**Mühazirə mövzusu 6.**

**Plan**

**Elektrokimya**

**Məhlullarin elektrik keçiriciliyi və növləri**

**Kolrauş qanunu**

**Konduktometrik titrləmə**

**EHQ və elektrod potensialı**

**Yakobi – Daniel qalvanik elementi və onun quruluşu**

Elektrokimya – elektrokimyəvi reaksiyaların fiziki xassələrini öyrənir. Elektrokimyanı 3 hissəyə bölmək olar.

1. **Elektrolit nəzəriyyələri**
2. **Elektrokimyəvi termodinamika**
3. **Elektrokimyəvi kinetika**

**Elektrolit nəzəriyyələri** bir fazalı sistemlər olan elektrolitlərin tarazlıq və qeyri-tarazlıq xassələrini öyrənir.

**Elektrokimyəvi termodinamika** yüklü fazalar sərhəddində tarazlığın ümumi şərtlərini öyrənir.

**Elektrokimyəvi kinetika** yüklü hissəciklərin fazalar arası sərhədləri keçməsinin mexanizmini və kinetik qanunauyğunluqlarını öyrənir.

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsinin yalnız elektrokimyəvi sistemlərdə baş verməsi **elektrokimyanın predmetini** təşkil edir.

Sistemin ən azı bir elektrokimyəvi oksidləşmə və bir elektrokimyəvi reduksiya reaksiyası baş verən qapalı fəza hissəsinə **elektrokimyəvi sistem** deyilir. Elektrokimyəvi sistem aşağıdakı tərkib hissələrə malikdir: Elektrokimyəvi sistemdə ion keçiriciliyinə malik mühit **elektrolit** adlanır.

Elektrolitlə təmasda olub, oksidləşdirici və reduksiyaedici ilə elektron mübadiləsində olan, həmçinin, xarici dövrəyə elektron verən və xarıcı dövrədədən elektron alan metal lövhələrə **elektrod** deyilir.

Elektrodları birləşdirən və onlar arasında cərəyanın keçməsini təmin edən metal naqil **xarici dövrə** adlanır.

Elektrokimyəvi sistemdə kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə və ya əksinə çevrilmə mümkündür. Özbaşına baş verən kimyəvi reaksiyanın enerjisini elektrik enerjisinə çevirən elektrokimyəvi sistemlərə **qalvanik element** və ya **cərəyanın kimyəvi mənbəyi** deyilir.

Elektronları xarici dövrəyə göndərən elektrod **mənfi elektrod** və ya **anod** adlanır.

Xarici dövrədən elektron qəbul edən elektrod **müsbət elektrod** və ya **katod** adlanır.

Xarici mənbənin elektrik enerjisi hesabına kimyəvi çevrilmə baş verən elektrokimyəvi sistemlərə **elektrolizer** və ya **elektrolitik vanna** deyilir.

Anod yaxınlığında olan elektrolit hissəsi **anolit**, katod yaxınlığında olan elektrolit hissəsi **katolit** adlanır.

Göründüyü kimi qalvanik elementdə və elektrolizerdə katod və anodun yüklərinin işarələri fərqlənir. Ancaq, hər iki halda **anod** reaksiya iştirakçısından elektron **alır**, **katod** reaksiya iştirakçısına elektron **verir**. Ona görə də **səthində oksidləşmə baş verən elektrod anod**, **reduksiya baş verən elektrod katod** adlanır.

Bioloji mayelərin əksəriyyəti tərkibində ionlar olan məhlullardır. Bioloji makromolekulların davamlıgı və biokimyəvi reaksiyaların sürəti sistemdəki ionların təbiətindən və qatılıgından asılıdır. *Elektrik məhlullarının elektrik cərəyanını keçirmək qabiliyyətinin tədqiqi* məhluldakı ionların xassələrini öyrənmək üçün ən sadə və əlverişli üsuldur.

Elektrik keçiriciliyi ($L$) elektrik müqavimətinin (***R***) tərsi olan kəmiyyətdir.

$$L=\frac{1}{R}=\frac{1 S}{ρl}=k\frac{S}{l}$$

ifadəsi ilə təyin edilir.

**K –** qiymətcə xüsusi müqavimətin (**ρ**) tərs qiyməti olub, xüsusi elektrik keçiriciliyi adlanır.

$l$ – elektrodlar arasındakı məsafə,

**S** – elektrodun səthidir.

**Xüsusi elektrik keçiriciliyi K** bir-birindən 1sm məsafədə olan və səthi 1sm2 olan iki elektrodun arasında yerləşən mayenin elektrik keçiriciliyinə deyilir.

Məhlulların elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün istifadə olunan sadə cihazin sxemi şəkildə göstərilmişdir. Hər bir belə qab üçün $\frac{S}{l}$ nisbəti məhlulun təbiətindən asılı olmayaraq dəyişməz kəmiyyət olub **qəfəs sabiti** adlanır. Adətən qəfəs sabitini tapmaq üçün S və ℓ-i ölçmək əvəzinə **xüsusi elektrik keçiriciliyi**dəqiq məlum olan standart məhluldan (KCl) istifadə edirlər.

**K = kKCl RKCl**

Məhlulları bir-biri ilə xüsusi elektrik keçiriciliyinə görə müqayisə etmək çətin olur, çünki bu məhlulların qatılıgı həmişə eyni olmur. Bu məqsədlə daha əlverişli kəmiyyət olan **molyar elektrik keçiriciliyindən**𝜆 ***(***ekvivalent elektrik keçiriciliyi) istifadə edirlər.

