსხვავებული დახრის ერთერთ მიზეზად.  $C^i$ -ის მცირე მატება შეინიშნება KF-ისათვის 1,2-ბგ-ში, ხოლო  $LiClO_4$ -თვის ორივე გამხსნელში და უფრო მკვეთრია 1,2-ბგ-ში. ამავე დროს, ექსპერიმენტალური  $1/C, 1/\underline{c}^{1/2}$  დამოკიდებულება, ზემოთ მოყვანილ შემთხვევებში, ხაზოვანია. ეს თავისთავად უნდა გამორიცხავდეს ელექტროლიტების იონების მნიშვნელოვან სპეციფიურ ადსორბციას, ვინაიდან ასეთ შემთხვევაში ელექტროლიტის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად მკვეთრად უნდა იზრდებოდეს ექსპერიმენტული ტევადობის მნიშვნელობა, რაც დაარღვევდა  $1/C, 1/\underline{c}^{1/2}$  დამოკიდებულების სწორხაზოვნებას, და რასაც მოცემულ შემთხვევებში ადგილი არა აქვს. საყურადღებოა ისიც, რომ პირველი ჯგუფის გამხსნელებისათვის,  $1/C, 1/\underline{c}^{1/2}$  - დამოკიდებულების დახრა KF-ის შემთხვევაშიც განსხვავებულია თეორიულსაგან, მაშინ როდესაც  $F^-$ -ის სპეციფიკური აქტივობა არც წყალხსნარებიდან და არც ორგანული გამხსნელებიდან ელექტროქიმიურ ლიტერატურაში დადასტურებული არ არის.

$C^i, \mu F/cm^2$



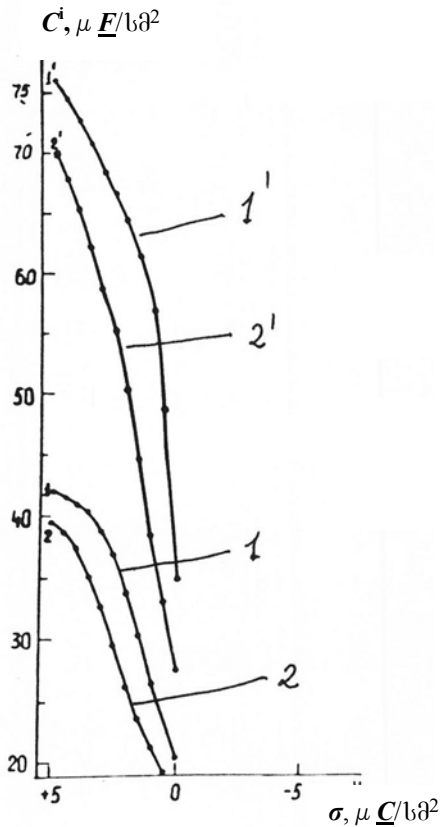
სურათი 25. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C^i, \sigma$  - მრუდები  $LiClO_4$ -ის 1,2-ბგ-ხსნარებში: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M.



სურათი 26. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C^i, \sigma$  - მრუდები KF-ის 1,2-ზე - ხსნარებში: 1-  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2-  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3-  $2 \cdot 10^{-2}$ ; 4-  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 5-  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 6-  $2 \cdot 10^{-1}$  M.

ორატომიანი სპირტების სისტემებისათვის გშგ-ის თეორიის კიდევ ერთი დაშვების (გშგ-ის მოდელის თანახმად (2) განტოლება შესაბამისობაშია საკვლევ სისტემასთან, როდესაც ადგილი არა აქვს იონების სპეციფიკურ ადსორბციას) მართებულობის შესამოწმებლად ჩვენს მიერ დაპირისპირებული იყო განტოლება (2) და (3)-თი გამოთვლილი  $C^i$ -ის მნიშვნელობები  $\text{ClO}_4^-$  ის და  $\text{Cl}^-$ ის ანიონებისათვის. ეთილენგლიკოლში 0.01M LiCl-ის მონაცემები აღებული იყო ადრინდელი სამუშაოდან [71,87]. ამ შემთხვევაში  $\text{Cl}^-$ ის ანიონი მოყვანილია ეთილენგლიკოლის ხსნარებიდან სპეციფიურად ადსორბირებადი ანიონის მაგალითად.

სურათზე 27 მოცემულია 0.1M და 0.01M LiCl-ის და  $\text{LiClO}_4$ -ის ჯგ ხსნარებისათვის გამოთვლილი  $C^i, \sigma$  -ის მნიშვნელობები, რომლებიც ერთის მხრივ გვიჩვენებენ, რომ ზედაპირულად აქტიური  $\text{Cl}^-$ ის ანიონისთვის გამოთვლილი  $C^i$ -ები მეტია  $\text{ClO}_4^-$ -ისთვის გამოთვლილ მნიშვნელობებთან შედარებით, ხოლო მეორეს მხრივ  $C^i$ -ის მნიშვნელობები  $\text{Cl}^-$ ის კონცენტრაციის გაზრდით მცირდება.  $\text{ClO}_4^-$  -ის შემთხვევაშიც კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს  $C^i$ -ის მნიშვნელობის შემცირებას.



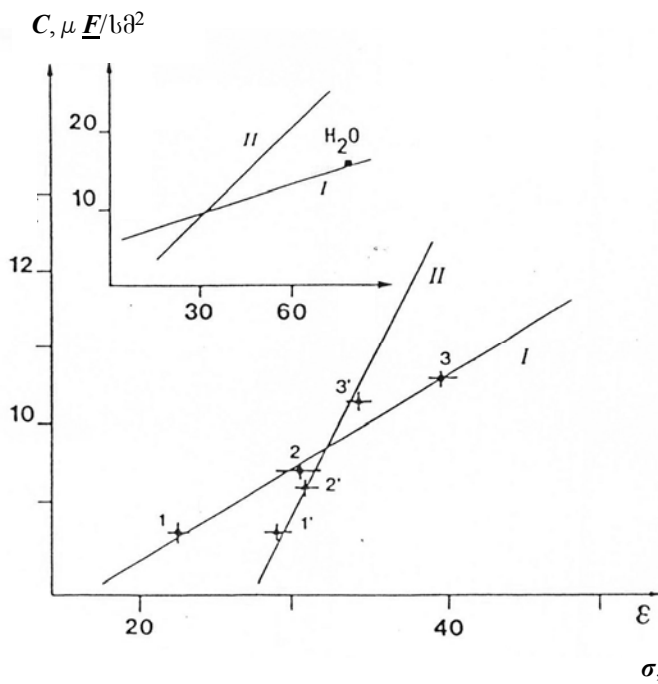
სურათი 27. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C^i, \sigma$  - მრუდები *ვგ*-ში: (1,1') - 0.01 M და (2,2') - 0.1 M ხსნარებისათვის. (1,2) -  $\text{LiClO}_4$ , (1',2',1) -  $\text{LiCl}$ .

$C^i$ -ს უმნიშვნელო შემცირება შეიმჩნევა *1,2-ბგ*-ში  $\text{KF}$ -ის ხსნარებისათვის (სურათი 26.). ამ ხსნარებში მართლაც არის გადახრა  $1/C, 1/c^{1/2}$ -ის თეორიულ მნიშვნელობიდან. ეს გადახრა შედარებით ნაკლებია ვიდრე იგივე სისტემებში  $\text{LiClO}_4$ -ისათვის (შეადარე სურათები 16 და 17).

ამდენად, პირველი მიახლოებით შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ იონის სპეციფიკური ადსორბციის ეფექტს გარკვეული წილი აქვს ექსპერიმენტული  $1/C, 1/c^{1/2}$ -ის დამოკიდებულების თეორიისაგან გადახრაში, მაგრამ ცხადია, რომ ამ გადახრაში მონაწილეობს რამოდენიმე ურთიერთსაწინააღმდეგო ეფექტის მქონე ფაქტორი.

სურათი 28 გვიჩვენებს საინტერესო ფაქტს. კერძოდ, სახეზე გვაქვს ორი განსხვავებული წრფივი დამოკიდებულება საშუალო კათოდურ პოტენციალებზე ( $C, E$ - მრუდებზე -1.0 -1.2 ვ-ის უბანი)  $C^i$ -ის და გამხსნელის მოცულობით დიელექტრიკულ მუდმივას შორის. მეორე ჯგუფის გამხსნელებისათვის წრფის დახრა თითქმის 45 გრადუსიანია, ეს დახრა საგრძნობლად დაბალია I ჯგუფის გამხსნელებში. სურათის ჩანართი ასახავს კიდევ ერთ საკმაოდ საინტე-

რესო ფაქტს. კერძოდ,  $H_2O$ -ს წერტილი ემთხვევა I ჯგუფის გამხსნელების ხაზს. მონაცემების ასეთი დამთხვევა, როგორც ჩანს არ არის შემთხვევითი და ამ თავისებურების სათანადო თეორიული ანალიზის შემდეგ, თამამად შეიძლება გახდეს ერთ ერთი კრიტერიუმი სხვადასხვა ჯგუფის გამხსნელების ფაზათაშორისი თვისებების და იმ სტრუქტურული ეფექტების შესასწავლად, რომელსაც ადგილი აქვს გამხსნელის დიპოლის გადასვლისას მოცულობიდან დამუხტული ელექტროდის ზედაპირზე.



სურათი 28. I და II ჯგუფის გამხსნელებისათვის  $C^i$ -ის მოცულობით დიელექტრიკულ მუდმივაზე დამოკიდებულების მრუდი. (1) – 1,2-ბგ; (2) – 1,2-პგ; (3) – ჯგ; (1') – 1,3-ბგ; (2') – 1,4-ბგ; (3') – 1,3-პგ. ჩანართში წერტილი შეესაბამება წყლის მონაცემს.

გშგ-ის მოდელი შეიცავს კიდევ რამოდენიმე დაშვებას. გრემის დაშვების თანახმად, იმ შემთხვევაში როდესაც ადგილი არა აქვს იონის სპეციფიკურ ადსორბციას, მკვრივი შრის ტევადობა არ არის დამოკიდებული ხსნარის კონცენტრაციაზე და დამოკიდებულია მხოლოდ ელექტროდის მუხტის მნიშვნელობაზე. აქედან გამომდინარე  $1/C, 1/C^{1/2}$  დამოკიდებულების სწორხზოვნობა ეფუძნება განტოლება (3)-სთვის მიღებულ იმ დაშვებას რომლის თანახმად  $A$ -ს მნიშვნელობას განსაზღვრავს გამხსნელის დიელექტრიკული მუდმივის სიდიდე (და ეს სიდიდე დიფუზური შრის ფარგლებში იგივეა, რაც ხსნარის მოცულობაში), ხოლო  $C^d$ -ს მნიშვნელობას ელექტროლიტის ანლიზური კონცენტრაცია ხსნარის მოცულობაში ( $C$ ).

ორატომიან სპირტებში აქტივობის კოეფიციენტის ფაქტორის შემოწმების მიზნით განტოლება (2)-ში ხელოვნურად იყო შეყვანილი ანიონის აქტივობის ისეთი მნიშვნელობები, რომლის დროსაც  $C^i$  არ იქნებოდა დამოკიდებული კონცენტრაციისაგან და ზუსტად გაუტოლდებოდა ყველაზე უფრო განზავებული (0.005M) ხსნარის  $C^i$ -ის მნიშვნელობას (ამ კონცენტრაციისთვის აქტივობის კოეფიციენტი შეიძლება ჩაითვალოს ერთის ტოლად). სხვადასხვა კონცენტრაციის ელექტროლიტებში  $C^i$ -ს მუდმივობის დაშვებით და განტოლება (2)-ის გამოყენებით, ყოველი ფიქსირებული ზედაპირის მუხტის მნიშვნელობისათვის გამოვთვლილი იყო ცალკეული ხსნარისათვის “ფაქტიური” კონცენტრაციის მნიშვნელობები.

ცხრილი 3.

განტოლება (2) და (3)-ით გამოთვლილი “ფაქტიური” კონცენტრაციები 1,2-პგ-სთვის.

$\sigma, \mu \text{ cm}^2$	$\underline{C}, M$				
	$\underline{C}=0.01$	$\underline{C}=0.02$	$\underline{C}=0.05$	$\underline{C}=0.1$	$\underline{C}=0.2$
+1	0.0078	0.008	0.0226	0.0378	0.0673
+2	0.0014	0.0053	0.0041	0.0150	0.0259
+3	-0.0007	-0.0191	-0.0124	-0.0044	-0.0009
+4	-0.0099	-0.0136	-0.0135	-0.0221	-0.0221
+5	-0.0261	-0.0229	-0.0303	-0.0512	-0.0444

როგორც ცხრილიდან ჩანს გამოთვლის შედეგად მიღებული “ფაქტიური” კონცენტრაციები მნიშვნელოვნად იცვლებიან ზედაპირის მუხტის ცვლილებით და ბევრ შემთხვევაში ღებულობენ უაზრო, უარყოფით მნიშვნელობებს. აქედან გამომდინარე ზემოთ მოყვანილი  $1/C, 1/\underline{C}^{1/2}$  დამოკიდებულებების განსხვავებული დახრების განმსაზღვრელი მიზეზი არ შეიძლება იყოს დისოციაციის ხარისხის და ანალიზური კონცენტრაციების მნიშვნელოვანი განსხვავებები მოცემულ ელექტროლიტებში.

მოყვანილი მასალის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, ყველა ზემოთ მოყვანილ ეფექტს გარკვეული წილი აქვს. მათი შესაძლო ურთიერთ საწინააღმდეგო ეფექტის გამო ჯამური შედეგი თავს ავლენს  $\mathcal{J}_{\text{ფ}}$ -ის სახით  $1/C, 1/\underline{C}^{1/2}$  დამოკიდებულებაში. კერძოდ, პირველი ჯგუფის ორატომიანი სპირტები-

სათვის ადგილი აქვს გუი-შტერნ-გრემის თეორიით გამოთვლილი დიელექტრიკული მუდმივის “ეფექტური” მნიშვნელობის გაზრდას. მეორე ჯგუფის გამხსნელებებისათვის გამოთვლილი მნიშვნელობები ემთხვევა გამხსნელების მოცულობითი დიელექტრიკული მუდმივის სიდიდეს. ამ მხრივ შეიძლება ითქვას, რომ ორატომიანი სპირტების პირველ და მეორე ჯგუფებს შორის არსებული სტრუქტურული განსხვავებები პოულობენ შესაბამის ასახვას  $\epsilon_{\infty}$  და  $\rho$ -ს შორის განსხვავებებში.

### III. 3. იზომერული ორატომიანი სპირტების სტრუქტურული თავისებურების გავლენა ორმაგი ელექტრული შრის ზოგიერთ პარამეტრზე

პოტენციალების კათოდური უბანში ელექტროდის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობა ( $E_0$ ) ორმაგ ელექტრული შრეში მიმდინარე პროცესების ერთერთი ძირითადი გამსაზღვრელი პარამეტრია. სხვადასხვა გამხსნელებში, ფაზათა გამყოფი ზედაპირის რაოდენობრივი შესწავლა არასრულია ამ სიდიდის ცოდნის გარეშე.

გამხსნელის დიპოლის ორიენტაცია მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ელექტროდის  $E_0$ -ის მნიშვნელობაზე, თუ ცნობილია პოტენციალის ნახტომი ორი სითხის შეხების საზღვარზე.

შესწავლილ გამხსნელებში  $E_0$ -ის მნიშვნელობის დასადგენად ცალკეული გამხსნელისათვის გადაღებული იყო ვერცხლისწყლის  $C, E$  - მრუდები  $5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-1} M$  განზავების მქონე ელექტროლიტებში. ეს მრუდები მოცემულია სურათებზე 11÷20. ფორმით ისინი წყალხსნარებისა და ერთატომიანი სპირტებისათვის მიღებული მრუდების ანალოგიურია.

სურათებზე ნათლად არის გამოკვეთილი განზავებული ხსნარებისათვის დამახასიათებელი ტევადური მინიმუმები. ელექტროლიტის განზავებით ამ მრუდების მინიმუმების სიღრმეები მატულობენ, რაც ცალსახად მიუთითებს ამ მინიმუმების დიფუზურ ხასიათზე. მინიმუმების პოტენციალები არ არიან დამოკიდებულები ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე რაც პირველი მიახლოებით მიუთითებს იმაზე, რომ იონები  $Li^+, Na^+, K^+, F^-$  და  $ClO_4^-$  მინიმუმების პოტენციალზე სპეციფიკურად არ ადსორბირდებიან.



მინიმუმის პოტენციალის მნიშვნელობის დამოკიდებულება ზემოქმედების სიგნალის სიხშირეზე ჩატარებული იყო 2÷30 ჰერცის დიაპაზონში, პოტენციალის მნიშვნელობის ცვლილება არ აღემატებოდა ცდის ცდომილების ფარგლებს ( $\pm 2\%$ ). ამდენად ტესტირების ეს მახასიათებლები მიუთითებენ იმაზე, რომ დიფუზიური მინიმუმის პოტენციალები შეესაბამებიან ვერცხლისწყლის ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობას შესაბამის გამხსნელებში.

$E_0$ -ის ეს მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში 4. იქვეა მოყვანილი შესწავლილი გამხსნელების  $C^i$ -ის მნიშვნელობები.

ცხრილი 4

$E_0$ -ის,  $C^i$ -ის ტევადობის და დიელექტრიკული მუდმივის სიდიდეები KF-ის და LiClO<sub>4</sub>-ის სხვადასხვა გლიკოლების და წყალხსნარებისათვის

ჯგუფი	გამხსნელი	ლექტროლიტი	$E_0$ , მვ	$C^i$ , $\mu F/cm^2$	$\epsilon$ , ლიტერატურული	$\epsilon$ , გა-მოთვლილი
I	ფ	LiClO <sub>4</sub> KF	-330±5 -330±5	10.6±0.11 0.6±0.1	38.7; 40.9/20°C	44.9
I	1.2- III	LiClO <sub>4</sub> KF	-325±5 -325±5	9.4±0.1	29; 32/20°C	30.1
I	1.2-ბ	LiClO <sub>4</sub> KF	-335±5 -335±5	8.6±0.1	22.4 /25°C	47.0
II	1.3-III	LiClO <sub>4</sub> KF	-395±5	10.2±0.21 0.3±0.1	33.6; 35/20°C	35.0
II	1.3-ბ	LiClO <sub>4</sub>	-395±5	8.6±0.1	28,8	29.0
II	1.4-BG	LiClO <sub>4</sub> KF	-375±5	9.2±0.1	30.16; 31.5/20°C	30.2
	H <sub>2</sub> O	KF	-425±5	16	78.3; 81	78.3

ელექტროდის პოტენციალის გამზომ წრედში ვერცხლისწყლისა და ორატომიანი სპირტების საზღვარზე არსებული პოტენციალის ნახტომი ყველა ცალკეული გამხსნელის შემთხვევაში იყო მუდმივი. [159]-ში მოცემული მეთოდის მიხედვით, შეფასებული ამ პოტენციალის მნიშვნელობის განსხვავება შესწავლილ ორატომიან სპირტებს შორის არცერთ შემთხვევაში არ აღემატება 10÷15 მილივოლტს. ამ და  $E_0$ -ის მონაცემების, და წყალბადური ბმების განსხვავებული ხასიათის გათვალისწინებით შესწავლილი ორატომიანი სპირტები დაყოფილი გვექონდა ორ ჯგუფად (I და II ჯგუფები). ცხრილში 4  $C^i$ -ის მნიშვნელობების შეყვანა ავლენს იზომერული ორატომიანი სპირტების კიდევ ერთ დამახა-

სიათებელი თვისებას. I ჯგუფის ორატომიანი სპირტებს *გგ*-ს *1,2-პგ*-ს და *1,2-ბგ*-ს, აღმოაჩნდათ II ჯგუფის *1,3-პგ* და *1,4-ბგ* -თან შედარებით დაბალი,  $C^{\ddagger}$  -ის მნიშვნელობები. როგორც ზევით იყო აღნიშნული, გამხსნელების II ჯგუფში განთავსებულნი არიან ორატომიანი სპირტები, რომელთაც არა აქვთ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმების განხორციელების საშუალება.

ამ ჯგუფის გამხსნელებს, I ჯგუფის გამხსნელებთან შედარებით, აქვთ  $E_{\theta}$ -ის შედარებით მაღალი კათოდური მნიშვნელობა, მაგრამ მაინც საკმაოდ დაბალი, ვიდრე  $H_2O$ -ს [6]. წყალთან შედარებით I და II ჯგუფის გამხსნელების  $E_{\theta}$ -ის მნიშვნელობის ანოდური წანაცვლება შეადგენს 0.05 და 0.07 ვოლტს შესაბამისად. ელექტროდის პოტენციალის გაზომვის წრედში ორი სითხის საზღვერზე პოტენციალის ნახტომის მცირე მნიშვნელობა [159] იძლევა საშუალებას საკმარისი დამაჯერებლობით ვივარაუდოთ წყლისაგან განსხვავებით ორატომიანი სპირტების დიპოლების დადებითი ბოლოთი ორიენტაციის შესახებ. ამასთანავე  $E_{\theta}$ -ის აღნიშნულ განსხვავებას მივყავართ იმ დასკვნამდე, რომ II ჯგუფის გამხსნელების დიპოლების უარყოფითი ბოლოების ურთიერთქმედება ელექტროდთან II ჯგუფის დიპოლებისთვის უფრო ძლიერია ვიდრე I ჯგუფისთვის. ამდენად I-თან შედარებით, II ჯგუფის გლიკოლების დიპოლების ელექტროდთან ურთიერთქმედება უფრო მეტ მსგავსებაშია წყლის დიპოლების ურთიერთქმედებასთან. პირველი ჯგუფის გამხსნელებისაგან განსხვავებით მეორე ჯგუფის ორატომიანი სპირტებში არ ხორციელდება შიდამოლეკულური წყალბადური ბმები **OH** ჯგუფებს შორის, რაც როგორც ჩანს განაპირობებს II ჯგუფის **OH**-ების თავისუფლების ხარისხის ნაკლებ შეზღუდვას და რასაც მივყავართ ელექტროდთან ურთიერთქმედების გაზრდასთან.

ნაშრომებში [52,53] *გგ*-ისა და *1,2-პგ*-ს ის  $E_{\theta}$ -ის მნიშვნელობების ანოდური წანაცვლება წყლის  $E_{\theta}$  -თან შედარებით ახსნილი იყო **OH** ჯგუფების მონაწილეობით შიდამოლეკულათშორისი წყალბადურ ბმებში გამხსნელის მოცულობის მხრიდან და სწორედ ეს განაპირობებდა  $E_{\theta}$ -ის ანოდურ წანაცვლებას. დიპოლების მსგავსი ორიენტაცია უნდა ჰქონოდა II ჯგუფის დანარჩენ ორატომიან სპირტებს, ყველა მათგანში მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების არსებობის გამო. I და II ჯგუფებს შორის განსხვავება უნდა გამოიწვიოს მხოლოდ იმან, რომ მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების არსებობის გამო დიპოლების ასეთივე

ორიენტაცია უნდა ქონდეთ დანარჩენ ორატომიან სპირტებსაც. განსხვავებას კი გამხსნელის დიპოლების ზედაპირთან ურთიერთქმედებაში უნდა იწვევდეს ის, რომ I ჯგუფების გლიკოლებს II ჯგუფისაგან განსხვავებით ახასიათებთ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმა(ამ უკანასკნელებში გაზრდილია მანძილი OH ჯგუფებს შორის). ასეთ შემთხვევაში მეორე ჯგუფის გამხსნელების OH ჯგუფები ნაკლებად შებოჭილები არიან (OH ჯგუფებისთავისუფლების ხარისხი მეტია) პირველთან შედარებით, რასაც მიყვავართ  $E_{\theta}$ -ის მნიშვნელობის წანაცვლებასთან კათოდური მიმართულებით.

ჩვენს მიერ ორატომიანი სპირტებისათვის მიღებული მონაცემების სხვა პროტონული გამხსნელების მონაცემებთან (წყლის [6,160], მეთანოლის, ეთანოლის [31,63,161], შედარების საფუძველზე ჩანს, რომ ამ გამხსნელებში  $E_{\theta}$ -ის პოტენციალი საშუალო კათოდურ უბანში იცვლება რიგში:  $H_2O \gg 1.3-პგ > 1.2-პგ > 1.4-ბგ > 1.2-ბგ > 1.3-ბგ > CH_3OH > C_2H_5OH > C_3H_7OH$ .

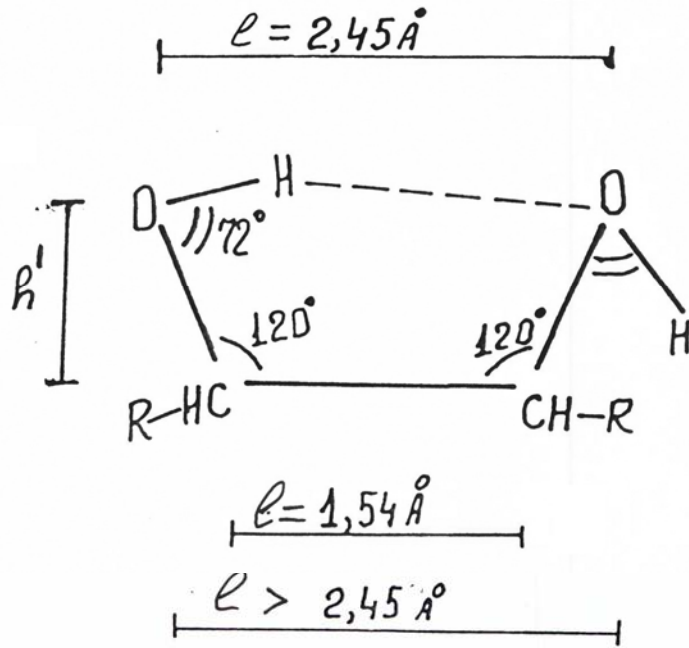
$C^i$  -ის ე მონაცემები მოყვანილია ცხრილში 5 ცხრილიდან ჩანს, რომ  $H_2O$ -თვის  $C^i$ -ის მნიშვნელობა [6] მეტია ვიდრე ყველა დანარჩენი გამხსნელებისათვის, ორატომიანი სპირტებისათვის კი  $C^i$  მეტია, ვიდრე ერთატომიანებისა არა მარტო ერთი და იგივე რაოდენობით ნახშირბად ატომების შემცველი მოლეკულებისათვის.

[51]-ში პარსონსი და თანაავტორები მივიდნენ იმ დასკვნამდე, რომ  $C^i$  ის მნიშვნელობას განსაზღვრავს არ მხოლოდ გამხსნელის მოლეკულური მასა, არამედ გამხსნელის დიპოლის აგებულება და ორიენტაცია ზედაპირის მიმართ. ორატომიანი სპირტების შემთხვევაშიც მათი მოლეკულური მასები მეტია ზოგიერთ ერთატომიანებთან შედარებით,  $C^i$ -ის მნიშვნელობა კი მეტი.

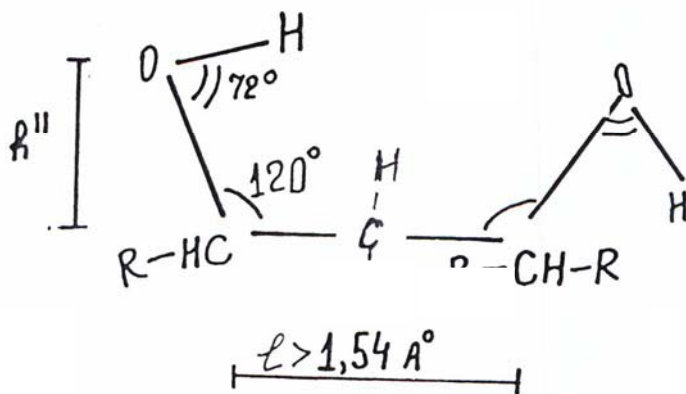
ელექტროდის ზედაპირზე გამხსნელის დიპოლების ადორბციისას მკვრივი შრის ზომების გაზრდა (შესაბამისად  $C^i$ -ის შემცირება) დამოკიდებული უნდა იყოს გამხსნელის სივრცულ განლაგებაზე ელექტროდის მიმართ. როგორც ჩანს, ორატომიანი სპირტების სტრუქტურული თავისებურები (განურჩევლად ჯგუფებისა) განაპირობებენ მათი დიპოლების ისეთ ორიენტაციას ზედაპირის მიმართ, რომ უფრო ნაკლებად ზრდიან მკვრივი შრის სისქეს, ვიდრე მოლეკულის ჯაჭ-

ვში თუნდაც იგივე რაოდენობის ნახშირბად ატომების შემცველი ერთატომიანი სპირტები.

[162]-ში მოცემულის თანახმად, ორატომიან სპირტებში მანძილი მეზობელ ნახშირბადებს შორის შეადგენს 1.54 Å, ხოლო მეზობელ ნახშირბადთან მყოფი OH ჯგუფების ჟანგბადის ატომებს შორის - 2.45 Å. ამაზე უფრო დიდ მანძილზე შიდამოლეკულური წყალბადური ბმები არ ხორციელდებიან. თუ გავითვალისწინებთ ამ პარამეტრებს, მაშინ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის წარმოქმნის უნარის მქონე ორატომიანი სპირტების მოლეკულის სტრუქტურული სურათი შეიძლება წარმოვიდგინოთ სურათ 28-ზე მოცემულის მსგავსად. ანუ როგორც ტრაპეცია, რომლის განიერ მხარეს განთავსებული არიან ჟანგბადის ატომები. იმ შემთხვევაში, თუ ადგილი არა აქვს შიდამოლეკულურ წყალბადურ ბმას, ტრაპეცია უნდა ღებულობდეს 29 სურათზე მოცემულ სახეს, რაც OH ჯგუფებს შორის გაზრდილი მანძილის გამო, გამორიცხავს შიდამოლეკულური წყალბადური ბმების განხორციელების შესაძლებლობას.



სურათი 29. პირველი ჯგუფის გლიკოლების კონფიგურაცია



სურათი 30. მეორე ჯგუფის გლიკოლების კონფიგურაცია

ამდენად ორატომიანი სპირტების იზომერებისათვის, გარდა **OH** ჯგუფების რაოდენობისა, ერთ-ერთ საერთო მახასიათებლად რჩება მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების არსებობა. ორი **OH** ჯგუფის არსებობა განაპირობებს მათი დიპოლების ბრტყელ ორიენტაციას ზედაპირის მომართ, რაც აისახება მათ სისტემებში  $C^i$ -ის უფრო მაღალი მნიშვნელობებით ერთატომიან სპირტებთან შედარებით. განსხვავება I და II ჯგუფის გლიკოლებს შორის კი იმაშია, რომ მხოლოდ I ჯგუფის გამხსნელებს აქვთ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმების განხორციელების შესაძლებლობა. ორივე შემთხვევაში ორატომიანი სპირტების დიპოლების ასეთი კონფიგურაცია უნდა იწვევდეს მკვრივი შრის სისქის უფრო ნაკლებ ზრდას ვიდრე ერთატომიანი სპირტების, თუნდაც მეთილის სპირიტის, დიპოლები. ხოლო შიდამოლეკულური წყალბადური ბმების არმქონე ორატომია-

ნი სპირტების ჟანგბადის გაზრდილ ურთიერთქმედებას ზედაპირთან უნდა მივყავდეთ **C-OH** ბმის მიახლოებისკენ ზედაპირთან და ამით ადსორბირებული დიპოლის სტრუქტურული ერთეულის ეფექტური სისქის შემცირებასთან.

ამდენად, იზომერული ორატომიან სპირტებისათვის, იმის მიხედვით ახასიათებთ თუ არა მათ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმები, მოსალოდნელია მკვრივი შრის სხვადასხვა სისქე და მასთან ერთად  $E_0$ -ის შესაბამისი ცვლილება.

