

### 3-mavzu: “GOLVANIK QOPLAMALAR QOPLASHDA ELEKTROLIZ HODISALARI”

#### REJA:

1. Elektrolitik dissosasiya.
2. Elektrolitik dissosasiya mexanizmi.
3. Dissosasiya darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar.
4. Elektrolitik dissosasiya darajasining turlari.
5. Dissosasiya doimiysi.
6. Elektrod potentsiali.
7. Elektroliz jarayoni.
8. Elektroliz qonunlari.
9. Elektrolitik cho'ktirish jarayoni parametrlari.

#### *Elektrolitik dissosatsiya*

Elektrolitik yoki galvanik qoplamalar qoplashda tuz, kislota va ishqorlarning suyuq eritmaları qo'llaniladi. Ularning molekullari suyuqlikda erishi natijasida qarama-qarshi zaryadlangan (manfiy va musbat elektr zaryadli) ionli zarrachalar yoki zarracha guruhlariga ajraladi. Erish jarayonida moddalarning ionlarga ajralishi *elektrolitik dissosatsiya yoki elektrolitik ajratish* deyiladi. Manfiy va musbat ionlarning miqdori har doim o'zaro teng, eritma esa neytral holatda bo'ladi. Molekulalarning ionlarga ajralishini quyidagi elektrokimyoviy tenglamalar bilan aniqlash mumkin. Masalan:



Eritmada erigan modda molekullarining hammasi ham elektrolitik ajralmaydi. Ionlarga aylangan molekullar sonining erigan molekullar umumiy soniga nisbati *elektrolitik dissosiasiya yoki ajralish darajasi* deb ataladi. Aksariyat elektrolitlarning dissosiasiya darajasi juda kichik bo'lib, nolga yaqin yoki juda katta ya'ni, birga yaqin qiymatga ega bo'lishi mumkin. Dissosiasiya darajasi nolga yaqin bo'lgan elektrolitlar zaif bo'lib, ularga sirka, bor, ko'mir yoki karbonat va boshqa

kislotalar, aksincha, dissosatsiya darajasi 1 ga yaqin bo'lganlari esa kuchli bo'lib, ularga tuzli, oltingugurt, azot kislotalari, aksariyat tuz va ishqorlar kiradi.

Distillangan suv zaif elektrolit hisoblanadi, chunki u vodorod ioni va gidroksil ioniga ajraladi, ya'ni,



Suvda  $C_{H^+}$  vodorodi hamda  $C_{OH^-}$  gidroksil ionlari konsentrasiyasi bir xil bo'ladi. Vodorod ionlari eritma xossasini tashuvchi, gidroksil ionlari esa ishqoriy hisoblanadi. Agar vodorod va gidroksil ionlarining konsentrasiyasi o'zaro teng ( $C_{H^+}=C_{OH^-}$ ) bo'lsa, eritma neytral bo'ladi. Shuning uchun distillangan suv neytral vosita hisoblanadi. Suvga kislota qo'shilganda, vodorod ionlarining konsentrasiyasi oshadi va gidroksil ionlarining konsentrasiyasi kamayadi, natijada, eritma kislotali bo'ladi. Suvga ishqor qo'shilganda teskari jarayon yuz berishi mumkin. Biroq, 25 °C da vodorod va gidroksil ionlari konsentrasiyasi doimiy va teng bo'lib qoladi.

$$K_w=C_{H^+}C_{OH^-}=1/10^{14}=10^{-14} \quad (3.3)$$

Bu miqdor suvning ion hosilasi deyiladi.

Shunday qilib, elektrolitlarning kislota o'lchami vodorod ionlarining konsentrasiyasi hisoblanadi. Agar,  $C_{H^+}=C_{OH^-}$  bo'lsa, elektrolit neytral; agar,  $C_{H^+}>C_{OH^-}$  bo'lsa – kislotali;  $C_{H^+}<C_{OH^-}$  bo'lsa – ishqoriy bo'ladi. Hisoblashlarni osonlashtirish uchun vodorodning kislota qoldig'i (ya'ni,  $pH$ ) qiymati yordamida elektrolitning kislotali yoki ishqoriyligini aniqlash qabul qilingan:

$$pH=-\lg C_{H^+} \quad (3.4)$$

Neytral muhitda  $pH=7$ , kislotali elektrolitda  $pH<7$ , ishqoriyda  $pH>7$  bo'ladi.  $pH$  qancha kichik bo'lsa, elektrolitning kislotaligi ham shuncha yuqori bo'ladi.

Elektrolitlarning  $pH$  qiymati  $pH$  – metr deb nomlangan maxsus asboblar bilan o'lchanadi. (Izoh;  $pH$  – metrning fizik mohiyatini keying bandlarda ko'rib chiqamiz).

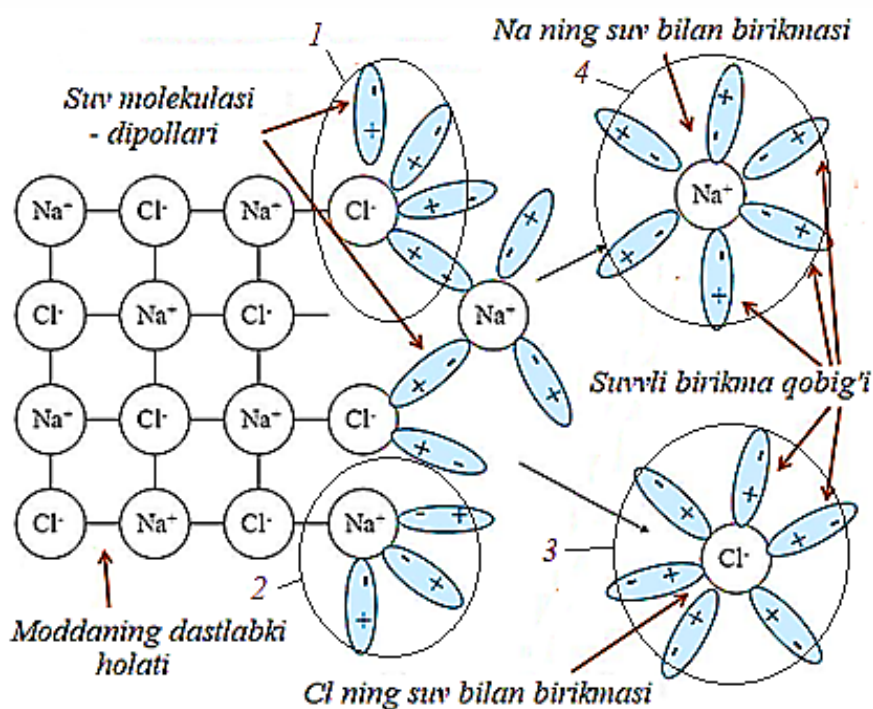
### ***Elektrolitik dissosatsiya mexanizmi***

Dissosatsiya jarayonining asosiy sababi qutblangan molekulalarning erivchi modda molekulalari bilan o'zaro ta'sirlashishi xisobiga qutblanishidir. Masalan, suv molekulasini qutbli bo'lib, uning dipol moment  $\mu=1,84 D$  ga teng. U kuchli qutblash

xususiyatiga ega. Suvsiz holda dissosatsiya jarayoni eruvchi moddaning tuzilishiga bog‘liq bo‘lib, uning ajralishi turli xil bo‘ladi. Masalan, ajralishning quyidagi ikki holi ko‘p uchraydi:

1. *Ion birikmali (NaCl, KCl va boshqa) moddalarning ajralishi.* Bunday moddalarning kristal holati ionlardan tashkil topgan bo‘lib, ularni ajratishda suvning molekula qutblari (dipollari) ionlarga qarama-qarshi tomonlari bilan yo‘naladi.