Elektrodlar arasında məsafə 1sm olan və daxilində 1q-ekv. Elektrolit həll olmuş maye sütununun elektrik **keçiriciliyinə molyar elektrik keçiriciliyi (λ)**deyilir. Beləliklə, xüsusi elektrik keçiriciliyindən fərqli olaraq molyar elektrik keçiriciliyi məhlulun vahid həcminə deyil, vahid kütləsinəaid edilir.

Xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyi bir-biri ilə aşağıdakı tənliklərlə əlaqələnir:

$$λ=\frac{k}{1000c}$$

Burada c-məhlulun molyar və ya ekvivalent qatılığıdır.

Məhlulların elektrik keçiriciliyi bir çox amillərdən asılıdır:

1. Elektrolitin təbiətindən
2. Elektrolitin qatılığından
3. Həlledicinin özlülüyündən
4. Dielektrik nüfuzluğundan
5. Temperaturdan

Elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin k qatılıqdan asılılıq qrafiki (1 – H2SO4, 2 – KOH, 3 – CH3COOH)



Molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan və durulaşmadan asılılıq qrafikləri:



Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılıdır: temperaturun 10C yüksəlməsi xüsusi elektrik keçiriciliyinin 2 – 3 % artmasına səbəb olur.

Molyar elektrik keçiriciliyi qatılıq artdıqca azalır. Sonsuz durulaşmış məhlulda ekvivalent keçiricilik maksimal qiymət alır, çünki zəif elektrolitlərdə sonsuz durulaşma zamanı məhlulun özlülüyü azalır, dissosiasiya dərəcəsi isə artır. **Sonsuz durulaşmış məhlulun** molyar elektriuk keçiriciliyi λ∞ ilə işarə olunur.

Λ∞ elektrolitin xassəsini xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biridir. ***Qüvvətli elektrolitlər üçün ekvivalent elektrik keçi-riciliyinin zəif və qüvvətli elektrolitlərin qatılığından asılılığı*** Kolrauşun təklif etdiyi empirik formul ilə verilir.



Burada A – empirik sabit olub, həlledicinin təbiətindən və temperaturundan asılıdır.

Zəif elektrolitlərdə λ ∕ λ∞ nisbəti **dissosiasiya dərəcəsi**nə bərabərdir.



Qüvvətli elektrolitlərdə isə λ ∕ λ∞ kəmiyyəti **elektrik keçiricilik əmsalı** adlanır.

Sonsuz durulmuş məhlullarda qüvvətli elektrolit tam dissosiasiya edir və ionlar arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır. Hər bir ion başqa ionlardan asılı olmayaraq hərəkət edir.

Ekvivalent elektrik keçiriciliyinin zəif və qüvvətli elektrolitlərin qatılığından asılılığı **Kolrauş** tərəfindən müəyyən edilmişdir. **Kolrauş qanununa görə**(ionların müstəqil hərəkət qanunu) sonsuz durulmuş elektrolit məhlulunun maksimal keçiriciliyi iki həddin cəmi kimi göstərilə bilər.



- anionların və kationların sonsuz durulmuş məhlulda ekvivalent elektrik keçiriciliyidir. Beləliklə, məhlulların elektrik keçiriciliyini ölçməklə  tənliyinə, zəif elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsinə və Ostvaldın durulaşdırma qanununa əsasən dissosiasiya sabitini aşağıda verilən tənliyin köməyi ilə hesablamaq olar:



**KONDUKTOMETRİYA**

Məhlulun elektrik keçiriciliyini təyin etmək üçün məhlulun elektrik müqavimətini ölçmək lazımdır. Bu məqsəd üçün istifadə olunan cihaz **konduktometr**, üsulun özü isə **konduktometriya** adlanır.

Məhlulun müqavimətini ölçmək üçün onu müqaviməti məlum olan etalon ilə müqayisə edirlər. İstənilən konduktometrin iş prinsipinin əsasında **Kolrauş** körpüsü durur.

Tədqiq olunan maye və elektrodlar elektrolitik qabda (4) yerləşdirilir. Kolrauş körpüsü yüksək tezlikli cərəyan mənbəyi (1) ilə qidalanır. Reoxordda (2) hərəkət edən kontaktın (6) köməyi ilə onun elə vəziyyətini tapırlar ki, dövrədə cərəyan olmasın. Bu, sıfır indikatoru (5) ilə yoxlanılır (sıfır indikatoru kimi mikroampermetrdən və ya ossiloqrafdan istifadə etmək olar).

Bu hal üçün aşağıdakı şərt ödənilir:



Məhlulun elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün elektrolit tökülən qabın sabitini bilmək lazımdır. Bu sabit (ona müqavimət tutumu da deyilir) elektrodlar arası məsafənin ($l$) onun səthinə (S) nisbəti kimi təyin edilir:



Adətən, K-nı tapmaq üçün xüsusi elektrik keçiriciliyi məlum olan məhlulun R müqavimətini ölçürlər:

**k = 𝜆 ∙ R**

Məhlulun müqavimətini və qabın sabitini bilərək və tənliyi nəzərə alaraq xüsusi elektrik keçiriliciyini və verilən qatılıqlı məhlul üçün ekvivalent keçiriciliyini hesablamaq olar.

