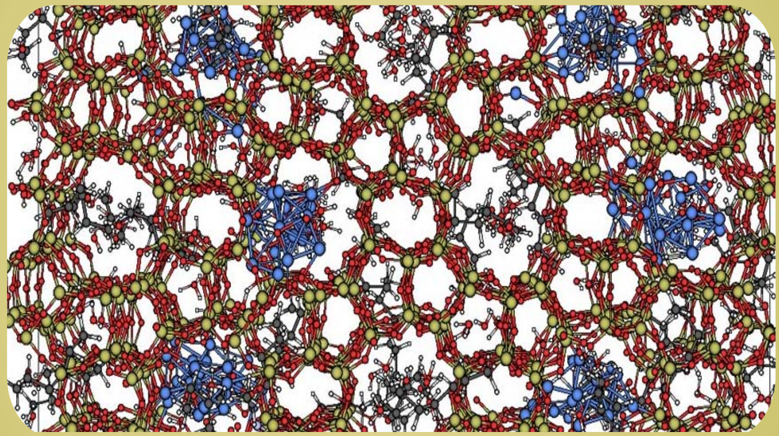
ننګرهـارساینس پوهنځی

فـزیکی کیمیا II

الکترولیتی محلولونه او الکترو کیمیا



سي ډي سره

پوهاند دوکتور خیر محمد ماموند

۱۳۹۴

خرڅول منع دي

فزیکی کیمیا II
الکترولیتی محلولونه او الکترو کیمیا

Physical Chemistry II
Electrolyte Solutions & Electrochemistry

پوهاند دوکتور خیر محمد ماموند
۱۳۹۴

Nangarhar Science Faculty

Afghanic

Prof Dr Khair Mohammad Mamond

Physical Chemistry II

Electrolyte Solutions & Electrochemistry

Funded by
Kinderhilfe-Afghanistan

with CD

ISBN 978-9936-620-12-4

9 789936 620124

Not For Sale

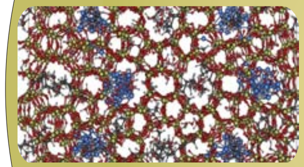
2015

فـزیکی کیمیا II

الکترولیتی محلولونه او الکترو کیمیا

پوهاند دوکتور خیر محمد ماموند

Afghanic



Pashto PDF
2015

Nangarhar Science Faculty
ننګرهار ساینس پوهنځی

Funded by
Kinderhilfe-Afghanistan

Physical Chemistry II

Electrolyte Solutions & Electrochemistry

Prof Dr Khair Mohammad Mamond

Download: www.ecampus-afghanistan.org

بسم الله الرحمن الرحیم

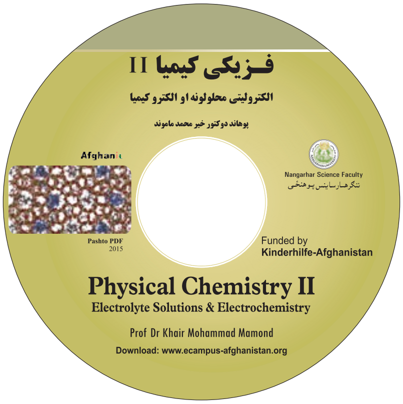
فــزیکی کیمیا II

الکترولیتی محلولونه او الکترو کیمیا

دوهم چاپ

پوهاند دوکتور خیر محمد ماموند

دغه کتاب په پی دی اف فورمت کی په مله سی دی کی هم لوستلی شی:



د کتاب نوم فزیکی کیمیا II (الکترولیتی محلولونه او الکترو کیمیا)
لیکوال پوهاند دوکتور خیر محمد ماموند
خپرندوی ننگرهار ساینس پوهنځی
ویب پاڼه www.nu.edu.af
چاپ شمېر ۱۰۰۰
د چاپ کال ۱۳۹۴، دوهم چاپ
ډاونلوډ www.ecampus-afghanistan.org
د چاپ ځای سهر مطبعه، کابل، افغانستان

د اکتاب د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کمیټې په جرمني کې د Eroes کورنۍ یوې خیریه ټولنې لخوا تمویل شوی دی.
اداری او تخنیکی چارې یې په آلمان کې د افغانیک موسسی لخوا ترسره شوی دي.
د کتاب د محتوا او لیکنې مسؤلیت د کتاب په لیکوال او اړونده پوهنځی پورې اړه لری. مرسته کوونکي او تطبیق کوونکي ټولنې په دې اړه مسؤلیت نه لري.