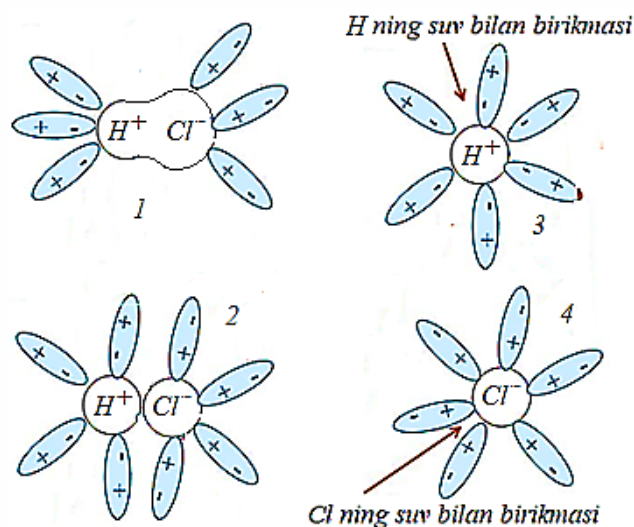
Masalan, 3.1-rasmda tasvirlangandek, *Cl* ionlariga suv molekulasini (+) musbat (1-holat) yoki *Na* ionlariga suv molekulasini (-) manfiy qutblari bilan (2-holat) o‘zaro ta‘sirlashadi. Ion va suv dipoli o‘rtasida (ion-dipolli o‘zaro ta‘sir) o‘zaro tortishish kuchi paydo bo‘ladi. Natijada ionlar o‘rasidagi bog‘ bo‘sh bo‘ladi. Ular suv bilan birikkan holda eritmaga o‘tadi (3 va 4-holat). Ko‘rib o‘tilgan hollarda bir vaqtning o‘zida ajralish bilan molekular dissosiyatsiya sodir bo‘ladi. Ionli bog‘langan moddalar osongina ajraladi (3 va 4-holat).



3.1-rasm. Ion kristall panjarali moddaning ajralish sxemasi.

2. *Qutbli kovalent birikmali (masalan, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S va boshqalar) moddalarning ajralishi.* Bunda ham kovalent birikmali moddalarning suv bilan birikishi natijasida har bir modda molekulasini qutb atrofida suv dipoli shakliga mos yo‘naladi. Masalan, 3.2-rasmda tasvirlangandek, *Cl* ga suv molekulasini (+) musbat yoki *H* ga suv molekulasini (-) manfiy qutblari bilan (1-holat) o‘zaro ta‘sirlashadi.

Dipol-dipol o‘zaro ta‘sir natijasida to‘liq elektromanfiy atomga o‘zgaradi. Shu bilan bir qatorda qutblangan molekula ion holatga (2-holat) va so‘ngra eritma suv bilan birikkan eritmada to‘la ionlarga parchalanadi (3 va 4-holat). Bunda ajralish to‘liq yoki qisman bo‘lishi mumkin. Bu molekuladagi bog‘larning qutblanish darajasiga bog‘liq.



3.2-rasm. Kovalent birikmali moddaning ajralish sxemasi.

Ko‘rib o‘tilgan holatlarning farqi shundaki, bog‘lanish ion bog‘li bo‘lganda ionlar kristallarda mavjud bo‘ladi, qutbli holda esa ular erish jarayonida hosil bo‘ladi. Bir vaqtning o‘zida ionli va qutbli bog‘ga ega bo‘lgan birikmalarda dastlab ionlar bo‘yicha so‘ngra qutubli kovalent bog‘lar bo‘yicha ajraladi. Masalan, natriy vodorod sulfati  $NaHSO_4$  asosan  $Na-O$  bog‘ bo‘ylab to‘liq, qisman  $H-O$  bog‘ bo‘yicha ajraladi. Amalda kislorod bilan oltingugurt bog‘lari bo‘ylab ajralmaydi.

Shunday qilib, erish jarayonida faqat ionli va kovalent qutub bog‘lar bo‘lgan birikmalar ajraladi va bu faqat qutblangan eritmalarda bajariladi.

### ***Dissosatsiya darajasi. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar.***

Eritmada elektrolitning dissosatsiya darajasi asosiy xarakteristikalaridan biri hisoblanadi. Bu xarakteristika Arrhenus tomonidan kiritilgan. Dissosatsiya darajasi ( $\alpha$ ) – bu ionlarga parchalangan molekular soni ( $N$ )ning erigan elektrolit molekular soni ( $N_0$ )ga nisbati bilan ifodalanadi:

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \quad (3.5)$$

$\alpha$  – birlik nisbatda yoki foizlarda hisoblanadi.

Elektrolitlar dissosatsiya darajasiga ko‘ra kuchli va kuchsiz turlarga bo‘linadi. Kuchli elektrolitlar suvda erish jarayonida to‘liq dissosatsiyalanadi, ya‘ni ajralib ketadi. Ulardagi ajralish jarayoni qayta tiklanmaydi. Kuchli eritmalarning dissosatsiya darajasi,  $\alpha=1$  bo‘lib, deyarli eritma konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘lmaydi. Kuchli elektrolitlar dissosatsiyasi tenglamalarida “=” yoki “ $\leftrightarrow$ ” belgisi qo‘yiladi. Masalan, kuchli natriy sulfat elektrolit dissosatsiya tenglamasi quyidagi ko‘rinishga ega:



Suvli eritmalarda kuchli elektrolitlarga deyarli barcha tuzlar kiradi, jumladan, ishqor va ishqoriy metallar, kislotalar:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HClO_4$ ,  $HClO_3$ ,  $HBrO_4$ ,  $HBrO_3$ ,  $HIO_3$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $HMnO_4$ ,  $H_2MnO_4$  va boshqalar.

Kuchsiz elektrolitlarga dissosatsiya darajasi  $\alpha < 1$  bo‘lgan elektrolitlar kiradi, u eritma konsentratsiyasi ortishi bilan kamayib boradi. Bunday elektrolitlarda eruvchi moddaning erimagan molekullari bilan ionlari o‘rtasida muvozanat o‘rnatilguncha dissosatsiya jarayoni qayta tiklanadi. Kuchsiz elektrolitlar dissosatsiyasi tenglamalarida “ $\leftrightarrow$ ” (“qaytariluvchanlik”) belgisi qo‘yiladi. Masalan, kuchsiz gidroksid amoniy elektrolit dissosatsiya tenglamasi quyidagi ko‘rinishga ega:



Kuchsiz elektrolitlarga suv, deyarli barcha organik kislotalar (chumoli, sirka, va boshqa), qator neorganik kislotalar ( $H_2SO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $HF$ ,  $HCN$ ,  $HCNS$ ), *p*-, *d*-, *f*- asosidagi elementlar ( $Al(OH)_3$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$  va boshqa), gidroksid amoniy, gidroksid magniy va beriliy, ba‘zi tuzlar ( $CdI_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $Hg(CN)_2$ ,  $Fe(CNS)_3$  va boshqalar) kiradi.

Dissosatsiya darajasi 30% dan ortiq elektrolitlar odatda kuchli, dissosatsiya darajasi 3% dan 30% gacha bo‘lganlari o‘rtacha, dissosatsiya darajasi 3% dan kichik bo‘lganlari kuchsiz elektrolitlardir.