Damarların qanla necə dolmasını tədqiq etmək üçün müqavimətin ölçülməsindən istifadə edirlər. Başqa hüceyrə mayelərinə nisbətən qanın elektrik keçiriciliyi az oldugundan damarlar qanla dolanda onların müqaviməti artır. **Reoqrafiya** adlanan bu tədqiqat üsulu müqavimətin zamana görə törəməsini tapmağa və ürəkdə, qara ciyərdə, böyrəkdə qan dövranını öyrənməyə imkan verir.

Konduktometrik titrləmə üç əsas əməliyyatdan ibarətdir:

* **titrlənən məhlula az-az titrant əlavə etməklə onun xüsusi elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi;**
* **təcrübələrin nəticələrinə görə xüsusi elektrik keçiriciliyinin titrantın miqdarından asılılıq qrafikinin qurulması;**
* **ekvivalent nöqtənin təyin edilməsi.**

Əvvəlcə qüvvətli əsasın (NaOH) qüvvətli turşu (HCl) ilə neytrallaşma reaksiyasını nəzərdən keçirək. Titrləmə zamanı əsasın elektrik keçiriciliyi azalacaq, çünki, mütəhərrikliyi çox olan OH- ionları əvəzinə məhlula mütəhərrikliyi az olan xlor ionları daxil olacaq:

**Na+ + OH‾ + H+ Cl‾ =H2O + Na+ + Cl**

Çox durulaşmış NaOH məhlulunun 250C-də elektrik keçiriciliyi Na+ və OH‾ ionlarının mütəhərrikliyinin cəminə bərabərdir. Tam neytrallaşma gedəndə məhlulun elektrik keçiriciliyi azalıb minimal qiymət alır və bu qiymət natrium xlorid məhlulunun elektrik keçiriciliyinə bərabər olur. Ekvivalent nöqtəsindən sonra əlavə olunmuş turşu məhlulda H+ və Cl‾ ionlarının ümumi sayını artırır.

Xüsusən yüksək mütəhərrikli H+ ionlarının əmələ gəlməsi məhlulun elektrik keçiriciliyinin yenidən yüksəlməsinə səbəb olur. Əgər natrium hidroksidin elektrik keçiriciliyinin məhlula əlavə edilmiş xlorid turşusunun miqdarından asılılıq qrafiki qurulsa, bir nöqtədə kəsişən iki düz xətt alınar. (a)

Bu kəsişmə nöqtəsi titrləmənin ekvivalent nöqtəsinə uyğun gəlir. Oxşar asılılıq qüvvətli turşunun qüvvətli əsas ilə titrlənməsində də alınır.

Zəif turşunu qüvvətli əsas ilə titrləyəndə yaxşı dissosiasiya edən duz əmələ gəldiyindən (yəni,ionların sayı artdığından) elektrik keçiriciliyi artır. Ekvivalent nöqtə əmələ gələn duzun elektrik keçiriciliyinə uyğun gəlir ( b).

Qələvinin artıq miqdarı məhlula əlavə ediləndə sistemin elektrik keçiriciliyi daha kəskin artır.

Qüvvətli əsas ilə qüvvətli və zəif turşunun qarışığını titrləyəndə a və b şəkillərinin ardıcıl olaraq toplanmasına uyğun gələn qrafik alınır (şəkil c).

Əyridə olan iki kəsişmə nöqtəsi müvafiq olaraq iki ekvivalent nöqtələrinə: birinci qüvvətli turşunun, ikinci isə zəif turşunun neytrallaşmasına uyğun gəlir.

Ümumi halda titrləmə əyrisi və onun düz xətləri arasında olan bucaq maddənin dissosiasiya dərəcəsindən və məhlulda olan ionların ekvivalent elektrik keçiriciliyindən asılıdır. Elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılı olduğu üçün konduktometrik titrləməni sabit temperaturda aparmaq lazımdır.

**Elektrod –** elektron keçiricisi olub qarşı tərəfdə yerləşən elektrodla bilrikdə aralarındakı mühitə təsir edir. Elektrodlar çox hallarda metaldan və ya qrafitdən düzəldilir. Onlar elektrik cərəyanını ötürmək üçün tətbiq edilirlər.

Həmçinin kimyəvi reaksiyaların aparılmasında da elektrodlardan istifadə edilir. Məsələn, batareyadan sink elketrodundan ayrılan ionlar məhlula keçdikdə cərəyan yaradırlar. Müsbət yüklü elektrod [**anod**](http://az.wikipedia.org/wiki/Anod), mənfi yüklü isə [**katod**](http://az.wikipedia.org/wiki/Katod) adlanır.



Öz duzu ilə hazırlanan məhlula salınmış metallik lövhəni nəzərdən keçirək. Məsələn, sink sulfat məhluluna salınmış sink lövhə. Sink ionları metaldan məhlula keçdikləri üçün sink lövhə mənfi, məhlul isə müsbət yüklənir. Məhlula keçən ionlar əks yüklü lövhə tərəfindən cəzb olunur və iki faza sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır ki, bu da metal məhlul sərhəddində sıçrayışa səbəb olur. Belə potensial sıçrayışa **elektrod potensialı** deyilir.

Mis – sulfat məhluluna mis lövhə salanda mis ionları məhluldan lövhəyə keçir. Bunun nəticəsində mis lövhə müsbət, məhlul isə mənfi yüklənir. Bu halda da əmələ gələn ikiqat elektrik təbəqəsi potensial sıçrayışa səbəb olur.

Zn – ZnSO4 və CuSO4 sistemlərində yaranan tarazlıq **Zn ⇄ Zn2+ + 2e** və **Cu2+ + 2e ⇄ Cu** tənlikləri ilə ifadə olunur.