د تدریسي کتابونو د چاپولو لپاره له موږ سره اړیکه ونیسئ:
ډاکتر یحیی وردک دلوړو زده کړو وزارت کابل
تیلیفون 0756014640
ایمیل textbooks@afghanic.org

د چاپ ټول حقوق له مؤلف سره خوندي دي
ای اس بي ان: ISBN: 978 9936 620 124

د لوړو زده کړو وزارت پيغام

د بشر د تاريخ په مختلفو دورو کې کتاب د علم او پوهې په لاسته راوړلو، ساتلو او خپرولو کې ډېر مهم رول لوبولی دی. درسي کتاب د نصاب اساسي برخه جوړوي چې د زده کړې د کيفيت په لوړولو کې مهم ارزښت لري. له همدې امله د نړيوالو پيژندل شويو معيارونو، د وخت د غوښتنو او د ټولنې د اړتياوو په نظر کې نيولو سره بايد نوي درسي مواد او کتابونه د محصلينو لپاره برابر او چاپ شي.

له ښاغلو استادانو او ليکوالانو څخه د زړه له کومي مننه کوم چې دوامداره زيار يې ايستلی او د کلونو په اوږدو کې يې په خپلو اړوندو څانګو کې درسی کتابونه تأليف او ژباړلي دي، خپل ملي پور يې اداء کړی دی او د پوهې موتور يې په حرکت راوستی دی. له نورو ښاغلو استادانو او پوهانو څخه هم په درنښت غوښتنه کوم تر څو په خپلو اړوندو برخو کې نوي درسي کتابونه او درسي مواد برابر او چاپ کړی، چی له چاپ وروسته د ګرانو محصلينو په واک کې ورکړل شي او د زده کړو د کيفيت په لوړولو او د علمي پروسې په پرمختګ کې يې نېک ګام اخيستی وي.

د لوړو زده کړو وزارت دا خپله دنده بولي چې د ګرانو محصلينو د علمي سطحې د لوړولو لپاره د علومو په مختلفو رشتو کې معياري او نوي درسی مواد برابر او چاپ کړي.

په پای کی د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کميټې له رئيس ډاکتر ايروس او زموږ همکار ډاکتر يحيی وردګ څخه مننه کوم چې د کتابونو د خپرولو لپاره يې زمينه برابره کړېده.

هيله منده يم چی نوموړې ګټوره پروسه دوام وکړي او پراختيا ومومي تر څو په نيږدې راتلونکې کې د هر درسي مضمون لپاره لږ تر لږه يو معياري درسي کتاب ولرو.

په درنښت

پوهنوال دوکتور فريده مومند

د لوړو زده کړو وزيره

کابل، ۱۳۹۴

د درسي کتابونو چاپول

قدرمنو استادانو او ګرانو محصلينو!

د افغانستان په پوهنتونونو کې د درسي کتابونو کموالی او نشتوالی له لويو ستونزو څخه ګڼل کېږي. يو زيات شمير استادان او محصلين نوي معلوماتو ته لاس رسی نه لري، په زاړه ميتود تدريس کوي او له هغو کتابونو او چپترونو څخه ګټه اخلي چې زاړه دي او په بازار کې په ټيټ کيفيت فوتوکاپي کېږي.

تراوسه پورې مونږ د ننګرهار، خوست، کندهار، هرات، بلخ او کاپيسا د طب پوهنځيو او کابل طبي پوهنتون لپاره ۱۷۶عنوانه مختلف طبي تدريسي کتابونه چاپ کړي دي، چې د هغوی له جملې څخه ۹۵ د DAAD او ۸۰ نور د kinderhilfe-Afghanistan په مالي مرسته چاپ شوي دي. د ننګرهار پوهنتون لپاره د ۲۰ نورو غيرطبي کتابونو د چاپ چارې رواني دي. د يادونې وړ ده چې نوموړي چاپ شوي کتابونه د هيواد ټولو طب پوهنځيو ته په وړيا توګه ويشل شوي دي.