*1,3-პგ*-ის და *1,2-პგ*-ის  $C^i$  და  $E_0$ -ის მონაცემების შედარება (იხ.ცხრ. 3.4) გვიჩვენებს, რომ ელექტროდის ზედაპირთან **OH-** ჯგუფების ჟანგბადის ურთიერთქმედების გაზრდასთან ერთად ( $E_0$ -ის *ანოდური წანაცვლება*) ადგილი აქვს  $C^i$  – ის გაზრდას. 9,4 დან 10,6  $\mu F/cm^2$  -მდე. *1,2-პგ*-დან *1,3-პგ*-ზე და შემდგომ *1,4-პგ*-ზე გადასვლისას.  $C^i$  –ის ასეთ მნიშვნელოვანი ზრდა როგორც ჩანს განპირობებულია იმით, რომ ამ შემთხვევაში მკვრივი შრის სისქეზე გადამწყვეტ ფაქტორს წარმოადგენს გამხსნელის მოლეკულის ზომა და მათი დიპოლების ორიენტაცია ზედაპირის მიმართ..

ამრიგად, მკვრივი შრის სისქეზე გადამწყვეტ ზეგავლენას ახდენენ გამხსნელის სტრუქტურული ერთეულის კონფიგურაცია და დიპოლის ორიენტაცია ზედაპირის მიმართ. ამ უკანასკნელს განსაზღვრავს ფუნქციონალური ჯგუფების ელექტროდთან ურთიერთქმედების შესაძლებლობა.

## თავი IV

### ორატომიანი სპირტებიდან კათიონ $\text{Cs}^+$ -ის სპეციფიური ადსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე

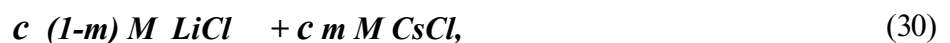
ხსნარის მოცულობიდან ელექტროდზე იონების ადსორბციას ძირითადად განსაზღვრავს იონების სოლვატაციის უნარი გამხსნელის მოცულობაში და ზედაპირზე საკუთრივ გამხსნელის დიპოლების ადსორბციული უნარი.

ორატომიანი სპირტების შემთხვევაში მეორე ეფექტი დაკავშირებული უნდა იყოს გამხსნელის მოლეკულის და დიპოლების ზედაპირის მიმართ ორიენტაცია-სთან და გამხსნელის მოლეკულის სტრუქტურულ თავისებურებებთან. წინა თავში ნაჩვენებია იყო, რომ ორატომიანი სპირტებში არსებული წყალბადური ბმების განსხვავებული ხასიათი მნიშვნელოვნად აისახება ზედაპირის მიმართ გამხსნელის დიპოლის ორიენტაციაზე, მკვრივი შრის სისქეზე და  $\text{OH}$ -ჯგუფის ჟანგბადის ზედაპირთან ურთიერთქმედების უნარით გამოწვეული  $E_0$ -ის ცვლილებაზე.

წარმოდგენილი სამუშაოს ფარგლებში გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენდა ამ განსხვავებების ზეგავლენის დადგენა იონთა სპეციფიურ ადსორბციაზე. ზემოთ მოყვანილი მონაცემების ანალიზის დროს თავისთავად იგულისხმება, რომ ორატომიან სპირტებში, ისევე როგორც სხვა ორგანული გამხსნელებში ადგილი აქვს კათიონების სოლვატაციის ხარისხის შემცირებას წყალხსნარების სისტემებთან შედარებით.

ამ ამოცანის გადაწყვეტის მიზნით შესწავლილია კათიონ  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე  $\text{გგ}$ -ის,  $1,2$ - $\text{გგ}$ -ის და  $1,3$ - $\text{გგ}$ -ის და  $1,3$ - $\text{ბგ}$ -ის ხსნარებიდან. იონთა სპეციფიური ადსორბციის გამოთვლის სხვადასხვა მეთოდებიდან არჩეული იყო მუდმივი იონური ძალის მქონე ნარევი ელექტროლიტების მეთოდი [91,92].

საკვლევ ობიექტად შერჩეული იყო შემდეგი შემადგენლობის სისტემა



სადაც  $\underline{c}$  ნარევი ელექტროლიტების ხსნარის კონცენტრაციაა,  $m$  – ელექტროლიტების ნარევიში  $\text{Cs}^+$  -ის როგორც აქტიური დანამატის წილი. ანალიზური კონცენტრაციის აქტივობასთან მაქსიმალური მიახლოების მიზნით ნარევის იონური ძა-

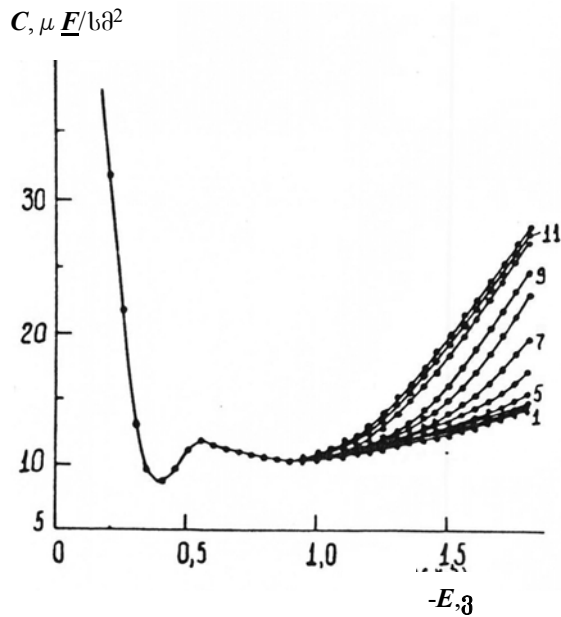
ლა ყველა შემთხვევაში შეადგენდა 0,005 M-ს. ელექტროლიტის ასეთი განზავებისას, გამომდინარე ექსპერიმენტალური დანადგარის შესაძლებლობიდან, გარანტირებული იყო ექსპერიმენტალური *C,E*- მონაცემების სიზუსტე.

აქტიური დანამატის შემადგენლობა იცვლებოდა  $m = 0 \div 1$ -ის ფარგლებში (სულ *m*-ის 12 მნიშვნელობა). წინასწარ ჩატარებული სპეციალური ცდებით დადგენილი იყო, რომ ამ კონცენტრაციის ხსნარებში, *m*-ის სხვადასხვა მნიშვნელობისას, ხსნარის გამტარებლობის მნიშვნელობები იცვლებოდა მხოლოდ 5%-ის ფარგლებში. ხსნარების ელექტროგამტარებლობების ასეთი თანხვედრა მიუთითებდა, რომ 0,005 M ნარევი ელექტროლიტების ხსნარებში ადგილი არ უნდა ჰქონოდა მნიშვნელოვან განსხვავებებს დისოციაციის ხარისხებში. დისოციაციის ხარისხების მოსალოდნელი თანხვედრა მნიშვნელოვანი პირობაა მუდმივი იონური ძალის მქონე ნარევი ელექტროლიტების შემთხვევაში [95]. შესადარებელ ელექტროლიტად LiCl-ის არჩევა ერთის მხრივ, განპირობებული იყო იმით, რომ  $Li^+$ , ჩვენი და [47]-ის მონაცემების თანახმად ზედაპირულად არააქტიურია, და მეორეს მხრივ, ანიონი  $Cl^-$  ამ განზავების პირობებში  $\sim -0,6$  ვ-ზე მთლიანად დესორბირებულია Hg-ის ზედაპირიდან და ამდენად, არ უნდა დაემახინჯებინა კათიონ  $Cs^+$ -ის ადსორბციის სურათი.

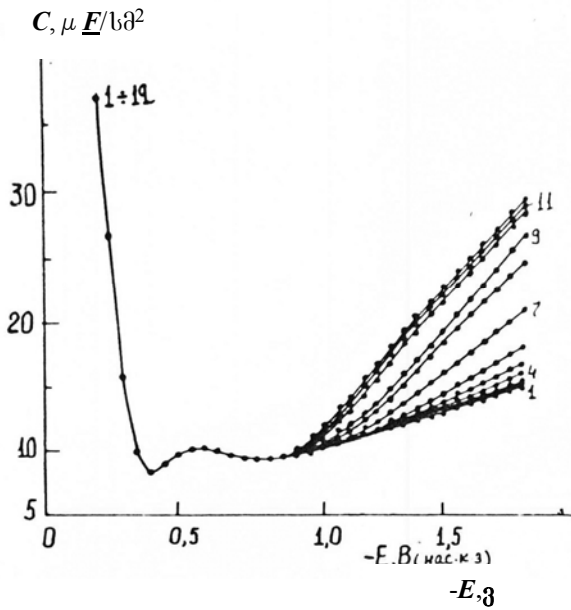
თანახმად [47,48]-ისა მნიშვნელოვნად უფრო კონცენტრირებული მუდმივი იონური ძალის ძალის მქონე ნარევი ელექტროლიტების ხსნარებიდან,  $Cs^+$ -ის ადსორბცია *jg*-დან და *1,2-კგ*-დან იწყება -1.0 ვ-ის შემდეგ. *C,E*-მრუდები გადაღებული იყო ზემოთ აღწერილ ( სურათი 1.) დაბალი სიხშირის იმპედანსურ დანადგარზე. ცვლადი შემადგენლობის სიხშირე შეადგენდა 7 ჰერცს, ინტენსივობა 10 მილივოლტს, ტემპერატურა 25<sup>0</sup>C- ს. მონაცემები აღებული იყო 50 მილივოლტის ბიჯით. მონაცემების სიხშირული დისპერსია მოწმდებოდა ყოველი 200 მილივოლტის შემდეგ 2÷30 ჰერცის დიაპაზონში და არ აღემატებოდა  $\pm 2$  %-ს *m*-ის სხვადასხვა მნიშვნელობებისთვის. ნარჩენი ფარადული დენის სიდიდე არ აღემატებოდა  $0.4 \mu A / სმ^2$ . ფარადული დენის და ტევადობის სიხშირული დისპერსიის მცირე მნიშვნელობები მიუთითებდა *C,E*-მრუდების წონასწორულ ხასიათზე და ელექტროდ/ხსნარის გამყოფი საზღვრის იდეალურ პოლარიზებადობაზე.



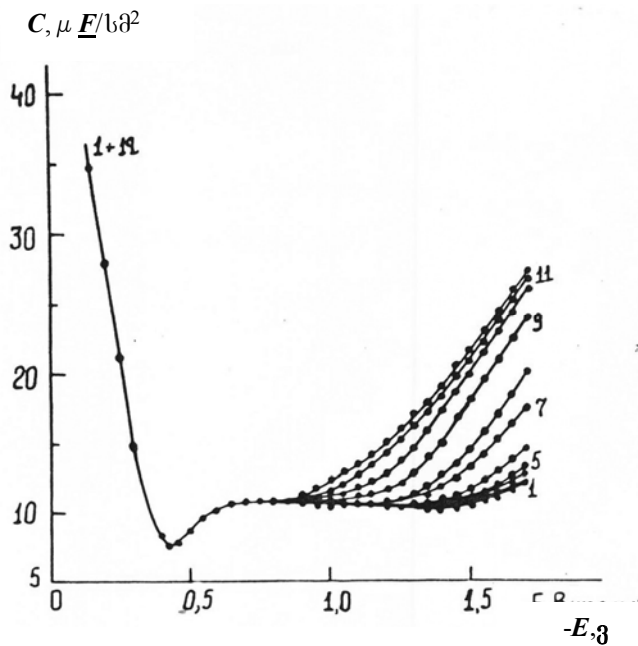
მოცემული გამხსნელებისათვის მიღებული Hg-ის დიფერენციალური ტევადობის პოტენციალზე დამოკიდებულის მრუდები მოცემულია სურათებზე 31 ÷ 34. როგორც სურათებიდან ჩანს, ამ ნარევი ელექტროლიტების C,E-მრუდები ფორმებით ანალოგიურია. ხსნარში აქტიური დანამატის და ელექტროდის პოტენციალის კათოდური მნიშვნელობის ზრდა ( $E > -1,0$ ვ) ყველა შემთხვევაში იწვევს დიფერენციალური ტევადობის მნიშვნელობის ზრდას.



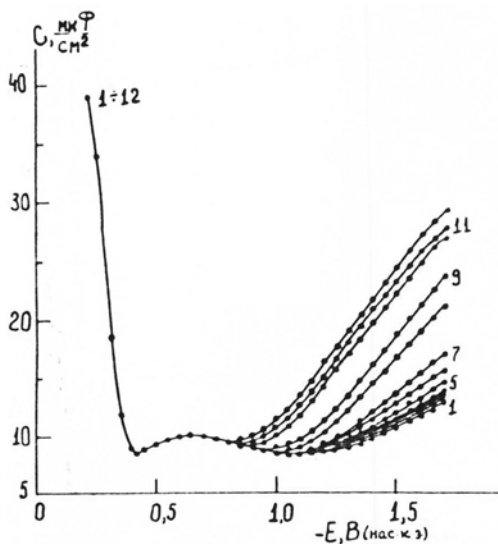
სურათი 31. ვერცხლისწყლის ელექტროდის C,E-მრუდები  $0,005 \text{ M } \underline{c}(1-m)\text{MLiCl} + \underline{c}m\text{MCsCl}$  – სისტემების  $\underline{c}$ -ხსნარებისათვის:  $m = 1 - 0$ ; 2 – 0,001; 3 – 0,002; 4 – 0,005; 5 – 0,01; 6 – 0,02; 7 – 0,05; 8 – 0,1; 9 – 0,2; 10 – 0,5; 11 – 0,75; 12 – 1; სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .



სურათი 32. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,2-პე-ში  $0,005 M$   $\underline{c}(1-m)MLiCl + \underline{c}mMCsCl$  – სისტემებისათვის:  $m = 1 - 0; 2 - 0,001; 3 - 0,002; 4 - 0,005; 5 - 0,01; 6 - 0,02; 7 - 0,05; 8 - 0,1; 9 - 0,2; 10 - 0,5; 11 - 0,75; 12 - 1$ ; სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^{\circ}C$ .



სურათი 33. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,3-პე-ში  $0,005 M$   $\underline{c}(1-m)MLiCl + \underline{c}mMCsCl$  – სისტემებისათვის:  $m = 1 - 0; 2 - 0,001; 3 - 0,002; 4 - 0,005; 5 - 0,01; 6 - 0,02; 7 - 0,05; 8 - 0,1; 9 - 0,2; 10 - 0,5; 11 - 0,75; 12 - 1$ ; სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^{\circ}C$ .

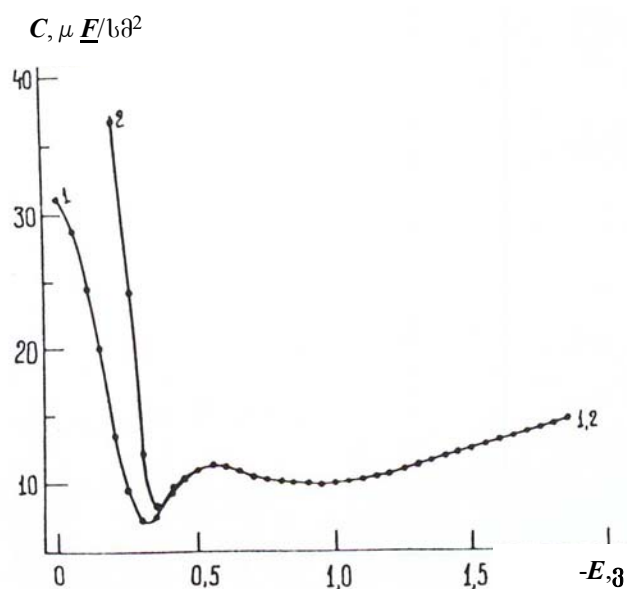


სურათი 34. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 1,3-პე-ში  $0,005 M$   $\underline{c}(1-m)MLiCl + \underline{c}mMCsCl$  – სისტემებისათვის:  $m = 1 - 0; 2 - 0,001; 3 - 0,002; 4 - 0,005; 5 - 0,01; 6 - 0,02; 7 - 0,05; 8 - 0,1; 9 - 0,2; 10 - 0,5; 11 - 0,75; 12 - 1$ ; სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^{\circ}C$

-E.3

გარდა ამისა, ფიქსირებულ მაღალ კათოდურ პოტენციალებზე ადგილი აქვს ტევადობის მნიშვნელობის ზრდას  $\mu$ -დან პროპილენგლიკოლებზე და შემდგომ ბუთილენგლიკოლებზე გადასვლისას. მუდმივი იონური ძალის ნარევი ელექტროლიტების მეთოდით იონის სპეციფიური ადსორბციის მუხტის გათვლა მოითხოვს საკვლევ სისტემაში ანიონ  $\text{Cl}^-$ -ის შემცველი ხსნარებისათვის  $E_0$ -ის მნიშვნელობის დადგენას. ანიონ  $\text{Cl}^-$ -ის სპეციფიური ადსორბციის გამო  $E_0$ -ის მნიშვნელობის განსაზღვრა ექსპერიმენტალური  $C, E$ -მრუდების დიფუზური მინიმუმის მიხედვით არ არის მართებული. ამიტომ,  $E_0$ - გამოთვლილი იყო,  $m=0$ -ის მქონე ხსნარების  $C, E$ -მრუდების უკუინტეგრირების მეთოდით.

სურათზე 35 საილუსტრაციო მაგალითის სახით, მოყვანილია ეთილენგლიკოში  $0,005 \text{ M LiCl}$ -ის და  $\text{LiClO}_4$ -ის  $C, E$ -მრუდები.  $-0.5\text{ვ}$ -ზე უფრო დაბალ კათოდურ პოტენციალებზე, მრუდები ერთმანეთს ემთხვევიან.



სურათი 35. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $\mu$ -ში  $0,005 \text{ M}$  ხსნარებისათვის: 1 –  $\text{LiClO}_4$ ; 2 –  $\text{LiCl}$ . სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

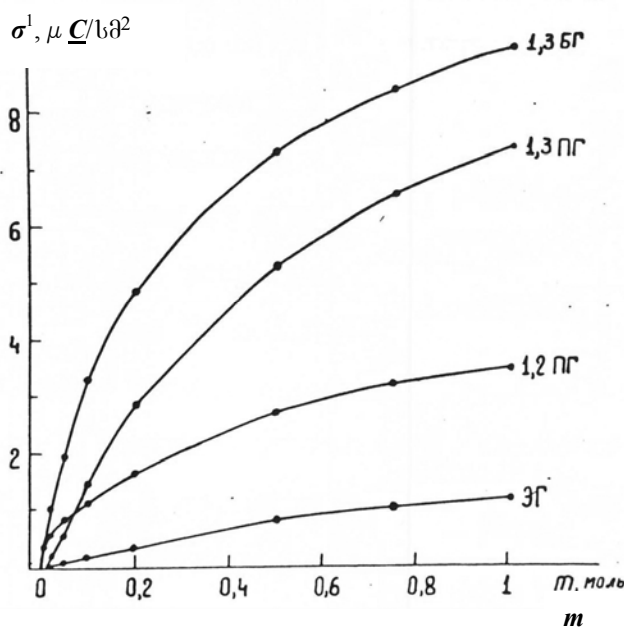
$C, E$ -მრუდების არსიდან გამომდინარე, პოტენციალების ამ უბანში ელექტროდის მუხტები ამ ორი ხსნარისათვის ერთმანეთის ტოლია.  $\text{LiClO}_4$ -ის შემთხვევაში  $\text{Li}^+$ -ის და  $\text{ClO}_4^-$ -ის ზედაპირული არააქტიურობის გამო ზედაპირის მუხტების მნიშვნელობები ამ პოტენციალებზე ცნობილია, რაც საშუალებას იძლევა  $\text{LiCl}$ -

ის  $C, E$ -მრუდების უკუინტეგრირების მეთოდით მივიღოთ ზედაპირის მუხტების მნიშვნელობა პოტენციალთა უფრო კათოდურ უბანშიც.

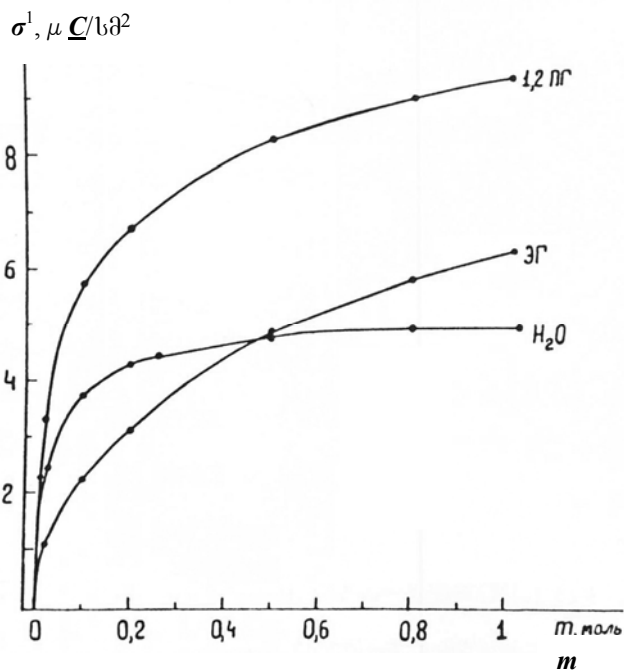
გამომდინარე იქიდან, რომ სხვა დანარჩენი სისტემებისათვის  $LiCl$ -ის და  $LiClO_4$ -ის  $C, E$ -მრუდების დამთხვევა პოტენციალების კათოდურ უბანში ანალოგიურია, საშუალება მოგვეცა ყველა სისტემებისთვის გამოგვეთვალა ზედაპირის მუხტის ( $\sigma$ ) მნიშვნელობები.  $Cs^+$ -ის სპეციფიური ადსორბციის მუხტის ( $\sigma_1$ ) მნიშვნელობების გამოთვლისათვის გამოყენებული იყო ლიტერატურულ ნაწილში (იხ. თავი II) მოცემული მეთოდიკა. გამოთვლები ჩატარებული იყო EC-1020-ის ტიპის გამოთვლით მანქანაზე სპეციალური პროგრამით. მეთოდიკა შეიცავდა  $d\xi, d\ln m$ -ის რიცხობრივი მონაცემები დამუშავებული იყო ექსპერიმენტული მონაცემების მეოთხედი განსხვავებების გასაშუალების მეთოდის გამოყენებით (Метод сглаживания эмпирических данных при помощи четвертых разностей). ამ მეთოდის მიხედვით, და უმცირეს კვადრატთა მეთოდის გამოყენებით,  $d\xi, d\ln m$ -მრუდების (სულ 12) ყოველი ხუთხუთი მეზობელი წერტილის მონაკვეთი აპროქსიმირდებოდა  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$  პარაბოლით [163]. მრუდის წარმოებულები ნაპოვნი იყო ყოველი ცალკეული შუალედური წერტილისათვის. გამოთვლების პერიოდში შეიმჩნეოდა დამატებითი ექსპერიმენტალური წერტილების აშკარა საჭიროება (სასურველია  $m$ -ის რაოდენობის გაზრდა 5-ით  $m$ -ის მცირე მნიშვნელობებზე).

$m$ -ის სხვადასხვა ფიქსირებული მნიშვნელობებისთვის მიღებული  $\sigma, \sigma_1$  მრუდები მოცემულია სურათებზე 36,37. სურათებიდან ჩანს, რომ კათიონ  $Cs^+$ -ის სპეციფიური ადსორბცია მატულობს გამხსნელის მოლეკულის ზომის ზრდის შესაბამისად და ეს ზრდა გამხსნელების მიხედვით განლაგებულია რიგში:  $გგ < პგ < ბგ$  და ყველა შემთხვევაში  $\sigma_1$ -ის მნიშვნელობებში მეტია წყლისხსნარებში  $\leq 0,005M$ -ზე მიღებულ მონაცემებთან შედარებით.  $\sigma$ -ის მნიშვნელობების ასეთი დამოკიდებულება სხვადასხვა გამხსნელებში თამამად შეიძლება აიხსნას კათიონ  $Cs^+$ -ის სოლვატაციის უნარის შემცირებით ორატომიან სპირტებში წყალთან შედარებით და საკუთრივ ორატომიან სპირტებში  $გგ$ -დან  $პგ$ -ზე და შემდგომ  $ბგ$ -ზე გადასვლისას.

წარმოდგენილი სამუშაოში დასახული მიზნის თვალსაზრისით განსაკუთრებულ ინტერესს წარმოადგენს ის ფაქტი, რომ  $\text{OH}$  ჯგუფების ურთიერთგანლაგება იზომერულ ორატომიან სპირტებში აისახება კათიონ  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბციის უნარზე. კერძოდ, I ჯგუფის გამხსნელებიდან, რომელთაც გარდა მოლეკულათა შორის წყალბადური ბმებისა ახასიათებთ შიდამოლეკულური წყალბადური ბმები,  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბციის უნარი უფრო მცირეა, ვიდრე II ჯგუფის გამხსნელებიდან. ამ ორი ჯგუფის გამხსნელებს შორის ნაკოვნი ეს განსხვავებები დარწმუნებით შეიძლება აიხსნას II ჯგუფის



სურათი 36.  $\sigma = -10 \mu\text{C}/\text{სმ}^2$ -ის დროს ეგ, 1,2-პგ, 1,3-პგ და 1,3-ბგ ხსნარებიდან კათიონ  $\text{Cs}^+$  სპეციფიკური ადსორბციის მუხტის დამოკიდებულება ხსნარში  $\text{Cs}^+$ -ის მოლურ წილზე.



სურათი 37.  $\sigma = -14 \mu\text{C}/\text{სმ}^2$ -ის დროს  $\text{H}_2\text{O}$ , ეგ და 1,2-პგ ხსნარებიდან კათიონ  $\text{Cs}^+$  სპეციფიკური ადსორბციის მუხტის დამოკიდებულება ხსნარში  $\text{Cs}^+$ -ის მოლურ წილზე.

გამხსნელების  $\text{OH}$ -ჯგუფების მიახლოებით ზედაპირთან და შესაბამისად ზედაპირთან ჟანგბადის ატომის ურთიერთქმედების გაძლიერებით. I ჯგუფის გამხსნელებთან შედარებით, II ჯგუფის გამხსნელების დიპოლის  $\text{OH}$ -ჯგუფების ასეთი მიახლოება ზედაპირთან შენარჩუნებულია მაღალი კათოდური პოტენციალების უბანშიც, რაც უფრო ხელსაყრელ პირობებს ქმნის  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბციისათვის.

ზემოთ მოყვანილი კათიონ  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბციის ექსპერიმენტალური მასალების საფუძველზე ნათლად ჩანს გამხსნელის სტრუქტურული თავისებურებების გავლენა იონთა სპეციფიურ ადსორბციაზე.

## თავი V

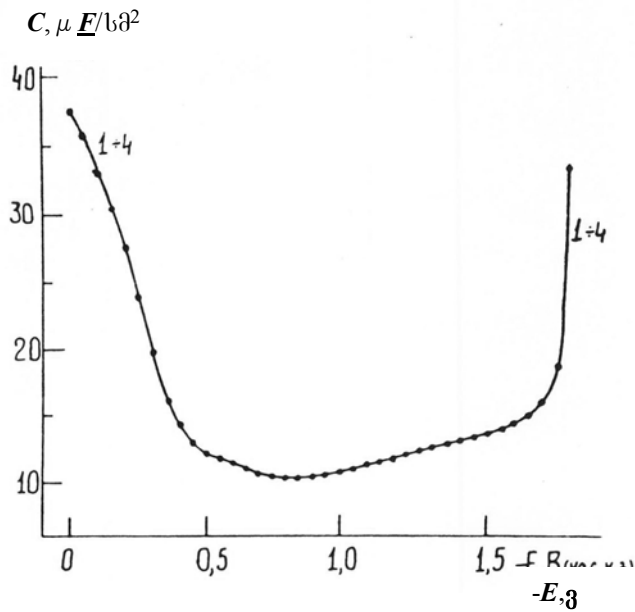
### ტეტრაალკილჩანაცვლებული ამონიუმის კათიონების ადსორბცია ორატომიანი სპირტებიდან

ორატომიანი სპირტებიდან  $TAA^+$ -ის კათიონების ადსორბცია შესწავლილია როგორც ფონური ელექტროლიტების შემცველი ხსნარებიდან, აგრეთვე მათი ბინალური ხსნარებიდან. კათიონებად შერჩეული იყო:  $TMA^+$ ,  $TEA^+$ ,  $TBA^+$  და  $TGA^+$  და  $TOA^+$  კათიონები. გამხსნელის ბუნების გავლენა ამ კათიონების ადსორბციაზე შესწავლილი იყო *გგ*-ის *1,2-გგ*-ის და *1,3-გგ*-ის მაგალითზე. ზედაპირულად არააქტიურ ელექტროდად შერჩეული იყო  $NaClO_4$  და  $NaNO_3$ . თანახმად ჩვენი და [87,88,154] მონაცემებისა ანიონი  $ClO_4^-$  ორატომიანი სპირტების ხსნარებიდან არ ავლენს მნიშვნელოვან სპეციფიურ ადსორბციას. ანიონი  $NO_3^-$  გამოყენებული იყო  $TGA^+$ -ის და  $TOA^+$  კათიონების ადსორბციის შესწავლისას ორი მიზეზის გამო: 1 – ამ უკანასკნელთა ზედაპირულად არააქტიური ანიონის მარილები უხსნადებია ორატომიან სპირტებში და 2 -  $NO_3^-$  პოტენციალთა კათოდურ უბანში არ ავლენს მნიშვნელოვან სპეციფიურ ადსორბციის უნარს. ფონის ელექტროლიტის ანიონის ზედაპირული აქტიურობის გავლენის შესასწავლად ზოგიერთ შემთხვევაში გამოყენებული იყო  $Br^-$  ის ანიონის შემცველი მარილები.

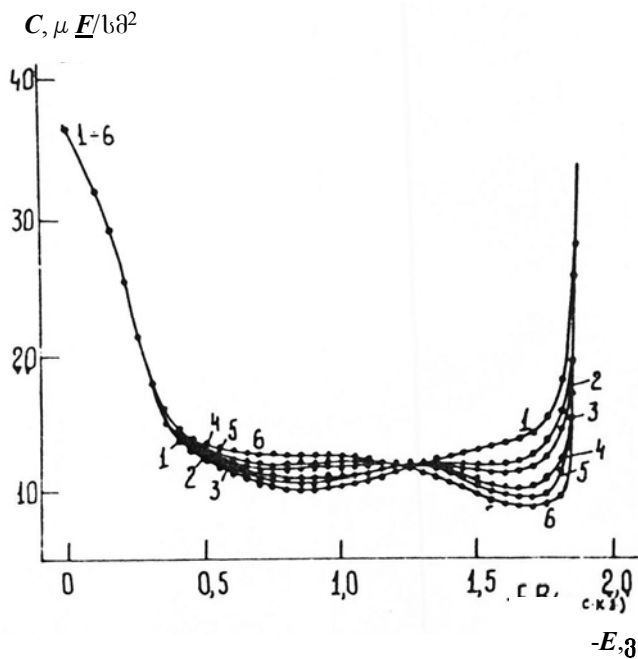
სურათ 38-ზე წარმოდგენილია ვერცხლისწყლის ელექტროდის *C,E*- მრუდები  $TMA^+$  - ის კათიონის შემცველ 0,1M  $NaCl$ -ის *გგ*-ხსნარებიდან. სურათიდან ჩანს, რომ ხსნარში ამ ორგანული კათიონის რაოდენობის ცვლილება არ ახდენს *C,E*- მრუდების მნიშვნელოვან ცვლილებებს. პოტენციალების კათოდურ უბანში ადგილი აქვს ტევადობის უმნიშვნელო ზრდას ფონის ელექტროლიტის ტევადობის ზრდასთან შედარებით. ელექტროდის პოტენციალების ანოდურ უბანში კი პრაქტიკულად რაიმე ცვლილებას ადგილი არა აქვს.