Əgər ZnSO4 və CuSO4 məhlullarını bir-birindən məsaməli diafraqma vasitəsilə ayirsaq və metal lövhələri naqillə birləşdirsək, yuxarıda göstərilən tarazlıq pozulacaq və elektron sink lövhədən mis lövhəyə keçəcək. Nəticədə sink lövhə həll olmağa başlayacaq. Mis lövhədə isə metal ayrılmağa başlayacaqdır. Beləliklə sink elektrodu üzərində oksidləşmə, mis elektrodu üzərində reduksiya prosesinin getməsi hesabına elektrik enerjisi yaranır.

Kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanı alınan cihaza **qalvanik element** deyilir. Yuxarıda göstərilən misalda elektrik enerjisi

**Zn + Cu2+ ⇄ Cu + Zn2+**

reaksiyası hesabına əmələ gəlir.

Sol elektrodda gedən reaksiya oksidləşmə **Zn0 – 2e → Zn2+** Sağ elektrodda gedən reaksiya isə reduksiya reaksiyaları adlanır **Cu2++ 2e→ Cu0**.

Qalvanik element dönən şəraitdə işləyən zaman alınan iş maksimal qiymətə malik olur. Qalvanik elementi təşkil edən elektrodların potensial-ları arasında maksimal fərq **elektrik hərəkət qüvvəsi**(EHQ) adlanır və **E** ilə işarə olunur.

**a** şəklində elektrik cərəyanı 0 nöqtəsindən 1 nöqtəsinə yönəlmişdir. Mənbəyə qoşulan zaman kənar qüvvələr müsbət iş görür.



**b** əksinə qoşulmada isə daxili enerji kənar qüvvələrə qarşı yönəlir, onu dəf edir və mənfi iş görülür.



Elektrod potensialının qiyməti ***Nernst tənliyi*** ilə hesablanır.



**φ** ***–*** elektrod potensialı

**R** – universal qaz sabiti

**T** – mütləq temperatu

**z –** elektrod prosesində iştirak edən elektronların sayı

**F –** Faradey ədədi

**α –** məhluldakı metal ionlarının fəallığı,

**φ0**- standart elektrod potensialı olub, məhluldakı ionların fəallığı vahidə bərabər olan şəraitdə elektrod potensialına bərabərdir. Verilmiş elektrod üçün bu kəmiyyət sabitdir. Standart temperaturda (250C) yuxarıdakı Nernst tənliyi aşağıdakı şəklə düşür.



Duru məhlullar üçün bu tənlikdəki fəallığı qatılıqla əvəz etmək olar.



**YAKOBI-DANİEL QALVANİK ELEMENTİ**

Kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanı alınan cihaza qalvanik element deyilir. Yakobi-Daniel qalvanik elementi [CuSO4](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_759.html)[və ZnSO4](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_759.html) məhlullarına salınmış mis və sink elektrodlarından və məsaməli arakəsmə ibarətdir.



1. ZnSO4  və CuSO4 məhlulları;

2. elektrolitik körpü;

3. qalvanometr

**EHQ-nin KOMPENSASİYA ÜSULU İLƏ TƏYİNİ.**

Elektrik hərəkət qüvvəsinin tarazlıq qiymətini ölçmək üçün əsas şərt prosesin sonsuz yavaş getməsi, yəni elektrokimyəvi elementin çox kiçik cərəyanda işlə-məsidir. Bu şərt kompensasiya üsulunda ödənildiyindən həmin üsulun köməyi ilə EHQ-ni ölçmək olar. Bu məqsədlə laboratoriya praktikasında tədqiq olunan elementin EHQ-ni standart elementin EHQ-si ilə müqayisə edirlər. Kompensasiya üsulunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, nə cərəyan şiddətini, nə də müqaviməti bilməyə ehtiyac yoxdur. Yalnız **normal element** və elə **reoxord** lazımdır ki, onun istənilən hissəsinin müqaviməti həmin hissənin uzunluğu ilə düz mütənasib olsun.

***AB*** reoxordunun ucları sabit cərəyan mənbəyinə, məsələn EHQ-i E1 olan ***C*** akkumul-yatoruna birləşdirilir. Tədqiq edilən ***K*** elementinin EHQ-ni (Ex) tapmaq üçün ***C*** akkumul-yatoru və ***K*** elementi eyni qütbləri ilə reoxordun sol tərəfinə birləşdirilir. Kontakt nöqtəsinin reoxord üzərində yerini dəyişməklə elə bir ***D*** nöqtəsi tapılır ki, bu vəziyyətdə ***G*** qalvanometrinin əqrəbi sıfır üzərində dayansın Bu kəmiyyət akkumulyatorun EHQ-nin, yəni E1-in ancaq bir hissəsinə bərabər olub AD/AB nisbətinə bərabərdir.

 və ya  

İndi isə K elementinin əvəzinə EHQ-i məlum olan ***(E0)*** normal element birləşdirilsə, onda reoxordun kontaktı başqa bir ***D1*** nöqtəsində olanda qalvnometrin əqrəbi sıfırda dayanacaq. Bu halda yazmaq olar ki,



Sonuncu iki ifadədən alınır ki,



Beləliklə, normal elementin EHQ-ni (E0) və reoxordun kəsiklərinin uzunluğunu bilməklə istənilən elementin EHQ-ni ölçmək olar.