### ***Elektrolitik dissosatsiya darajasining turlari.***

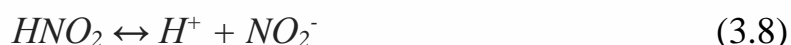
Elektrolitik dissosatsiya darajasi mohiyatiga ko'ra turli omillarga bog'liq:

1. *Erituvchining tabiati.* Bu erituvchining dielektrik singdiruvchanligi ( $\epsilon$ ) kattaligiga bog'liq. Kulon qonuniga ko'ra, ikki qarama-qarshi zaryadlangan zarrachalarning elektrostatistik tortishish kuchi nafaqat zaryadlarning qiymatiga, ular o'rtasidagi masofaga hamda o'zaro ta'sirlashuvchi muhitning tabiatiga ham bog'liq. Ya'ni, muhitning dielektrik singdiruvchanligi ( $\epsilon$ )ga bog'liq. Masalan, 298 Kelvinda  $\epsilon(H_2O)=78,25$ , yoki  $\epsilon(C_6H_6)=2,27$  ga teng. Bunday tuzlar, masalan, *KCl*, *LiCl*, *NaCl* singari boshqa tuzlar suvda to'liq ionlarga ajralib, o'zini kuchli elektrolit singari tutadi. Bu tuzlar boshqa eritmada, masalan, benzolda qisman ajraladi va u kuchsiz elektrolit hisoblanadi. Bundan shunday hulosaga kelish mumkinki, bir moddaning o'zi turli eritmada turli dissosatsiyalanish xususiyatga ega bo'ladi. Demak, bir moddaning dissosatsiya darajasi eritmalarga ham bog'liq.

2. *Temperatura.* Kuchli elektrolitlarda temperatura oshishi bilan dissosatsiya darajasi kamayadi. Kuchsiz elektrolitlarda temperatura oshishining  $60^\circ\text{C}$  gacha dissosatsiya darajasi ( $\alpha$ ) ortadi, so'ngra kamayib boradi.

3. *Eritma konsentratsiyasi.* Agar dissosatsiyani muvozanatdagi kimyoviy jarayon deb qarajak, Le Shatele prinsipiga ko'ra eritmaga qo'shimcha kiritilshi dissosatsiyalangan molekulalar miqdorining ortishiga, shuningdek, bu jarayon o'z navbatida  $\alpha$  ning ortishiga olib keladi. Ajralish natijasida ionlardan molekulalarning hosil bo'lish jarayoni sekinlashadi. Chunki, molekulalar hosil bo'lishi uchun ionlar o'zaro ta'sirlashishi kerak, biroq, ajralish jarayonida ionlar o'zaro ta'sirlashishi sust ko'chadi.

4. *Bir turdagi ionlarning mavjudligi.* Le Shatele prinsipiga ko'ra bir turdagi ionlarning qo'shilishi natijasida dissosatsiya darajasi kamayadi. Masalan, kuchsiz azot kislota eritmasidagi elektrolitik dissosatsiya jarayonida dissosatsiyalanmagan molekula va ionlar o'rtasida muvozanat o'rnatiladi:



Azot kislotasi eritmasiga nitrit-ion  $NO_2^-$  (nitrit kalii eritmasini qo'shish bilan  $KNO_2$ ) qo'shilganda muvozanat o'zgaradi, dissosatsiya darajasi  $\alpha$  kamayadi. Bunday effekt eritmaga  $H^+$  ionlar kiritilganda ham yuz beradi.

### ***Dissosatsiya doimiysi.***

Dissosatsiya doimiysi elektrolitning asosiy dissosatsiya xarakteristikasidir. U eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi.  $AK$  elektrolitning dissosatsiya reaksiyasi tenglamasi yordamida dissosatsiya doimiysini aniqlash mumkin:



Bu dissosatsiya qaytar jarayondan iborat bo'lib, reaksiyaga massaning saqlanish qonunini tadbiq etib muvozanat doimiysini aniqlash mumkin:

$$K_d = \frac{[A^-][K^+]}{[AK]} \quad (3.10)$$

Bu yerda,  $K_d$  – dissosatsiya doimiysi. U temperaturaga, elektrolit va eritma tabiatiga bog'liq bo'lib, elektrolit konsentratsiyasiga bog'liq emas. Turli reaksiyalar uchun doimiy juda katta  $10^{-16}$  dan  $10^{15}$  gacha bo'lgan oraliqlarni tashki qiladi.

Ikkitadan ortiq iondan tashkil topgan moddaning ajralishi bosqichma-bosqich amalga oshadi. Quyidagi reaksiya uchun:



Dissosatsiya doimiysi quyidagicha ko'rinishga ega bo'ladi:

$$K_d = \frac{[A^{-m}]^n [K^{+n}]^m}{[A_nK_m]} \quad (3.12)$$

Masalan, oltingugurt kislotasi quyidagi ko'rinishda bosqichma-bosqich ajraladi:



Har bir bosqich o'ziga hos doimiyga ega:

$$K_{d1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} \quad (3.13')$$

$$K_{d2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \quad (3.14')$$

$$K_d = K_{d1}K_{d2} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = \frac{[H^+]^2[SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]} \quad (3.15)$$

Moddaning bosqichma-bosqich ajralishida dissosatsiya darajasi borgan sari kamayib boradi. Ya'ni,  $K_{d1} > K_{d2} > \dots$

Agar ikki ionga parchalanayotgan elektrolit konsentrasiyasi  $C_b$  ga, dissosatsiya darajasi  $\alpha$  ga teng bo'lsa, parchalangan ikki ion konsentrasiyasi  $C_b\alpha$  ga, parchalanmagan molekula konsentrasiyasi  $-C_b(1-\alpha)$  ni tashkil qiladi. Bunda dissosatsiya doimiysi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$K_d = \frac{(C_b\alpha)^2}{C_b(1-\alpha)} \quad \text{yoki} \quad K_d = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C_b \quad (3.16)$$

Bu tenglama Ostvaldo qonuni bilan aniqlanadi. Dissosatsiya doimiysi ma'lum bo'lgan turli konsentrasiyali elektrolitning dissosatsiya darajasini aniqlash imkonini beradi. Kuchsiz elektrolitlar uchun  $\alpha \ll 1$  bo'lsa, unda  $(1-\alpha) \rightarrow 1$ .

Bunday holda:

$$K_d = \alpha^2 C_b \quad (3.17)$$

Yoki bundan,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_b}} \quad (3.18)$$

Bundan ko'rinadiki, eritmaning erishi jarayonida dissosatsiya darajasi ortadi.

Suvli eritmalarda kuchli elektrolitlar deyarli to'la ajraladi, shuning uchun ularda ionlar miqdori ko'p. Xuddi shunday konsentrasiyali kuchsiz elektrolitlar to'la ajralmaydi, shunga mos holda ularda ionlar miqdori juda kam bo'ladi. Kuchli elektrolitlarda ionlar o'rtasidagi o'zaro tortishish va itarishish kuchlari yetarli darajad yuqori bo'ladi. Bunday eritmalarda ionlar to'la erkin bo'lmay, bir-biriga o'zaro tortishishi xisobiga ularning harakati o'ta zich bo'ladi. O'zaro tortishishi tufayli har bir ion o'ziga qarama-qarshi zaryadlangan ionlar bilan shar shaklida o'ralgan bo'lib, bu holat "ionli muhiti" deb yuritiladi.

Agar eritmaga doimiy elektr maydon qo'yilsa, zaryadlangan ionlar yo'nalishi qarama-qarshi yo'nalishga o'zgaradi. Har bir ion bir tomonga, uning atrofidagi ionli muhit esa qarama-qarshi tomonga ko'chishga harakat qiladi. Buning natijasida

ionlar o'zgarishi sekinlashadi. Shuningdek ionlar miqdori hamda eritma orqali o'tayotgan tok kuchi kamayadi.