იგივე *გგ*-ხსნარებიდან,  $TEA^+$  - ის ადსორბციისას (სურათი 39) შეიმჩნევა დიფერენციალური ტევადობის საგრძნობი ზრდა მცირე კათოდური პოტენციალების უბანში, ხოლო მნიშვნელოვან კათოდურ პოტენციალებზე ტევადობის შემცირება ფონის ტევადობასთან შედარებით. ტევადობა მინიმალურ მნიშვნელობას

აღწევს  $\sim -1.7$  ვ-ზე. პოტენციალთა ანოდურ უბანში  $\text{TEA}^+$ -ის გავლენა ტევადობის სიდიდეზე  $\text{pH}$ -ში წყალთან შედარებით [117] მნიშვნელოვნად ნაკლებია.



სურათი 38. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ -ის  $\text{pH}$ -ხსნარებში  $\text{TMAClO}_4$ -ის თანაობისას: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,002; 4 – 0,005 M. სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .



სურათი 39. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $0,1 \text{ M NaClO}_4$ -ის  $\text{pH}$ -ხსნარებში  $\text{TEAClO}_4$ -ის თანაობისას: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,002; 4 – 0,005; 5 – 0,01; 6 – 0,02 M. სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

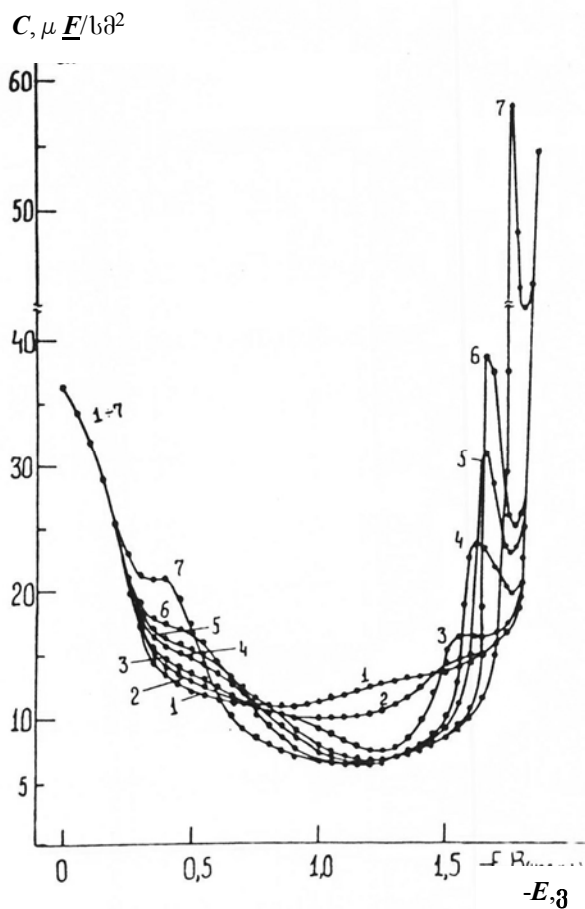
$\text{TAA}^+$ -ის კათიონის ზომის შემდგომი ცვლილება თანმიმდევრულად ცვლის  $C, E$ - მრუდების სახეს.  $\text{TBA}^+$  რაოდენობის ცვლილება ხსნარში (სურათი 40) ,  $\text{TEA}^+$ -სგან განსხვავებით, იწვევს ტევადობის ზრდის პოტენციალების უბნის მნიშვნელოვან შემცირებას, ხოლო ტევადობის შემცირების უბნის ზრდას.



$TBA^+$ -ის მინიმალური კონცენტრაცია, რომელიც იწვევს საგრძნობ განსხვავებას ფონის ტევადობასთან შედარებით შეადგენს  $1 \cdot 10^{-3} M$ -ს, მაშინ როდესაც წყალხსნარებისათვის ანალოგიურ ცვლილებას ადგილი აქვს  $TBA^+$ -ს რამოდენიმე რიგით უფრო დაბალი კონცენტრაციების დროს.

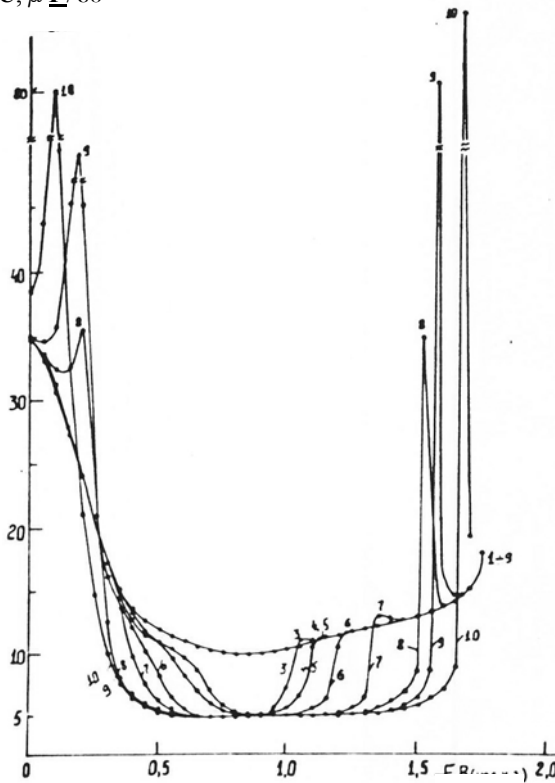
დაწყებული  $2 \cdot 10^{-3} M$ -იდან პოტენციალების კათოდურ უბანში  $C, E$ - მრუდებზე თავს იჩენს ნეიტრალური ორგანული ნაერთებისათვის დამახასიათებელი ადსორბციულ-დესორბციული პიკი. ამ პიკის ინტენსივობა მკვეთრად იზრდება  $TBA^+$ -ის კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად, ხოლო პიკის პოტენციალის მნიშვნელობა გადინაცვლებს კათოდური მიმართულებით. ტევადობის მნიშვნელობის ზღვრული მინიმალური მნიშვნელობა  $-1,3 \div -1,5$  ვ-ის უბანში შეადგენს  $5,6 \mu F/cm^2$  და მიიღწევა  $2 \cdot 10^{-3} M$  - ის დროს.

ტევადობის ეს მნიშვნელობა პრაქტიკულად შეესაბამება  $10^{-5} M$  წყალხსნარებისთვის მიღებულ სიდიდეს [117, 134].



სურათი 40. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $0,1 M NaClO_4$ -ის  $გვ$ -ხსნარებში  $TBAClO_4$ -ის თანაობისას: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,002; 4 – 0,005; 5 – 0,01; 6 – 0,01; 7 – 0,02 M. სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ C$ .

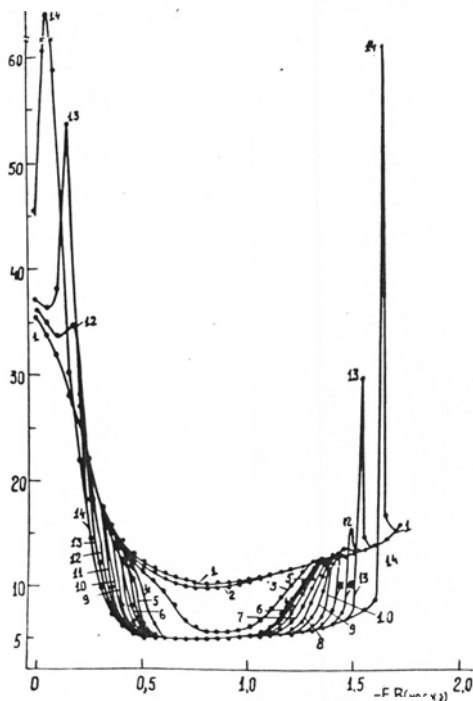
$C, \mu F/cm^2$



სურათი 41. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები  $0,1 M NaNO_3$ -ის  $გვ$ -ხსნარებში  $TGANO_3$ -ის თანაობისას: 1 – 0; 2 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-6}$ ; 4 –  $6 \cdot 10^{-6}$ ; 5 –  $7 \cdot 10^{-6}$ ; 6 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 7 –  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 8 –  $5 \cdot 10^{-4}$ ; 9 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 10 –  $5 \cdot 10^{-3} M$ . სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ C$ .

-E,ვ

$C, \mu F/cm^2$



სურათი 42. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები  $0,1 M NaNO_3$ -ის  $გვ$ -ხსნარებისათვის  $TOANO_3$ -ის თანაობისას: 1 – 0; 2 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 4 –  $4 \cdot 10^{-6}$ ; 5 –  $5 \cdot 10^{-6}$ ; 6 –  $7 \cdot 10^{-6}$ ; 7 –  $9 \cdot 10^{-6}$ ; 8 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 10 –  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 11 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 12 –  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 13 –  $5 \cdot 10^{-4}$ ; 14 –  $1 \cdot 10^{-4} M$ . სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ C$ .

-E,ვ

სურათებზე 41 და 42 წარმოდგენილია  $გვ$ -ში ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ - მრუდები  $0,1 M NaNO_3$  -ის ხსნარებისათვის  $TGA^+$ -ის და  $TOA^+$ -ის სხვადასხვა დანამატებისას. ამ კათიონების შემთხვევაში მნიშვნელოვნად არის

გაზრდილი ადსორბციის პოტენციალების უბანი, და ამავე დროს დაწყებული 0,005 და 0,002M-დან (შესაბამისად  $TGA^+$ -ის  $TOA^+$ -კათიონებისათვის) ადგილი აქვს, როგორც კათოდური, ასევე ანოდური ადსორბციული დესორბციული პიკების არსებობას. ხსნარში კათიონის კონცენტრაციის გაზრდით პიკების ინტენსივობები მატულობენ, ხოლო მათი მაქსიმუმების პოტენციალების შესაბამისი მნიშვნელობები გადაინაცვლებენ კათოდური მიმართულებით.

გამომდინარე იქიდან, რომ ზედაპირულად არააქტიური და აქტიური ელექტროლიტების *C,E*-მრუდებს შორის ნებისმიერი განსხვავება აიხსნება როგორც ზედაპირულად აქტიური ელექტროლიტის სპეციფიური ადსორბციის გამოვლინებად, სურათები 36÷42 მიუთითებენ იმაზე, რომ *გვ*-ის ხსნარებიდან  $TAA^+$ -ის კათიონების სპეციფიური ადსორბციის უნარის ზრდა აისახება შემდეგი თანმიმდევრობით:  $TMA^+ < TEA^+ < TBA^+ < TGA^+ < TOA^+$ . ამავე დროს ამ კათიონების ადსორბცია *გვ*-ში ორი რიგით მაინც შემცირებულია წყალხსნარებთან შედარებით. **Hg**-ზე  $TAA^+$  ადსორბციის უნარის შემცირება დადგენილია სხვა გამხსნელებიდანაც [19, 2, 165, 166].

პოტენციალების კათოდურ უბანში შესწავლილ გამხსნელებისთვის ტევადობის სიდიდეების მინიმალური მნიშვნელობები საშუალებას იძლევიან დავადგინოთ კავშირი ადსორბირებული ნაწილაკის ზომებსა და ზედაპირის სრული დაფარვის პირობებში *ოვშ*-ის შრის სისქეს შორის.

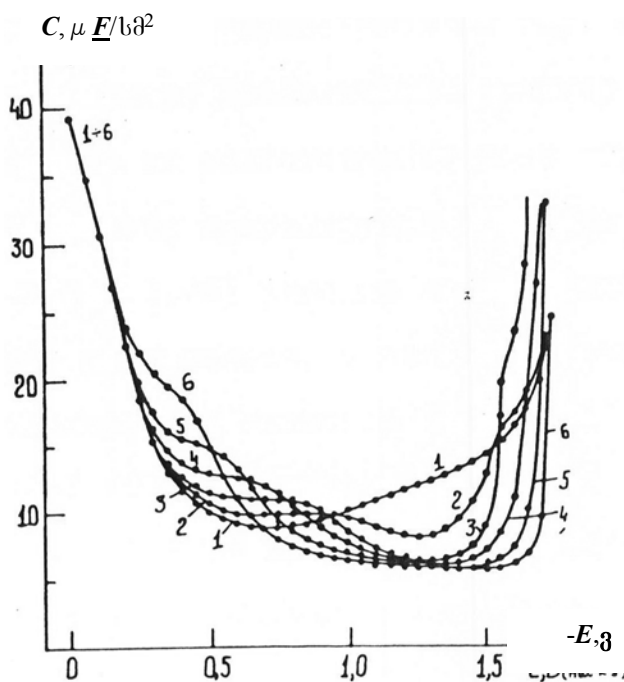
ლიტერატურაში არსებული მონაცემების მიხედვით  $TAA^+$  კათიონების მინიმალური ტევადობის მნიშვნელობებია:  $TMA^+$ -სთვის 13 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TEA^+$ -სთვის 10 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TBA^+$ -სთვის 5 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>. ეთილენგლიკოლში:  $TMA^+$ -სთვის 14 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TEA^+$ -სთვის 9,6 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TBA^+$ -სთვის 5 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TGA^+$ -სთვის 4,8 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TOA^+$ -სთვისაც 4,8 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>. აქ აშკარაა, რომ კათიონის ზომის ზრდასთან ერთად მინიმალური ტევადობის მნიშვნელობები თანდათან კლებულობენ, რაც ცალსახად მიუთითებს ორმაგი ელექტრული შრის სისქის ზრდაზე. ეთილენგლიკოლიდან *1,2* და *1-3* პროპილენგლიკოლებზე გადასვლისას  $TAA^+$  მინიმალური ტევადობის მნიშვნელობები ცდის ცდომილების ფარგლებში პრაქტიკულად ერთი და იგივეა. კერძოდ *1,2* და *1-3*

პროპილენგლიკოლებისათვის გვაქვს:  $TMA^+$ -სთვის 13,5 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TEA^+$ -სთვის 9,6 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TBA^+$ -სთვის 5 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TGA^+$ -სთვის 4,8 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>,  $TOA^+$ -სთვისაც 4,8 მიკროფარადი/სმ<sup>2</sup>.

კათიონის ზომის და მოლეკულური წონის ზრდის შესაბამისად იზრდება კათიონის ადსორბცია, ორმაგი შრის სისქე და ამავე დროს თანდათან ქრება გამხსნელის ბუნების გვლენა ორმაგი ელექტრული შრის სისქეზე.

ამ მონაცემებიდან ნეიტრალურ ორგანული ნაერთების ადსორბციასთან ანალოგიაზე დაყრდნობით შეიძლება დავასკვნათ, რომ:  $გვ$ -ის ხსნარებიდან  $TAA^+$  კათიონის ზომის ზრდით ადსორბცია მატულობს, ხოლო წყლიდან  $გვ$ -ზე გადასვლისას ცალკეული კათიონის ადსორბცია კლებულობს. წყალთან შედარებით ეს შემცირება შეიძლება აიხსნას როგორც  $გვ$ -ის დიპოლების ზედაპირული აქტიურობით, ასევე  $გვ$ -ის მოცულობაში სტრუქტურული სიცარიელების ზომების გაზრდით.  $გვ$ -ის შემთხვევაში, ადგილი აქვს წყალხსნარებისთვის დამახასიათებელი კათოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის წინ არსებული ტევადობის “ზორცვის” [117, 164] და ანოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის ჩაქრობას.

გაზრდილი მოცულობითი სიცარიელების მქონე გამხსნელის მაგალითად აღებული იყო 1,2-გვ. სურათ 43-ზე წარმოდგენილია  $Hg$  - ის  $C,E$ -მრუდები  $TBA^+$  სხვადასხვა შემცველობა 0,2 M  $NaClO_4$ -ის ხსნარებისათვის 1,3-გვ-ში.



სურათი 43. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები 0,2 M  $NaClO_4$ -ის 1,2-გვ-ში  $TBAClO_4$ -ის თანაობისას: 1 – 0; 2 – 0,002; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,02; 6 – 0,04 M. სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^{\circ}C$ .

*1,3-ჰგ*-ში მიღებული *C,E*- მრუდები მოყვანილი არ არის ვინაიდან ისინი პრაქტიკულად არ განსხვავდებიან სურათ 41-ისაგან.  $TGA^+$ -ისათვის შეიჩნევა ადსორბციულ-დესორბციული პიკის ინტენსივობების გარკვეული ცვლილება, მაგრამ ეს ცვლილება ინტენსიური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის უბანში მნიშვნელოვანი სიხშირული დისპერსიის ფონზე (15÷25%) არ იძლევა მონაცემებზე დაყრდნობის საშუალებას.

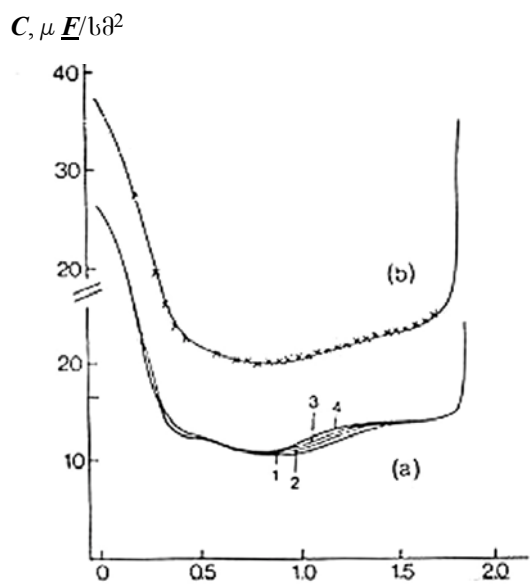
*ჟგ*-გან განსხვავებით, *1,2-ჰგ*-ში მიღებულ *C,E*- მრუდებზე (სურათი 43) არ ჩანს ადსორბციულ-დესორბციული პიკები. ეს ფაქტი ცალსახად მიუთითებს “გამომჟებების” ძალების შემცირებაზე, რომელიც გამოწვეულია *1,2-ჰგ*-ში მოცულობითი სიცარიელების ზომების გაზრდით. *ჟგ*-ში და *1,2-ჰგ*-ში  $TMA^+$ -ის და  $TEA^+$ -ის შესაბამისი *C,E*-მრუდების პრაქტიკული მსგავსება მიუთითებს იმაზე, რომ ამ გამხსნელების სტრუქტურული სიცარიელების ზომები აღემატება კათიონების ზომებს, გამხსნელი ვერ “გამომჟებს” მათ მოცულობიდან და მათი ადსორბცია უპირატესად განპირობებულია კათიონის მუხტის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით ელექტროდთან.

$TBA^+$ -ის კათიონისათვის კათოდურ უბანში ადსორბციულ-დესორბციული პიკის ინტენსივობების პრაქტიკული ჩაქრობა გვიჩვენებს, რომ ამ კათიონის და *1,2-ჰგ*-ს მოცულობაში არსებული სიცარიელების ზომები ახლოს არიან ერთმანეთთან.  $TGA^+$  და  $TOA^+$ -ის ზომები კი იმდენად აჭარბებენ როგორც *ჟგ*-ის ასევე *1,2-ჰგ*-ის სიცარიელების ზომებს, რომ “გამომჟებების” ძალების წილი მათ ადსორბციაში პრაქტიკულად ერთნაირია და მნიშვნელოვნად აღემატება  $TAA^+$ -ის ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედების ძალებს.

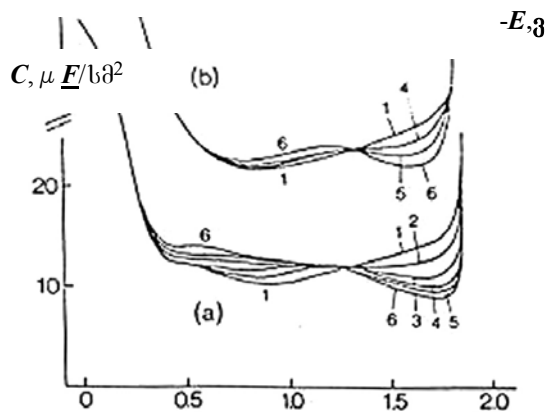
ფონური ელექტროლიტის შემცველი ხსნარებიდან  $TAA^+$ -ის კათიონების, როგორც დიდი ზომის დამუხტული ნაწილაკების, ადსორბცია დამოკიდებული უნდა იყოს აგრეთვე ფონის არაორგანული იონების ადსორბციულ თვისებებზე. ორატომიან სპირტებში ამ დამოკიდებულების გასარკვევად ჩვენს მიერ *ჟგ*-ში და *1,2-ჰგ*-ში მოხსნილია  $TAA^+$  კათიონების შემცველი *C,E*-მრუდები ხსნარში სხვადასხვა კონცენტრაციის და შემადგენლობის ფონის კათიონების არსებობისას.

სურათებზე 44÷49 საილუსტრაციო მაგალითის სახით წარმოდგენილია რამოდენიმე მათგანი. ამ მონაცემების დეტალური განხილვა იძლევა  $TAA^+$ -ის ადსორბციაზე არაორგანული იონების გავლენის თვისობრივი სურათის

შექმნის საშუალებას. ფონის იონების კონცენტრაციის გაზრდას, ყველა შემთხვევაში იწვევს  $TAA^+$ -ის კათიონების ადსორბციის შემცირებას. სურათ 44 (a)-ზე მოცემულია  $TMA^+$  კათიონის ტევადობის ელექტროდის პოტენციალზე დამოკიდებულების მრუდები ფონური ელექტროლიტის დაბალი კონცენტრაციის დროს. ხსნარში  $TMA^+$ -ს კონცენტრაციის ზრდით უარყოფით პოტენციალზე ტევადობის სიდიდეები პრაქტიკულად არ მცირდება, რაც მიუთითებს ამ ორგანული იონის მცირე ზედაპირულ აქტიურობაზე. ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდისას (სურათი 44 (b))  $TMA^+$ -ს ზედაპირული აქტივობა აისახება მკრივი შრის ტევადობის გაზრდით. სავარაუდოა, რომ ეს გამოწვეულია ადსორბირებული  $TMA^+$ -ს მიერ ორმაგ შრეში დიელექტრიკული მუდმივის გაზრდით და ეს ეფექტი უფრო მნიშვნელოვანია ვიდრე ადსორბირებული ნაწილაკის ზომა. თავისთავად  $TMA^+$  იონების დიელექტრიკული მუდმივა  $\mu$ -ზე უფრო მაღალია. ამიტომ  $TMA^+$ -ს რაოდენობის გაზრდამ ზედაპირზე (მისი სპეციფიური ადსორბციის უნარის და მაღალი დიელექტრიკული მუდმივის გამო) მართლაც შეიძლება გამოიწვიოს მკვრივ შრეში დიელექტრიკული მუდმივის გაზრდა.



სურათი 44. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ - მრუდები  $NaClO_4$ -ის 0.05 (a) და 0.2 მოლარულ  $\mu$  ხსნარებში  $TMA^+$ -ის შემდეგი დანამატებისას: (1)-0; (2)-  $1 \cdot 10^{-3}$ ; (3)-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; (4)  $5 \cdot 10^{-3}$  M.



სურათი 45. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ - მრუდები  $\text{NaClO}_4$ -ის 0.05 (ა) და 0.2 მოლარულ  $\text{pH}$  ხსნარებში  $\text{TEAClO}_4$ -ის შემდეგი დანამატებისას: (1)-0; (2)- $1 \cdot 10^{-3}$ ; (3)-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; (4)  $5 \cdot 10^{-3}$ ; (5) –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; (6)  $2 \cdot 10^{-2}$  M.

-E.3

$TEA^+$ -ის შემთხვევაში (სურათი 45) საყურადღებოა ორი ურთიერთ საწინააღმდეგო ეფექტის არსებობა. კერძოდ,  $TEA^+$  კონცენტრაციის გაზრდით,  $-0.6 \div -1.3$  ვ პოტენციალის უბნებში ტევადობა იზრდება, ხოლო უფრო უარყოფითი პოტენციალებზე მცირდება.  $TEA^+$  იონებისათვის ტევადობის ზრდა უფრო საგრძნობია ვიდრე  $TMA^+$ . აქაც, ისევე როგორც  $TMA^+$ -ს შემთხვევაში, ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდით  $TEA^+$ -ს ადსორბციის ეფექტი მნიშვნელოვნად მცირდება (სურათი 45 (b)).

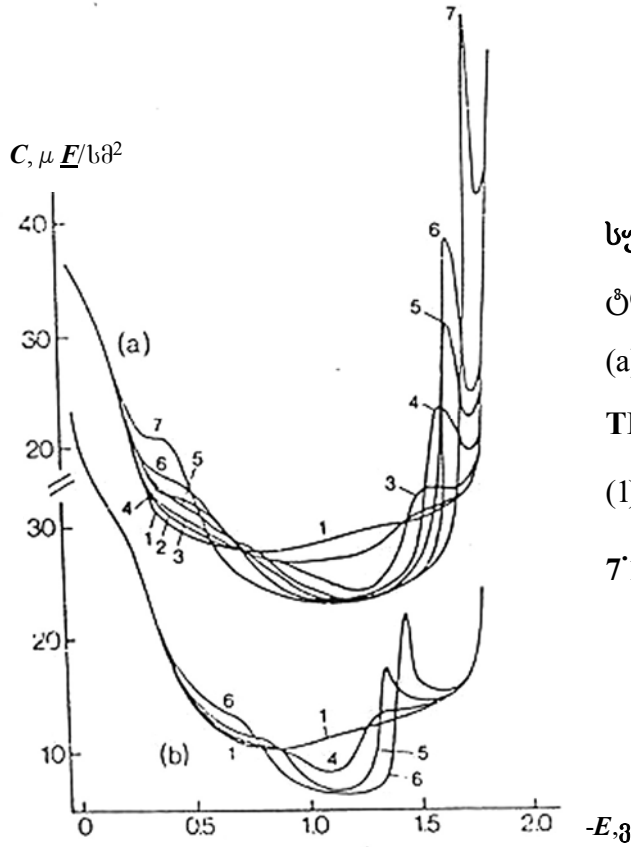
$TAA^+$ - კათიონების მოლეკულური ზომის შემდგომი ზრდა (იხ. სურათი 46 ÷ 49) უფრო თვალსაჩინოს ხდის ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციისა და ფონის კათიონის სპეციფიური ადსორბციის უნარის გავლენას ორგანული კათიონის ადსორბციაზე. კათოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის უბანში ზედაპირულად არააქტიური ფონის კათიონის კონცენტრაცია ამცირებს  $TAA^+$ -ის ადსორციას. ფონის ერთი და იგივე კონცენტრაციისას  $Na^+$ -ის შეცვლა  $Cs^+$ -ით ასევე ამცირებს  $TAA^+$ -ს ადსორბციას. საკმაოდ უარყოფით პოტენციალებზე ჩნდება ორგანული ადსორბატისთვის დამახასისთებელი ადსორბციულ-დესორბციული პიკი.

ხსნარში  $TBA^+$ ,  $TGA^+$  და  $TOA^+$  -ის ერთი და იგივე კონცენტრაციებისას, ფონის კონცენტრაციების ერთი რიგით გაზრდის დროს, ადგილი აქვს კათოდური ადსორბციული-დესორბციული პიკის პოტენციალების მნიშვნელოვან წანაცვლებას ანოდური მიმართულებით  $TBA^+$ -ს პიკის პოტენციალის ანოდური წანაცვლების სიდიდე შეადგენს 250 მვ-ს,  $TGA^+$ -სთვის 180 მვ, ხოლო  $TOA^+$ -ისათვის 140 მვ-ს.

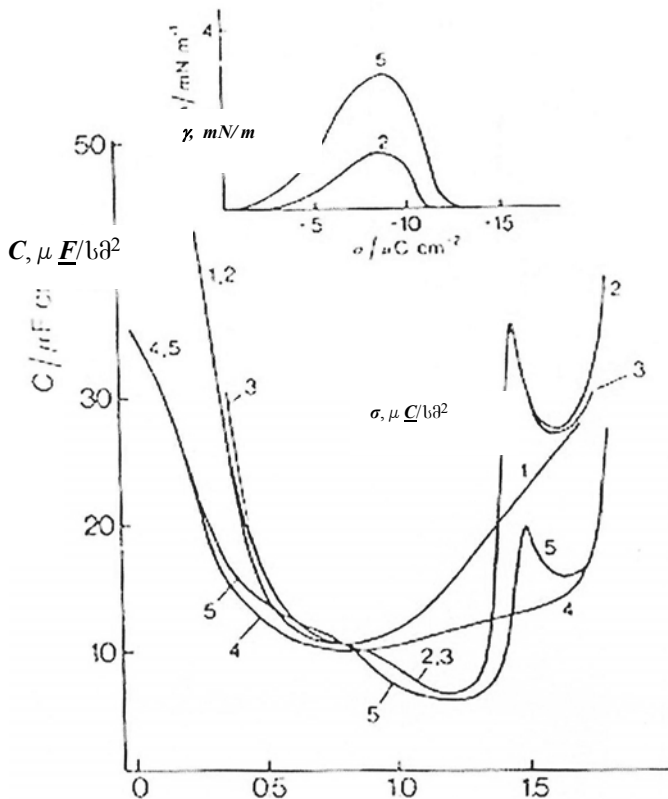
მაღალმოლეკულური ორგანული მოლეკულების შემთხვევაში ფონური კონცენტრაციის ანალოგიური ზემოქმედება უნდა იწვევდეს პიკის პოტენციალის 58-მვ-იან ანოდურ წანაცვლებას.  $TAA^+$ -ის კათიონების შემთხვევაში პიკის პოტენციალების უფრო მნიშვნელოვანი ანოდური წანაცვლების მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს დიდი კათიონების “გამომძევების” ფაქტორზე ზედდებული  $TAA^+$ -ის კათიონის ელექტროდთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების უნარი. და ეს უნარი მცირდება  $TBA^+$ -დან  $TGA^+$ -ზე და შემდგომ  $TOA^+$ -ზე გადასვლისას.



TAA<sup>+</sup>-ის კათიონის ზომის ზრდის შესაბამისად მათი ელექტროსტატიკური უნარის ცვლილების თვალსაჩინოებისათვის სურათზე 50-ზე წარმოდგენილია TBA<sup>+</sup>-ის TGA<sup>+</sup>-ის და TOA<sup>+</sup>-ის კათიონების კათოდური ადსორბციული-დესორბციული პიკების ანოდური წანაცვლებების ( $\Delta E_K$ ), კათიონის მოლეკულურ მასაზე  $M$  დამოკიდებულებების მრუდი.



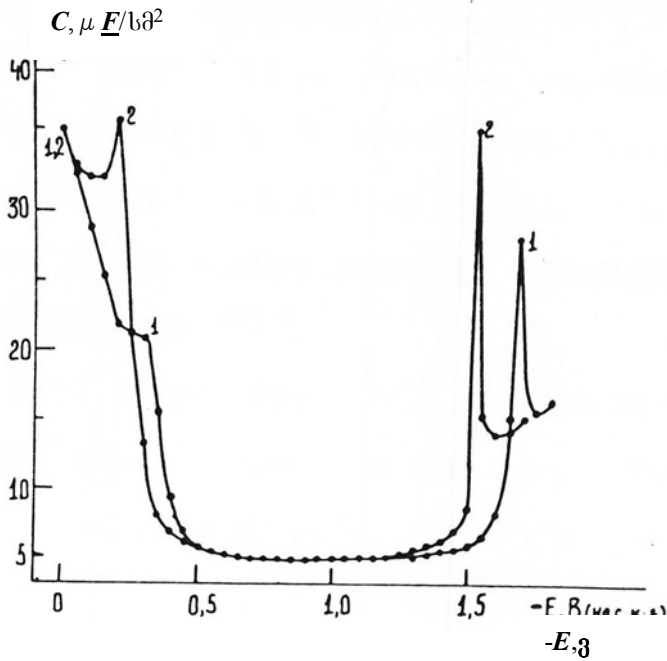
სურათი 46. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ - მრუდები  $\text{NaClO}_4$ -ის 0.1 (a) და 0.5 მოლურ  $\text{TBAClO}_4$ -ის შემდეგი დანამატებისას: (1)-0; (2)-  $1 \cdot 10^{-3}$ ; (3)-  $2 \cdot 10^{-3}$ ; (4)  $5 \cdot 10^{-3}$ ; (5) -  $7 \cdot 10^{-2}$  M.