**Mühazirə mövzusu 6.**

**Plan**

**Elektrokimya**

**Məhlullarin elektrik keçiriciliyi və növləri**

**Kolrauş qanunu**

**Konduktometrik titrləmə**

**EHQ və elektrod potensialı**

**Yakobi – Daniel qalvanik elementi və onun quruluşu**

Elektrokimya – elektrokimyəvi reaksiyaların fiziki xassələrini öyrənir. Elektrokimyanı 3 hissəyə bölmək olar.

1. **Elektrolit nəzəriyyələri**
2. **Elektrokimyəvi termodinamika**
3. **Elektrokimyəvi kinetika**

**Elektrolit nəzəriyyələri** bir fazalı sistemlər olan elektrolitlərin tarazlıq və qeyri-tarazlıq xassələrini öyrənir.

**Elektrokimyəvi termodinamika** yüklü fazalar sərhəddində tarazlığın ümumi şərtlərini öyrənir.

**Elektrokimyəvi kinetika** yüklü hissəciklərin fazalar arası sərhədləri keçməsinin mexanizmini və kinetik qanunauyğunluqlarını öyrənir.

Enerjinin kimyəvi və elektrik formalarının qarşılıqlı çevrilməsinin yalnız elektrokimyəvi sistemlərdə baş verməsi **elektrokimyanın predmetini** təşkil edir.

Sistemin ən azı bir elektrokimyəvi oksidləşmə və bir elektrokimyəvi reduksiya reaksiyası baş verən qapalı fəza hissəsinə **elektrokimyəvi sistem** deyilir. Elektrokimyəvi sistem aşağıdakı tərkib hissələrə malikdir: Elektrokimyəvi sistemdə ion keçiriciliyinə malik mühit **elektrolit** adlanır.

Elektrolitlə təmasda olub, oksidləşdirici və reduksiyaedici ilə elektron mübadiləsində olan, həmçinin, xarici dövrəyə elektron verən və xarıcı dövrədədən elektron alan metal lövhələrə **elektrod** deyilir.

Elektrodları birləşdirən və onlar arasında cərəyanın keçməsini təmin edən metal naqil **xarici dövrə** adlanır.

Elektrokimyəvi sistemdə kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə və ya əksinə çevrilmə mümkündür. Özbaşına baş verən kimyəvi reaksiyanın enerjisini elektrik enerjisinə çevirən elektrokimyəvi sistemlərə **qalvanik element** və ya **cərəyanın kimyəvi mənbəyi** deyilir.

Elektronları xarici dövrəyə göndərən elektrod **mənfi elektrod** və ya **anod** adlanır.

Xarici dövrədən elektron qəbul edən elektrod **müsbət elektrod** və ya **katod** adlanır.

Xarici mənbənin elektrik enerjisi hesabına kimyəvi çevrilmə baş verən elektrokimyəvi sistemlərə **elektrolizer** və ya **elektrolitik vanna** deyilir.

Anod yaxınlığında olan elektrolit hissəsi **anolit**, katod yaxınlığında olan elektrolit hissəsi **katolit** adlanır.

Göründüyü kimi qalvanik elementdə və elektrolizerdə katod və anodun yüklərinin işarələri fərqlənir. Ancaq, hər iki halda **anod** reaksiya iştirakçısından elektron **alır**, **katod** reaksiya iştirakçısına elektron **verir**. Ona görə də **səthində oksidləşmə baş verən elektrod anod**, **reduksiya baş verən elektrod katod** adlanır.

Bioloji mayelərin əksəriyyəti tərkibində ionlar olan məhlullardır. Bioloji makromolekulların davamlıgı və biokimyəvi reaksiyaların sürəti sistemdəki ionların təbiətindən və qatılıgından asılıdır. *Elektrik məhlullarının elektrik cərəyanını keçirmək qabiliyyətinin tədqiqi* məhluldakı ionların xassələrini öyrənmək üçün ən sadə və əlverişli üsuldur.

Elektrik keçiriciliyi ($L$) elektrik müqavimətinin (***R***) tərsi olan kəmiyyətdir.

$$L=\frac{1}{R}=\frac{1 S}{ρl}=k\frac{S}{l}$$

ifadəsi ilə təyin edilir.

**K –** qiymətcə xüsusi müqavimətin (**ρ**) tərs qiyməti olub, xüsusi elektrik keçiriciliyi adlanır.

$l$ – elektrodlar arasındakı məsafə,

**S** – elektrodun səthidir.

**Xüsusi elektrik keçiriciliyi K** bir-birindən 1sm məsafədə olan və səthi 1sm2 olan iki elektrodun arasında yerləşən mayenin elektrik keçiriciliyinə deyilir.

Məhlulların elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün istifadə olunan sadə cihazin sxemi şəkildə göstərilmişdir. Hər bir belə qab üçün $\frac{S}{l}$ nisbəti məhlulun təbiətindən asılı olmayaraq dəyişməz kəmiyyət olub **qəfəs sabiti** adlanır. Adətən qəfəs sabitini tapmaq üçün S və ℓ-i ölçmək əvəzinə **xüsusi elektrik keçiriciliyi**dəqiq məlum olan standart məhluldan (KCl) istifadə edirlər.

**K = kKCl RKCl**

Məhlulları bir-biri ilə xüsusi elektrik keçiriciliyinə görə müqayisə etmək çətin olur, çünki bu məhlulların qatılıgı həmişə eyni olmur. Bu məqsədlə daha əlverişli kəmiyyət olan **molyar elektrik keçiriciliyindən**𝜆 ***(***ekvivalent elektrik keçiriciliyi) istifadə edirlər.