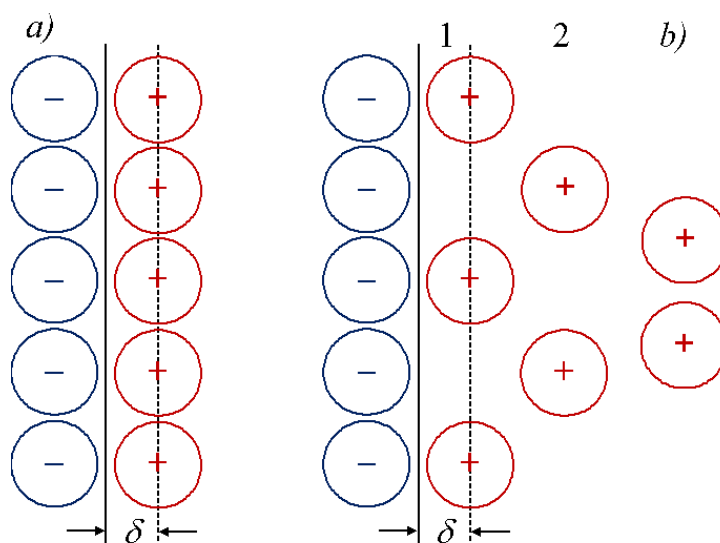
### *Elektrod potentsiali*

Elektrodlarda qarama-qarshi ishorali zaryadlanish hodisalari elektrod potentsial bilan izohlanadi. Aksariyat hollarda, elektrod sifatida metall plastinalaridan foydalaniladi. Eritmada metall-eritma chegarasi paydo bo'lib, bu chegarada elektrokimyoviy reaksiyalar yuzaga keladi. Ya'ni plastina yuzasidan metall ionlari eritmaga va aksincha, eritmadagi metall ionlari plastina yuzasiga o'tish jarayonlari yuz beradi. Buning natijasida elektrod yuzasi zaryadga ega bo'lib qoladi. Elektrod yuzasining zaryadlanishini quyidagicha izohlash mumkin. Agar  $CdSO_4$  eritmaga kadmiy metall plastina joylashtirilsa, plastinadan  $Cd^{2+}$  ionlari eritmaga o'tadi, natijada elektronlarning ko'payishi tufayli plastina yuzasi manfiy zaryadga ega bo'ladi. Sekin asta bu jarayon susayib boradi va nihoyat, metall-eritma chegarasida muvozanat o'rnatiladi. Elektroddan metall ionlari eritmaga va eritmadan elektrodga bir xil tezlikda o'tadi. Bu holda potentsial muvozanatlashadi.

Zaryadlangan metall yuzasi hamda eritmadagi qarama-qarshi ishorali ionlar o'rtasida elektrostatik o'zaro ta'sir vujudga keladi. Buning natijasida, metall yuzasi hamda eritma o'rtasida ikki elektrik qatlam hosil bo'ladi (3.3-rasm). Bunday ikki qatlamli tuzilishni elektrodlari orasidagi masofasi ion radiusiga teng bo'lgan yassi kondensatorga o'hshatish mumkin. 3.3a-rasmda shunday ikki elektrik qatlam tuzilishining soddalashtirilgan sxemasi tasvirlangan.

Ko'p hollarda, ikki qatlam murakkab tuzilishga ega bo'ladi. Molekulalarning tartibsiz issiqlik harakati xisobiga eritmada ionlar teng taqsimlanishga harakat qiladi. Shu bilan birga, zaryadlangan metall yuzasi bilan ionlarning elektrostatik o'zaro ta'siri natijasida, metall sirtining yaqin sohalarida sirt zaryadiga qarama-qarshi ishorali ko'p miqdorda ionlar hosil bo'ladi. Metall sirtidan uzoqroqda ya'ni, eritmaning ichkari sohasida joylashgan ionlargacha bo'lgan masofa ortib borishi bilan metall sirti va ionlar o'rtasidagi Kulon kuchi kamayib boradi. Shu bilan bir qatorda eritmaning ichkari sohasida zaryadlangan ionlar miqdori kamayadi. Bunda

ikki qatlam chegara sohasidan uzoqroq sohada ionlarning diffuziya tuzilishi 3.3b-rasmda tasvirlanganday ko'rinishga ega bo'ladi. Bunday holda, metall sirti zaryadi metallning yaqin atrofida joylashgan qarama-qarshi ishorali ionlar bilan kompensasiya qilinadi. Ya'ni ion radiusiga teng masofada (qatlamning zich qismi, 3.3b-rasm 1-soha) va qisman metall yuzasidan (ikki qatlamning diffuzalangan qismida, 3.3b-rasm 2-soha) uzoqroq masofada joylashgan ionlar bilan kompensasiya qilinadi.

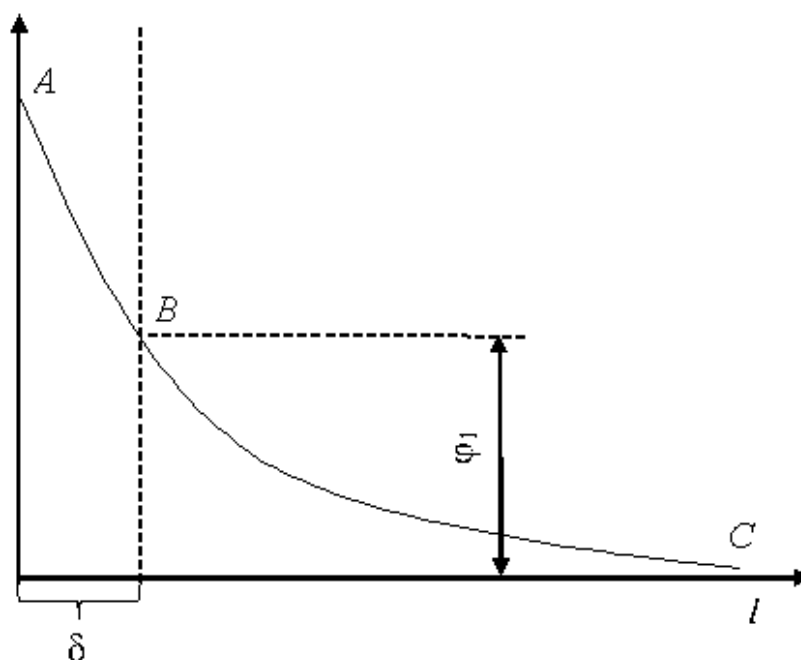


3.3-rasm. Ikki elektrik qatlam tuzilishi: *a* — Helmholtz bo'yicha; *b* — qatlamning diffuziya va zichlashgan bo'lagi modeli.

Eritmada ionlarning diffuziyalangan qatlamining ichkari sohasida potentsiallar farqi kamayib boradi. 3.4-rasmda ikki elektrik qatlamda  $E$  potentsialni elektrodlar sirtidan  $l$  masofa o'zgarishiga bo'g'liqligi tasvirlangan. Ikki qatlam orasidagi  $l$  masofa ortishining barcha sohalarida  $E$  potentsial kamayib boradi. Ion radiusiga teng (qatlamning zich qismi, *A* va *B*) sohada keskin, qisman metall yuzasidan uzoqroq (ikki qatlamning diffuziyalangan qismida, *B* va *C*) qismida bir tekisda kamayadi. Ikki qatlamning diffuziyalangan qismi potentsiali,  $\varphi$  - potentsiali bilan ifodalanadi. Metall va eritma orasidagi chegara sohada zaryadlangan kondensator qoplamalaridagi singari potentsiallar farqi (kuchlanish) paydo bo'ladi. *Bu elektrod potentsiali deyiladi* va voltlarda ( $V$ ) o'lchanadi.