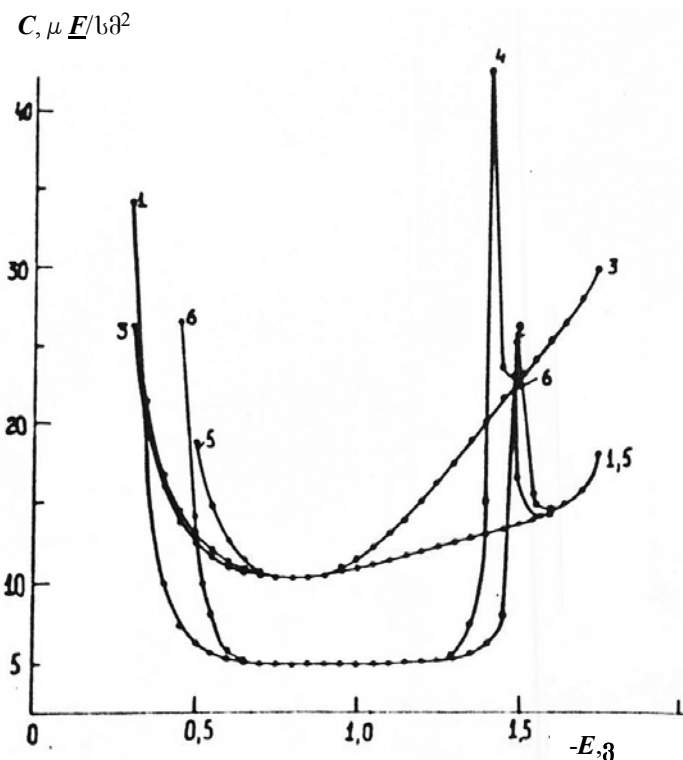
სურათი 47. ფონური ელექტროლიტის ბუნების გავლენა TBA<sup>+</sup>-ის ადსორბციაზე Pt ხსნარებიდან. (1) - 0,2 M CsCl<sub>2</sub>; (2) - (1) +  $5 \cdot 10^{-3}$  M TBAClO<sub>4</sub>; (3) - (2) +  $2 \cdot 10^{-3}$  M NaBr; (4) - 0,2M NaClO<sub>4</sub>; (5) - (4) +

TMACIO<sub>4</sub>. ჩანართზე – (2) და (5) სისტემებისათვის ზედაპირული დაჭიმულობის დამოკიდებულება ელექტროდის ზედაპირის მუხტთან.

-E, ვ

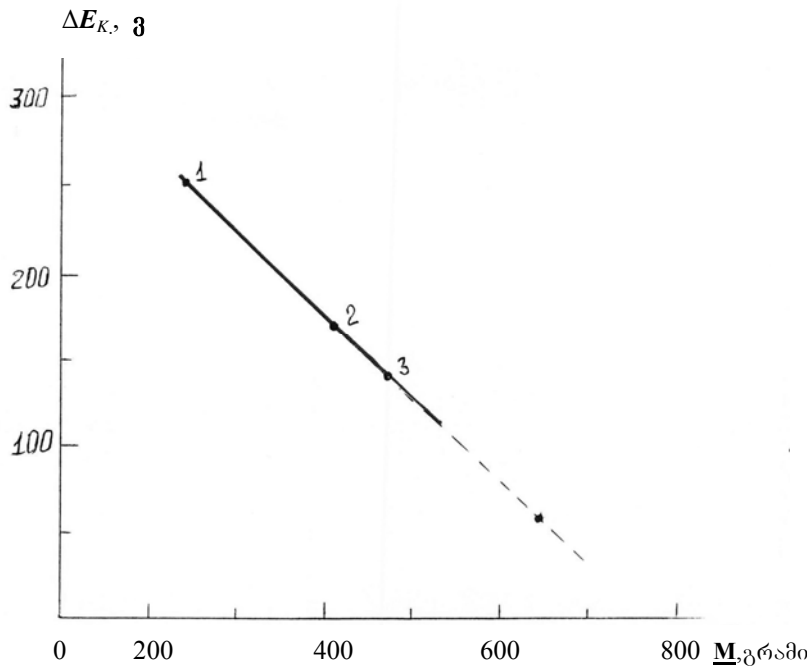


სურათი 48. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ - მრუდები 0.002 M TGANO<sub>3</sub>-ს  $\varphi$  ხსნარებში NaNO<sub>3</sub>-ის სხვადასხვა რაოდენობისას: 1) – 0.01 და 2) – 0.1 M. სიხშირე 7 ჰერცი, T=20°C.



სურათი 49. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები  $\varphi$  ხსნარებში: 1) – 0.1M NaCl; 2) – 1) + 0.005M TGANO<sub>3</sub>; 3) – 0.1 M CsCl; 4)- 3 + 0.005M TGANO<sub>3</sub>; 5)- 0.1M NaBr; 6) – 5) + 0.005

TGANO<sub>3</sub>. სიხშირე 7 ჰერცი, T=20°C.



სურათი 50. ფონის კონცენტრაციის ერთი რიგით გაზრდისას TAA<sup>+</sup>-ის კათოდური ადსორბციული-დესორბციული პიკების ანოდური წანაცვლებების (ΔE<sub>K</sub>), კათიონის მოლეკულურ მასასზე M დამოკიდებულებების მრუდი. 1- BA<sup>+</sup>, 2- TOA<sup>+</sup>, 3 - TGA<sup>+</sup>.

როგორც სურათიდან ჩანს ეს დამოკიდებულება სწორხაზოვანია. ამ სწორხაზოვანი დახრიდან და ნეიტრალური ორგანული ნაერთებისთვის დამახასიათებელი 58 მილივოლტიანი ანოდური წანაცვლების მნიშვნელობიდან გამომდინარე უნდა ვიგულისხმოდ, რომ TAA<sup>+</sup>-კათიონები მხოლოდ 14, ან უფრო მეტი ნახშირბადის შემცველი ალიფატური რადიკალების შემთხვევაში დაკარგავენ ელექტროდთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების უნარს.

ფონის იონების კონცენტრაციის ერთი რიგით გაზრდისას, TAA<sup>+</sup> კათიონების კონცენტრაციებისათვის (TBAClO<sub>4</sub> - 1·10<sup>-3</sup> M, TGANO<sub>3</sub><sup>+</sup> - 1·10<sup>-4</sup> M, TOA NO<sub>3</sub> - 1·10<sup>-4</sup> M) ელექტროდის  $E_0^{0.01 M} - E_0^{0.1 M} = \Delta E_0$  დებულობს შემდეგ ექსპერიმენტალურ მნიშვნელობებს: TBA<sup>+</sup> -სთვის -0,325ვ, -0,285ვ და 0,060ვ, შესაბამისად; TGA<sup>+</sup> -სთვის 0,068ვ, 0,100ვ და 0,032ვ, შესაბამისად; TOA<sup>+</sup>-

სთვის 0,060ვ, 0,100ვ და 0.040ვ, შესაბამისად. აქ  $\text{TOA}^+$ -ს მონაცემები შეიძლება გარკვეულად დამახინჯებული იყოს ამ სისტემებში  $E_0$ -ის შესამჩნევი სიხშირული დისპერსიის გამო (~10-12%), მაგრამ მაინც იძლევიან იმ დასკვნის გაკეთების შესაძლებლობას, რომ ელექტროდის ნულოვანი მუხტის მნიშვნელობის ცვლილება არ შეიძლება ჩაითვალოს  $\text{TAA}^+$  კათიონების კათოდური ადსორბციულ- დესორბციული პიკების ანოდური წანაცვლების ( $\Delta E_K$ ) სიდიდეების ერთადერთ განმსაზღვრელ მიზეზად. არსებული ექსპერიმენტალური სიზუსტის ფარგლებში,  $E_0^{0.01 \text{ M}} - E_0^{0.1 \text{ M}} = \Delta E_0$  -ს მონაცემები თავისთავად მიუთითებენ, რომ  $\text{TAA}^+$ -ს ზომის გაზრდისას, პოტენციალების ანოდურ უბანში, კათოდურთან შედარებით, ფონის იონის კონკურენტ უნარიანობა ზედაპირზე ადგილის დაკავებისათვის მნიშვნელოვნად მცირდება.

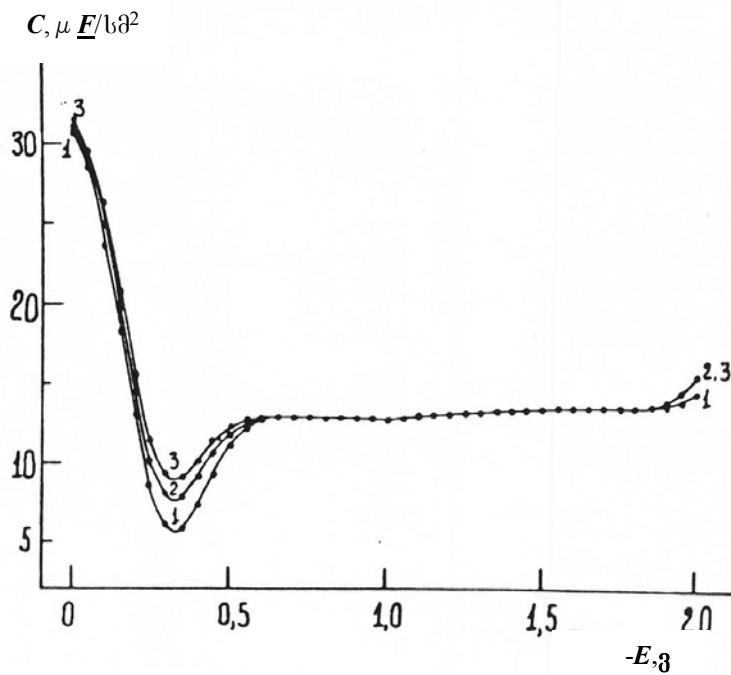
ზემოთ მოყვანილი ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ორგანული კათიონის ზომის ცვლილებით გამოწვეული აქტივობის ზრდას აქვს შემდეგი თანმიმდევრობა:  $\text{TMA}^+ < \text{TBA}^+ < \text{TGA}^+ < \text{TOA}^+$ . ეს თანმიმდევრობა ემთხვევა ცალკეული გამხსნელიდან ამ კათიონების “გამოძევების” ძალების თანმიმდევრობას, და ეს უკანასკნელი უკუპროპორციულ დამოკიდებულებაშია გამხსნელის მოცულობაში არსებული სიცარიელების ზომებთან.

ფონის იონების კონცენტრაციის და ბუნების გავლენის ხასიათი მიუთითებს იმაზე, რომ შესწავლილი  $\text{TAA}^+$ -ის კათიონების ადსორბციაში მნიშვნელოვანი წვლილი აქვს ელექტროსტატიკურ ძალებსაც, ეს ძალები მით მეტია, რაც უფრო მცირეა  $\text{TAA}^+$  - ის ზომა. ფონის იონის ზეგავლენა კი განისაზღვრება ფონის კათიონის ბუნებით. ზემოთ მოყვანილი ადსორბციული ეფექტების ანალიზი დაფუძნებულია წყალხსნარებიდან ნეიტრალური ორგანული ნაერთების ადსორბციის მექანიზმის ახსნის თეორიულ დებულებებზე. ფონური ხსნარებიდან ორატომიანი სპირტებიდან  $\text{TAA}^+$  - ის ადსორბციის შემთხვევაში გაურკვეველი რჩება “გამოძევების” და “ელექტროსტატიკური” ეფექტების თანაფარდობის დადგენა.

ამ საკითხის თანმიმდევრული გარკვევის თვალსაზრისით მნიშვნელოვან ინტერესს წარმოადგენს  $\text{TAA}^+$  - ის ადსორბციული მონაცემების ანალიზი მათი ბინალური ხსნარებიდან. ასეთ სისტემებში ადგილი არა აქვს კონკურენციას  $\text{TAA}^+$

- ის კათიონებისა და ფონის კათიონებს შორის ელექტროდზე ადგილის დაკავებისათვის, რაც მნიშვნელოვნად უნდა ამარტივებდეს საკუთრივ  $TAA^+$  -ის ადსორბციულ თავისებურებებში გარკვევას. წყალხსნარებთან შედარებით ორატომიან სპირტებში ასეთი კვლევების ჩატარება მნიშვნელოვნად გაადვილებულია  $TAA^+$  -ის მარილების საკმაოდ მაღალი ხსნადობის გამო.

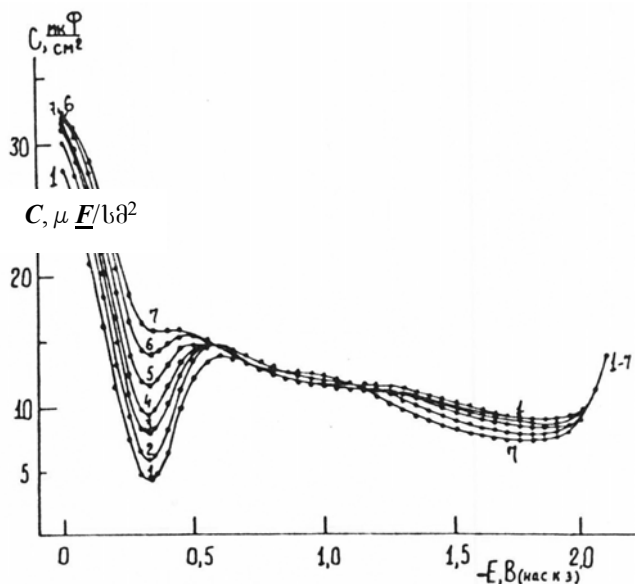
ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ - მრუდები  $\text{pH}$ -ში  $TAA^+$  -ის ბინალური ხსნარებისთვის მოცემულია სურათებზე 51+54. სურათების შედარება გვიჩვენებს, რომ  $C,E$ - მრუდების ფორმა მნიშვნელოვნად იცვლება  $TMA^+$  - და  $TGA^+$  -ზე თანმიმდევრული გადასვლისას.  $TAA^+$  -ის კონცენტრაციის შემცირებით (გარდა  $TGA^+$  -ისა) ადგილი აქვს დიფუზიური მინიმუმების თანდათანობით გაღრმავებას.  $TMA^+$  და  $TEA^+$  შემთხვევაში ამ მინიმუმების პოტენციალების



სურათი 51. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები  $TMAClO_4$ -ის  $\text{pH}$ -ხსნარებში: 1 – 0,002; 2 – 0,005; 3 – 0,01 M.

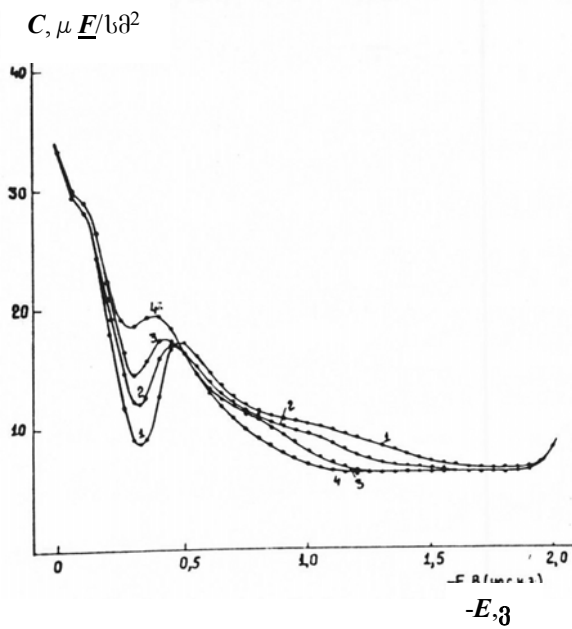
სიხშირე 7 ჰც.

$T = 20^\circ C$ .

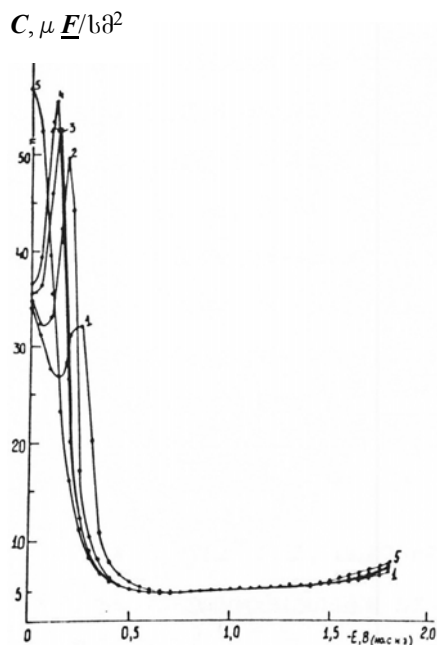


-E,ვ

სურათი 52. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები  $TEAClO_4$ -ის  $\text{კგ}$ -ხსნარებში: 1 – 0,001; 2 – 0,002; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,02; 6 – 0,05; 7 – 0,1 M.  
სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .



სურათი 53. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები  $TBAClO_4$ -ის  $\text{კგ}$ -ხსნარებში: 1 – 0,002; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02 M.  
სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .



სურათი 54. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C,E$ -მრუდები  $TGANO_3$ -ის  $\text{კგ}$ -ხსნარებში: 1 – 0,002; 2 – 0,005; 3 – 0,007; 4 – 0,01; 5 – 0,02 M.  
სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

-E,ვ

მნიშვნელობები არ არის დამოკიდებული ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე და პრაქტიკულად ემთხვევიან *ვგ*-ის  $E_0$ -ის მნიშვნელობებს, რომლებიც მიღებულია  $\text{LiClO}_4$ -ისა და  $\text{KF}$ -ისათვის, და შეადგენს  $-0,33 \pm 0,005$  ვ-ს. პირველი მიახლოებით ეს მიგვანიშნებს ამ კათიონების ზედაპირულ არააქტიურობაზე. ხსნარში  $\text{TBA}^+$ -ს კონცენტრაციის გაზრდის შესაბამისად ეს მინიმუმები გადაინაცვლებენ ანოდური მიმართულებით (0,002 M-ისთვის 0,32 ვ და 0,02 M-ისთვის – 0,26 ვ), რითაც მიანიშნებენ მათ სპეციფიურ ადსორბციაზე.

შედარებით მაღალ კათოდურ პოტენციალებზე არსებული ბლავვი მინიმუმების ტევადობის მნიშვნელობები მცირდება  $\text{TAA}^+$ -ის ზომის ზრდასთან ერთად, როგორც *ვგ*-ში ასევე *1,2-ვგ*-ში და *1,3-ვგ*-ში.  $\text{TBA}^+$ -სთვის ეს სიდიდე შეადგენს  $5,6 \mu \text{ F/cm}^2$  და პრაქტიკულად ემთხვევა ფონის ელექტროლიტის თანაობისას წყლის, ერთატომიანი სპირტების [168] {117,168} და ორატომიანი სპირტებისთვის მიღებულ მონაცემებს. როგორც ვხედავთ ელექტროდის ტევადობის მნიშვნელობა ამ პოტენციალზე არ არის დამოკიდებული გამხსნელის ბუნებაზე. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ  $\text{TBA}^+$ -ს კათიონები  $\text{Hg}$ -ის ზედაპირზე ადსორბირებულები არიან გამხსნელის დიპოლების შუალედური ფენის გარეშე.

$\text{TGA}^+$ -ის *C,E*-მრუდებზე (სურათი 54). პოტენციალების ანოდურ უბანში თავს ავლენენ მკვეთრად გამოსახული პიკები, რომლებიც თავისი ქცევით ემსგავსებიან ფონის თანაობისას არსებული ანოდური პიკის ქცევას, კერძოდ  $\text{TGA}^+$ -ს კონცენტრაციის გაზრდით ისინი მატულობენ სიმაღლეში და გადაინაცვლებენ ანოდური მიმართულებით.

იმის გათვალისწინებით, რომ ბინალურ ხსნარებში ადგილი არა აქვს კონკურენციას ადსორბატსა და ფონის კათიონებს შორის, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ პიკების ასეთი ქცევის მიზეზი არის ანიონისა და  $\text{TGA}^+$ -ს ნახტომისებური ურთიერთჩანაცვლება ელექტროდის პოტენციალის ამ მნიშვნელობებისას.

საკმაოდ საინტერესო თავისებურება ახასიათებთ  $\text{TEA}^+$ -ის კათიონებსაც. კერძოდ, *1,2-ვგ* და *1,3-ვგ* ხსნარებიდან დიფუზური მინიმუმების პოტენციალები

არ არიან დამოკიდებული კონცენტრაციაზე, მაგრამ ზედაპირულად არააქტიური არაორგანული იონების შემთხვევისაგან განსხვავებით წანაცვლებები არიან ანოდური მიმართულებით. ამ წანაცვლების სიდიდე არავითარ კორელაციაში არ არის არაორგანული ელექტროლიტებში I და II ჯგუფის გამხსნელებისათვის დადგენილ  $E_0$ -ს მნიშვნელობებთან. ეს კიდევ ერთი მინიშნებაა იმაზე, რომ  $TAA^+$ -ის ადსორბციის დროს ადგილი არ უნდა ჰქონდეს გამხსნელის დიპოლების შუალედური ფენის არსებობას ელექტროდსა და ადსორბატს შორის.

$Li^+$ ,  $TMA^+$ ,  $TEA^+$ ,  $TBA^+$ -ის და  $TGA^+$ -ის ფარდობითი ადსორბციული, აქტივობის დასადგენად სურათზე 55 დატანილია 0,005 M  $TAAClO_4$ -ის  $C,E$ -მრუდები. (სხვა კონცენტრაციის ხსნარებისათვის მრუდებს აქვთ ანალოგიური ურთიერთგანლაგება). )  $0 \pm 0,3$  ვ-ის ფარგლებში ადგილი აქვს  $LiClO_4$ -ის და  $TMAClO_4$  -ის მრუდების პრაქტიკულ დამთხვევას, რაც მიუთითებს  $Ag$ -ის ხსნარებიდან  $TMA^+$ -ის სპეციფიურ არააქტივობაზე და  $TAA^+$ -ების ზედაპირული აქტივობის რიგი დებულობს შემდეგ სახეს  $TMA^+ < TEA^+ < TBA^+ < TGA^+$ .

როგორც ზევით იყო აღნიშნული ორგანული კათიონის ზომის გაზრდისას თანდათან მცირდება ელექტროსტატიკის წილი  $TAA^+$ -ის ადსორბციაში, ხოლო “გამომკვების” წილი მატულობს. მაგრამ ყველა ცალკეული კათიონის ბინალურ ხსნარებში ეს ძალები არ უნდა იცვლებოდნენ ელექტროდის პოტენციალის ცვლილებისას.

ამ კონკურენციის წილის გამოსარიცხავად თავისებურ ინტერეს წარმოადგენს  $TAA^+$ -ის ადსორბციის შესწავლა მათი ბინალური ხსნარებიდან. ელექტროქიმიური სისტემის ელექტრონეიტრალობიდან გამომდინარე

$$\sigma = -F(z^+ \Gamma^+ + z^- \Gamma^-). \quad (31)$$

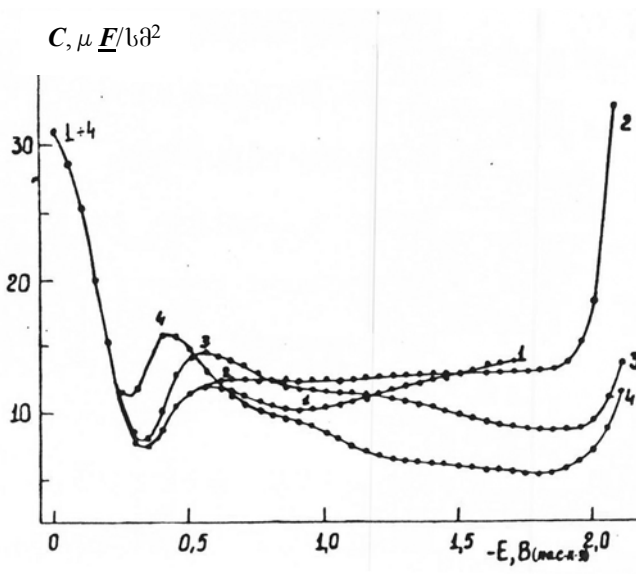
სადაც  $F$  არის ფარადეის რიცხვი,  $\Gamma^-$  და  $\Gamma^+$  ანიონებისა და კათიონების ზედაპირული სიჭარბე, ხოლო  $z^+$  და  $z^-$  ნაწილაკის მუხტი. პოტენციალების კათოდურ უბანში  $\Gamma^-$ -ის სიდიდე შეიძლება უგულველვყოთ და ელექტროდის მუხტი ნეიტრალდება  $TAA^+$ -ის ადსორბირებული კათიონებით. ამდენად,  $\sigma$ ,  $E$ -მრუდების საფუძველზე ორმაგი ელექტრული შრის სხვადასხვა მოდელების გვერდის ავლით



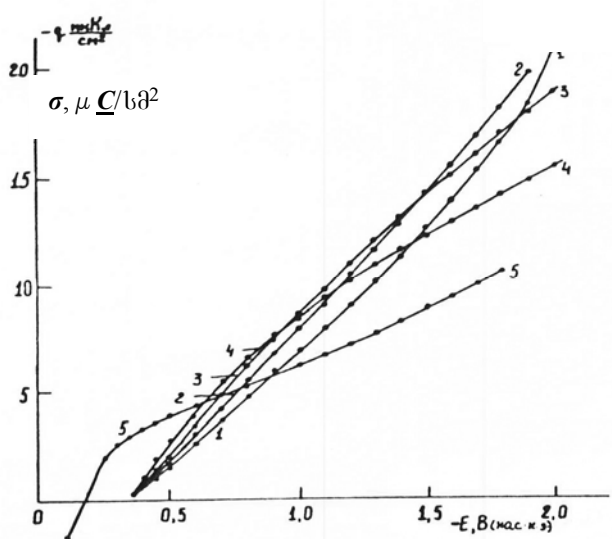
შესაძლებელია ვიმსჯელოთ ადსორბატის ქცევის თავისებურებებზე თუ გვექნება ზედაპირულად არააქტიური კათიონის  $\sigma$ ,  $E$ -მრუდიც

სურათზე 56-ზე წარმოდგენილია 0,005 M კონცენტრაციის  $\text{Li}^+$ -ის და  $\text{TAA}^+$ -ის კათიონების  $\sigma$ ,  $E$ -მრუდები ეგ-ის ხსნარებისათვის. აქ  $\text{Li}^+$ -ის მრუდი მოყვანილია ზედაპირულად აქტიური და ამავე დროს მცირე ზომის კათიონის მაგალითად.

$E_0$ -ის მახლობელ კათოდურ პოტენციალებზე, ზედაპირის მუხტის ზრდის სიჩქარე ამ კათიონებისათვის განლაგებულია შემდეგი თანმიმდევრობით:  $\text{Li}^+ < \text{TMA}^+ < \text{TEA}^+ < \text{TBA}^+ < \text{TGA}^+$  მაღალი კათოდური პოტენციალების უბანში ეს თანმიმდევრობა ღებულობს საპირისპირო მიმართულებას:  $\text{TGA}^+ < \text{TBA}^+ < \text{TEA}^+ < \text{TMA}^+ < \text{Li}^+$ . დანარჩენი კონცენტრაციების ხსნარებში, ასევე დანარჩენი გამხსნელებისათვის ეს თანმიმდევრობები შენარჩუნებულია.



სურათი 55. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ -მრუდები 0,005 M სხვადასხვა კათიონის შემცველ ეგ-ხსნარებში: 1 –  $\text{LiClO}_4$ ; 2 –  $\text{TMAClO}_4$ ; 3 –  $\text{TEAClO}_4$ ; 4 –  $\text{TBAClO}_4$ . სიხშირე 7 ჰც.  $T = 20^\circ\text{C}$ .



სურათი 56. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $\sigma, E$ -მრუდები 0,005 M სხვადასხვა კათიონის შემცველ ეგ-ხსნარებში: 1 –  $\text{LiClO}_4$ ; 2 –  $\text{TMAClO}_4$ ; 3 –  $\text{TEAClO}_4$ ; 4 –  $\text{TBAClO}_4$ ;

5 –  $TGANO_3$ . სიხშირე 7 ჰც.

$T = 20^{\circ}C$ .

-E.გ

ბინალურ ხსნარებში, ელექტროდის მაღალ კათოდურ პოტენციალებზე, ცალკეული კათიონისათვის  $\sigma$ -ს ზრდის სიჩქარის შემცირება (მოცულობიდან “გამომევეების” და ელექტროსტატიკის მუდმივობის პირობებში) მიანიშნებს იმაზე, რომ კათოდური პოტენციალის ზრდის და ზედაპირის ადსორბატით შევსების პირობებში, სისტემას ელექტროდის მუხტის  $TAA^+$ -ის კათიონებით კომპენსაციისათვის ჭირდება მით უფრო მეტი ენერჯის დახარჯვა, რაც უფრო დიდია დამუხტული ადსორბატის ზომა. ასეთ პირობებში, თუ ხსნარში არის შედარებით უფრო პატარა ზომის კათიონი (ფონური ელექტროლიტის კათიონის სახით), სისტემის ნეიტრალობის მიღწევისათვის მომგებიანია ელექტროდის მუხტის განეიტრალება ამ პატარა ზომის ფონის კათიონით.

ამ თვალსაზრისით. ადსორბციულ-დესორბციული პიკის მაქსიმუმის პოტენციალის მიხედვით შესაძლებელია შეფასდეს გამხსნელის მოცულობიდან ადსორბატის “გამომევეების” ძალები.

## თავი VI

### მეორე ჰარმონიკის, როგორც ელექტროქიმიური კვლევის ახალი მეთოდის არსი და შესაძლებლობები ფაზათა გამყოფ საზღვარზე ადსორბციული პროცესების შესასწავლად

როგორც II. 3. თავში იყო აღნიშნული *ემგ, E-* და *მჰს, E-* მრუდებს ახასიათებთ უფრო მაღალ მგრძობიარობა ვიდრე *C, E-* მრუდებს. ამავე დროს, მეორე ჰარმონიკის მრუდები თავისი გარეგნული ფორმით თვისობრივად წააგავენ იგივე სისტემის *C, E-* მრუდების პირველი წარმოებულს. ამ მიმართებით, მეორე ჰარმონიკის სიგნალების მეთოდის არსის და შესაძლებლობების დადგენის მიზნით, ზემოთ აღწერილ დანადგარების და შესაბამისი თეორიული მეთოდების გამოყენებით მიღებული და გაანალიზებულია სხვადასხვა სისტემისთვის მიღებული *ემგ, E-*, *მჰს, E-* და *C, E-* მონაცემები.