Elektrodlar arasında məsafə 1sm olan və daxilində 1q-ekv. Elektrolit həll olmuş maye sütununun elektrik **keçiriciliyinə molyar elektrik keçiriciliyi (λ)**deyilir. Beləliklə, xüsusi elektrik keçiriciliyindən fərqli olaraq molyar elektrik keçiriciliyi məhlulun vahid həcminə deyil, vahid kütləsinəaid edilir.

Xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyi bir-biri ilə aşağıdakı tənliklərlə əlaqələnir:

$$λ=\frac{k}{1000c}$$

Burada c-məhlulun molyar və ya ekvivalent qatılığıdır.

Məhlulların elektrik keçiriciliyi bir çox amillərdən asılıdır:

1. Elektrolitin təbiətindən
2. Elektrolitin qatılığından
3. Həlledicinin özlülüyündən
4. Dielektrik nüfuzluğundan
5. Temperaturdan

Elektrolitlərin xüsusi elektrik keçiriciliyinin k qatılıqdan asılılıq qrafiki (1 – H2SO4, 2 – KOH, 3 – CH3COOH)



Molyar elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan və durulaşmadan asılılıq qrafikləri:



Məhlulun xüsusi elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılıdır: temperaturun 10C yüksəlməsi xüsusi elektrik keçiriciliyinin 2 – 3 % artmasına səbəb olur.

Molyar elektrik keçiriciliyi qatılıq artdıqca azalır. Sonsuz durulaşmış məhlulda ekvivalent keçiricilik maksimal qiymət alır, çünki zəif elektrolitlərdə sonsuz durulaşma zamanı məhlulun özlülüyü azalır, dissosiasiya dərəcəsi isə artır. **Sonsuz durulaşmış məhlulun** molyar elektriuk keçiriciliyi λ∞ ilə işarə olunur.

Λ∞ elektrolitin xassəsini xarakterizə edən əsas kəmiyyətlərdən biridir. ***Qüvvətli elektrolitlər üçün ekvivalent elektrik keçi-riciliyinin zəif və qüvvətli elektrolitlərin qatılığından asılılığı*** Kolrauşun təklif etdiyi empirik formul ilə verilir.



Burada A – empirik sabit olub, həlledicinin təbiətindən və temperaturundan asılıdır.

Zəif elektrolitlərdə λ ∕ λ∞ nisbəti **dissosiasiya dərəcəsi**nə bərabərdir.



Qüvvətli elektrolitlərdə isə λ ∕ λ∞ kəmiyyəti **elektrik keçiricilik əmsalı** adlanır.

Sonsuz durulmuş məhlullarda qüvvətli elektrolit tam dissosiasiya edir və ionlar arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır. Hər bir ion başqa ionlardan asılı olmayaraq hərəkət edir.

Ekvivalent elektrik keçiriciliyinin zəif və qüvvətli elektrolitlərin qatılığından asılılığı **Kolrauş** tərəfindən müəyyən edilmişdir. **Kolrauş qanununa görə**(ionların müstəqil hərəkət qanunu) sonsuz durulmuş elektrolit məhlulunun maksimal keçiriciliyi iki həddin cəmi kimi göstərilə bilər.



- anionların və kationların sonsuz durulmuş məhlulda ekvivalent elektrik keçiriciliyidir. Beləliklə, məhlulların elektrik keçiriciliyini ölçməklə  tənliyinə, zəif elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsinə və Ostvaldın durulaşdırma qanununa əsasən dissosiasiya sabitini aşağıda verilən tənliyin köməyi ilə hesablamaq olar:



**KONDUKTOMETRİYA**

Məhlulun elektrik keçiriciliyini təyin etmək üçün məhlulun elektrik müqavimətini ölçmək lazımdır. Bu məqsəd üçün istifadə olunan cihaz **konduktometr**, üsulun özü isə **konduktometriya** adlanır.

Məhlulun müqavimətini ölçmək üçün onu müqaviməti məlum olan etalon ilə müqayisə edirlər. İstənilən konduktometrin iş prinsipinin əsasında **Kolrauş** körpüsü durur.

Tədqiq olunan maye və elektrodlar elektrolitik qabda (4) yerləşdirilir. Kolrauş körpüsü yüksək tezlikli cərəyan mənbəyi (1) ilə qidalanır. Reoxordda (2) hərəkət edən kontaktın (6) köməyi ilə onun elə vəziyyətini tapırlar ki, dövrədə cərəyan olmasın. Bu, sıfır indikatoru (5) ilə yoxlanılır (sıfır indikatoru kimi mikroampermetrdən və ya ossiloqrafdan istifadə etmək olar).

Bu hal üçün aşağıdakı şərt ödənilir:



Məhlulun elektrik keçiriciliyini ölçmək üçün elektrolit tökülən qabın sabitini bilmək lazımdır. Bu sabit (ona müqavimət tutumu da deyilir) elektrodlar arası məsafənin ($l$) onun səthinə (S) nisbəti kimi təyin edilir:



Adətən, K-nı tapmaq üçün xüsusi elektrik keçiriciliyi məlum olan məhlulun R müqavimətini ölçürlər:

**k = 𝜆 ∙ R**

Məhlulun müqavimətini və qabın sabitini bilərək və tənliyi nəzərə alaraq xüsusi elektrik keçiriliciyini və verilən qatılıqlı məhlul üçün ekvivalent keçiriciliyini hesablamaq olar.