Yuqori darajada konsentrlashgan eritmalarda potentsial kamayishi eritma qatlamining zich qismida yuz beradi. Suyultirilgan eritmalarda potentsialning

kamayishi  $\sim 10^{-4}$  sm qalinlikdagi diffuziyalangan qismiga to'g'ri keladi. Metall sirtidagi zaryad zichligining ortishi bilan va uning qutblanishi xisobiga ikki qatlamning diffuziyalangan qismi kamayadi.



3.4-rasm. Ikki elektrik qatlamda  $E$  potensialni elektrodlar sirtidan  $l$  masofa o'zgarishiga bo'g'liqligi

Eritmada elektrodning potentsiali metallning tabiatiga va eritmaning konsentrasiyasiga bog'liqdir. Metall qanchalik faol bo'lsa, u shunchalik manfiy potentsialga ega bo'ladi. Elektrodning muvozanatdagi  $E$  potentsialini eritma konsentrasiyasiga bog'liqligi Nernst tenglamasi bilan quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C \quad (3.19)$$

bu erda,  $n$  – metallning ion zaryadi (valentligi);  $R$  – universal gaz doimiysi;  $T$  – absalyut temperatura;  $F$  – Faradey doimiysi;  $C$  – eritmadagi ionlar konsentrasiyasi;  $E_0$  – normal yoki standart elektrod potentsiali.

$E_0$  qiymati har bir metall uchun muhim ahamiyatga ega bo'lib, odatdagi eritmada potentsial qiymati  $C=1$  ga teng (3.1-jadval). Bu normal yoki standart elektrod potentsiali deyiladi.

Elektrodning normal potentsial qiymatini o'lchash mumkin emas. Ammo eritmadagi ikkita elektrod o'rtasidagi potentsiallar farqini o'lchash mumkin. Agar ulardan birining potentsialini shartli ravishda nolga teng deb olinsa, potentsiallar

farqini o'lashda olingan boshqa elektrod potentsiali qiymati shartli ravishda nolni ifodalaydi. Turli metallarning potentsiallarini o'lashda shartli ravishda nolga teng qiymati sifatida vodorod elektrodining potentsiali qabul qilinadi. Bu potentsial vodorod oqimi orqali oltingugurt kislotasiga platina plastinasini tushirish orqali olinadi.

### 3.1-jadval

Ba'zi elementlarning elektrokimyoviy ekvivalenti ( $q$ ), standart potentsiali ( $E_0$ ) va boshqa xarakteristikalar<sup>1</sup>

Element	Valentligi	Atom massasi	Zichligi, $g/sm^3$	$q$ , $g/(A \cdot ch)$	Elektrokimyoviy jarayon	$E_0$ , $V$
Alyuminiy	3	26,97	2,702	0,335	$Al^{3+}/Al$	-1,663
Vismut	5	209,0	-	1,559	$Bi^{3+}/Bi$	+0,215
Vodorod	1	1,01	-	0,038	$H^+/H_2$ , Pt	0,000
Volfram	6	184,0	19,3	1,145	$WO_4^{2-}/W$	-1,050
Temir	3	55,84	7,86	0,694	$Fe^{3+}/Fe$	-0,037
	2	55,84	7,86	1,042	$Fe^{2+}/Fe$	-0,440
Oltin	3	197,2	19,3	2,452	$Au^{3+}/Au$	+1,498
	1	197,2	19,3	7,357	$Au^+/Au$	+1,691
Indiy	3	114,8	7,3	1,429	$In^{3+}/In$	-0,443
Iridiy	3	193,1	22,42	2,401	$Ir^{3+}/Ir$	+1,150
Kadmiy	2	112,4	8,64	2,097	$Cd^{2+}/Cd$	-0,403
Kislorod	2	16,0	-	0,298	$OH^+/O_2$ , Pt	+0,401
Kobalt	3	58,94	8,9	0,733	$Co^{2+}/Co$	-0,277
Magniy	2	24,32	1,74	0,454	$Mg^{2+}/Mg$	-2,363
Margenes	7	54,93	7,2	0,293	$MnO_4^-$ , $H^+/MnO_2$ , Pt	+1,510
	3	54,93	7,2	0,684	$Mn^{2+}$ , $H^+/MnO_2$ , Pt	+1,236
Mis	2	63,57	8,92	1,186	$Cu^{2+}/Cu$	+0,337
	1	63,57	8,92	2,372	$Cu^+/Cu$	+0,520
Molibden	4	95,95	10,2	0,895	$Mo^{3+}/Mo$	-0,200
Nikel	2	58,69	8,9	1,095	$Ni^{2+}/Ni$	-0,250
Qalay	4	118,7	7,28	1,107	$Sn^{4+}/Sn^{2+}$ , Pt	+0,154
	2	118,7	7,28	2,214	$Sn^{2+}/Sn$	-0,136
Palladiy	2	106,7	11,97	1,990	$Pd^{2+}/Pd$	+0,987
Platina	2	195,2	21,45	3,642	$Pt^{2+}/Pt$	+1,188
Qo'rg'oshin	2	207,2	11,34	3,865	$Pb^{2+}/Pb$	-0,126
Selen	4	78,96	4,80	0,739	$Se/Se^{2-}$	-0,920

<sup>1</sup> Защитные покрытия: учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с.

Kumush	1	107,9	10,5	4,025	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	+0,799
Xlor	1	35,46	-	1,323	$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	+1,359
Xrom	3	52,01	6,92	0,647	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	-0,744
Rux	2	65,08	7,14	1,220	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,763

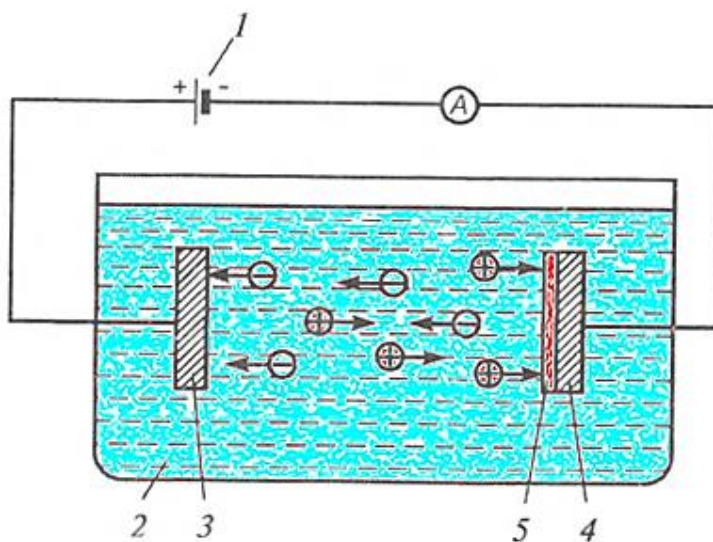
Normal potensial qiymatiga qarab, metallning kimyoviy faolligini tushuntirish va elektrokimyoviy jarayonlarda uning xususiyatlarini aniqlash mumkin. Agar metallning normal potentsiali manfiy bo'lsa, bunday metall elektromanfiy deb ataladi, agar normal potensial musbat bo'lsa, metall elektromusbat bo'ladi. Manfiy potensialga ega bo'lgan metallar vodorodni eritmaldan ajratadi. Har bir metall eritmada musbat potensialga ega bo'lgan boshqa metallarni tiklash imkonini beradi. Masalan, temir elektromanfiy va mis esa elektromusbat potensialga egadir. Temir sterjen mis sulfat eritmasiga tushganda temir eritmaga o'tadi, mis esa eritmada ajraladi va temir plastina sirtiga o'tiradi. Misning bu kontaktli bo'linishi, mis elektrolit kislotasida po'lat detallariga to'g'ridan-to'g'ri mis qoplama qoplash jarayoniga to'sqinlik qiladi. O'z navbatida, mis kumushdan va boshqalardan ajralib turadi.