هر څوک کولای شي ټول چاپ شوی طبي او غير طبي کتابونه

د www.afghanistan-ecampus.org ويب پاڼې څخه ډاونلوډ کړي.

دا کړنې په داسې حال کې تر سره کېږي چــــې د افغانستان د لوړو زده کــــړو وزارت د (۲۰۱۰ ـ ۲۰۱۴) کلونو په ملي ستراتيژيک پلان کې راغلي دي چې:

" د لوړو زده کړو او د ښوونې د ښه کيفيت او زده کوونکو ته د نويو، کره او علمي معلوماتو د برابرولو لپاره اړينه ده چې په دري او پښتو ژبو د درسي کتابونو د ليکلو فرصت برابر شي د تعليمي نصاب د ريفورم *لپاره له انګريزي ژبې څخه دري او پښتو ژبو ته د کتابونو او درسي موادو ژباړل اړين دي، له دې امکاناتو څخه پرته د پوهنتونونو محصلين او استادان نشي کولای عصري، نويو، تازه او کره معلوماتو ته لاس رسی پيدا کړي" .*

د لوړو زده کړو وزارت، پوهنتونونو، استادانو او محصلينو د غوښتنې په اساس موږ دا پروګرام غير طبي برخو ته لکه ساينس، انجنيري، کرهنې او نورو پوهنځيو ته هم وغځاوه، تر څو د مختلفو پوهنتونونو او پوهنځيو د اړتيا وړ کتابونه چاپ شي.

مونږ غواړو چې د درسي کتابونو په برابرولو سره د هيواد له پوهنتونو سره مرسته وکړو او د چپټر او لکچر نوټ دوران ته د پای ټکی کېږدو. د دې لپاره دا اړينه ده چې د لوړو زده کړو د موسساتو لپاره هر کال څه نا څه ۱۰۰ عنوانه درسي کتابونه چاپ شي.

له ټولو محترمو استادانو څخه هيله کوو، چې په خپلو مسلکي برخو کې نوي کتابونه وليکي، وژباړي او يا هم خپل پخواني ليکل شوي کتابونه، لکچر نوټونه او

چیټرونه ایډیټ او د چاپ لپاره تیار کړي. زمونږ په واک کې یې راکړي، چې په ښه کیفیت چاپ او وروسته یې د اړوندې پوهنځۍ استادانو او محصلینو په واک کې ورکړو. همدارنګه د یادو شویو ټکو په اړوند خپل وړاندیزونه او نظریات له مونږ سره شریک کړي، تر څو په ګډه پدې برخه کې اغیزمن ګامونه پورته کړو.

د یادونې وړ ده چې د مولفینو او خپروونکو له خوا پوره زیار ایستل شوی دی، ترڅو د کتابونو محتویات د نړیوالو علمي معیارونو په اساس برابر شي، خو بیا هم کیدای شي د کتاب په محتوی کې ځینې تیروتنې او ستونزې ولیدل شي، نو له درنو لوستونکو څخه هیله مند یو تر څو خپل نظریات او نیوکې مولف او یا مونږ ته په لیکلې بڼه راولیږي، تر څو په راتلونکي چاپ کې اصلاح شي.

د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کمیټې او د هغې له مشر ډاکتر ایروس څخه ډېره مننه کوو چې د دغه کتاب د چاپ لګښت یې ورکړی دی. دوی په تیرو کلونو کې هم د ننګرهار د طب پوهنځي د ۸۰ عنوانه طبي کتابونو د چاپ لګښت پر غاړه درلود.

په ځانګړي توګه د جي آی زیت (GIZ) له دفتر او (Center for International) CIM Migration & Development چې زما لپاره یې په تېرو پنځو کلونو کې په افغانستان کې د کار امکانات برابر کړی دي، هم د زړه له کومې مننه کوم.

د لوړو زده کړو وزیره پوهنوال دوکتور فریده مومند، علمي معین پوهنوال محمد عثمان بابري، مالي او اداري معین پوهنوال ډاکتر ګل حسن ولیزي، د ننګرهار پوهنتون سرپرست رییس پوهنوال ډاکتر محمد طاهر عنایت، د ننګرهار پوهنتون پوهنځیو رییسانو او استادانو څخه مننه کوم چې د کتابونو د چاپ لړۍ یې هڅولې او مرسته یې ورسره کړې ده. د دغه کتاب له مولف څخه ډېر منندوی یم او ستاینه یې کوم، چې خپل د کلونو کلونو زیار یې په وړیا توګه ګرانو محصلینو ته وړاندې کړ.