Damarların qanla necə dolmasını tədqiq etmək üçün müqavimətin ölçülməsindən istifadə edirlər. Başqa hüceyrə mayelərinə nisbətən qanın elektrik keçiriciliyi az oldugundan damarlar qanla dolanda onların müqaviməti artır. **Reoqrafiya** adlanan bu tədqiqat üsulu müqavimətin zamana görə törəməsini tapmağa və ürəkdə, qara ciyərdə, böyrəkdə qan dövranını öyrənməyə imkan verir.

Konduktometrik titrləmə üç əsas əməliyyatdan ibarətdir:

* **titrlənən məhlula az-az titrant əlavə etməklə onun xüsusi elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi;**
* **təcrübələrin nəticələrinə görə xüsusi elektrik keçiriciliyinin titrantın miqdarından asılılıq qrafikinin qurulması;**
* **ekvivalent nöqtənin təyin edilməsi.**

Əvvəlcə qüvvətli əsasın (NaOH) qüvvətli turşu (HCl) ilə neytrallaşma reaksiyasını nəzərdən keçirək. Titrləmə zamanı əsasın elektrik keçiriciliyi azalacaq, çünki, mütəhərrikliyi çox olan OH- ionları əvəzinə məhlula mütəhərrikliyi az olan xlor ionları daxil olacaq:

**Na+ + OH‾ + H+ Cl‾ =H2O + Na+ + Cl**

Çox durulaşmış NaOH məhlulunun 250C-də elektrik keçiriciliyi Na+ və OH‾ ionlarının mütəhərrikliyinin cəminə bərabərdir. Tam neytrallaşma gedəndə məhlulun elektrik keçiriciliyi azalıb minimal qiymət alır və bu qiymət natrium xlorid məhlulunun elektrik keçiriciliyinə bərabər olur. Ekvivalent nöqtəsindən sonra əlavə olunmuş turşu məhlulda H+ və Cl‾ ionlarının ümumi sayını artırır.

Xüsusən yüksək mütəhərrikli H+ ionlarının əmələ gəlməsi məhlulun elektrik keçiriciliyinin yenidən yüksəlməsinə səbəb olur. Əgər natrium hidroksidin elektrik keçiriciliyinin məhlula əlavə edilmiş xlorid turşusunun miqdarından asılılıq qrafiki qurulsa, bir nöqtədə kəsişən iki düz xətt alınar. (a)

Bu kəsişmə nöqtəsi titrləmənin ekvivalent nöqtəsinə uyğun gəlir. Oxşar asılılıq qüvvətli turşunun qüvvətli əsas ilə titrlənməsində də alınır.

Zəif turşunu qüvvətli əsas ilə titrləyəndə yaxşı dissosiasiya edən duz əmələ gəldiyindən (yəni,ionların sayı artdığından) elektrik keçiriciliyi artır. Ekvivalent nöqtə əmələ gələn duzun elektrik keçiriciliyinə uyğun gəlir ( b).

Qələvinin artıq miqdarı məhlula əlavə ediləndə sistemin elektrik keçiriciliyi daha kəskin artır.

Qüvvətli əsas ilə qüvvətli və zəif turşunun qarışığını titrləyəndə a və b şəkillərinin ardıcıl olaraq toplanmasına uyğun gələn qrafik alınır (şəkil c).

Əyridə olan iki kəsişmə nöqtəsi müvafiq olaraq iki ekvivalent nöqtələrinə: birinci qüvvətli turşunun, ikinci isə zəif turşunun neytrallaşmasına uyğun gəlir.

Ümumi halda titrləmə əyrisi və onun düz xətləri arasında olan bucaq maddənin dissosiasiya dərəcəsindən və məhlulda olan ionların ekvivalent elektrik keçiriciliyindən asılıdır. Elektrik keçiriciliyi temperaturdan asılı olduğu üçün konduktometrik titrləməni sabit temperaturda aparmaq lazımdır.

**Elektrod –** elektron keçiricisi olub qarşı tərəfdə yerləşən elektrodla bilrikdə aralarındakı mühitə təsir edir. Elektrodlar çox hallarda metaldan və ya qrafitdən düzəldilir. Onlar elektrik cərəyanını ötürmək üçün tətbiq edilirlər.

Həmçinin kimyəvi reaksiyaların aparılmasında da elektrodlardan istifadə edilir. Məsələn, batareyadan sink elketrodundan ayrılan ionlar məhlula keçdikdə cərəyan yaradırlar. Müsbət yüklü elektrod [**anod**](http://az.wikipedia.org/wiki/Anod), mənfi yüklü isə [**katod**](http://az.wikipedia.org/wiki/Katod) adlanır.



Öz duzu ilə hazırlanan məhlula salınmış metallik lövhəni nəzərdən keçirək. Məsələn, sink sulfat məhluluna salınmış sink lövhə. Sink ionları metaldan məhlula keçdikləri üçün sink lövhə mənfi, məhlul isə müsbət yüklənir. Məhlula keçən ionlar əks yüklü lövhə tərəfindən cəzb olunur və iki faza sərhəddində ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır ki, bu da metal məhlul sərhəddində sıçrayışa səbəb olur. Belə potensial sıçrayışa **elektrod potensialı** deyilir.

Mis – sulfat məhluluna mis lövhə salanda mis ionları məhluldan lövhəyə keçir. Bunun nəticəsində mis lövhə müsbət, məhlul isə mənfi yüklənir. Bu halda da əmələ gələn ikiqat elektrik təbəqəsi potensial sıçrayışa səbəb olur.