Haqiqiy eritma sharoitida metallarning potensial qiymatlari yuqoridagi jadvaldagilardan farq qiladi. Agar eritmada ionlar konsentratsiyasi kamaysa, metall potentsiali elektromanfiy bo'lib qoladi. Aksincha, ionlar konsentratsiyasi ortganda elektromusbatga aylanadi. Shuning uchun metallarning xususiyati o'zgarishi mumkin. Masalan, siyanid elektrolitidagi mis potentsiali (mis ionlari konsentratsiyasi juda kichik) +0,52 V emas, balki -0,61 V, ya'ni u temirning normal potentsialidan ko'ra ko'proq elektromanfiy hisoblanadi. Po'lat sterjenni mis siyanid elektrolitga tushirilganda misning kontakt bo'linishi yuz bermaydi. Elektrolitdan po'lat detallarini to'g'ridan-to'g'ri mislash uchun ishlatish mumkin.

### ***Elektroliz jarayoni***

Elektroliz jarayonini tushuntirish uchun quyidagi soda sxemani ko'rib chiqaylik (3.5-rasm). Elektrolitik dissosiasiya natijasida hosil bo'lgan ionlar elektrolitlarda tartibsiz ravishda harakatlanadi. Agar elektrolitga ma'lum bir masofada to'g'ridan-to'g'ri doimiy tok manbaiga ulangan ikkita elektrod ("—" –

katot va "+" – musbat) joylashtirilsa (3.5-rasmda ko'rsatilgandek), elektr maydon ta'sirida ionlar ma'lum yo'nalishda ko'chadi. Natijada zanjirda elektr toki hosil bo'ladi. Musbat zaryadlangan ionlar (metall va vodorod ionlari) katodga o'tadi va ular "*kationlar*" deb ataladi, manfiy zaryadlangan ionlar (kislota qoldiqlari va metalloid ionlari) anodga o'tadi va ular "*anionlar*" deyiladi. Elektrod sirtiga etib kelgan ionlar zaryadsizlanadi va ular neytral atom yoki atom guruhlariga aylanadi. Katodda vodorod va metallar bo'linadi, anod esa eriydi, uning sirtidan kislorod ajraladi. Shuningdek elektrolarlarda qo'shimcha jarayonlar yuz beradi. Masalan, katodda qisman temirning uch valentli ioni ikki valentlikkacha tiklanadi, ya'ni,  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$  bo'lishi mumkin.



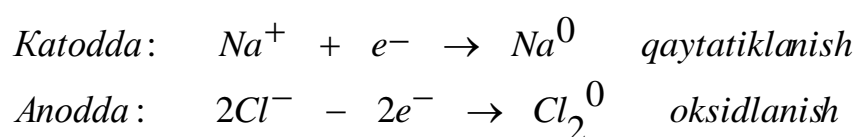
3.5-rasm. Metallarni elektr cho'ktirish jarayoni sxemasi: 1 — tok manbai; 2 — elektrolit eritmasi; 3 — anod; 4 — katod; 5 — metall cho'kishi

Elektrolitlar orqali tok o'tganda elektrod va elektrolitlar chegara sohasida kimyoviy reaksiya yuz beradi. Jumladan, elektronlarning chiqishi bilan katodda qayta tiklanish reaksiyasi, anodda esa oksidlanish reaksiyasi kuzatiladi. Qayta tiklanish elektronlarning atom, molekula yoki ion bilan birikishi jarayonidir. Atom, molekula yoki ionlardan elektronlarning ajralish jarayoni esa oksidlanishga olib keladi.

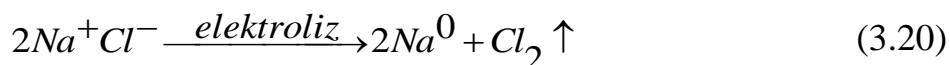
Elektrolit orqali elektr toki o'tishida yuz beruvchi kimyoviy jarayon "*elektroliz*" deb ataladi. Soddaroq qilib aytganda, elektrolit eritmasi orqali

o'zgaras elektr toki o'tkazilganda elektrodalarda boradigan oksidlanish va qayta tiklanish reaksiyalari "*elektroliz*" deb ataladi. Elektroliz jarayoni maxsus qurilmalar – elektrolizerlar yoki elektrolitik vannalarda olib boriladi. Tashqi elektr energiyasi xisobiga moddaning kimyoviy o'zgartirish qurilmasi "*elektrolizer yoki elektrolitik (galvanik) vanna*" deb ataladi. Quyida, misol tariqasida  $NaCl$  ning elektroliz jarayonini ko'rib chiqamiz.

Agar suyultirilgan  $NaCl$  orqali elektr toki o'tkazilsa, elektrolitda  $Na^+$  va  $Cl^-$  ionlari hosil bo'ladi. Bu ionlar tegishli elektrodlar tomon yo'naladi va ularda quyidagi jarayonlar sodir bo'ladi:



$NaCl$  ning elektrolizi umumiy tarzda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.



Suyuqlantirilgan elektrolitlarning elektrolizi bilan elektrolit eritmalarining elektrolizi bir-biridan farq qiladi.

Suvdagi tuz eritmalarining elektrolizida, ya'ni eritmada tuz ionlaridan tashqari suvning dissosilanishidan hosil bo'lgan  $H^+$  va  $OH^-$  ionlarining yuzaga kelishi ham xisobga olinadi. Katod atrofida elektrolit va vodorod kationlari hamda anod atrofiga elektrolit va gidroksid ionlari to'planadi. Katod va anodda boradigan oksidlanish-qayta tiklanish jarayoni ionlarning oksidlanish-qayta tiklanish potentsiallari qiymatiga bog'liq.

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg[H^+] = E_0 + \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \lg[H^+] = \\ &E_0 + 0,059 \lg[H^+] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Vodorod elektrodining potentsiali  $E_o=0$  ga tengligini va  $\lg[H^+]=-pH$  ekanligini hisobga olsak,  $E_o=-0,059 \cdot pH$  bo'ladi.

Tuzlarning neytral eritmaları uchun  $pH=7$  ga tengligi uchun,

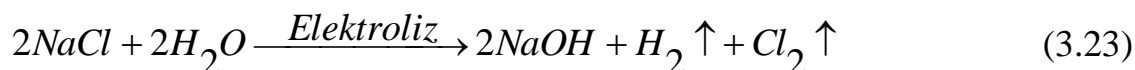
$$E_o = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ V bo'ladi.}$$

Agar elektrolit kationini hosil qiluvchi metallning elektrod potentsiali – 0,41 *Volt*dan katta bo'lsa, katodda metall emas, balki vodorod ajraladi. Agar metallning elektrod potentsiali – 0,41 *Volt*ga yaqin bo'lsa, katodda metall ham, vodorod ham birgalikda qayta tiklanadi.

Kislotali eritmalardan vodorodni ajralib chiqishi vodorod ionlarining zaryadsizlanishi xisobiga boradi. Neytral va ishqoriy eritmalarda suv molekulari qaytariladi:



Masalan: *NaCl* suvdagi eritmasini elektroliz qilinganda, suv molekulari elektrolizga uchrashi hisobiga katodda *Na* o'rniga *H<sub>2</sub>* qaytariladi. Uni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

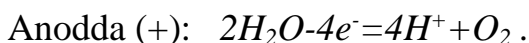
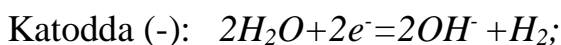


Elektroliz jarayoni anod materialiga qarab, inert va faol turlariga bo'linadi. Oksidlanmaydigan materialdan (grafit, platina) yasalgan anod "*inert*", oksidlanadigan materialdan yasalgan anod "*faol anod*" deb yuritiladi. Quyida tuz eritmalarining elektrolizini misollar asosida ko'rib chiqamiz.