همدارنګه د دفتر له همکارانو هر یو حکمت الله عزیز، احمد فهیم حبیبي او فضل الرحیم څخه هم مننه کوم چې د کتابونو د چاپ په برخه کې یې نه ستړې کیدونکې هلې ځلې کړې دي.

ډاکتر یحیی وردګ، د لوړو زده کړو وزارت سلاکار

کابل، جون ۲۰۱۵

د دفتر ټیلیفون: ۰۷۵۶۰۱۴۶۴۰

ایمیل: textbooks@afghanic.org

لمړی فصل

عنوان	مخ
الکترولیتي محلولونه	۵
مالکي	۵
تیزاب او قلوي	۱۳
د تیزاب او قلوي تتر	۲۴
بفر محلولونه	۳۳

دویم فصل الکترو کیمیا

الکترو کیمیا	۴۲
فعالیت او د فعالیت ضریب	۴۵
برقي جریان او کیمیا وي تعامل	۶۴
د الکتولیتي محلولونو بریښنا تیرونه	۶۷
دایونو خوځښت او بریښنا تیرونه	۷۸
دوه پوښي برقي طبقه	۹۰
ستندرد الکترودي پوتانسیلونه	۹۵
د ګلواني حجري ستندرد پوتانسیل ، دنرنست معادله	۱۱۵

دګلواني حجرو ترمودينامیک	۱۲۷
د الکتروکیمیاوي حجرو ډولونه	۱۳۸
د الکترودونو ډولونه	۱۴۶
تماسي (نفوذي) پوتانسیل	۱۵۳
ایون غوره کونکی الکترود	۱۵۵
ښیښه یی الکترود	۱۶۱-۱۵۵
الکترولیز	۱۷۵
الکتروګراویمتري	۱۸۲
کولومتري	۱۸۶
امپیرومتري	۲۰۰
ولټا متري	۲۱۲

سريزد

الکتروکیمیا د فزيکي کيميا يوه خورا دمهمه څانگه ده . په الکترو کيميا کي د کيمياوي تعاملونو سره مل فزيکي پديدی لکه الکتروليز او په بطريو کي د برقي جريان منځ ته راتلل مطالعه کيږی . په طبيعت کي د لندبل او لندي هوا تر آغيز لاندي د فلزي وسايلو لکه پلونو ، د اوبو د بندونواو څيني نورو ودانيو د زنگ وهلو او په خپل سر خوړل کيدلو په علت او ميخانيکيت پوهيدل اود دادول پيښو دمخنيوي لاری چاری په گوته کول د الکترو کيميا د پو هي په واسطه تر سره کيدای شي . د کيمياوي موادو د پيژندني خورا معاصر متودونه لکه ولتامتري ، کولو متري ، پوتانسيو متري ، امپيرومتري ، الکترو گراويمتري ، کاندکتو متري ، الکتروليز اود کيمياوي څيړنو نوري لاري په الکتروکيميا کي تشريح کيږي . همدا رنگه د علمي څيړنو معاصر وسايل لکه pH مترونه ، دبوی اوغاز ونو د پيژندني الکترونيکي پزي ، په وينه کي د منحل اکسيجن د کچي د معلومولو آلي او گڼ شمير نوري اتومات وسيلي چي په صنعت او طبابت کي کارول کيږي د الکتروکيميا د پوهي په رڼا کي جوړي شوی دی .

لومړی فصل
الکترولیتي محلولونه

الکترولیتي محلولونه (Electrolyt Solutions):

په اوبو او نورو قطبي محللونو کې دمالګې، قلوي او تیزاب محلولونه د الکترولیتي محلولونو په ډله کې راځي.