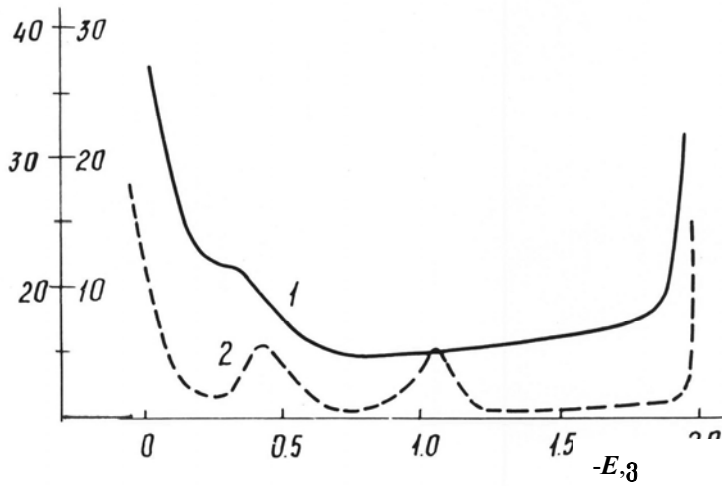
#### VI. 1. არაორგანული იონების ადსორბცია

სურათ 56-ზე წარმოდგენილია ვერცხლისწყლის ელექტროლიტის *C, E-* და *ემგ, E-* მრუდები 0,1 M KCl-ის წყალხსნარში.

როგორც სურათ 57-დან ჩანს, ელექტროდის კათოდური და ანოდური პოტენციალების უკიდურეს უბანში შეიმჩნევა *ემგ*-ის ინტენსიური ზრდა, რაც *C, E-* მრუდის სვლის ცვლილებას შეესაბამება. წყალხსნარებში, *C, E-* მრუდის ანოდურ უბანში,  $Cl^-$ -ის ანიონების შემცველი ხსნარებისათვის დამახასიათებელი ტევადური “ზორცვის» პოტენციალების უბანში აღინიშნება *ემგ*-ის საკმაოდ ინტენსიური მაქსიმუმი. -1.0 ვ პოტენციალზე *ემგ, E-* მრუდზე აღინიშნება მეორე მაქსიმუმი., რომელიც *C, E-* მრუდზე პრაქტიკულად არ ჩანს.

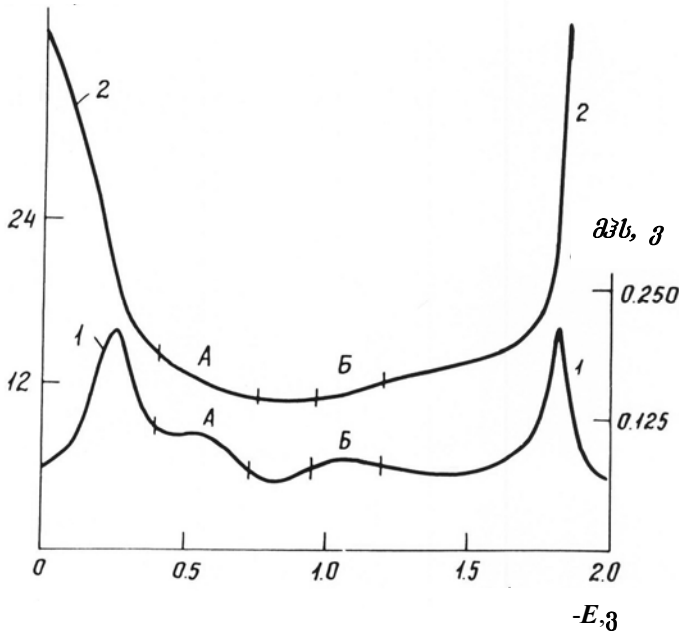
სურათი. 57-ზე ეთილენგლიკოლში 0,1 M  $NaClO_4$ -ის ხსნარისათვის წარმოდგენილი *მჰს, E* - მრუდები (მრ. 1) გვიჩვენებენ ამ მეთოდის უფრო მაღალ მგრძობიარობას *C, E*-მრუდებთან შედარებით (მრ. 2). როგორც სურ. 57-დან ჩანს, ფონური ელექტროლიტის *C, E*-მრუდის უმნიშვნელო ცვლილებები (A და B უბნები) ინტენსიურად აისახება *მჰს, E* მრუდზე.

$C, \mu F/cm^2$        $ემგ, \mu g$



სურათი 57. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $m_{3s}, E$  (2) და  $C, E$ -მრუდები (1) 0,1M  $NaClO_4$ -ის წყალხსნარში

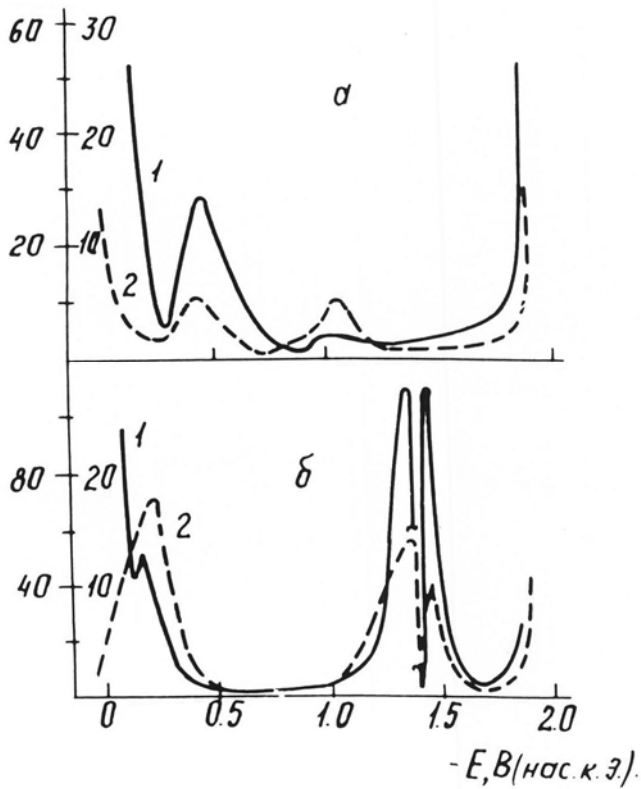
$C, \mu F/cm^2$



სურათი 58. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $C, E$ - (2) და  $ემგ, E$  მრუდები (1) 0,1M  $KCl$ -ის წყალხსნარში

გარკვეული მსგავსება  $m_{3s}, E$ - და  $ემგ, E$ -მრუდებსა და  $C, E$ -მრუდების წარმოებულს შორის ნათლად ჩანს სურათებიდან 59 და 60, რომლებზეც მრუდები ა-1) და ბ-1) ასახავენ შესაბამისი ხსნარების  $C, E$ - მრუდების რიცხობრივი დიფერენცირების ( $dC/dE$ -მრუდები) შედეგს.

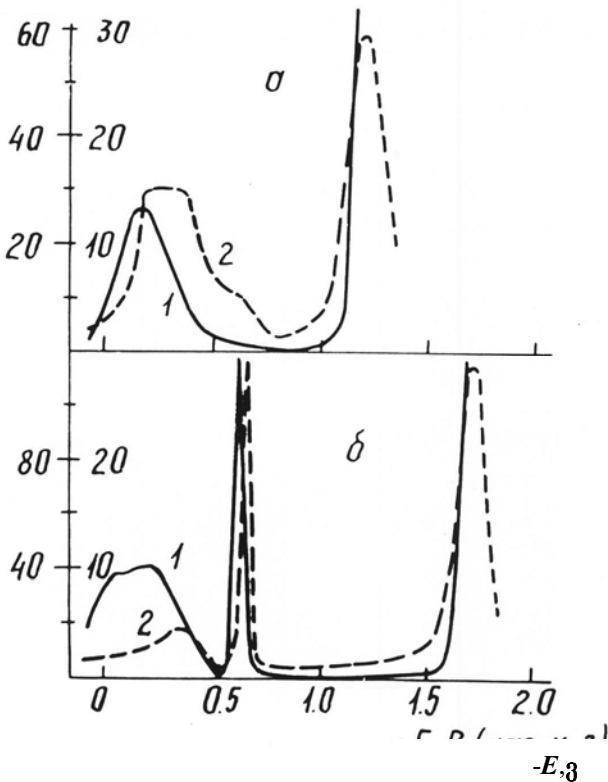
$dC/dE, \mu F/cm^2$  ემგ,  $\mu V$



-E.3

სურათი 59. ვერცხლისწყლის ელექტროდის ( $dC/dE$ ),  $E$  (1) და ემგ.  $E$  (2) მრუდები 0,1M  $KCl$  (a) და 0,1 M  $KCl$  + 5-ბუთანოლი (b).

$dC/dE, \mu F/cm^2$  მმს,  $\mu V$



-E.3

სურათი 60. ვერცხლისწყლის ელექტროდის ( $dC/dE$ ),  $E$  (1) და ემგ.  $E$  (2) მრუდები 0,1M  $H_2SO_4$  (a) და 0,1 M  $H_2SO_4$  + 0,1 M  $TrBA$  (b).

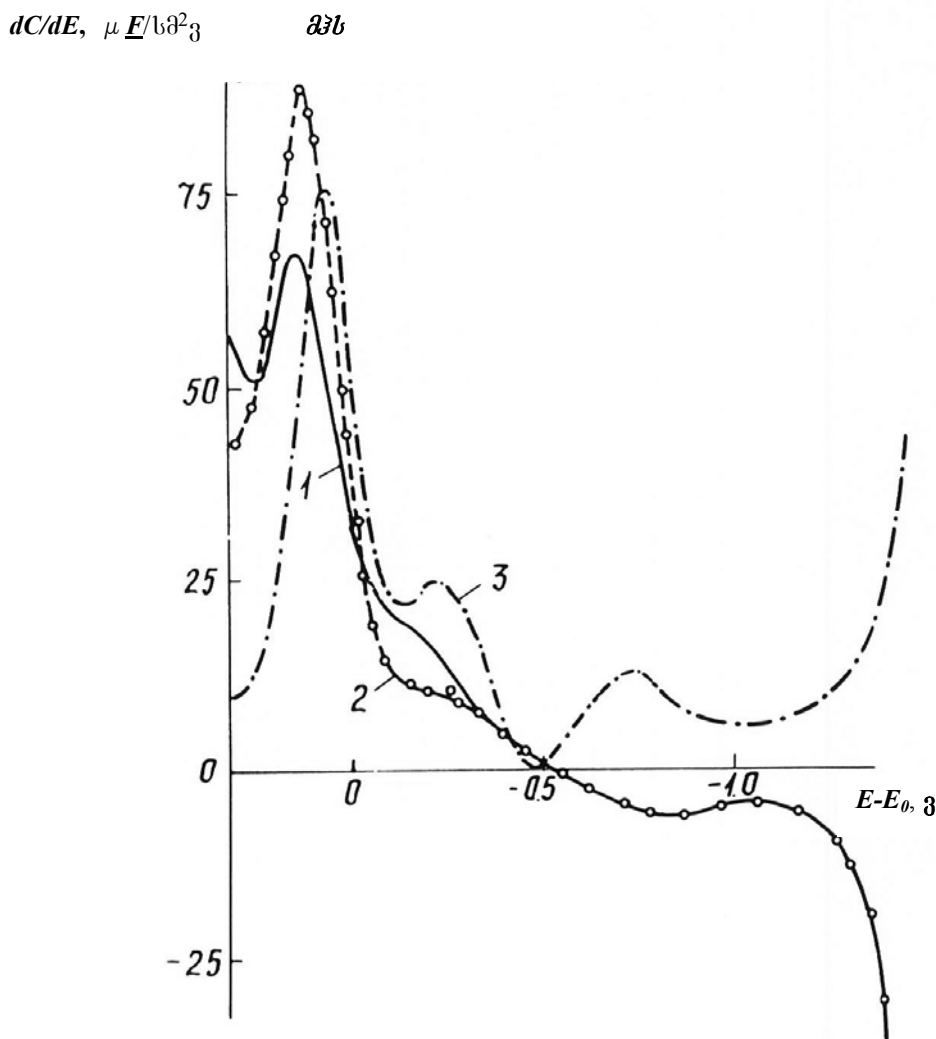
როგორც ზემოთ მოყვანილი შედარებებიდან ჩანს,  $m\text{ჰს}, E-$  და  $m\text{ჰს}, E-$  მრუდები კარგად გადმოსცემენ რიცხობრივი დიფერენცირებით მიღებული  $dC/dE$ -მრუდების სვლას, მაგრამ სრული ანალოგია მათ შორის პოტენციალთა მთელ უბანში არაა. ამათგან გარკვეულად საყურადღებოა სურათ 59-ის 2ა)-ზე  $-1.0$  ვოლტის უბანში  $ემგ$ -ის უფრო მეტი მნიშვნელობა  $dC/dE$ -სთან შედარებით. მეთოდების მგრძობიარობის თვალსაზრისით აქ უნდა გავითვალისწინოთ შემდეგი. სურათებზე 59 და 60 მეორე ჰარმონიკის სიგნალების შედარებით დაბალი ინტენსივობები განპირობებულია იმით, რომ მონაცემები მიღებულია სურათ 4-ზე მოცემულ დანადგარზე, რომელიც ვერ ახდენს  $E_{n1}$ -ის სტაბილიზაციას  $C$ -ს სხვადასხვა მნიშვნელობის დროს, რაც იწვევს მეორე ჰარმონიკის სიგნალების ინტენსივობის შემცირებას ელექტროდის პოტენციალების იმ ფარგლებში სადაც  $ოეშ$ -ის ტევადობა მაღალია. ამდენად  $ემგ-E$ - მრუდები იძლევიან მხოლოდ ფაზათა გამყოფ საზღვარზე მიმდინარე პროცესების თვისობრივ სურათს.

სურათ 61-ზე მოტანილია  $Hg$ -ის  $m\text{ჰს}, E-$  და  $dC/dE$ -მრუდები ეთილენგლიკოლში  $0,1M NaCl_4$ -ის თანაობისას.  $dC/dE$ -მრუდები გრაფიკზე დატანამდე გამრავლებულია მასშტაბურ კოეფიციენტზე, რომელიც შერჩეული იყო  $m\text{ჰს}$ - და  $dC/dE$ -მნიშვნელობების მაქსიმალური მიახლოებისათვის. პოტენციალთა იმ უბანში სადაც  $dC/dE < 0$  –ის ,  $m\text{ჰს}$ -ს უნდა შედარდეს  $dC/dE$ -ის მნიშვნელობათა «სარკული ანარეკლს» აბსცისათა ღერძიდან. სურათიდან ჩანს მრუდების გარკვეული თვისობრივი თანხვედრა, მაგრამ პირდაპირ-პროპორციულობას ამ სიდიდეებს შორის ადგილი არა აქვს. ასეთი აცდენა აკვ მოდელიდან გამომდინარე [44] შეიძლება გამოწვეული იყოს ანიონ  $ClO_4^-$  -ის მცირე სპეციფიური ადსორბციით.

მეორე ჰარმონიკის და  $C, E$ -მრუდების ანალოგიის საკითხის დასაზუსტებლად დამატებით ჩატარებულია ზოგიერთი სისტემის თეორიული  $C, E-$  და  $dC/dE/ E-$  მრუდების გაანგარიშება.

$m\text{ჰს}$ -ისა და  $dC/dE$ -ის მონაცემების შედარებისას იონთა სპეციფიკური ადსორბციის გავლენის გამოსარიცხად ჩატარებულია გამოთვლები  $NaF$ -ის წყალხსნარებისათვის. როგორც სურათ 62-დან ჩანს, ექსპერიმენტალური და (2)-(6) განტოლებების საფუძველზე გამოთვლილი  $dC/dE/$ - სიდიდეები საკმაოდ კარგად ემთხვევიან პოტენციალთა მთელ ინტერვალში. ნულოვანი წერ-

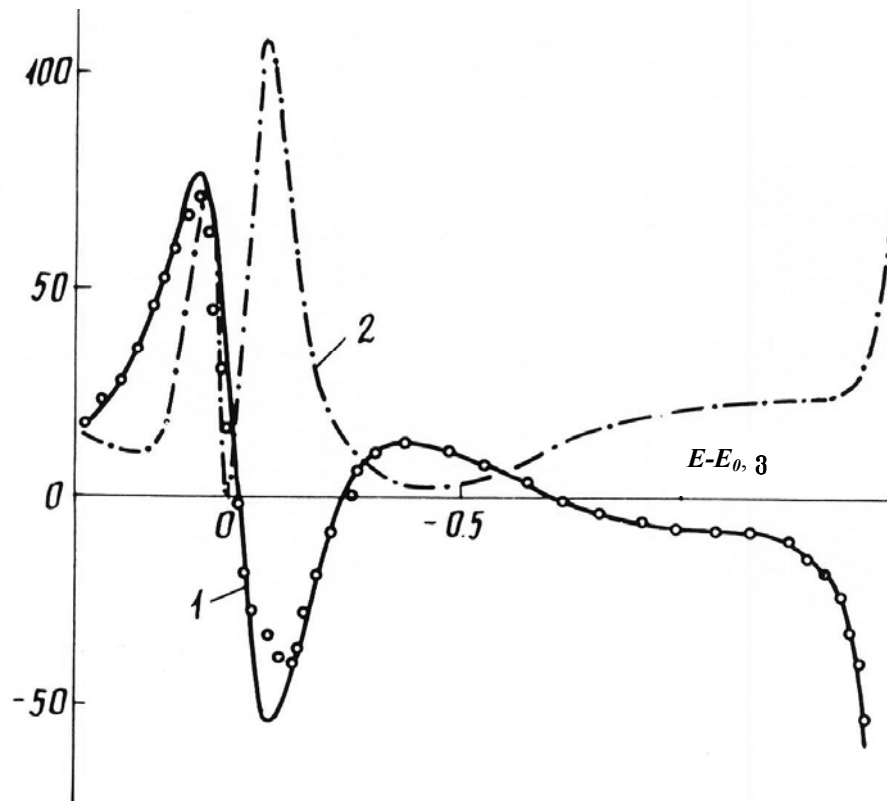
ტილიდან  $50 \pm 100$  მკ-ით უარყოფით პოტენციალებზე მრუდებს შორის არსებული ზოგიერთი გადახრა თეორიულად გამოთვლილსა და ექსპერიმენტიდან გამოთვლილს შორის, შეიძლება იყოს დაკავშირებული ექსპერიმენტის მცირე ცდომილებასთან  $\text{NaF}$ -ის  $0,01 M$  ხსნარში  $C, E$ -მრუდის გადაღებისას და ამ შეცდომების გავლენის ზრდასთან რიცხვითი დიფერენცირების პროცესში. მეორე მხრივ, ექსპერიმენტალური  $dC/dE$ - მრუდი პოტენციალთა ანოდურ უბანში აშკარად გადახრილია  $dC/dE$  სიდიდეებისგან. ანალოგიურ გადახრას ადგილი ქონდა  $\text{NaClO}_4$ -ის ხსნარებისათვის  $\text{Hg/ეგ}$ -ის საზღვარზეც (იხ სურათი 61), რაც შეიძლება ახსნილიყო ანიონის მცირე სპეციფიკური ადსორბციის უნარით. სურათ 62-ზე წარმოდგენილი  $\text{NaF}$ -ის მონაცემები გამორიცხავენ ამ დაშვებას.



სურათი 61.  $dC/dE$  (1 და 2) და  $dC/dE$  (3) წარმოებულების დამოკიდებულება პოტენციალზე  $0,1M \text{NaClO}_4$  ეთილენგლიკოლის ხსნარში  $\text{Hg/ეგ}$  საზღვარზე:

1. (2) - (6) განტოლებებით გამოთვლილი
2. ექსპერიმენტული  $C, E$ -მრუდების რიცხობრივო დიფერენცირებით გამოთვლილი.

$dC/dE, \mu E/სმ^2$  და  $მპს$



სურათი 62.  $dC/dE$  (1) და  $მპს$  (2) წარმოებულების დამოკიდებულება პოტენციალზე 0,1M NaF-ის წყალხსნარში:

უწყვეტი ხაზი - (2) - (6) განტოლებებით გამოთვლილი;

წერტილები -  $C, E$ -მრუდების რიცხობრივი დიფერენცირებით გამოთვლილი.

გამომდინარე ზემოთ მოყვანილი შედეგებიდან, გაკეთებულია დასკვნა, რომ არაორგანული იონების შემთხვევაში  $მპს, E$ -დამოკიდებულება მხოლოდ თვისობრივ მსგავსებაშია თეორიით გამოთვლილ და ექსპერიმენტალურ  $C, E$ -მრუდების რიცხვური დიფერენცირებით მიღებულ  $|dC/dE|$ ,  $E$ -მრუდთან, მაგრამ პირდა-



პირპროპორციულობა ამ სიდიდებს შორის არ ჩანს. ამდენად უნდა ვიგულისხმოდ, რომ მეორე ჰარმონიკის სიგნალები, *C,E*-მრუდების დიფერენციალის გარდა, შეიცავენ დამატებით ინფორმაციას *ოეშ*-ის სტრუქტურის ცვლილების შესახებ.

## VI. 2. ორგანული კათიონების ადსორბცია

ზედაპირულად აქტიური ორგანული ნივთიერებების შემთხვევაში ექსპერიმენტულ *მჰს,E*- და  $(dC/dE),E$ -მრუდების კორელაცია შემოწმებულია ელექტროლიტის ხსნარში  $TBA^+$  კათიონის თანაობისას.. როგორც ცნობილია, ზედაპირულად არააქტიური ელექტროლიტები წყალხსნარებში  $TAA^+$ -ის კათიონების თანაობისას, ვერცხლისწყლისა და ბისმუტის ელექტროდების დიფერენციალური ტევადობის მრუდებზე კათოდური ადსორბციულ-დესორბციული პიკის წინ შეინიშნება დამახასიათებელი დამრეცი მაქსიმუმი, რომელმაც ელექტროქიმიურ ლიტერატურაში მიიღო  $TBA^+$ -ს «ტევადური ბორცვის» სახელწოდება. ამ «ტევადური ბორცვის» განსხვავება ადსორბციული მაქსიმუმისგან ადვილად დგინდება *C,E*-მრუდებზე «ტევადური ბორცვისა « და ადსორბციულ-დესორბციული პიკის წარმოშობის განსხვავებული მიზეზი ადვილად დგინდება ამ მაქსიმუმების ინტენსივობის სხვადასხვა სიხშირული დამოკიდებულებების მიხედვით.

დამასკინმა [174]-ში განავითარა თეორია, რომლის მიხედვით «ტევადური ბორცვის» არსებობა დაკავშირებულია ორმაგი შრის დიფუზურობასთან, რაც მტკიცდება ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის ზრდისას «ტევადური ბორცვის» გადანაცვლებით უარყოფითი პოტენციალებისკენ და მისი გაუჩინარებით. წყალხსნარებში ეს თეორიული დასკვნა დამტკიცდა ექსპერიმენტულად.

[174]-ში გამოთქმული იყო აგრეთვე ვარაუდი, რომ ხსნარში  $TBA^+$  თანაობისას *C,E*-მრუდებზე «ტევადური ბორცვის» არსებობა ყველა გამხსნელისათვის ზოგად ხასიათს უნდა ატარებდეს და რომ « ბორცვები « უკეთ უნდა გამოვლინდნენ ფონის მიმართ განზავებული ხსნერებში. თუმცა ეთანოლში [146] და ეთილენგლიკოლში წყალხსნარებისათვის დამახასიათებელი «ტევადობის ბორცვები « *C,E*-მრუდებზე განზავებულ ფონურ ხსნარებშიც (0,05 M) არ ჩანან. შეიძლება გვევარაუდა, რომ «ტევადური ბორცვების» არარსებობა *C,E*-მრუდებზე განპირო-

ბეზულია უწყლო გამხსნელებთან  $TBA^+$  კათიონების შემცირებული ადსორბციის უნარით და  $C,E$ -მრუდების მეთოდის არასაკმარისი მგრძობიარობით.

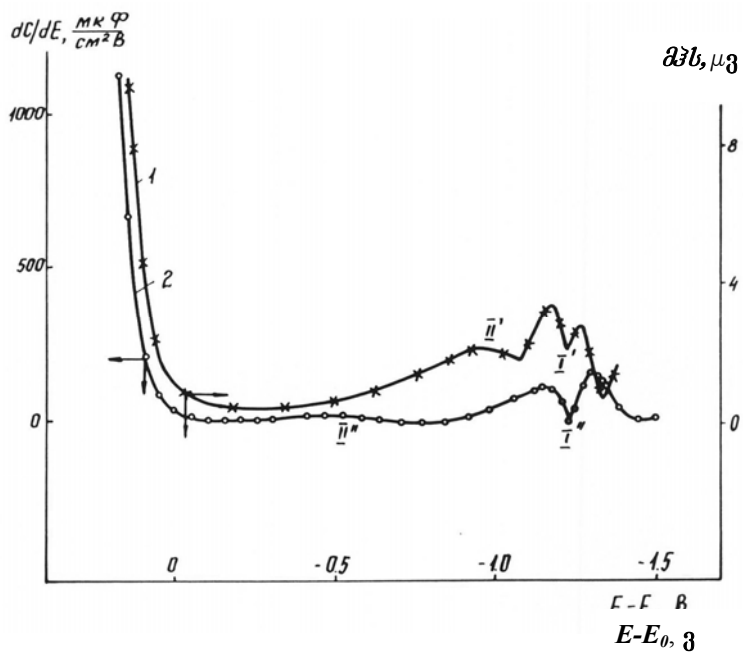
$ემგ,E$ - და  $მჰს,E$ -მრუდების მეთოდით შევისწავლია  $TBA^+$  კათიონის ადსორბცია წყალ, მეთანოლური, ეთანოლური და ეთილენგლიკოლური ხსნარებიდან.  $TBA^+$  კათიონებთან ერთად შევისწავლეთ  $TEA^+$  და  $TGA^+$  კათიონთა ადსორბციაც.

ამ მიზნით პროფესორ დამასკინის მიერ შემოთავაზებული მეთოდიკის [110] მიხედვით  $TBA^+$  კათიონის შემცველი  $გ$  და წყლის სისტემებისათვის გამოთვლილი  $C,E$ - და  $(dC/dE)$ ,  $E$ -მრუდები დაპირისპირებული იყო ექსპერიმენტალურ  $C,E$ - და  $მჰს,E$ -ს მრუდებთან.

$C,E$ - და  $(dC/dE)$ ,  $E$ -მრუდების გამოთვლებისას  $NaF$ -ის  $0,1 M$  წყალხსნარიდან ვერცხლისწყალზე  $TBA^+$  კათიონების ადსორბციის შემთხვევაში, გამოყებული იყო [110,174]-ში დამასკინის მერ მიღებული ადსორბციული პარამეტრები. ეს პარამეტრებია: მკვრივი შრის ინტეგრალური ტევადობა  $K_{02} = 5$  მკვ/სმ<sup>2</sup>, ადსორბატით ზედაპირის სრული შევსებისას ( $\theta = 1$ ); სპეციფიურად ადსორბირებული იონების ზღვრული ზედაპირული კონცენტრაცია  $\Gamma_M = 2.07 \cdot 10^{-10}$  მოლი/სმ<sup>2</sup> ( $\theta = 1$  –ის პირობებში); პოტენციალის ზღვრული ადსორბციული ნახტომი  $\psi_N = 1.0$  ვ, რომელიც უტოლდება  $E_\theta$ -ის ცვლილებას ზედაპირის შევსების  $\theta = 0$ -დან  $\theta = 1$  -ზე გადასვლისას; ატრაქციული მუდმივა  $a = 1.5$ ; სპეციფიკურად ადსორბირებული იონების მუხტის რიცხვი  $Z_1 = 1$  ნიშნის გათვალისწინებით.; უგანზომილებო კონცენტრაციის მნიშვნელობა  $\beta_0 c_i = 25$ , სადაც  $c_i$  ადსორბატის კონცენტრაციაა.

ამ პარამეტრების და [6,7,44,174]-ში მოცემული მეთოდების ურთიერთშეწყობის და გათვლების საფუძველზე (გამოთვლები ჩატარებული იყო პროფესორ დამასკინის მიერ შედგენილი პროგრამით "TANDON"-ის ფორმის PCA მოდელის ელექტროგამოთმვლელ მანქანაზე ) მიღებული იყო  $dC/dE$  თეორიული მნიშვნელობები. ამ მნიშვნელობის  $E-E_\theta$  სიდიდეზე დამოკიდებულების მრუდი ექსპერიმენტალურ  $მჰს,E$ - მრუდთან ერთად მოცემულია სურათზე 63.

$$dC/dE, \mu F/cm^2$$



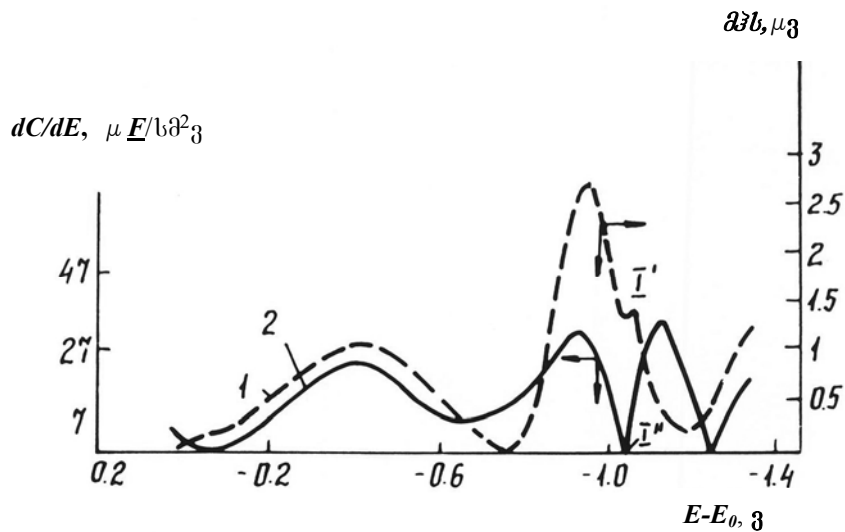
სურათი 63. გამოთვლილი  $dC/dE, E$ - (1) და ექსპერიმენტალური  $dC/dE, E$ - (2) მრუდები 0.1 M NaF წყალხსნარისათვის TBA<sup>+</sup>-ის თანაობისას.

სურათ 63-ზე მოტანილია თეორიულად გამოთვლილი  $dC/dE$ ,  $E$ -დამოკიდებულება  $\text{NaF}$ -ის  $0,1 \text{ M}$  წყალხსნარისათვის  $\text{TBA}^+$ -იონების თანაობისას (მრ. 2) და ექსპერიმენტულად მიღებული  $\partial\chi_s/E$ -დამოკიდებულები იგივე ხსნარში, (მრ. 1). ამ ორი მრუდის თვისობრივი ხასიათის მსგავსებიდან გამომდინარე შეიძლება ჩაითვალოს, რომ კარგ დამთხვევას ადგილი აქვს მხოლოდ  $\text{TBA}^+$  კათიონების ადსორბციულ-დესორბციული პოტენციალების უბანში. ექსპერიმენტულ  $\partial\chi_s/E$ -მრუდზე დესორბციის პიკის წინ აღინიშნება წყალხსნარებისათვის  $\text{TBA}^+$ -კათიონების თანაობისას დამახასიათებელი ტევადური «ბორცვი» (II').  $/dC/dE/,E$ -მრუდზე «ბორცვის» ანალოგიური მცირე მაქსიმუმი შეინიშნება პოტენციალების მნიშვნელოვნად უფრო ანოდური მნიშვნელობებისას (იხ. წერტილი II''). წყალხსნარებში ექსპერიმენტალურ  $C, E$ - მრუდებზე ტევადური «ბორცვი» განლაგებულია ადსორბციულ-დესორბციული პიკის სიახლოვეს, ხოლო გამოთვლილ  $C,E$ -მრუდებზე მნიშვნელოვნად არის გადანაცვლებული ანოდური მიმართულებით.