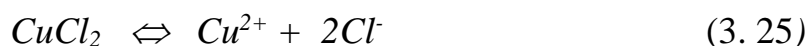
1. *KNO<sub>3</sub>* tuz eritmasining inert anod ishtirokidagi elektrolizi:



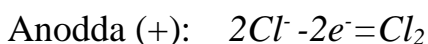
*K<sup>+</sup>/K* uchun  $E_o = -2,93$  *V* bo'lib, *K<sup>+</sup>* kationlari katodda qayta tiklanmaydi, *NO<sub>3</sub><sup>-</sup>* anionlari suvli eritmalarda oksidlanmaydi. Katod va anodda suv molekulari qayta tiklanadi va oksidlanadi:



*CuCl<sub>2</sub>* eritmasining inert anod ishtirokidagi elektrolizi.



Misning standart elektrod potentsiali  $E_o = 0,34$  *V* bo'lganligi uchun katodda faqat mis ionlari qayta tiklanadi, anodda esa xlorid ionlari oksidlanadi:

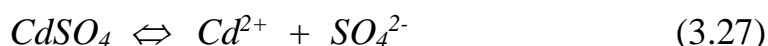


elektroliz



2. *Faol anod qo'llanilgandagi elektroliz.*

Bunday elektroliz jarayonida anod materiali eriydi. Masalan, kadmiy sulfat eritmasining elektrolizini misol qilish mumkin:



Katodda (-):  $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$

Anodda (+):  $\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$

### ***Elektroliz qonunlari.***

Galvanik qoplamalar qoplash jarayoni fizik qonunlarga asoslanadi. Jumladan, qoplama xususiyatini oshirish maqsadida elektrolitga elektr o'tkazuvchanlikni oshiradigan qo'shimcha komponentlar qo'shiladi. Qoplama qoplash uchun tayyorlangan detallar katod vazifasini, anod sifatida esa metall cho'kindisini hosil qiluvchi plastina qo'laniladi. Ba'zan anod sifatida elektrolitda erimaydigan metall yoki qotishmalar, shuningdek erimaydigan grafit anodlari ishlatiladi. Elektroliz vaqtida bunday anodlardan kislorod ajralib chiqadi.

Elektrolitlardagi metall ionlari katodda zaryadsizlanib atom holatiga o'tadi. Ya'ni katod sirtida cho'kkan atomlar kristal holatdagi qoplama hosil qiladi. Uning o'rni anod erishi natijasida hosil bo'lgan yangi metall ionlari bilan to'ldiriladi. Bu holda elektrolitdagi ionlar konsentrasiyasi saqlanadi. Bunday belgilangan elektrolit tarkibida elektroliz rejimi quyidagi uchta asosiy ko'rsatkich bilan ifodalanadi:

- elektrolitning kislotaligi ( $g/l$  yoki  $pH$  birliklari);
- elektrolitlar temperaturasi ( $^{\circ}C$ );
- katod toki ( $A/dm^2$ ).

Elektrod sirt yuzasidan o'tayotgan tok kuchi tok zichligini ifodalaydi, ya'ni,

$$i = \frac{I}{S} \quad (3.28)$$

bu erda,  $I$  – tok kuchi,  $A$ ;  $S$  – elektrodning sirt yuzasi,  $dm^2$ .

Katodagi tok zichligi  $i_k$  hamda anoddagi tok zichligi esa  $i_a$  bilan ifodalanadi. Vannadagi hajmiy tok zichligi tok kuchining vanna hajmiga nisbati bilan aniqlanadi va  $A/l$  bilan o'lchanadi

Miqdor jihatdan elektroliz hodisasi Faraday qonunlariga bo'ynsunadi. Faradey fanga elektrod, anod, katod, anion, kation, elektrolit, elektroliz tushunchalarini kiritdi. Faradey o'z tajribalarini bajarishda bir necha galvanik elementni ketma-ket ulab, batareya hosil qildi. Elektroliz qilishda ana shu batareyadan elektr manbai sifatida foydalandi. U o'zining ilmiy kuzatishlari asosida elektroliz qonunlarini kashf etdi:

**Faradeyning I qonuni.** Elektroliz vaqtida elektroddan ajralib chiqqan moddaning massasi eritmadan o'tgan elektr toki miqdoriga hamda vaqtiga to'g'ri proporsionaldir. Ya'ni, anodda erigan yoki katodda ajralgan moddaning massasi tok kuchiga hamda bajarilish vaqtiga to'g'ri proporsionaldir.

Bu jarayonda elektr miqdori tok kuchi va uning o'tish vaqtiga teng bo'lib, Kulonlarda o'lchanadi, ( $1 (K)=1 (A) \cdot 1 (s)$ ). Masalan, 3 soat maboynida o'tgan tok 10 (A) bo'lib, katodda 32,8 g nikel ajralgan bolsa, shuningdek, 2 soat maboynida 15 (A) tok o'tganda yoki 1 soat maboynida 30 (A) tok o'tganda ham xuddi shunday miqdorda nikel ajraladi.

**Faradeyning II qonuni.** Agar bir nechta ketma-ket ulangan elektrolitlar orqali bir xil miqdorda elektr toki o'tkazilsa erigan modda yoki ajralib chiqqan massa miqdori o'sha moddaning kimyoviy ekvivalentiga proporsionaldir.

Kimyoviy ekvivalent moddaning molekulyar massasi yoki elementning atom massasiga teng. Masalan, ikki valentli qalay 59,35, ikki valantli temir 27,92. Bunda qalay va temir eritmasidan o'tgan elektr miqdori 1 (A•s) bo'lganda katodda ajralgan qalay massasi temir massasidan ~ 2,1 marta katta bo'ladi.

Elektroliz vaqtida har qanday moddadan bir mol-ekvivalent ajratish uchun elektrolit orqali 26,8 amper•soat elektr miqdori yoki  $F=96500$  kulon toki o'tishi kerak. Bu son Faradey soni ( $F$ ) deyiladi.

Faradey qonunlaridan

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F} \quad \text{yoki} \quad m = \frac{E \cdot Q}{F} \quad (3.29)$$

ifoda kelib chiqadi.

Bunda,  $m$  – moddaning massasi,  $E$  – moddaning gramm ekvivalenti (*g-ekv*);  $I$  – tok kuchi;  $Q$  – elektr miqdori;  $t$  – vaqt;  $F$  – Faradey soni;  $F=96500$  (Kl).

### ***Elektrolitik cho'ktirish jarayoni parametrlari***

Elektroliz metallurgiya, kimyo sanoati va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi. Metallarni ularning birikmalaridan ajratib olish, metall buyumlarni korroziyadan saqlashda, metall sirtiga korroziyabardosh metall qoplash kabi ishlarda elektrolizdan foydalaniladi.

Elektrolit orqali elektr energiyasi o'tganda katodda ajralgan yoki anodda erigan modda massasi *elektrokimyoviy ekvivalent* deb ataladi. Har bir modda uchun elektrokimyoviy ekvivalent modda tabiatiga bog'liq va u kimyoviy ekvivalentini Faraday doimiysiga nisbati bilan aniqlangan doimiy kattalikdir (3.1-jadval).