اول–مالګې(salts):

مالګې قوي الکترولیتونه دي. اکثره مالګې په اوبو کې په ټاکلي اندازه حل او د تودوخې په ټاکلي درجه کې د مالګې مشبوع محلول جوړېږي. په مشبوع محلول کې څومره مالګه چې په اوبو کې حلېږي او محلول جوړوي ، هغومره مالګه بیرته د محلول څخه جلا او کرستل کیږي . یعنې د تودوخې په ټاکلې درجه کې د انحلال په عملیه کې دینامیکي تعادل رامینځ ته کیږي . د بیلګې په توګه د تودوخې په ټاکلي درجه کې په اوبو کې د AgCl لږ حل کیدونکې مالګې د مشبوع محلول لپاره لیکو چې:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

$$K_D = \frac{[Ag^{+}][Cl^{-}]}{[AgCl_{(s)}]}$$

په پورتنۍ افاده کې $[AgCl_{(s)}]$ په کرستل کې د مالګې غلظت ښيي . دا چې د خالصې مالګې په کرستل کې د مالګې غلظت ثابت دی نو لیکو چې

$$K = [AgCl_{(s)}]$$

$$KK_D = [Ag^+][Cl^-] = Ksp \; .... \; (I\text{-}1)$$

په (I-1) افاده کې Ksp د انحلالیت د ضرب حاصل نومیږي . د مالګو د Ksp قیمت د تودوخې په ټاکلې درجه کې ثابت او په جدولو کې وروکول کیږي . د Ksp د قیمت له مخې کیدای شي چې په محلول کې د مالګې د حل کیدو ممکن مقدار پیدا شي.

....

مثال: د $CaCO_3$ د انحلالیت د ضرب حاصل د تودوخې په 25°C کې لاندې ورکړل شوی دی.

$$Ksp = 45.2 \times 10^{-10}\ M^2$$

د $CaCO_3$ انحلالیت د تودوخې په 25°C کې پیدا کړئ.

حل:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{+2}.aq + CO_3^{-2}.aq$$

$$Ksp = [Ca^{+2}.aq][CO_3^{-2}.aq] = 45.2 \times 10^{-10}\ M^2$$

$$[Ca^{+2}.aq] = [CO_3.aq]$$

$$[Ca^{+2}.aq] = \sqrt{45.2 \times 10^{-10} M^2} = 6.7 \times 10^{-5}\ Mol/Liter$$

....

د مالګو پر انحلالیت د شریک ایون آغیز (The common ion effect):

په اوبو کې د کلسیم سلفیت انحلالیت په پام کې نیسو:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{+2}.aq + SO^{-2}_4.aq$$

$$Ksp = [Ca^{+2}.aq][SO^{-2}_4.aq] = 2.4 \times 10^{-5}\ M^2$$

د تودوخې په ټاکلې درجه کې د $CaSO_{4\,(s)}$ په مشبوع محلول کې هم د $Ca^{+2}.aq$ او $SO^{-2}_4.aq$ ایونونه او هم د $CaSO_{4(s)}$ کرستلونه موجود وي چې د $[Ca^{+2}.aq]$ او $[SO_4.aq]$ د ضرب حاصل (Ksp) ثابت دی. که په دغسې محلول کې د $Ca^{+2}.aq$ ایونو غلظت د یوې بلې مادې (لکه $CaCl_2$) د اضافه کولو له لارې زیات کړای شي نو دلته د $SO_4^{-2}.aq$ غلظت باید کم شي تر څو د Ksp قیمت تغیر و نه کړي (ثابت پاتې شي). یعنې په دغه محلول کې د Ca^{+} د ایونو په اضافه کولو سره د $CaSO_4$ انحلالیت کمیږي. همدا ډول په دغه مشبوع محلول کې که د $SO_4^{-2}.aq$ غلظت د یوې بلې مادې (لکه K_2SO_4) د اضافه کولو له لارې زیات کړای شي نو دلته د $Ca^{+2}.aq$ غلظت یعنې د $CaSO_4$ انحلالیت بیاهم کمیږي. نو بیا ویل کیږي چې که د یوې لږ حل کیدونکې مالګې په مشبوع محلول کې د همدغه مالګې یو ډول ایونونه وراضافه شي نو د نوموړې مالګې انحلالیت کمیږي. یا په بل عبارت که په یو محلول کې د یوې

مالګې يو ډول ايونونه د پخوا څخه موجود وي نو په دغه محلول کې دا مالګه لږه حل کيږي. دا پيښه د شريک ايون د آغيز په نوم ياديږي