ანალოგიური გამოთვლები ჩატარდა  $\text{TBA}^+$ -იონების შემცველი  $0,5 \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$ -ის  $\partial\chi_s$  ხსნარების შემთხვევაში. წყალხსნარებიდან განსხვავებით, გამოყენებული იყო ეთილენგლიკოლის სისტემის შესატყვისი ადსორბციული პარამეტრები:  $K_{02} = 3 \text{ მკგ/სმ}^2$ ;  $\psi_N = 0.6$  ვ. კოეფიციენტები  $\beta_{0c_i}$  და  $a$  შერჩეული იყო გამოთვლილი და ექსპერიმენტული  $C,E$ -მრუდების მაქსიმალური დაახლოების მიზნით. კერძოდ:  $\beta_{0c_i} = 2500$ , ხოლო  $a = 1.5$ .

ეთილენგლიკოლის სისტემისთვის გამოთვლილი  $/dC/dE/,E$  და ექსპერიმენტალური  $\partial\chi_s/E$ -მრუდები მოცემულია სურათ 64-ზე.

აქ სურათის 1 და 2 მრუდების შედარებიდან ჩანს, რომ  $\text{TBA}^+$  კათიონის ადსორბციულ-დესორბციული პოტენციალების უბანში გამოთვლილი  $/dC/dE/,E$ -მრუდი ინტენსივობით და ფორმით მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან  $\partial\chi_s, E$ - მრუდებისაგან, მაგრამ ორივე მრუდი დიდი სიზუსტით იმეორებს ექსტრემუმების პოტენციალების მნიშვნელობას.



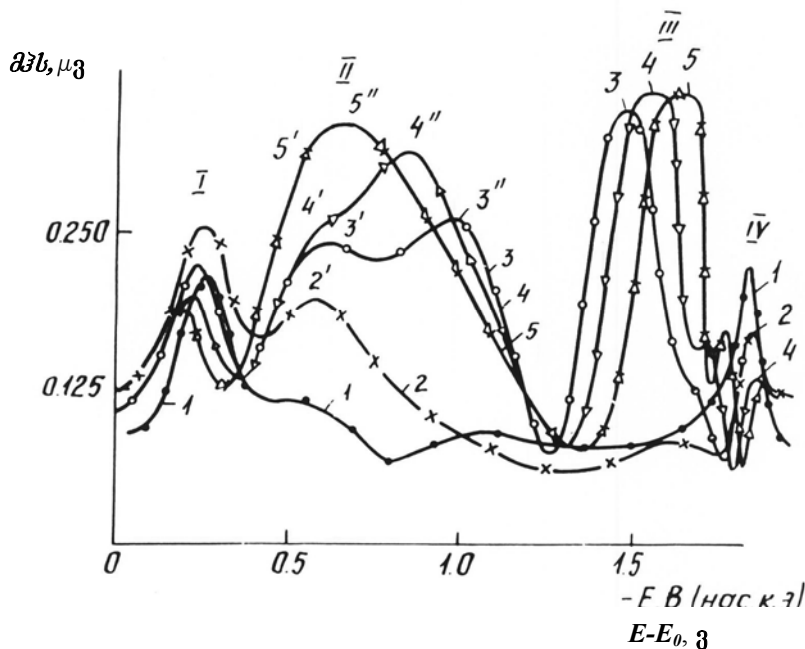
სურათი 64. ვერცხლისწყლის ექსპერიმენტალური  $მჰს, E$  (1) და გამოთვლილი  $(dC/dE), E$  (2) მრუდები  $TBA^+$ -ს შემცვლელ  $0,5M NaClO_4$  ეთილენგლიკოლის ხსნარში.

ზემოთმოყვანილი შედარებების მიხედვით გაკეთებულია დასკვნა, რომ  $TAA^+$ - კათიონების  $მჰს, E$ - მრუდებიც არ წარმოადგენენ  $C, E$  - მრუდების მხოლოდ დიფერენციალს და ელექტროდის პოტენციალთა გარკვეულ უბანებში, გადმოსცემენ  $(dC/dE), E$  - მრუდებისგან განსხვავებულ ინფორმაციას *ოეშ*-ის ფარგლებში მიმდინარე პროცესების შესახებ.

სურათ 65-ზე წარმოდგენილია ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $მჰს, E$ - მრუდები  $0.1 M NaClO_4$ -ის ეთილენგლიკოლურ ხსნარში  $TBA^+$  კათიონის სხვადასხვა დანამატით. შეიძლება აღინიშნოს  $მჰს, E$ -მრუდებზე ექსტრემუმების გამოვლენის ოთხი მკვეთრად გამოხატული პოტენციალთა უბანი. I და IV უბნებში ექსტრემუმები აღინიშნება ფონის მრუდებზეც და  $TBA^+$  კათიონების ადსორცია არ იწვევს მნიშვნელოვან ცვლილებებს მათ განლაგებაში.  $TBA^+$  იონების ადსორბცია აისახება III და II უბნებში.

III უბანში  $მჰს, E$ -მრუდებზე 3, 4 და 5 პიკები შეესაბამებიან ადსორბციულ-დეადსორბციულ პროცესებს (დეადსორბციის პროცესის მაქსიმალური სიჩქარე).

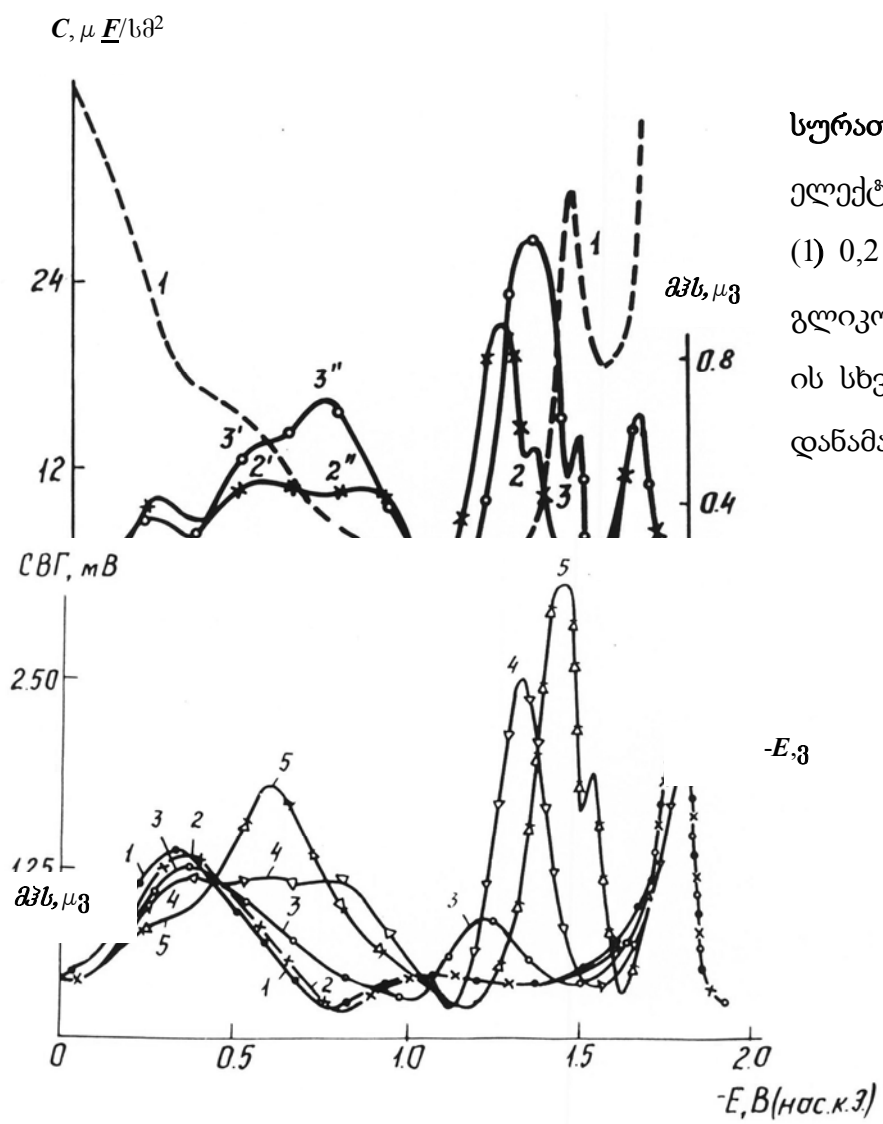
$TBA^+$  კათიონების კონცენტრაციის ზრდის კვალობაზე პიკის პოტენციალები კანონზომიერად ინაცვლებენ უფრო უარყოფითი მნიშვნელობებისკენ. II უბანში  $TBA^+$  იონების დაბალ კონცენტრაციებზე შეინიშნება «ბორცვი», რომელიც შეესაბამება ადსორბციულ-დესორბციულ პროცესებს (2'). დანამატის კონცენტრაციის ზრდით მაქსიმუმის სიმაღლე იზრდება (3', 4'). მაგრამ II უბანში, გარდა ადსორბციულ-დესორბციული მაქსიმუმებისა (2', 3', 4') გვაქვს მკვეთრად გამოხატული დამატებითი მაქსიმუმები, რომლებიც ანოდური და კათოდური ადსორბციულ-დესორბციულ მაქსიმუმებს შორის არიან განლაგებულნი (3'', 4'', 5''). პოტენციალთა პიკების ასეთი მკვეთრი გადანაცვლება არაა დამახასიათებელი ჩვეულებრივი ადსორბციული  $C,E$ -მრუდებისათვის.



სურათი 65. ვერცხლის-წყლის ელექტროდის  $i_{\text{პს}}, E$  მრუდები (1) 0,1 M  $NaClO_4$ -ის ეთილენგლიკოლის ხსნარში  $TBA ClO_4$ -ის სხვადასხვა რაოდენობის დანამატით:  
 2 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  
 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5 –  $2 \cdot 10^{-2}$ .

ასეთი გადანაცვლების შედეგად მაქსიმუმები 3'', 4'', 5'' ერთმენეთს უახლოვდებიან, შემდეგ კი ერწყმიან იმ მაქსიმუმებს, რომლებიც ანოდის მხარეს არიან განლაგებულნი (შეადარეთ 5' და 5''). მაშასადამე,  $i_{\text{პს}}, E$ -მრუდების მაქსიმუმები (3, 4, 5 და 2', 3', 4', 5') კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების ხასიათით შეესაბამებიან კათოდურ და ანოდურ ადსორბციულ-დესორბციულ პროცესებს, რომლებიც ასახული არიან  $C,E$ -მრუდებზე. ხოლო მაქსიმუმები 3'' და 4''  $i_{\text{პს}}, E$ -მრუდებზე გამოვლენილია პირველად და  $C,E$ -მრუდებზე არ აღინიშნებიან.

მიუხედავად იმისა, რომ « ბორცვების » (3", 4", 5") პოტენციალთა უბანი შესამჩნევიაა გადაწეული ადსორბციულ-დესორბციული პიკების (3, 4, 5 ) დასაწყისიდან, ჩვენ ვავარაუდებთ, რომ 3", 4", 5" წარმოადგენენ «ტევადურ ბორცვებს» და ლიტერატურაში არსებული თეორიების მიხედვით განპირობებულნი არიან ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზურობით. ამ ვარაუდის შესამოწმებლად ჩატარებულია ცდების სერია ფონის უფრო მაღალ კონცენტრაციის მქონე ხსნარებში. თეორიის [174] მიხედვით, ფონის კონცენტრაციის ზრდისას ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზურობის შემცირებამ, უნდა გამოიწვიოს «ტევადური ბორცვის» უფრო უარყოფითი პოტენციალებისკენ გადაწევა და ბოლოს მათი გაქრობა. სურათ 66-ზე მოტანილია  $TBA^+$  კათოდების ადსორბციის  $m\mu s, E$ - და  $C, E$ -მრუდები 0,2 M ფონის  $\mu s$  ხსნარებში. « ბორცვის » (3" და 4") პოტენციალები სურათ 66-ზე დაახლოებით შეესაბამებიან ამავე მაქსიმუმების პოტენციალებს ფონის უფრო განზავებულ ხსნარებში (სურათი 65 ), მაგრამ ფონის კონცენტრაციის ზრდის კვალობაზე «ბორცვი» ინტენსივობა მცირდება და თანდათან ქრებიან (სურათი 67 ).



სურათი 66. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $m\mu s, E$  მრუდები (1) 0,2 M  $NaClO_4$ -ის ეთილენ-გლიკოლის ხსნარში  $TBA ClO_4$ -ის სხვადასხვა რაოდენობის დანამატით: 2 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $1 \cdot 10^{-2}$ . 1 – მრუდი არის მესამე მრუდის შეესაბამისი  $C, E$ - მრუდი.

სურათი 67. ვერცხლისწყლის ელექტროდის

ტროდის *მჰს, E* მრუდები (1) 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -ის ეთილენგლიკოლში  $\text{TBA ClO}_4$ -ის სხვადასხვა რაოდენობის დანამატით:  $2 - 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 - 5 \cdot 10^{-3}$ ;  $4 - 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 - 2 \cdot 10^{-2}$ .

ასე რომ, თუმცა *მჰს, E*-მრუდებზე ორატომიან სპირტებში არ შეინიშნება წყალხსნარებისათვის დამახასიათებელი დამოკიდებულება «ტევადური ბორცვის» პოტენციალისა და ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციას შორის (ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზურობის შემცირების შესაბამისად, რაც ფონის კონცენტრაციის გაზრდითაა გამოწვეული) მაქსიმუმები 3", 4" და 5" მაინც მცირდება და შემდეგ ქრებიან. ყოველივე ეს ნებას გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ ორატომიან სპირტებში *მჰს, E*-მრუდებზე აღმოჩენილი «ბორცვი» შეესაბამება «ტევადურ ბორცვებს», რომლებიც განპირობებული არიან ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზურობით და რომელთა აღმოჩენა უწყლო გამხსნელში *C, E*-მრუდების გადაღების მეთოდით არ ხერხდება.

ყურადღებას იქცევს ის ფაქტი, რომ «ბორცვის» პოტენციალთა უბანი არაწყალხსნარში შესამჩნევად დაშორებული აღმოჩნდა  $\text{TBA}^+$  იონების ადსორბციადესორბციის პოტენციალთა უბნისგან. ეს მოსალოდნელიც იყო, რადგან ზედაპირის სპეციფიკურად ადსორბირებული  $\text{TBA}^+$ -ის და დიფუზური შრის მუხტების თანაფარდობა არაწყალხსნარებში წყალთან შედარებით განსხვავებულია.

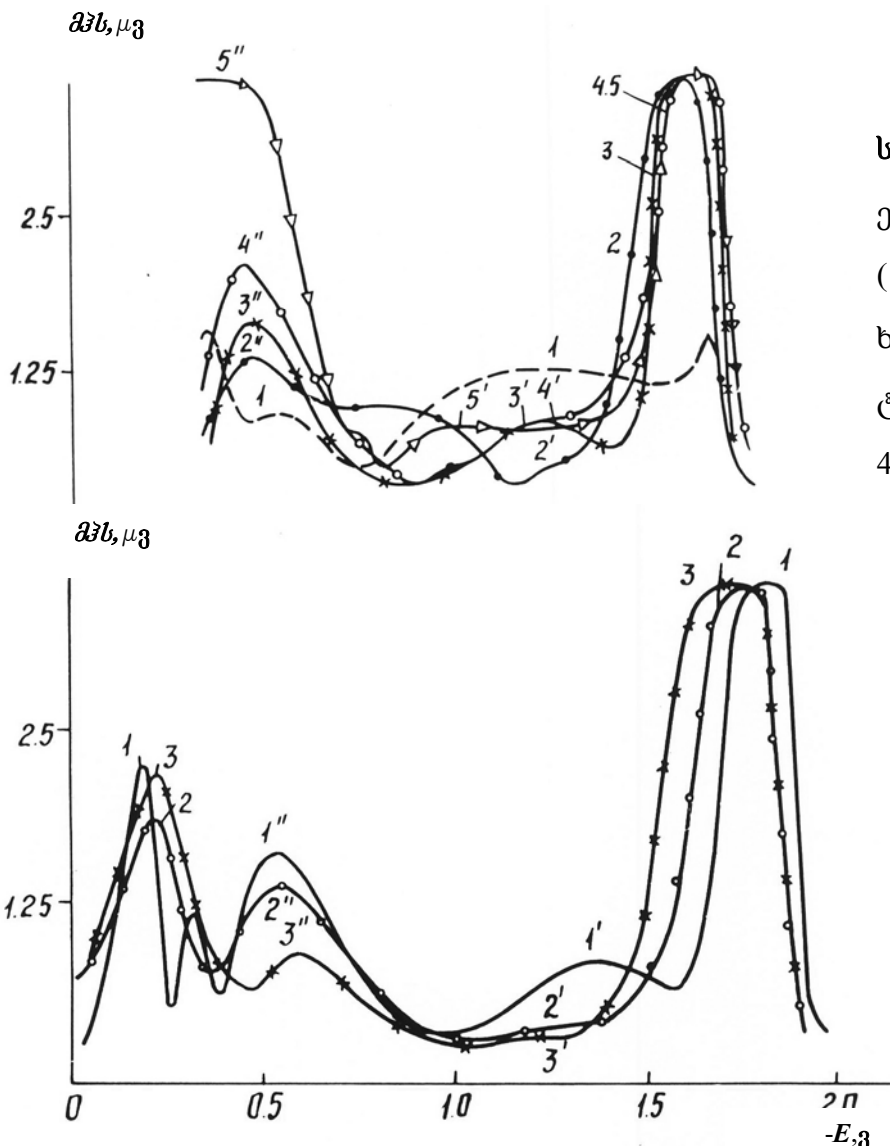
სურათ 68-ზე წარმოდგენილია 0.01 M  $\text{NaClO}_4$ -ის მეთანოლურ ხსნარში (მრ. 1)  $\text{TBA ClO}_4$ -ის სხვადასხვა დანამატებისას (მრ. 2–5) გადაღებული მრუდები.

როგორც სურათ 68-დან ჩანს, ხსნარში  $\text{TBA ClO}_4$ -ის დამატებით პოტენციალთა  $-0.3 \div -0.7$  ვ უბანში ჩნდება მაქსიმუმი (მრ. 2"), რომელიც ხსნარში ორგანული დანამატის გადიდებით იზრდება (მრ. 3" და 4"), გადაადგილდება ანოდური მიმართულებით და  $\text{TBA}^+$  იონების მაღალი კონცენტრაციისას ( $1 \cdot 10^{-2}$  M) ერწყმის ფონის ანოდურ პიკს (მრ. 5").  $\text{TBA}^+$  იონების მუდმივი კონცენტრაციისას, ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს მაქსიმუმების ინტენსივობის მცირდებას, ხოლო მათი განთავსების პოტენციალთა უბანი კათოდურ მხარეს ინაცვლებს (სურათი 85 26, მრ. 1", 2", 3"). ეს «ბორცვები» მეთანოლში, მათი



ინტენსივობისა და განლაგების ცვლილებების ხასიათის მიხედვით, ფონის კონცენტრაციისა და ორგანული დანამატისგან დამოკიდებულებით, ემსგავსებთან ეთილენგლიკოლში «ტევადურ ბორცვად» ჩათვლილ მაქსიმუმების ქცევას, მაგრამ  $0.2 \div 0.25$  ვ-ით გადანაცვლებულები არიან ანოდურ მხარეს.

ორ- და ერთატორიანი სპირტების ხსნარებში  $m\text{ჰს}, E$ -მრუდებს შორის უფრო მნიშვნელოვანი განსხვავება არის ის, რომ ამ უკანასკნელებში, გარდა აღწერილი მაქსიმუმებისა,  $m\text{ჰს}, E$ -მრუდზე კათოდური დესორბციის პიკის წინ ჩნდება დამატებითი გადაღუნვა. ფონის კონცენტრაციის ზრდის კვალობაზე გადაღუნვის სიმაღლე მცირდება და ინაცვლებს ანოდურ მხარეს (2', 3', 4', სურათ 69-ზე). მეთანოლში  $\text{TBA}^+$  კონცენტრაციის გაზრდით მაქსიმუმების (2', 3', 4', 5') სიმაღლეები იზრდება და მათი განლაგების უბანი ანოდური მხარისკენ გადაინაცვლებს (სურათი 68).



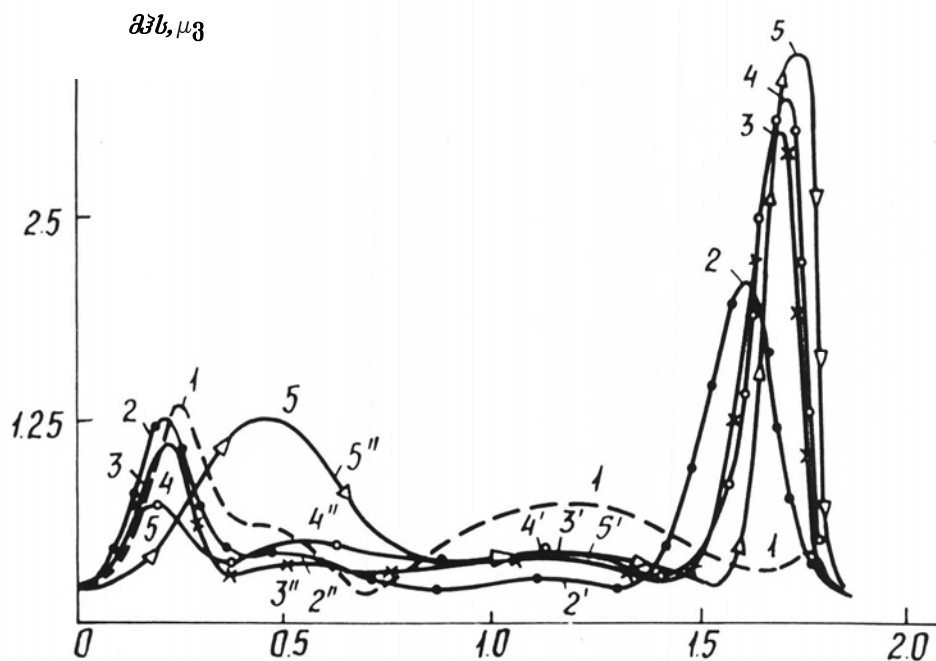
სურათი 68. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $m\text{ჰს}, E$  მრუდები (1)  $\text{NaClO}_4$ -ის მეთანოლიან ხსნარებში  $\text{TBA ClO}_4$ -ის დამატებით: 2 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{-1}$

სურათი 69. ვერცხლისწყლის ელექტროდის

*მჰს, E* მრუდები  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $TBAClO_4$ -ის შემცველ მეთანოლიან ხსნარებში: 1 – 0,01 M;  
 2 – 0,05 M;  
 3 – 0,1 M.

სურათზე 70 წარმოდგენილია *მჰს, E*-მრუდები, რომლებიც გადაღებულია ეთანოლში  $NaClO_4$ -ის 0.05 M ხსნარში (მრ. 1)  $TBAClO_4$ -ის დანამატებით (მრ. 2–5). ეთანოლის *მჰს, E*-მრუდებზე გამოვლენილი «ბორცვები», მნიშვნელოვანად სუსტადაა გამოხატული, ვიდრე მეთანოლში და *გვ*-ში. თუმცა აქაც «ბორცვი» ჩნდება ანოდური პიკიდან კათოდურ მხარეს,  $TBA^+$ -ს კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება, ხოლო ფონის კონცენტრაციის გაზრდისას მცირდება და ნელ-ნელა ქრება.

ასე რომ, ვერცხლისწყლის ელექტროდის *მჰს, E*-მრუდების მეთოდით საშუალებას იძლევიან დავასკვნათ, რომ პროტონულ უწყლო გამხსნელებიდან (მეთანოლი, ეთანოლი და *გვ*)-  $TBA^+$ -ის ადსორბციისას, *C, E*-მრუდების ანოდურ-კათოდურ პიკებს შორის უბანში, «ტევადური ბორცვის» სახით ვლინდება ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზურობით გამოწვეული ორმაგი ელექტრული შრის სტრუქტურის ცვლილებები.



სურათი 70. ვერცხლისწყლის ელექტროდის  $მჰს, E$  მრუდები 0,005 M  $NaClO_4$ -ის ეთანოლიან ხსნარში (1)  $TBA ClO_4$ -ის დამატებით:  $2 - 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 - 5 \cdot 10^{-3}$ ;  $4 - 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 - 1 \cdot 10^{-1}$ .

### VI. 3. ნეიტრალური ორგანული ნაერთების ადსორბცია

მეორე ჰარმონიკის სიგნალების განმსაზღვრელი პროცესების იდენტიფიკაციის მიზნით წარმოდგენილ ნაშრომში  $მჰს, E$ - მრუდების მეთოდით შესწავლილია აგრეთვე ნეიტრალური ორგანული მოლეკულების ადსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე წყლიდან და რამოდენიმე ორგანული გამხსნელიდან. გამყოფ საზღვარზე ჰენერაციის გამომწვევი ფიზიკური პროცესის იდენტიფიკაციის მიზნით ზოგიერთი შესწავლილი სისტემის  $მ.ჰ.ს$  – მონაცემები დამუშავებულია არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის თეორიული კვლევების ლაბორატორიაში შემუშავებული ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ქვანტურ-მექანიკური თეორიის მოდელის ფარგლებში.

ამჟამად არსებული ექსპერიმენტული და თეორიული კვლევების დონეზე, ჰარმონიკების ჰენერაციის გამომწვევი პროცესების სრული თეორიული ანალიზი არ შეიძლება ჩაითვალოს დასრულებულად. მიუხედავად ამისა, ინტენსიური არაწრფივი მახასიათებლების მქონე პროცესების (ნეიტრალური მოლეკულების ადსორბციულ-დესორბციული პროცესები) აღწერისათვის შემოთავაზებულია მთელი რიგი თეორიული მიდგომები.

ელექტროდ/ხსნარის საზღვარზე ელექტროდის პოტენციალის  $E \pm E_{v1}$  - ის ფარგლებში ადგილი უნდა ჰქონდეს შემდეგ პროცესებს:

1) – მუხტის გადატანას ნაწილაკსა და ელექტროდს შორის, რაც ვლინდება ფარადული დენის სახით. ელექტროდის იდეალური პოლარიზაციის უბანში დენი პრაქტიკულად არა გვაქვს;

2) – ფაზათა გამყოფ შრეში დამუხტული სოლვატირებული იონების და დიპოლების რაოდენობის და განლაგების გადანაწილებას. ამ პროცესის ჯამური ეფექტი აისახება ელექტროდის ტევადობის ცვლილებით ( $C, E$  -მონაცემები).  $E \pm E_{v1}$  -ის ზემოქმედებით გამოვლენილი  $C$ -ის ჯამური შედეგი თავისთავად მნიშვნელოვანი პარამეტრია. მაგრამ უნდა გავითვალისწინოთ შემდეგი:  $C$  მონაცემები ყველა შემთხვევაში ასახავს გამყოფ საზღვარზე სხვადასხვა სახით განლაგებული (მიმდევრობით, მიმდევრობით და პარალელურად) კონდენსატორების ჯამურ მნიშვნელობებს. ხშირად ორივე შრეში ერთდროულად მიმდინარე სხვადასხვა პარამეტრების ცვლილება (დიელექტრიკული მუდმივა, მუხტის რაოდენობა, ადსორბატის ორიენტაცია, შიდა და დიფუზური შრეების სისქეების ერთდროული ცვლილება) ისე აისახება საერთო  $C$ -ზე, რომ სხვა მეთოდებით მიღებული მონაცემების გათვალისწინების გარეშე გაძნელებული ხდება ცალკეულ შრეში მიმდინარე ცვლილების აღწერა;

3) – რელაქსაციურ პროცესებს, რომლებიც თან სდევს სოლვატირებული იონების და დიპოლების გადაადგილებას. ეს გადაადგილება შეიძლება მოხდეს, როგორც მოცულობიდან ფაზათა გამყოფი შრის ფარგლებში, ასევე თვით ფაზათა გამყოფი შრის ფარგლებში. ამ გადაადგილებას თან ახლავს გამყოფ საზღვარზე არსებული მაღალი დამაბულობის ელექტრული ველის ზეგავლენით გამოწვეული რელაქსაციური პროცესები. ეს პროცესები ვლინდება ზემაღალსიხშირული ელექტრომაგნიტური გამოსხიების სახით და თავისთავად შეიცავს მნიშვნელოვან ინფორმაციას ფაზათა გამყოფ შრეში მიმდინარე პროცესების შესახებ;

4) - საშუალო და დაბალი სიხშირის ცვლადი სინუსოიდალური პოტენციალის ზემოქმედების პირობებში გვაქვს შემდეგი:

-  $E \pm E_{v1}$  პოტენციალების ფარგლებში აღნიშნული ზემაღალსიხშირული რელაქსაციური პროცესები მეორდებიან  $\nu$  სიხშირის პერიოდულობით. ეს პროცესები მოითხოვენ შესატყვის ენერგეტიკულ მხარდაჭერას ენერგიის ერთ-ერთი უახლოესი წყაროდან. ელექტროქიმიური პრიცესის შემთხვევაში ეს არის ან ზემოქმედების სიგნალი, ან ხსნარის მოცულობა. პირველ შემთხვევაში ზედაპირის ფართის გაზრდა არ ცვლის ერთეულ ფართზე რელაქსაციურ პროცესში მონაწილე ნაწილაკების (ენერგომომხმარებლის) რიცხვს, ხოლო  $E_{v1}$ -ის ამპლიტუდასაც და სიმძლავრესაც ინარჩუნებს პოტენციოსტატი (იხილეთ თავი II.3). ფაქ-

ტიურად ეს ნიშნავს იმას, რომ ელექტროდის (როგორც ცვლადი პოტენციალის მძლავრ წყაროს) მიმართ პარალელურად ჩართული ენერგომომხმარებლები ვერ ცვლიან  $E_{v1}$ -ის მნიშვნელობას, მაგრამ იწვევენ რელაქსაციური პროცესების თვისებების და ინტენსივობის შესაბამის ცვლილებებს მის სინუსოიდალურობაში. სწორედ ამ ცვლილებების ამსახველები უნდა იყონ  $v_2$ ,  $v_3$ , და ა.შ. კარმონიკები. მეორე შემთხვევაში, როდესაც  $v$  სიხშირით მოდულირებული რელაქსაციური პრიცესის ენერგომომარაგება ხორციელდება მხოლოდ ხსნარის მოცულობის ხარჯზე, ელექტროდის ფართის გაზრდამ უნა მიგვიყვანოს  $v$  სიხშირით გამოწვეული პროცესის ნებისმიერი გამომახილის ინტენსივობის გაზრდასთან. ჩვენთვის საინტერესო პროცესის სრული წარმოდგენისათვის უნდა გავითვალისწინოთ შემდეგიც. სინუსოიდალური სახის  $E_{v1}$ -ის პირობებში ცალკეული რელაქსაციური პროცესის შთანთქმული და გამოყოფილი ენერგია, ენერგიის მუდმივობის კანონის თანახმად, უნდა აკომპენსირებდეს ენერგიეს წყაროს მიერ გაწეულ დანახარჯს თუ რელაქსაციური ციკლის მიმდინარეობისას მეზობლად არ ყავს კონკურენტი ენერგიის ათვისებაში. ფაზათა გამყოფ საზღვარზე უკუპროცესის ენერგია თანაბარ ალბათობით შეიძლება გადანაწილდეს სითბოს გამოყოფის (ხახუნის), გამოსხივების და სხვა სახით. პირველ შემთხვევაში, იმის გამო, რომ შემოთავაზებულ მეთოდში  $E_{v1} = \text{const}$ , ზედაპირის ფართის გაზრდამ არ უნდა შეცვალოს მკს-ის ინტენსივობა. მეორე შემთხვევაში ზედაპირის ფართის გაზრდამ უნდა გაზარდოს მკს-ის ინტენსივობა. ჩვენს მიერ ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ ზედაპირის ფართის ორჯერ გაზრდა არ იწვევს მკს-ის ინტენსივობის ზრდას. ამრიგად, შეიძლება დარწმუნებით ითქვას, რომ რელაქსაციური პროცესების ენერგოუზრუნველყოფა ხორციელდება ზემოქმედების ცვლადი პოტენციალით. რაც იწვევს ამ უკანასკნელის სინუსოიდალური ფორმის დამახინჯებას.