Faradeyning ikkala qonuni umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:

$$m = qIt, \quad (3.30)$$

bu yerda,  $m$  — katodda ajralgan (anodda erigan) modda massasi, (*g*);  $q$  — moddaning elektrokimyoviy ekvivalenti, (*g/A-soat*);  $I$  — elektrolit orqali o'tayotgan tok kuchi, (*A*);  $t$  — elektrolizning boorish vaqti, (*soat*).

Elektroliz jarayonida katodda metallning cho'kishi bilan bir qatorda vodorod ajraladi. Shuningdek, bu vaqtda elektr tokining bir qismini iste'mol qiluvchi boshqa qo'shimcha jarayonlar ham yuz beradi. Shuning uchun, cho'kkan metallning haqiqiy massasi Faraday qonuniga muvofiq nazariy jihatdan ancha past bo'ladi. Katodda amaliy aniqlangan metall miqdori ( $m$ )ning nazariy qiymqti ( $m_m$ )ga bo'lgan nisbati tok bo'yicha katodda metallning chiqishi deb ataladi va u foizlarda ifodalanadi:

$$W_t = \frac{m}{m_m} 100\% = \frac{m}{qIt} 100\% \quad (3.31)$$

Tok bo'yicha metallning chiqishi ( $W$ ) elektrolizning eng muhim ko'rsatkichlaridan biridir. Metall chiqishining fizik mohiyati elektr tokining foydalanish koeffisientini bildiradi. Masalan, xromlashda  $W_t=10-18$  foiz bo'lsa,

temirlashda  $W_t=85-95$  foizni tashkil qiladi. Metall cho'ktirish uchun xromlash jarayonida elektrolizda foydalangan tokning 10-18 foizi, temirlashda esa 85-95 foiz foydalaniladi. Tok bo'yicha anod chiqishi amalda anodda erigan metall miqdorining nazariy qiymatiga nisbati bilan aniqlanadi.

Ba'zi eritmalar elektrolizi jarayonida tok faqat bitta elektrokimyoviy reaksiyaga, metall ajralishiga sarflanadi. Natijada tok bo'yicha katodda metall chiqishi (ayniqsa, kumush va mis cho'ktirishda) amalda 100% ga teng. Bu holda, elektrolitlar moddalarining miqdori bo'yicha elektrolit orqali o'tgan elektr miqdori ( $It$ ) ni aniqlash mumkin.

Elektroliz jarayonida elektrodda yuzaga keladigan har qanday jarayon qator ketma-ket bosqichli (elektrod yuzasiga ionlarning uzatilishi, ion zaryadlanishi, yangi moddalarning hosil bo'lishi va boshqalar) murakkab reaksiyalardan iborat bo'ladi. Bosqichlarning tabiati va soni reaksiya xarakteriga bog'liq. Elektrod jarayoni tezligini aniqlovchi bosqich sust yoki cheklangan deb ataladi. Bir yoki bir necha bosqichda susayishi elektrod qutblanishining sababi hisoblanadi.

Suvli eritmalarini elektrolizlash vaqtida elektrodlar atrofida zaryadsizlangan ionlar konsentrasiyasi o'zgaradi. Katotadagi katyonlarning konsentrasiyasi kamayadi, anodda ko'p bo'ladi. Eritmada turli ion konsentrasiyalari qatlamining hosil bo'lishi qo'shimcha potensial farqni keltirib chiqaradi:

$$\Delta E_k = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \left[ \frac{C_e}{C_o} \right] \quad (3.32)$$

Bu yerda,  $C_o$  va  $C_e$  –eritma hajmidagi va elektrod sirt atrofidagi kationlar konsentrasiyasi.

Eritma sirt sohasidagi turli konsentrasiyalari yoki elektrod qatlamida yuzaga keladigan potenciallar farqi, uning ionlar bilan birikishi bilan bog'liq holda paydo bo'lishi qutblangan konsentrasiya deb ataladi. Qutblangan konsentrasiyasi tok zichligiga bog'liq. Tok zichligi kichik bo'lganda ionlarning diffuziyalanish tezligi katod qatlam to'lishi uchu yetarlidir. Bunday sharoitda qutblangan konsentrasiya mavjud emas. Tok zichligi ortishi bilan katodda ionlar tez zaryadsizlanadi va diffuziya natijasida katod qatlamida ionlar to'lishga ulgurmaydi, qutblangan

konsentrasiya paydo bo'ladi. Tok zichligi ortishining keyingi bosqichlarida katod qatlamidagi ionlar konsentrasiyasi nolga tenglashadi. Ya'ni u yerga yetib kelgan ionlar zaryadsizlanadi. Bunday holda tok zichligi ortishining keyingi bosqichlarida cho'ktirish tezligi va qutblangan konsentrasiyaga ta'sir qilmaydi. Bu tok zichligining maksimal qiymati "*diffuziyalanish chegarasi*" deb ataladi.  $C_e = C_o(1 - i/i_{pr})$  ni (3.32) qo'yib qutblangan konsentrasiya uchun quyidagi tenglamani hosil qilish mumkin:

$$\Delta E_k = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \left[ \frac{i_{pr} - i}{i_{pr}} \right] \quad (3.33)$$

Bu yerda,  $i$  — elektroliz uchun qo'llanilgan tok zichligi;  $i_{pr}$  — diffuziyalanish chegarasi tok zichligi.

Diffuziya qatlamining o'rtacha qalinligi 0,05 *sm* deb olinadi. Bunda xona temperaturasida elektrolitda aralashmagan hol uchun diffuziyalanish chegarasi tok zichligi  $i_{pr} = 0,025 nC$  ifoda bilan aniqlanadi. Bu yerda  $C$  – eritmadagi zaryadsizlangan ionlar konsentrasiyasi. Elektrolitlardagi ionlar aralashish jarayonining tezlashishi (eritmani aralashtirish, eritma qizish) va ularning elektrodlardagi konsentrasiyasi o'zgarishi, qutblangan konsentrasiyasi kamayishiga hamda chegaralangan tok zichligining ortishiga imkon beradi.

Tok ta'sirida katodda ionlar zaryadsizlanishidagi kinetik qiyinchiliklar elektrod potensialining o'zgarishiga va elektrokimyoviy qutblanish paydo bo'lishiga olib keladi. Bu elektron-eritma chegarasida elektron o'tish reaksiyasi yoki ikki elektrik qatlam orqali ionlarning o'tishi sekinlashishiga bog'liq bo'lishi mumkin. Elektrod reaksiyada komponentlar desorbsiyasini kerakli bo'lgan energiya sarfi bilan ham aniqlash mumkin.

Har bir elektrokimyoviy reaksiya uchun elektrokimyoviy qutblanish miqdori elektrod va eritma tabiati, elektrod sirt holati, eritma orqali o'tgan tok zichligi va boshqa omillarga bog'liq. Shunday qilib, elektrolitga elektrod sirtida adsorblangan qo'shimchalar kiritilishi elektrokimyoviy reaksiya tezligiga va uning qutblanish miqdoriga ta'sir qiladi.

Metallni elektr yordamida cho'ktirish tezligi nafaqat elektrolizning alohida bosqichlari (ionlarning zaryadsizlanishi yoki o'tishi) balki, kristallanish jarayoni, ya'ni kristalli panjaraning shakllanishi bilan cheklanishi mumkin. Elektrokimyoviy reaksiyalar tezligining kamayishi kristal panjara shakllanishi (sirt bo'ylab adsorblangan atomlar diffuziyasi, kristalcha bo'laklarining hosil bo'lishi, atomlarning panjaraga kirishi) hamda qutblangan kristal paydo bo'lishiga olib keladi.