Zn – ZnSO4 və CuSO4 sistemlərində yaranan tarazlıq **Zn ⇄ Zn2+ + 2e** və **Cu2+ + 2e ⇄ Cu** tənlikləri ilə ifadə olunur.

Əgər ZnSO4 və CuSO4 məhlullarını bir-birindən məsaməli diafraqma vasitəsilə ayirsaq və metal lövhələri naqillə birləşdirsək, yuxarıda göstərilən tarazlıq pozulacaq və elektron sink lövhədən mis lövhəyə keçəcək. Nəticədə sink lövhə həll olmağa başlayacaq. Mis lövhədə isə metal ayrılmağa başlayacaqdır. Beləliklə sink elektrodu üzərində oksidləşmə, mis elektrodu üzərində reduksiya prosesinin getməsi hesabına elektrik enerjisi yaranır.

Kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanı alınan cihaza **qalvanik element** deyilir. Yuxarıda göstərilən misalda elektrik enerjisi

**Zn + Cu2+ ⇄ Cu + Zn2+**

reaksiyası hesabına əmələ gəlir.

Sol elektrodda gedən reaksiya oksidləşmə **Zn0 – 2e → Zn2+** Sağ elektrodda gedən reaksiya isə reduksiya reaksiyaları adlanır **Cu2++ 2e→ Cu0**.

Qalvanik element dönən şəraitdə işləyən zaman alınan iş maksimal qiymətə malik olur. Qalvanik elementi təşkil edən elektrodların potensial-ları arasında maksimal fərq **elektrik hərəkət qüvvəsi**(EHQ) adlanır və **E** ilə işarə olunur.

**a** şəklində elektrik cərəyanı 0 nöqtəsindən 1 nöqtəsinə yönəlmişdir. Mənbəyə qoşulan zaman kənar qüvvələr müsbət iş görür.



**b** əksinə qoşulmada isə daxili enerji kənar qüvvələrə qarşı yönəlir, onu dəf edir və mənfi iş görülür.



Elektrod potensialının qiyməti ***Nernst tənliyi*** ilə hesablanır.



**φ** ***–*** elektrod potensialı

**R** – universal qaz sabiti

**T** – mütləq temperatu

**z –** elektrod prosesində iştirak edən elektronların sayı

**F –** Faradey ədədi

**α –** məhluldakı metal ionlarının fəallığı,

**φ0**- standart elektrod potensialı olub, məhluldakı ionların fəallığı vahidə bərabər olan şəraitdə elektrod potensialına bərabərdir. Verilmiş elektrod üçün bu kəmiyyət sabitdir. Standart temperaturda (250C) yuxarıdakı Nernst tənliyi aşağıdakı şəklə düşür.



Duru məhlullar üçün bu tənlikdəki fəallığı qatılıqla əvəz etmək olar.



**YAKOBI-DANİEL QALVANİK ELEMENTİ**

Kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanı alınan cihaza qalvanik element deyilir. Yakobi-Daniel qalvanik elementi [CuSO4](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_759.html)[və ZnSO4](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_759.html) məhlullarına salınmış mis və sink elektrodlarından və məsaməli arakəsmə ibarətdir.



1. ZnSO4  və CuSO4 məhlulları;

2. elektrolitik körpü;

3. qalvanometr

**EHQ-nin KOMPENSASİYA ÜSULU İLƏ TƏYİNİ.**

Elektrik hərəkət qüvvəsinin tarazlıq qiymətini ölçmək üçün əsas şərt prosesin sonsuz yavaş getməsi, yəni elektrokimyəvi elementin çox kiçik cərəyanda işlə-məsidir. Bu şərt kompensasiya üsulunda ödənildiyindən həmin üsulun köməyi ilə EHQ-ni ölçmək olar. Bu məqsədlə laboratoriya praktikasında tədqiq olunan elementin EHQ-ni standart elementin EHQ-si ilə müqayisə edirlər. Kompensasiya üsulunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, nə cərəyan şiddətini, nə də müqaviməti bilməyə ehtiyac yoxdur. Yalnız **normal element** və elə **reoxord** lazımdır ki, onun istənilən hissəsinin müqaviməti həmin hissənin uzunluğu ilə düz mütənasib olsun.

***AB*** reoxordunun ucları sabit cərəyan mənbəyinə, məsələn EHQ-i E1 olan ***C*** akkumul-yatoruna birləşdirilir. Tədqiq edilən ***K*** elementinin EHQ-ni (Ex) tapmaq üçün ***C*** akkumul-yatoru və ***K*** elementi eyni qütbləri ilə reoxordun sol tərəfinə birləşdirilir. Kontakt nöqtəsinin reoxord üzərində yerini dəyişməklə elə bir ***D*** nöqtəsi tapılır ki, bu vəziyyətdə ***G*** qalvanometrinin əqrəbi sıfır üzərində dayansın Bu kəmiyyət akkumulyatorun EHQ-nin, yəni E1-in ancaq bir hissəsinə bərabər olub AD/AB nisbətinə bərabərdir.

 və ya  

İndi isə K elementinin əvəzinə EHQ-i məlum olan ***(E0)*** normal element birləşdirilsə, onda reoxordun kontaktı başqa bir ***D1*** nöqtəsində olanda qalvnometrin əqrəbi sıfırda dayanacaq. Bu halda yazmaq olar ki,



Sonuncu iki ifadədən alınır ki,



Beləliklə, normal elementin EHQ-ni (E0) və reoxordun kəsiklərinin uzunluğunu bilməklə istənilən elementin EHQ-ni ölçmək olar.