$E_{v1} = \text{const}$ -ის პირობებში, ცვლადი სინუსოიდალური პოტენციალის სიდიდე და შესაბამისად მკს-ის ინტენსივობა არ არიან დამოკიდებული ელექტროდის ფართზე;

- როდესაც  $E_{v1}$  -ის სინუსოიდალობაზე სისტემის ცალკეული კომპონენტის ზემოქმედების ფაქტორი განსხვავებულია, შესაძლებელი ხდება ჯამური ეფექტის ფონზე კონკრეტული პროცესის იდენტიფიცირება.

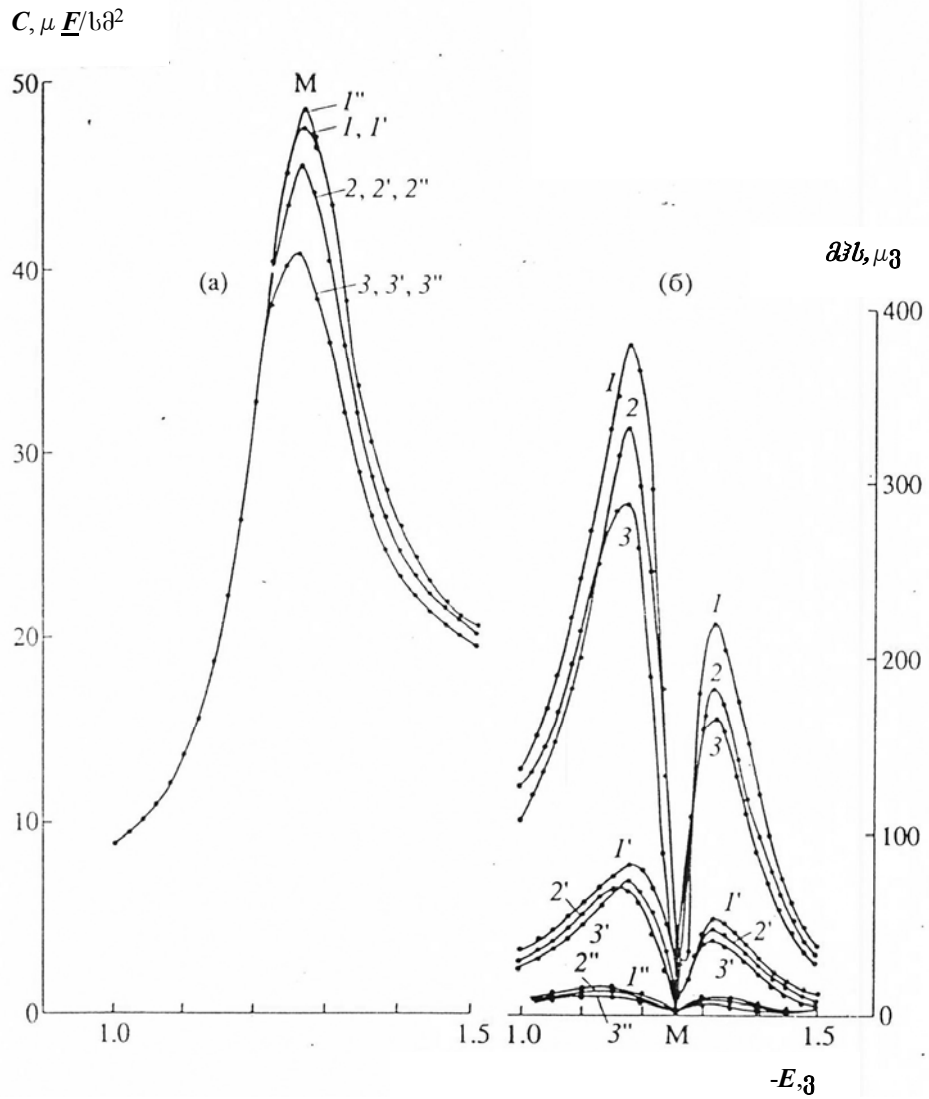
კონკრეტულ შემთხვევაში კვლევის ინტერესს წარმოადგენდნენ სისტემები, რომლებშიც არ ხდება მუხტის გადატანა ელექტროდსა და ელექტროლიტს შორის. ამის მარტივი მაგალითია ელექტროდზე მომდინარე ნეიტრალური მოლეკულის ადსორბციულ-დესორბციული პროცესი. ასეთი შემთხვევისათვის თეორიის მათემატიკური აპარატი (რომელიც ითვალისწინებს ელექტროლიტის კომპონენტების რადიუსებს და მასას, ფაზათა გამყოფ საზღვარზე მუხტის სიმკვრივეს, ქიმიური ბმის პოლარიზაციის უნარს, დიელექტრიკულ მუდმივას, ადსორბირებულ ნაწილაკთა შორის ხახუნს, პოტენციალით ზემოქმედების სიხშირეს და სხვა)  $E_{\pm} E_{v1}$  პოტენციალების ფარგლებში იძლევა  $E_{v1}$ -ისა და მეორე ჰარმონიკის სიგნალის ინტენსივობის ( $U$ ) ურთიერთდამოკიდებულების შემდეგ სახეს,

$$U(\nu) = K_{\nu} E_{v1}^2, \quad (32)$$

სადაც  $K_{\nu}$  - არის კოეფიციენტი, რომელიც ასახავს ელექტროლიტის ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი პარამეტრის გავლენის ჯამურ შედეგს ფიქსირებული სიხშირისათვის. თეორიიდან და (32)-დან გამომდინარე, ფიქსირებული სიხშირის პირობებში, ერთი და იგივე სისტემაში,  $E_{v1}$ -ის სხვადასხვა მნიშვნელობის დროს  $K_{\nu}$  უნდა იყოს მუდმივი, ხოლო დამოკიდებულება  $U(\nu)$ -სა და  $E_{v1}$ -ს შორის კვადრატული.

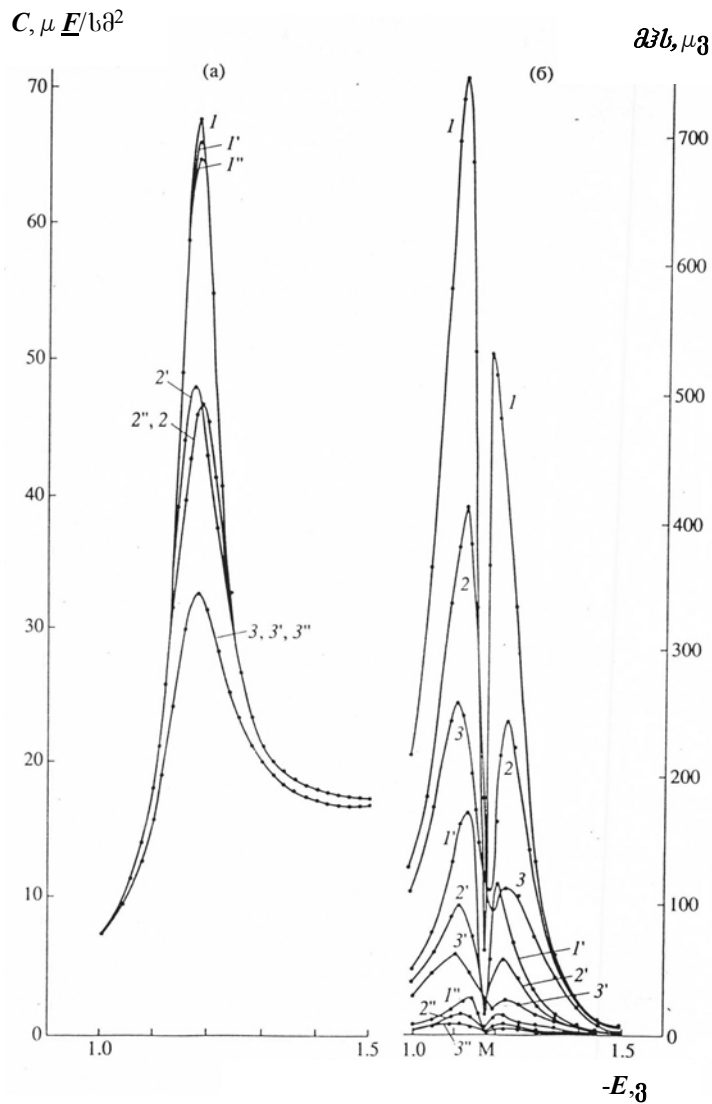
სურათ 71-ზე წარმოდგენილია 0,2M NaCl + 0,47M ნ-ბუთანოლში გადაღებული C,E- და მჰს.- მრუდები  $E_{v1}$  -ის და  $\nu$  -ს სხვადასხვა მნიშვნელობებზე. როგორც სურათ 76 (a)-დან ჩანს, ცვლადი დენის სიხშირე მნიშვნელოვნად მოქმედებს ადსორბციულ-დესორბციული პიკის სიმაღლეზე. სურათ 76 (b)-ზე მოცემულია იგივე სისტემაში მიღებული მჰს,E-მრუდები. ნ-ბუთანოლის ადსორბციულ-დესორბციული პიკის პოტენციალის უბანში ორად გაყოფილ ამ ორ პიკს შორის არსებული მინიმუმი (წერტილი M, სურათ 76 (b) ), ზუსტად ემთხვევა C,E- მრუდებზე ადსორბციულ-დესორბციული პიკის მაქსიმუმის შესაბამისი პოტენციალის მნიშვნელობას. მჰს,E-მრუდების ამ ორი პიკის მაქსიმუმის პოტენციალები ემთხვევიან ტევადობის პიკის აღმავალი და დაღმავალი ტალღების ნახევარტალღის მნიშვნელობას. 71 (a) და (b)-ს შედარება გვიჩვენებს, რომ მჰს,E-მრუდები საშუალებას გვაძლევს უფრო მეტი სიზუსტით განისაზ-

ღვროს ამ კრიტიკული წერტილების მნიშვნელობები. გარდა ამისა,  $E_{v1} = 10$  მვ და  $E_{v1} = 5$  მვ -ის პირობებში, სიხშირის ცვლილება მნიშვნელოვნად აისახება  $m\bar{K}, E$ -მრუდების მაქსიმუმების სიდიდეებზე. აღსანიშნავია, რომ  $E_{v1}$ -ის სიდიდე არ ცვლის  $C, E$ - მრუდის პიკის სიმაღლეს და შესაბამისად უმნიშვნელო ზეგავლენას ახდენს პიკის აღმავალი და დაღმავალი ტალღების ნახევარტალღების სიმაღლეების მნიშვნელობაზე, მაშინ როდესაც სიხშირის ზეგავლენა  $m\bar{K}$  სიდიდეებზე ძალზედ დიდია (შეადარე 1, 1', 1''; 2, 2', 2''; 3, 3', 3'' სურათი 76 20 (b)). ეს საშუალებას იძლევა ვიგულისხმოთ, რომ: 1-  $m\bar{K}, E$ -მრუდები არ წარმოადგენენ ტევადობის მრუდების უბრალო დიფერენციალს და 2-  $m\bar{K}, E$ - და  $C, E$ - მრუდებზე უფრო მეტად მგრძობიარენი არიან ორმაგი შრის ცვლილებების მიმართ.



სურათი 71. Hg-ის ელექტროდის  $C, E$  – (a) და  $E_p, E$  – (b) მრუდები 0.2M NaCl + 0.47 M ნ-ბუტანოლის წყალხსნარებისათვის:  $\nu = 0.2$  ვ.პერცი – 1), 1'), 1'');  $\nu = 2$  ვ.პერცი – 2), 2'), 2'');  $\nu = 20$  ვ.პერცი – 3), 3'), 3'');  $E_{\nu 1} = 10$  მვ – 1), 2), 3);  $E_{\nu 1} = 5$  მვ – 1'), 2'), 3');  $E_{\nu 1} = 2$  მვ – 1''), 2''), 3'').





**სურათი 72.** Hg-ის ელექტროდის  $C, E$  – (a) და  $m, E$  – (b) მრუდები 0.2M NaCl + 0.03 M ნ-ჰექსანოლის წყალხსნარებისათვის:  $v = 0.2$ კ.ჰერცი – 1), 1'), 1'');  $v = 2$ კ.ჰერცი – 2), 2'), 2'');  $v = 20$ კ.ჰერცი – 3), 3'), 3'');  $E_{v1} = 10$ მვ – 1), 2), 3);  $E_{v1} = 5$ მვ – 1'), 2'), 3');  $E_{v1} = 2$  მვ – 1''), 2''), 3'').

ანალოგიური თავისებურებები უფრო მეტი სიმძაფრით აისახება ჰექსანოლის სისტემაში (სურათი 72 ). გარდა ამისა, ჰექსანოლის სხადასხვა კონცენტრაციებისას თანაფარდობა მარჯვენა და მარცხენა პიკებს შორის მნიშვნელოვნად განსხვავდება. კერძოდ, ჰექსანოლის კონცენტრაციის შემცირების შემთხვევაში მეორე პიკის სიმაღლე მკვეთრად მცირდება.

ცხრილში 5 მოცემულია ელექტრომაგნიტური ჰენერაციის კოეფიციენტის  $K_r$ -ს მონაცემები ამ ორი სპირტისათვის. როგორც ამ ცხრილიდან ჩანს, ორივე სპირტის შემთხვევაში  $K_r$ -ს დამოკიდებულება  $E_{v1}$ -ზე დამაკმაყოფილებელი სი-

ზუსტით აისახება განტოლება (32)-ით. 2,5 და 10 მგ  $E_{v1}$ -ის მნიშვნელობისათვის მიღებული  $K_v$ -ს მნიშვნელობების გადახრა ცალკეულ სიხშირეებზე

ცხრილი 5.

ელექტრომაგნიტური გენერაციის  $K_v$  -ს მნიშვნელობები (1/მგ)

სპირტი	კონც. მოლ/ლ	ამპლიტუ- და მგ.	მარცხენა პიკი			მარჯვენა პიკი		
			სიხშირე, კჰერცი			სიხშირე, კჰერცი		
			0.1	1	10	0.1	1	10
ბუტა- ნოლი	0,47	2	3,5	2,9	2,8	2,2	1,8	1,5
		5	3,4	2,9	2,8	2,1	1,9	1,7
		10	3,8	3,3	2,9	2,2	1,8	1,7
ჰექსა- ნოლი	0,015	2	4,4	2,4	1,4	2,5	1,0	
		5	4,3	2,5	1,5	2,4	1,2	
		10	4,5	2,7	1,5	2,3	1,2	
	0,030	2	7,1	3,9	2,2	2,9	2,3	1,0
		5	6,9	3,9	2,4	4,7	2,3	1,0
		10	7,5	4,2	2,6	5,3	2,4	1,0

არ აღემატება 10%-ს (გარდა ჰექსანოლის შემთხვევისა, რომლისთვისაც 10 კჰ-ზე 0.03 ხსნარისათვის ცდომილება აღწევს 17%-ს). მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ სიხშირის ზრდით  $K_v$ -სიდიდე მნიშვნელოვნად მცირდება. თეორიის განვითარების დღევანდელ დონეზე ეს შეიძლება აიხსნას რამოდენიმე მოსაზრებით, მაგრამ მოსაზრებების ექსპერიმენტული დასაბუთების გარეშე მათი ჩამოთვლა არ არის მიზანშეწონილი. მიუხედავად ამისა, მაინც შეიძლება გაკეთდეს ზოგიერთი დასკვნა. კერძოდ, **მჰს**, - მრუდებზე, ნეიტრალური ორგანული ნაერთის ადსორბციულ - დესორბციული პიკის პოტენციალების უბანში (სურათები 87 ა და 88 ა) ნათლადაა გამოსახული **მჰს**-ის ორი პიკი. ამ პოტენციალებზე ხდება ელექტროდის ზედაპირიდან ორგანული მოლეკულის გა-

მომეცება და მათ ადგილზე გამხსნელის დიპოლების და სოლვატირებული იონების განთავსება. ადსორბცია-დესორბციის პოტენციალებზე კომპონენტების რაოდენობრივი თანაფარდობის ცვლილების, კონკრეტული კომპონენტის დიპოლზე ელექტრონული სიმკვრივების გადანაწილების და ამ გადანაწილების ვექტორების ცვლილების ჯამური ეფექტი იწვევს ორი პიკის არსებობას *მჰს*, - მრუდებზე. ამ ორ პიკს შორის არსებული მინიმუმი შეესაბამება ერთდროულად მიმდინარე ურთიერთსაწინააღმდეგო პროცესების მაქსიმალურ დამთხვევას. ამდენად, *მჰს*, - მრუდები ასახავენ სისტემის კომპონენტების დიპოლებში ელექტრონული სიმკვრივების გადანაწილებას და დამოკიდებული არ არიან იმაზე, თუ ელექტროდიდან რა მანძილზე ხორციელდებიან ეს პროცესები. *C,E*-მრუდები ამ პოტენციალებზე ასახავენ გამყოფ საზღვარზე სისტემის იონების მიერ დაგროვილი მუხტების ცვლილებას და მათ სივრცულ განლაგებას ელექტროდის მიმართ. ამის გამო, დიფუზურ და მკვრივ შრეებში ერთდროულად მიმდინარე მოვლენები ცალსახად არ აისახებიან დიფერენციალური ტევადობის მეთოდით.

ზემოთ მოყვნილის საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ *C,E*- მრუდების მეთოდი (ისევე როგორც სხვა ცალკე აღებული მეთოდი) თავისი სპეციფიკიდან გამომდინარე არ იძლევა სრულ ინფორმაციას ელექტროდ/ხსნარის საზღვარზე მიმდინარე პროცესების შესახებ. ამდენად *C,E*- და *მჰს,E*- მონაცემების ერთდროული ანალიზი უნდა ჩაითვალოს პერსპექტიულ მიმართულებად ფაზათა გამყოფი საზღვრის შესასწავლად.

ამრიგად: 1) -  $E_{v1}$ -ის განსაზღვრის შემოთავაზებული ხერხი, საშუალებას იძლევა დიდი ზუსტით დადგენილი იყოს *მჰს,E*-ის მნიშვნელობები; 2) -*მჰს,E*-მრუდები, *C,E*- მრუდებთან შედარებით, უფრო სრულად ასახავენ ორმაგი ელექტრული შრის თავისებურებებს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ადსორბირებისას; 3) - ზემოქმედების სიგნალის ამპლიტუდის გაზრდით, მკვეთრად იზრდება შემოთავაზებული მეთოდის გამოყენების ფარგლები; 4) - მიღებული მეორე ჰარმონიკის სიგნალების მონაცემების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ *მჰს*-ის გამოვლინების ყველა შემთხვევაში ელექტროქიმიურ სისტემაზე მოქმედი ცვლადი პოტენციალის ( $E_{v1}$ ) და სისტემის სათანადო გამოძახილის (*მჰს*-ის ინტენსივობა) სიდიდეები ერთმანეთთან კვადრატულ დამოკიდებულებაში არიან.

ასეთი დამოკიდებულება, ფარადული დენების არყოფნის შემთხვევაში, ცალსახად მიუთითებს, რომ *მჰს* აღწერს გამყოფ საზღვარზე დიპოლური მომენტის მქონე ყველა კომპონენტში ელექტრონული სისტემის გადანაწილების ჯამურ ეფექტს. 5) - *მჰს, E*-მეთოდით დადგენილია, რომ ორგანული გამხსნელებიდან (ორატომიანი და ერთატომიანი სპირტები) **TBA**-ს ადსორბციისას ადგილი აქვს ამ ორგანული კათიონის დეფორმაციას დიფუზური შრის პოტენციალის ზეგავლენით.

### საერთო დასკვნები

1. ორატომიანი სპირტების დიპოლები, წყლის დიპოლებისგან განსხვავებით დადებითი ბოლოებით არიან ორიენტირებული ელექტროდის ზედაპირის მიმართ.
2. გუი-ჩაპმენ-შტერნ-გრემის თეორიის ძირითადი დაშვებები სრულდება **Hg/II** ჯგუფის ორატომიან სპირტების ხსნარების გამყოფი საზღვრისათვის. **I** ჯგუფის გამხსნელებისათვის თეორიის დაშვებები სრულდება გამხსნელის დიელექტრიკული მუდმივის მნიშვნელობის კორექტირების შემთხვევაში.
3. ელექტროდის ზედაპირთან ურთიერთქმედების თავისებურების თვალსაზრისით ორატომიანი სპირტები დაყოფილი არიან ორ ჯგუფად: პირველი ჯგუფის გამხსნელების **OH-** ჯგუფების ურთიერთქმედება ზედაპირთან უფრო ძლიერია ვიდრე მეორე ჯგუფისა. ეს განსხვავებული ურთიერთქმედება აისახება, როგორც ელექტროდი ნულოვანი მუხტის პოტენციალის მნიშვნელობაზე, ასევე მკვრივი შრის სისქეზე. მკვრივი შრის სისქეს დიპოლის ორიენტაციასთან ერთად განსაზღვრავს იზომერის მოლეკულის ზომაც.
4. პირველი და მეორე ჯგუფების ზედაპირთან განსხვავებულ ურთიერთქმედებას განაპირობებს ამ გამხსნელებში არსებული წყალბადური ბმების ხასიათი. **I** ჯგუფში მეზობელ ნახშირბადებთან განლაგებული **OH-** ჯგუფები ამყარებენ როგორც შიდამოლეკულურ ასევე მოლეკულათაშორის წყალბადურ ბმებს. **II** ჯგუფის **OH-** ჯგუფებს შეუძლიათ დაამყარონ მხოლოდ მოლეკულათაშორისი წყალბადური ბმები. შიდამოლეკულური წყალბადური ბმების არსებობა **I** ჯგუფის გამხსნელებში ამცირებს **OH-** ჯგუფის ჟანგბადის ურთიერთქმედებას ელექტროდის ზედაპირთან.

5.  $\text{Cs}^+$ -ის კათიონების სპეციფიური ადსორბციის უნარი მნიშვნელოვნად იზრდება ეთილენგლიკოლიდან პროპილენგლიკოლზე და შემდგომ ბუთილენგლიკოლზე გადასვლის შედეგად.  $\text{Cs}^+$ -ის კათიონის მაგალითზე ჩატარებული რადიონობრივი გათვლები ცალსახად მიუთითებს ამ კათიონის სოლვატაციის ხარისხის შემცირებაზე გამხსნელის მოლეკულის ზრდის შესაბამისად.
6. I და II ჯგუფების გამხსნელებში **OH**-ჯგუფების განსხვავებული ურთიერთქმედება ზედაპირთან აისახება  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბციაზეც. კერძოდ: პირველი ჯგუფის გამხსნელებში  $\text{Cs}^+$ -ის სპეციფიური ადსორბცია ნაკლებია ვიდრე II ჯგუფში, რაც განპირობებულია ამავე ჯგუფის გამხსნელებში ნულოვანი მუხტის პოტენციალის უფრო უარყოფითი მნიშვნელობით. II ჯგუფის გამხსნელების დიპოლის **OH**-ჯგუფების მიახლოება ზედაპირთან ხელსაყრელ პირობებს ქმნის  $\text{Cs}^+$ -ის ადსორბციისათვის.
7. ლითონ/ხსნარის გამყოფ საზღვარზე ორგანული კათიონების ადსორბციას განსაზღვრავს ხსნარის მოცულობიდან მათი გამოძევების და ელექტროდის მუხტთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ძალები; კათიონის ზომის გავრდისას იზრდება გამოძევების ფაქტორის წილი; გამხსნელის მოლეკულის ზომის ზრდა ამცირებს გამოძევების ძალებს. ცალკეულ გამხსნელში ერთი და იგივე  $\text{TAA}^+$ -ის იონის ადსორბციის პროცესს მართავს ორი ფაქტორი: იონის მუხტი და იონის ზომა. იონის მუხტის უპირატესობა ვლინდება მცირე ზომის ორგანული კათიონებისათვის და განისაზღვრება ელექტროდისა და ამ იონს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ძალებით. იონის ზომების უპირატესობა ვლინდება დიდი ზომის კათიონებისათვის და განისაზღვრება გამხსნელის მოცულობაში არსებული სივრცეების ზომით.
8. ფონური ელექტროლიტის კონცენტრაცია და კათიონის ბუნება გავლენას ახდენს  $\text{TAA}^+$  კათიონების სპეციფიურ ადსორბციაზე; ხსნარში ფონის კათიონის კონცენტრაციის და ფონის კათიონის სპეციფიური ადსორბციის გაზრდა ამცირებს  $\text{TAA}^+$ -ადსორბციას.
9. შესწავლილი ორგანული კათიონებიდან მხოლოდ დიფუზურ შრეში ადსორბირებული  $\text{TBA}^+$  კათიონი განიცდის დეფორმაციულ გარდაქმნას.

10. მიღებული მეორე ჰარმონიკის სიგნალების მონაცემების ანალიზი, საგანგებოდ დამუშავებული თეორიის ფარგლებში აჩვენებს, რომ *მკს*-ის გამოვლინების ყველა შემთხვევაში ელექტროქიმიურ სისტემაზე მოქმედი ცვლადი პოტენციალის ( $E_{v1}$ ) და სისტემის სათანადო გამოძახილის (*მკს*-ის ინტენსივობა) სიდიდეები ერთმანეთთან კვადრატულ დამოკიდებულებაში არიან. ასეთი დამოკიდებულება, ფარადული დენების არყოფნის შემთხვევაში, ცალსახად მიუთითებს, რომ *მკს* აღწერს გამყოფ საზღვარზე დიპოლური მომენტის მქონე ყველა კომპონენტში ელექტრონული სისტემის გადანაწილების დროს მუხტების გადანაცვლების ჯამურ ეფექტს.

11. მეორე ჰარმონიკის ინტენსივობის ელექტროდის პოტენციალზე დამოკიდებულების შემოთავაზებული მეთოდი, *C,E*- მრუდებთან ერთად უფრო სრულად ასახავენ ორმაგი ელექტრული შრის თავისებურებებს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ადსორბირებისას: დიპოლების ორიენტაციის შეცვლას, დეფორმაციას და სხვა. ამდენად *C,E*- და *მკს,E*- მონაცემების ერთდროული ანალიზი უნდა ჩაითვალოს პერსპექტიულ მიმართულებად ფაზათა გამყოფი საზღვრის სრულყოფილი კვლევებისათვის.

## ციტირებული ლიტერატურა

1. Helmholtz H. Studien uber elektrische Grenzschichten . Ann. Phys. (Weid). 1879. Bd. 7. S. 337-382.
2. Gouy G.J. de Physique. 1910. V. 9. P. 457 . Цит. по сб. Коагуляция коллоидов. ЦИТИ. 1936. С. 99-108.
3. Chapmann D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity. Phil. Mag. Ser. 6. 1913. V. 25. P. 475-481.
4. Stern O. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. Z. Elektrochem. 1924, Bd. 30. No 21/22. S. 502-516.
5. Штерн О. К теории электростатического двойного слоя. В сб. Коагуляция коллоидов. М.: Объединенное научно-техн. изд-во. 1936. С. 109-125.
6. Grahame D.C. The electrical double layer and theory of electrocapillarity. Chem. Rev. 1947. V. 41. No 2. P. 442-475.
7. Grahame D.C. Components of charge and potential in the nondiffuse region of the electrical double layer; Potassium iodide solutions in contact with Mercury at 25°. J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. No 16. P. 4201-4210.
8. Фрумкин А.И. Электрокапиллярные явления и электродные процессы. Одесса: Коммерч. тип. 1919. С. 80.
9. Фрумкин А.И., Шлыгин А.И. О платиновом электроде. Изд-во АН СССР. Сер. хим. 1936. № 6. С. 773-790.
10. Фрумкин А.И. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. С. 120.
11. Вороина М.А., Фрумкин А.И. Емкость двойного слоя ртутного электрода в разбавленных растворах соляной кислоты и хлористого калия. ДАН СССР. 1939. Т. 24. № 9. С. 918-921.
12. Пейн Р. Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974. С. 82-155.
13. Parsons R., Zobel F. The interface between mercury and aqueous sodium dihydrogen phosphate. J. Electroanalyt. Chem. 1965. V. 9. No 516. P. 333-348.

14. Эршлер Б.В. Учет дискретного строения заряда в двойном слое. Журн. физ. хим. 1946. Т. 20. С. 679.
15. Эршлер Б.В. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. I. Теория поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами. Журн. физ. хим. 1948. Т. 22. № 6. С. 683-695.
16. Левич В.Г., Кирьянов В.А., Крылов В.С. Свойства двойного слоя и характер электростатической адсорбции ионов. ДАН СССР. 1964. Т. 155. С. 662-665.
17. Крылов В.С. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.: Мир. 1965. 222 с.
18. Дамаскин Б.Б. К вопросу о методике измерения емкости в разбавленных растворах электролитов. Журн. физ. хим. 1958. Т. 38. С. 334.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В., Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. С. 19-79.
20. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. С. 39-144.
21. Воротынцев М.А., Корнышев А.А. О физическом смысле эффективной диэлектрической постоянной, зависящей от расстояния до электрода. Электрохимия. 1979. Т. 15. № 5. С. 660-664.
22. Воротынцев М.А., Изотов В.Ю., Корнышев А.А. Дифференциальная емкость двойного электрического слоя в разбавленных растворах поверхностно-неактивных электролитов и специфическая адсорбция ионов: нелокальные и нелинейные эффекты. Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 407-411.
23. Minc S., Jastrebska I., Brzostowska M. Properties of the electrical double layer in solutions of electrolytes in some organic solvents. J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. No 11. P. 1160-1163.
24. Minc S., Jastrebska I. The influence of cations on the differential capacity of the dropping mercury electrode in solutions of electrolytes in methanol and ethanol. J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. No 2. P. 135-139.
25. Frumkin A.N. Z. Physik. Chem. 1923. V. 103. P. 43.



26. Дамаскин Б.Б., Поваров Ю.М. Емкость двойного электрического слоя в N-метилформамиде. ДАН СССР. 1961. Т. 140. Вып. 2. С. 394-397.
27. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Об адсорбции ионов из растворов в N-метилформамиде. Журн. физ. хим. 1964. Т. 38. Вып. 1. С. 176-183.
28. Иванов В.Ф., Дамаскин Б.Б., Хонина В.Ф., Балашов В.Ф. Двойной электрический слой на границе ртуть/концентрированные растворы  $\text{LiNO}_3$  в амидах. Сб.: Адсорбция в двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1972. С. 47-50.
29. Иванов В.Ф., Дамаскин Б.Б., Пешкова Н.И., Иващенко А.А., Балашов В.Ф. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода на концентрированных растворах солей в метаноле и этаноле. Электрохимия. 1968. Т. 4. Вып. 7. С. 851-854.
30. Салем Р.Р. Исследование строения двойного электрического слоя в зависимости от природы растворителя. Журн. физ. хим. 1969. Т. 43. С. 2876-2880.
31. Петьяров Э.К., Кольк К.А., Пальм У.В. О строении двойного электрического слоя висмутового электрода в среде метанола. Уч. зап. Тартуского Гос. ун-та. 1971. Вып. 289. С. 22-40.
32. Вяэртныу М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя на висмуте в I-пропаноле. Электрохимия. 1978. Т. 14. Вып. 2. С. 311-313.
33. Вяэртныу М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя в алифатических спиртах. Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 4. С. 591-594.
34. Вяэртныу М.Г., Петьяров Э.К., Пальм У.В. Адсорбция анионов иодида на висмуте из этанольной среды. Уч. зап. Тартуского Гос. ун-та. 1976. Вып. 378. С. 36-93.
35. Иванова Р.В., Дамаскин Б.Б., Северова Т.А. Изучение специфической адсорбции катионов цезия на границе ртуть/метанол методом смешанного электрода. Электрохимия. 1972. Т. 8. Вып. 5. С. 767-771.
36. Вяэртныу М.Г., Петьяров Э.К., Пальм У.В. Изотерма адсорбции катионов рубидия на висмуте из метанольных растворов с постоянной ионной силой. Электрохимия. 1978. Т. 11. Вып. 3. С. 483-387.

37. Иванов В.Ф., Дамаскин Б.Б. Строение двойного электрического слоя на границе ртуть/концентрированные водные и неводные растворы солей. В сб.: Адсорбция в двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1972. С. 15-24.
38. Дойлидо Я., Иванова Р.В., Дамаскин Б.Б. Адсорбция ионов йода и цезия на ртути из растворов в диметилформамиде. Электрохимия. 1970. Т. 6. Вып. 1. С. 3-9.
39. Дамаскин Б.Б., Ганжина И.М., Иванова Р.В. Строение двойного электрического слоя на границе ртуть/диметилформамид при специфической адсорбции аниона. Электрохимия. 1970. Т. 6. Вып. 10. С. 1540-1545.
40. Ганжина И.М., Дамаскин Б.Б. Строение двойного слоя на границе ртуть/диметилформамид при адсорбции тиомочевины. Электрохимия. 1970. Т. 6. Вып. 11. С. 1715-1718.
41. Иванова Р.В., Дамаскин Б.Б. Определение адсорбционных параметров двойного электрического слоя при адсорбции ионов цезия на Hg из растворов в диметилформамиде. Электрохимия. 1976. Т. 12. Вып. 4. С. 555-560.
42. Северова Т.А., Иванова Р.В., Дамаскин Б.Б. Изучение специфической адсорбции бромид иона на границе ртуть/диметилсульфоксид методом смешанного электролита. Электрохимия. 1973. Т. 9. Вып. 6. С. 873-877.
43. Дамаскин Б.Б., Северова Т.А., Иванова Р.В. Изучение поверхностной активности перхлорат ионов на границе ртуть/диметилсульфоксид. Электрохимия. 1976. Т. 12. Вып. 4. С. 1715-1717.
44. Алексеев Ю.В., Попов Ю.А., Колотыркин Я.М. Модель двойного слоя, учитывая специфическую адсорбцию ионов. Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 907-914.
45. Богоцкая И.А., Фатаев С.А., Григорьев Н.Б., Фрумкин А.Н. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве In + Ga в водных и ацетонитриловых растворах. Электрохимия. 1973. Т. 9. Вып. 11. С. 1676-1679.
46. Леви М.Б., Бойцов В.Г., Багоцкая И.А. Количественные данные по адсорбции анионов Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> из ацетонитрила на эвтектическом сплаве In + Ga. Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 4. С. 583-586.
47. Джапаридзе Ш.С., Джапаридзе Дж. И., Дамаскин Б.Б. Адсорбция ионов йода на Hg из растворов в этиленгликоле. Электрохимия. 1971. Т. 7. Вып. 10. С. 1305-1308.

48. Джапаридзе Ш.С., Джапаридзе Дж. И., Дамаскин Б.Б. Специфическая адсорбция цезия на границе ртуть/этиленгликоль. *Электрохимия*. 1971. Т. 7. Вып. 11. С. 1535-1538.
49. Джапаридзе Дж.И. Электродные процессы в двухатомных спиртах. Тбилиси: Мецниереба. 1983. С. 6-84, 43-97.
50. Чагелишвили В.А., Вяэртныу М.Г., Пальм У.В., Джапаридзе Дж.И. Строение двойного электрического слоя и адсорбция на висмутовом электроде в среде этиленгликоля. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 6. С. 890-892.
51. Garnish J., Parsons P. Specific adsorption at the mercury/methanol interphase. *Trans. Faraday Soc.* 1967. V. 63. No 7. P. 1754-1770.
52. Джапаридзе Дж.И. О влиянии структурированности многоатомных спиртов на кинетику протекающих в них электродных процессов. *Электрохимия*. 1977. Т. 13. Вып. 5. С. 668-671.
53. Чагелишвили В.А. Проверка применимости основной теории двойного слоя в растворах пропанол-1 и пропанол-2. В сб.: 1 Грузинская республиканская конференция по электрохимии (Тбилиси. 20-24 мая 1977 г.): Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба. 1977. С. 126-128.
54. Вяэртныу М.Г., Пальм У.В. Строение двойного электрического слоя в 2-пропанол. // *Электрохимия*. 1980. Т. 16. Вып. 2. С. 1877-1979.
55. Frumkin A.N., Bagotskaya J.F., Grigoreyev N.B. Influence of the interaction of Solvent Wethe contact potential difference between metals. *Denki Kadaku*. 1975. V. 43. No 2. P. 2-8.
56. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В., Сурвила А.А. Адсорбция неорганических ионов на ртути из растворов в формамиде. *Электрохимия*. 1965. Т. 1. Вып. 1. С. 767-772.
57. Безуглый В.Д., Коршиков Л.А. Исследование электрокапиллярных явлений в диметилформамиде II. Поверхностная активность анионов на границе ртуть/диметилформамид. *Электрохимия*. 1967. Т. 3. Вып. 3. С. 390-393.
58. Strehlow H. Electrode potential in non-aqueous Solvents. // In: *The Chemistry of non-aqueous solvents*. Ed. ass. Lagowski, New-York-London. 1966. V. 1. P. 129-171.

59. Петьяров Э.К., Пальм У.В. Изучение строения двойного электрического слоя на висмутовом электроде в среде диметилформаида. *Электрохимия*. 1973. Т. 9. Вып. 12. С. 1836-1840.
60. Prue J.E., Sherrington P.C. Test of the Fuoss-Onsager conductance Equation and the determination of sizes in Dimethylformamide. *Trans. Faraday Soc.* 1961. V. 57. P. 1975-1808.
61. Шлепаков А.В., Багоцкая И.А. Об обращении ряда поверхностной активности  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  на эвтектическом сплаве  $\text{In} + \text{Ga}$  в диметилсульфоксиде. *Электрохимия*. 1980. Т. 16. Вып. 1. С. 123-124.
62. Юриадо Э.К., Пальм У.В. Специфическая адсорбция ионов на висмутовом электроде из растворов в диметилсульфоксиде. *Электрохимия*. 1977. Т. 13. Вып. 3. С. 454-458.
63. Grahame D.C. The electrical double Layer in methanole. *Z. Elektrochem.* 1955. V. 59. No 4. S. 740-743.
64. Петьяров Э.К., Кольк К.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции катионов на висмуте в растворах метанола. *Электрохимия*. 1972. Вып. 1. С. 104-108.
65. Minc S. Brzostovska M. Wpływ zdolności polaryzującej kationów cezw, wapnia, strontu i lantanu na możliwość ich adsorpcji w wewnętrzym obszarze podwójnej Warstwy elektrycznej. *Roczniki Chem.* 1960. T. 34. Z. 3-4. P. 1109-1115.
66. Macdonald K. Differential capacitance in electrolytes. *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. No 2. P. 364-365.
67. Fischer I. Winkler G., Janrer G. Neuere ergebnisse der elektrochemie nicht. Wabriger Losungen über leitfähigkeiten und potentialeneinstellungen. *Z. Electrochem.* 1958. V. 62. No 1. S. 1 – 28.
68. Garmo Santos M. Transference numbers of potassium chloride and ionic conductance in ethylene glycol at 25°. *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. no 5. P. 712-720.
69. Fernandes-Prini R., Urrutia G. Conductivities of alkali metal perchlorates in ethylene glycol at 25°. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1976. V. 72. No 3. P. 637-644.

70. Джапаридзе Дж. И., Джапаридзе Ш.С. Исследование анионов на границе ртуть/этиленгликоль. В сб.: Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1972. С. 69-71.
71. Чагелишвили В.А., Джапаридзе Дж.И. Адсорбция катионов цезия на ртутном электроде из двухатомных спиртов. Материалы IV Фрумкиновских чтений. Современные аспекты электрохимической кинетики. Тбилиси, 1980 г. Тбилиси: Мецниереба. 1980. С. 143-145.
72. Чагелишвили В.А. Строение двойного электрического слоя на ртутном и висмутовом электродах в двухатомных спиртах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981. С. 9-14.
73. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Вяэртнью М.Г., Сальве Н.А., Кузнецова Л.Н. Распределение зарядов в двойном электрическом слое при специфической адсорбции ионов. М.: 1979. Рукопись представлена ред. журн. Электрохимия. Деп. ВИНТИ 3 мая 1979. № 1565-79.
74. Юзбеков Ю.А., Тедоразе Г.А., Соколов Ю.И., Аракелян Р.А. Экспериментальная проверка теории двойного электрического слоя. Электрохимия. 1976. Т. 12. Вып. 4. С. 760-766.
75. Шварц Е., Дамаскин Б.Б., Фрумкин А.Н. О природе максимума на кривых дифференциальной емкости. Журн. физ. хим. 1963. Т. 36. С. 2419-2427.
76. Фрумкин А.Н., Григорьев И.Б. К вопросу о применимости теории Гуи-Чапмена к диффузному слою в случае галлиевого электрода. Электрохимия. 1968. Т. 4. Вып. 3. С. 533-535.
77. Петьяров Э.К., Пальм У.В. Изучение специфической адсорбции анионов на висмутовом электроде из растворов диметилформаида. Электрохимия. 1975. Т. 11. Вып. 10. С. 1584-1588.
78. Пальм У.В., Вяэртнью М.Г., Петьяров Э.К. О строении двойного электрического слоя на висмуте в среде этанола. Электрохимия. 1975. Т. 11. Вып. 124. С. 1849-1853.
79. Григорьев Н.Б., Фатаев С.А., Багоцкая И.А. Строение двойного электрического слоя эвтектического сплава In + Ga в воде и ацетонитриле. I. Влияние состава

- раствора на строение двойного электрического слоя в воде. Электрохимия. 1972. Т. 8. Вып. 10. С. 1525-1529.
80. Григорьев Н.Б., Фатаев С.А., Багоцкая И.А. Строение двойного электрического слоя на эвтектическом сплаве  $\text{In} + \text{Ga}$  в воде и ацетонитриле. II. Строение ДЭС в разбавленных водных растворах электролитов и влияние температуры на дифференциальную емкость. Электрохимия. 1972. Т. 8. Вып. 110. С. 1633-1635.
81. Тедорадзе Г.А., Юзбеков Ю.А., Соколов Ю.М. и др. Строение двойного электрического слоя в неводных растворах и бинарных смесях. III. Строение диффузной части ДЭС на ртути и в смесях воды с 1,4-диоксаном. Электрохимия. 1974. Т. 10. Вып. 6. С. 905-910.
82. Аракелян Р.А., Тедорадзе Г.А., Татарина В.И. и др. Строение двойного электрического слоя в неводных растворителях и бинарных смесях. IV. Строение плотной части ДЭС на ртути и в смесях воды с 1,4-диоксаном. Электрохимия. 1974. Т. 10. Вып. 9. С. 1497-1501.
83. Григорьев Н.Б., Калюжная А.М., Багоцкая И.А. Адсорбция тиомочевина и ее влияние на строение двойного электрического слоя в различных растворителях. II. Строение ДЭС на эвтектическом сплаве  $\text{In} + \text{Ga}$  и  $\text{Hg}$  в ацетонитрильных растворах тиомочевина. Электрохимия. 1976. Т. 12. Вып. 3. С. 418-423.
84. Григорьев Н.Б., Поваров Ю.М. О некоторых аномальных свойствах диффузного двойного слоя в системе металл-ацетонитрильные растворы электролита с добавками тиомочевина. Электрохимия. 1976. Т. 12. Вып. 3. С. 471-472.
85. Григорьев Н.Б. О соотношении характеристик двойного электрического слоя поликристаллического электрода и отдельных граней монокристалла в растворах электролитов. ДАН СССР. 1976. Т. 229. С. 647-650.
86. Пальм У.В., Пьярная М.П., Григорьев Н.Б. О моделировании двойного электрического слоя на поликристаллическом электроде. Электрохимия. 1977. Т. 13. Вып. 7. С. 1074-1078.
87. Джапаридзе Дж. И., Чагелишвили В.А. О величине диэлектрической постоянной в диффузной части двойного электрического слоя. В сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах (Тарту: 1975 г.): Тез. докл. Тарту; МГУ. 1975. с. 89-92.

88. Чагелишвили В.А., Джапаридзе Дж.И., Дамаскин Б.Б. О применимости теории Гуи-Штерна в растворителях со средними значениями диэлектрической постоянной. *Электрохимия*. 1977. Т. 13. № 9. С. 1300-1313.
89. Grahame D., Soderberg B. Ionic components of Charge in the electrical double layer. *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. No 3. P. 449.
90. Damaskin B.B., Palm U.V., Väärtnuu M. Adsorption of Cl<sup>-</sup> ions on bismuth from ethanol. *J. Electroanalyt. Chem.* 1976. V. 70. No 1. P. 103-115.
91. Hurwitz H. Direct determination of surface excess of specifically adsorbed ions on mercury. *J. Electroanalyt. Chem.* 1965. V. 10. P. 35-41.
92. Dutkiewicz E., Parsons R. The adsorption of iodide ion from aqueous KJ+KF of constant ionic strength. *J. Electroanalyt. Chem.* 1966. V. 11. No 1. P. 100-110.
93. Воротынцев М.А., Изотов В.Ю., Корнышев А.А. Дифференциальная емкость двойного электрического слоя в разбавленных растворах поверхностно неактивных электролитов, а также при специфической адсорбции ионов: нелокальные и нелинейные эффекты. *Электрохимия*. 1983. Т. 19. Вып. 3. С. 407-411.
94. Дамаскин Б.Б. Новые работы в области строения двойного электрического слоя. *Электрохимия*. 1969. Т. 5. Вып. 73. С. 771-797.
95. Дамаскин Б.Б. О применимости метода смешанного электролита в условиях неполной диссоциации солей. *Электрохимия*. 1976. Т. 12. Вып. 4. С. 561-564.
96. Шкодник А.М., Курова Т.Н. Термодинамические характеристики диссоциации щелочногалоидных солей в спиртах. *Электрохимия*. 1974. Т. 10. Вып. 2. С. 340-342.
97. Fawcett W. The effect ionic size on equilibrium double layer properties and the direct determination of specially adsorbed charge. *J. Electroanalyt. Chem.* 1972. V. 39. No 3. P. 437-477.
98. Дамаскин Б.Б. Эффект специфической адсорбции ионов сравнения в методе смешанного электролита. *Электрохимия*. 1971. Т. 7. Вып. 6. С. 808-812.
99. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Оценка ошибок метода смешанного электролита в системе. *Электрохимия*. 1976. Т. 12. Вып. 11. С. 1746-1748.

100. Дамаскин Б.Б., Кузнецова Л.Н. Два варианта метода смешанного электролита и их относительная точность при определении специфической адсорбции ионов. *Электрохимия*. 1978. Т. 142. Вып. 8. С. 1289-1294.
101. Gouy G. Sur la fonction electrocapillare. *Ann. Chem. Phys.* 1906. V. 8. No.1. P. 291-303.
102. Gouy G. Sur la fonction electrocapillare. *Ann. Chem. Phys.* 1906. V. 9. No.1. P. 75-139.
103. Дамаскин Б.Б., Каганович Р.И., Герович В.М. и др. Об адсорбции органических катионов на границе раздела раствор/ртуть и раствор/воздух. *Электрохимия*. 1969. Т. 5. С. 507-511.
104. Davanathan M.A., Fernando M.A. Specific adsorption of tetralkylammonium iodides at the mercury-water interface and the structure of the electrical double layer. *Trans. Faraday Soc.* 1962. V. 58. No 2. P. 368-381.
105. Герович В.М., Каганович Р.И., Дамаскин Б.Б. Исследование адсорбционного поведения органических катионов. *Электрохимия*. 1972. Т. 8. № 3. С. 420-422.
106. Дамаскин Б.Б. Дифференциальная емкость и строение двойного электрического слоя на границе ртуть/электролит *Успехи химии*. 1961. Т. № 2. С. 220-242.
107. Menard H., Kimmerle F. Surface tension measurement using a dynamic interfacial tensiometer-Adsorption of the trialkylamines in aqueous 1,0M HClO<sub>4</sub> on mercury. *J. Electroanalyt. Chem.* 1973. V. 47. No 3. P. 375-386.
108. Герович М.А., Поляновская Н.С. Адсорбция ароматических катионов на границе раздела ртуть/раствор. *Научн. докл. высш. школы. Хим. и хим. технология*. 1958. № 4. С. 651-655.
109. Дяткина С.Л., Дамаскин Б.Б. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в кислых растворах анилина. *Электрохимия*. 1966. Т. 2. № 11. С. 1340-1343.
110. Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Васина С.Я. и др. К вопросу об адсорбции пиридина на поверхности ртутного электрода. *Электрохимия*. 1967. Т. 3. № 7. С. 825-830.
111. Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л. Об адсорбционном поведении ароматических катионов. *Электрохимия*. 1969. Т. 5. № 1. С. 124-127.



112. Blomgen E., Bockrisy O.M. The adsorption of aromatic amines at the interface mercury-aqueous acid solution. *J. Phys. Chem.* 1959. V. 63. No 9. P. 1475-1484.
113. Дяткина С.Л., Дамаскин Б.Б., Выгодская М.З. Адсорбционное поведение нитрата гуанидиния на поверхности ртутного электрода. *Электрохимия.* 1980. Т. 16. № 7. С. 996-1002.
114. Baygh L.M., Parsons R. Simultaneous specific adsorption of two ionic species guanidium chloride at the mercury-water interface. *J. Electroanalyt. Chem.* 1975. V. 58. No 1. P. 229-240.
115. Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л., Боровая Н.А. Адсорбция  $\omega$ -аминокапроновой кислоты на границе раздела раствор/ртуть и раствор/воздух. *Электрохимия.* 1970. Т. 6. № 5. С. 712-716.
116. Боровая Н.А., Дамаскин Б.Б. Адсорбция  $\omega$ -аминоэнановой кислоты на границе раздела раствор/ртуть и раствор/воздух. *Электрохимия.* 1971. Т. 7. № 4. С. 571-575.
117. Дамаскин Б.Б., Николаева-Федорович Н.В. Изучение адсорбции на ртути катионов тетраалкиламмониев. *Журн. физ. хим.* 1961. Т. 35. № 6. С. 1279-1288.
118. Николаева-Федорович Н.В., Дамаскин Б.Б. О влиянии поверхностно-активных веществ на электровосстановление анионов. В сб.: Труды совещания по вопросам влияния П.А.В. на электроосаждение металлов (Вильнюс, 1957 г.) : Тез. докл. Вильнюс. 1957, с. 33-38.
119. Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б., Николаева-Федорович Н.В. Сверхэквивалентная адсорбция катионов на отрицательно заряженной поверхности ртути. *ДАН СССР.* 1957. Т. 115. № 4, С. 751-754.
120. Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б. Изотерма адсорбции на ртути катиона тетрабутиламмония. *ДАН СССР.* 1959. Т. 129. № 4. С. 862-865.
121. Николаева-Фудорович Н.В., Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Влияние поверхностно-активных органических веществ на электровосстановление анионов. *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1960. V. 25. No 12. P. 2982-2992.

122. Андреева Е.П. Перенапряжение водорода на ртутном электроде в кислых растворах, содержащих поверхностно-активные органические вещества. Журн. физ. хим. 1955. Т. 29. № 4. С. 699-709.
123. Лазоренко-Маневич Р.М. Спектроскопические исследования адсорбции на электродах В кн.: Итоги науки и техники. Серия "Коррозия и защита от коррозии". М.: ВИНТИ. 1982. Т. 9. С. 173-214.
124. Пальм У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.А. Изучение специфической адсорбции ионов на каплевидном висмутовом электроде. Электрохимия. 1967. Т. 3. № 3. С. 376-380.
125. Лошкарев Ю.М., Куприн В.П., Григорьев Н.Б. Адсорбция катионов тетрабутиламмония на кадмиевом электроде и ее влияние на электроосаждение кадмия. Электрохимия. 1973. Т. 9. № 1. С. 84-87.
126. Батраков В.В., Сидин А.И. Изучение влияния анионов фона на адсорбцию катионов тетрабутиламмония на цинке с помощью измерений импеданса. Электрохимия. 1974. Т. 10. № 11. С. 1757-1761.
127. Дамаскин Б.Б., Пальм У.В., Карпов С.И. и др. Кривые дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов. Модельное описание. В кн.: Всесоюз. симпозиум. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах (Тарту, 29.06-01.07.1981г.): Тез. докл. Тарту: МГУ. 1981. С. 97-114.
128. Damaskin B.B., Karpov S.I., Dyatkina S., Palm U., Salve M. Differential capacity curves at the adsorption of organic ions. Model Approach I. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 136. No 2. P. 217-227.
129. Дамаскин Б.Б., Карпов С.И., Дяткина С.В. Модельное описание кривых дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов. Электрохимия. 1982. Т. 18. Вып. 2. С. 261-262.
130. Дамаскин Б.Б., Карпов С.И. Использование обобщенной модели поверхностного слоя для описания адсорбции органических ионов на электроде. Электрохимия. 1982. Т. 18. Вып. 9. С. 1155-1159.
131. Эршлер А.Б. Восстановление органических молекул в области малых заполнений поверхности электрода. В сб.: Прогресс электрохимии органических соединений Т. I. Б.: Наука. 1969. С. 176-207.

132. Майрановский С.Г., Игнатъева Ф.К. Смешанные водные растворы солей тетрабутиламмония и лития, раздвоение диффузных полярографических волн и адсорбция катионов тетрабутиламмония. ДАН СССР. 1978. Т. 241. С. 623-626. Майрановский С.Г. Электросинтез и биоэлектрохимия. М. : Наука. 1975. С. 252.
133. Иофа З.А., Саад Абдаль-Вегаб Исследование адсорбции йодистых тетраалкиламмониевых солей на кадмии методом измерения дифференциальной емкости. Электрохимия. 1975. Т. 11. № 11. С. 1763-1767.
134. Тза Чюань-Синь, Иофа З.А. Исследование адсорбции поверхностно-активных ионов на цинковом электроде методом измерения дифференциальной емкости. ДАН СССР. 1960. Т. 131. № 1. С. 137-140.
135. Добренъков Г.А., Головин В.А. Дифференциальная емкость и адсорбция органических (поверхностно-активных) веществ на кадмиевом и цинковом электродах. В сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Т. 2. Тарту: ТГУ. 1968. С. 63-68.
136. Frumkin A.N., Batrakov V.V., Sidnin A.I. Effect of the zinc surface on the adsorption of tetrabutylammonium iodide. J. Electroanalyt. Chem. 1972. V. 39. No 1. P. 225-228.
137. Сиднин А.И., Батраков В.В. Влияние микроструктуры поверхности на адсорбцию органических соединений на цинке. В сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Т. 3. Тарту: ТГУ. 1972. С. 230-234.
138. Батраков В.В., Ипатов Ю.П. Изучение адсорбции катионов тетрабутиламмония на границах монокристалла цинка из водных растворов. Электрохимия. 1975. Т. 11. № 8. С. 1287-1291.
139. Рыбалка К.В. Строение двойного электрического слоя на свинцовом электроде. Электрохимия. 1968. Т. 4. № 11. С. 1360-1363.
140. Хмелевская Л.П., Дамаскин Б.Б., Сиднин А.И. Проявление кристаллографической неоднородности электрода при адсорбции катионов тетрабутиламмония. Электрохимия. 1981. Т. 17. № 3. С. 436-439.
141. Хенинг Х., Бартаков В.В. Исследование катионов тетрабутиламмония на грани (III) монокристалла меди и определение потенциала нулевого заряда. Электрохимия. 1979. Т. 15. № 12. С. 1833-1837.

142. Иофа З.А., Хо Нгок-Ба, Васильева М.Г. О действии серосодержащих соединений на коррозию железа в кислых растворах. Журн. физ. хим. 1965. Т. 39. № 9. С. 2182-2187.
143. Verdrer E., Naficy G.H., Vandel P. Etude de la couche double mercury-solution en presence de cations specifiquement adsorbés (ammoniums quaternaires a courtes choxnes). J. Chem. Phys. et Phys. Chem. Biol. 1973. V. 70 No 1. P. 160-167.
144. Bou Karam E., Bennes R., Bellostas D. The adsorption of quaternary ammonium at mercury solution interface. Non-symmetrical quaternary ammonium salts. J. Electroanalyt. Chem. 1977. V. 84. No 1. P. 21-32.
145. Kuta J., Smoler J. Adsorption parameters of strongly adsorbable tetraalkylammonium cations on mercury-obtained by the capillary electrometer. Coll. Czech. Chem. Comm. 1975. V. 40. No 1. P. 225-235.
146. Майрановский С.Г., Лосев А.В. О влиянии концентрации этанола на деформацию катионов тетрабутиламмония на ртутном электроде. Электрохимия. 1972. Т. 8. № 2. С. 423.
147. Джапаридзе Дж. И., Кахадзе А.Э., Чагелишвили В.А. Строение границы ртуть/этиленгликоль в присутствии органических катионов. Электрохимия. 1973. Т. 9. № 9. С. 1318-1321.
148. Палтусова Н.А., Вяэртный М.Г., Пальм У.В. Адсорбция катионов тетраалкиламмония на висмуте из спиртовых растворов. I. Изучение адсорбции катионов тетраэтиламмония из этанола. Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 719-723.
149. Палтусова Н.А., Вяэртный М.Г., Пальм У.В. Адсорбция катионов тетраалкиламмония на висмуте из спиртовых растворов. II. Изучение адсорбции катионов тетраалкиламмония из метанола и катионов тетрабутиламмония из этанола. Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1259-1263.
150. Palm U., Vaartni M., Salve M. Specific adsorption of tetraalkylammonium ions on bismuth from non-aqueous solvents. Coll. Czech. Chem. 1981. V. 46. No 9. P. 2158-2165.
151. Fawcett W.R. and Loutfy R.O. Double layer structure at the mercury/acetonitrile Interface. Can. J. Chem. 1973. V. 51. No. 2. p. 230-236.

152. Fawcett W.R. and Mackey M.D. Structure of the mercury/ethylene carbonate interface. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1973. V. 69. No 3. P. 634-642.
153. Тедорадзе Г.А., Соколов Ю.М., Аракелян Р.А. Об изменении емкости двойного электрического слоя на инфразвуковых частотах. Электрохимия. 1973. Т. 9. Вып. 2. С. 240-243.
154. Чагелишвили В.А., Джапаридзе Дж. И. Изменение емкости двойного электрического слоя в вязких растворителях. Сообщ. АН ГССР. 1976. Т. 82. Вып. 5. С. 617-620.
155. Вайсберг А., Проскауер Э., Ридик Дж. и др. Органические растворители. М. : Наука. ИЛ. 1958. 335 с.
156. Николаева-Федорович Н.В., Дамаскин Б.Б. Влияние радиуса катиона фона на восстановление аниона персульфата на ртутном электроде. Тр. IV совещания по электрохимии. М. : Издательство АН СССР. 1959. С. 150-158.
157. Дамаскин Б.Б., Федорович Р.В. О форме кривых дифференциальной емкости в разбавленных растворах. Журн. физ. хим. 1962. Т. 36. Вып. 7. С. 1483-1490.
158. Петьяров Э.К., Кольк К.А., Пальм У.В. Изучение адсорбции катионов на висмуте в растворах метанола. Электрохимия. 1972. Т. 8. Вып. 1. С. 104-108.
159. Шавгулидзе В.В., Джапаридзе Дж. И., Кетиладзе Д.Д. Электровосстановление аниона персульфата из этиленгликолевых, 1,2 и 1,3-пропиленгликолевых растворов. Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 5. С. 713-715.
160. Capacity of the electrical double layer between mercury and concentration. J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2093-2098.
161. Минц С., Ястшамбокая Я. Измерение дифференциальной емкости двойного электрического слоя на каплевидном ртутном электроде в растворах в этиловом спирте. ДАН СССР. 1958. Т. 120. Вып. 1. С. 114-115.
162. Bucr H. Influence der liaisons hydrogen intermoleculaires sur les conformations prises en solution par les molecules de diols et Dalecool polivinylique. Amer. Chem. 1963. V. 8. No 7/8. P.431-456.
163. Данцош К. Практические методы прикладного анализа. М. : Гос. изд-во физю-мат. наук. 1961. С. 323-327.

164. Карпов С.И., Дамаскин Б.Б. О влиянии растворителя на форму кривых дифференциальной емкости при адсорбции катионов тетрабутиламмония. Электрохимия. 1982. Т. 18. № 12. С. 1674-1677.
165. Дамаскин Б.Б., Иванова Р.В. Строение двойного электрического слоя в неводных растворителях. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 10. С. 1747-1772.
166. P. Delahay, M. Senda, C. Weis. Faradaic Rectification and Electrode Processes. J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. No 2. P. 312-322.
167. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М. : Изд-во ИЛ. 1963. С. 155-156.
168. Вяэртнүу М.Г., Пальм У.В. Адсорбция катионов тетраалкиламмония на висмуте из спиртовых растворов. Определение параметров плотной части двойного слоя при адсорбции катионов тетраалкиламмония. Электрохимия. 1979. Т. 15. № 9. С. 1371-1375.
169. Ребиндер П.А. Казариновский Л.А.ю Молекулярно-поверхностные явления в процессах печатания и научные основы литографии ю Труды НИИ ОГИЗА.,М., 1936, т.46 с.17-88
170. G.C. Barker Improvements in or Relating to A.C. Polarographs. Patent No 20121/57. G01 n. 1961.
171. J. Randles, D. Whitehouse. Trans. Faraday Soc., 44. 545. 1376 (1968).
172. Левич В.Г., Хайкин Б.И., Графов Б.М. Фарадеевское гетеродинирование. Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 6. С. 1374-1377.
173. Елкин В.В., Алексеев В.Н., Кноц А.А., Лейкис Д.И. Измерение потенциала нулевого заряда двухчастотным методом. Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 3. С. 639-141.
174. Дамаскин Б.Б., Карпов С.И. Изотерма адсорбции органических ионов и молекул при постоянном потенциале электрода. Электрохимия. 1982. Т. 18. № 1. С. 3-9.  
Дамаскин Б.Б., Карпов С.И., Дяткина С.В. Модельное описание кривых дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов. Электрохимия. 1982. Т. 18. Вып. 2. С. 261-262
175. Дамаскин Б.Б., Доброхотова-Стерлина М.Е., Некрасов Л.Н. Адсорбция катионов тетраметиламмония на ртутном электроде из смешанных растворов солей

тетраметил- и тетрабутиламмония в среде диметилсульфоксида. Электрохимия. 1989. Т. 25. № 2. С. 254-257. Дамаскин Б.Б., Доброхотова-Стерлина М.Е., Некрасов Л.Н. Анализ данных по адсорбции катионов ТМА<sup>+</sup> на границе ртуть/ДМСО. Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 979-981.

176. Карпов С.И., Герович В.М., Дамаскин Б.Б. Адсорбция катионов ТБА<sup>+</sup> на границе ртуть/н-пропиловый спирт. Электрохимия. 1983. Т. 21. № 11. С. 1525-1528.
177. Fernandes-Prini R., Urrutia G.. Conductivities of alkali metal perchlorate in ethylene glycol at 25<sup>o</sup>. J.Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 1976, vol. 72, N3, p. 637-644.
178. Carmo Santos M., Transferense numbers of potassium chloride and ionic conductances in etilene glycol at 25<sup>o</sup>. J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, N5, p. 712-720.