پر انحلاليت د ايوني قوې آغيز (The effect of ionic strength):

که د يوې لږ حل کيدونکې مالګې پر محلول بله داسې مالګه چې ايونونه ئې په محلول کې د موجودو ايونو سره تعامل نه کوي (صرف د محلول ايوني قوه زياتوي). واچول شي دلته د لږ حل کيدونکې مالګې انحلاليت زياتيږي. د بيلګې په توګه که د $CaSO_4$ مشبوع محلول ولرو او پر دغه محلول د KNO_3 مالګه واچول شي نو دلته د $CaSO_4$ انحلاليت زياتيږي دا ځکه چې د K^+ او NO_3^- ايونونه په محلول کې د موجودو ايونو ($SO_4^{-2}.aq$, $Ca^{+2}.aq$) سره تعامل نه کوي. د محلول د ايوني قوې دزياتيدو سره په هغه کې د لږ حل کيدونکې مالګې د انحلاليت زياتيدل په محلول کې د هر ايون چاپيره د ايوني اتوموسفير (د دې کتاب87 مخ) سره تړاو لري. په محلول کې د د دواړو ايونو ($SO_4^{-2}.aq$ او $Ca^{+2}.aq$) چاپيره ايوني اتوموسفيرونه د دغه ايونو د بيرته يو ځای کيدو مخه نيسي (د $CaSO_4$ مالګې د حل کيدو سره مرسته کوي). کله چې د K^+ او NO_3^- ايونونه د $CaSO_4$ په محلول کې اضافه شي نو دغه ايونونه د Ca^{+2} او SO_4^{-2} چاپيره ايوني اتوموسفير کې ننوځي. د Ca^{+2} او SO_4^{-2} چاپيره ايوني اتوموسفير نور هم غليظ او د دغه ايونو دبيرته يو ځای کيدو امکانات لا هم کموي او په دې توګه د $CaSO_4$ د حل کيدو سره مرسته کوي

د مالګو پر انحلالیت د کامپلکس ایون د جوړیدو اغیز

:(The effect of complex ion formation)

که د X^- ایون د M^+ ایون ته رسوب ورکوي نو لیدل کیږي چې دلته په محلول کې د X^- انیون دزیاتیدو سره د MX رسوب د بیرته حل کیدو سبب ګرځي. دلته د MX رسوب د بیرته حل کیدو لامل د MX^-_2 کامپلکس ایون جوړیدل بلل کیږي. همدارنګه که د Pb^{+2} او I^- ایونو دتعامل څخه جامد PbI_2 جوړیږي نو د لي- شاتلي د پرنسیپ له مخې که د تعامل په چاپیریال کې د I^- ایونونه زیاتیږي نو د Pb^{+2} ایونو نه کمیږي.

$$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{+2} + 2I^- \qquad (1-1)$$

$$Ksp = [Pb^{+2}][I^-]^2 = 7.9 \times 10^{-9}$$

مګر کله چې د I^- ایونو غلظت ډیر زیاتیږي د PbI_2 رسوب بیرته حل کیږي. چې دا پیښه د یو لړ کامپلکس مرکبونو په جوړیدو پورې مربوط ګڼي:

$$Pb^{+2} + I \overset{K1}{\leftrightarrow} Pb^+I$$

$$K_1 = [Pb^+I] / [Pb^{+2}I][I^-] = 1.\,10^2 \ldots\ldots(1\text{-}2)$$

$$Pb^{+2} + 2I^- \overset{\beta 2}{\leftrightarrow} PbI_2.aq$$

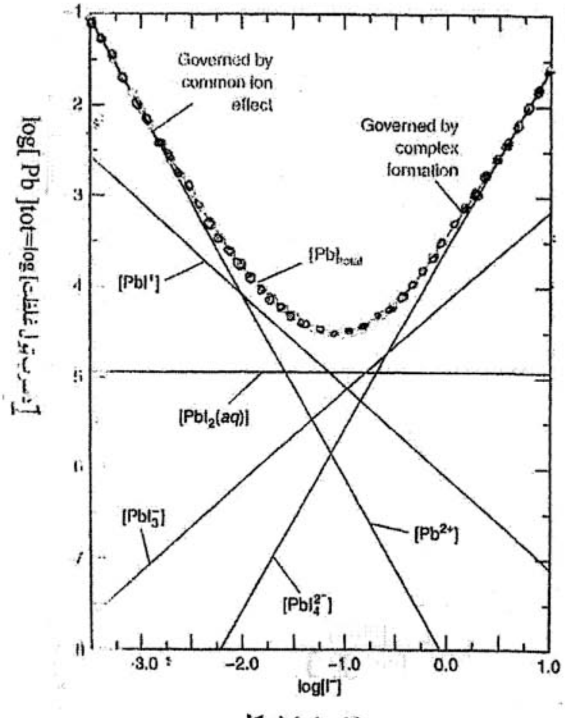
$$\beta_2 = [PbJ_2.aq] / [Pb^{+2}][I^-]^2 = 1{,}4.10^3 \ldots \qquad (1\text{-}3)$$

$$Pb^{+2} + 3I^- \overset{\beta 3}{\leftrightarrow} PbI_3^-$$

$$\beta_3 = [PbI_3^-] / [Pb^{+2}][I^-]^3 = 8{,}3.10^3 \ldots\ldots \qquad (1\text{-}4)$$

$$Pb^{+2} + 4I^- \underset{}{\overset{\beta_4}{\rightleftharpoons}} PbI_4^{-2}, \quad \beta_4 = \frac{[PbI_4^{\ -2}]}{[Pb^{+2}][I^-]^4} = 3.0 \times 10^4$$

(I-5)



شکل(1-1)

د PbI_2په محلول کي د I^-دايونو دغلظت دزياتيدوسره دسرب د ټول مقدار تغير

په (3 – I) تعامل کي $PbI_2.aq$ حل شوی PbI_2 ښيي. دلته دايودين دوه اتومه د سرب د يوه اتوم سره اړيکه لري. (3 – I) تعامل د

(I – 1) تعامل رجعي تعامل نه دی په کوم کې چې $PbI_{2(s)}$ جامده ماده ده. د I^- په ټیټو غلظتونو کې په محلول کې د سرب ټول مقدار د شریک ایون دآغیزد قانون له مخې تغیر مومي. او د I^- په لوړو غلظتو کې د (I - 2) څخه تر (I – 5) تعاملونه صورت مومي یعنې د I^- د ایونو د غلظت د زیاتیدو سره کیمیاوي تعادل ښي لور ته درنیږي او په محلول کې د سرب ټول مقدار : یوائې د Pb^{+2} د ایونو په پرتله زیات وي. (I-1 شکل).

....
......

سوال: د PbI_2 په مشبوع محلول کې د I^- د ایونو غلظت لاندې ورکړل شوی دی.

$$a - [I^-] = 0.001\ M$$

$$b - [I^-] = 1.0\ M$$

په دغه محلولونو کې د $PbI_2.aq$, PbI^+., PbI_3^-., او PbI_4^{-2} غلظتونه حساب کیږي.

حل:

a – د (I – 1) تعامل د Ksp د قیمت له مخې لیکو چې:

$$[Pb^{+2}] = Ksp / [I^-]^2 = 7.9 \times 10^{-3}\ M$$

د (I – 2) څخه تر (I – 5) تعاملونو له مخې لیکو:

$$[PbI^+] = K_1[Pb^{+2}][I^-] = (1x10^2)(7.9x10^{-3})(1x10^{-3}) = 7.9x10^{-4}\ M$$

$$[PbI_{2.\ aq}] = \beta_2.[Pb^{+2}]\ [I^-]^2 = 1,1.\ 10^{-5}M$$

$$[\ PbI^-_3] = .\beta_3\ [\ Pb^{+2}]\ [\ I^-\ ]^3 = 6,6\ .10^{-8}\ M$$

$$[\ PbI_4^{-2}] = \beta_4[\ Pb^{+2}][\ I^-]^4 = 2,4\ .\ 10^{-10}M$$

b– که $[I^-] = 1,0\ M$ وي په پام کې ونیول شي نو لیکو:

$$[\ Pb^{+2}\ ] = 7,9\ .\ 10^{-9}\ M\ ,\ \ [\ PbI_3^-] = 6,6\ .\ 10^{-5}\ M$$

$$[PbI^+] = 7,9\ .10^{-7}M\ \ ,\ [\ PbI_4^{-2}\ ] = 2,4\ .\ 10^{-4}\ M\ ]$$

$$[\ PbI_{2.aq}\ ]=1,1.\ 10^{-5}\ M$$

او په محلول کې د سرب ټول مقدرا مساوي کيږي:

$$[\ Pb]_{tot} = [Pb^{+2}\ ] + [PbI^+] + [\ PbI_2.aq] + [PbI_3^-]+[PbI_4^{-2}]$$

a– کله چې $[I^-]= 10^{-3}M$ وي نو. $[Pb]_{tot} = 8,7.10^{-3}M$ کيږي چې د هغې 91% Pb^{+2} دی او کله چې $[I^-]$ زیاتیږي نو د (I-1) معادلې له مخې د $[Pb]_{tot}$ قیمت کمیږي. مگر د $[I^-]$ په لوړو قیمتونو کې د کامپلکس مرکب د جوړیدو په وجه د $[Pb]_{tot}$ قیمت هم لوړیږي (I-1 شکل).

b– که $[I^-] = 1,0\ M$ وي د $[Pb]_{tot}$ قیمت $3,2.10^{-4}$ کيږي چې د هغې 76% , PbI_4^{-2} کامپلکس دی.

....

دوېم: تيزاب او قلوي(acid and base):
ځينې پوهان تيزاب او قلوي داسې تعريفوي.

1-د ارهينوس(Arrhenius) د تيورۍ په اساس هغه مرکب چې په اوبو کې حل شي او د H^+ (H_3O^+)ايون آزاد کړي د تيزاب په نوم ياديږي لکه د HX مرکب که تيزاب وي نو هغه د اوبو سره دا ډول تعامل کوي:

$HX \leftrightarrow H^+ + X^-$ د تيزاب د الکتروليتي انفکاک معادله

$HX + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + X^-$ د اوبو سره د تيزاب د تعامل معادله

H_3O^+د اکسونيم يا هايدروکسونيم يا د هايدرونيم ايون په نوم او H^+د هايدروجن ايون يا پروتون اوHX د پروتوني تيزاب په نوم ياديږي.

د ارهينوس د تيورۍ په اساس قلوي داسې مرکب دی چې په اوبو کې حل شي نو د هايدروکسيل OH^-ايون آزادوي . د فلزاتو اکسايدونه او هايدروکسايدونه اوامونياک د قلوياتو په ډله کې راځي.

$$BaO_{(s)} + H_2O_{(L)} \rightarrow Ba(OH)_2 \leftrightarrow Ba^{+2}_{aq} + 2OH^-_{aq}$$

$$NH_{3(g)} + H_2O \rightarrow NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+{}_{aq} + OH^-{}_{aq}$$

د تيزاب او قلوي تعامل د خنثوي تعامل په نوم ياديږي. يعنې په دغه تعامل کې د تيزاب آزاد ايونونه (H^+)او د قلوي آزاد آيونونه

OH^-يو بل خنثی کوي (يو يل سره تعامل کوي) او اوبه جوړوي او په دغه تعامل کې مالګه هم لاس ته راځي.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$$

۴- د لاوري – برنستد (Lawry-Brensted) د تیوری له مخې تیزاب پروتون ورکونکې او قلوي پروتون اخستونکې ماده ده لکه:

$$HCN + H_2O \underset{۲}{\overset{۱}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + CN^-$$

دچپ لاس نه ښي لاس ته (→) تعامل (1)کې HCN تیزاب دی چې اوبو ته H^+(پروتون) ورکوي او اوبه (H_2O)چې H^+ اخلي قلوي بلل کیږي. د ښی لاس څخه وچپ لاس ته(←) تعامل (2)کې H_3O^+ تیزاب اوCN^- قلوی ده . دلته HCN د CN^- قلوی کا ِنجوګیت تیزاب او CN^- دHCN تیزاب کانجوګیت قلوي بلل کیږي. همد ا ډول H_3O^+ ته د H_2O کانجوګیت تیزاب او H_2O ته د H_3O^+ کانجوګیت قلوي وايي. د قوي تیزاب کانجوګیت قلوي ضعیفه او د ضعیفه تیزاب کانجوګیت قلوي قوي وي. د دې تعریف له مخې اوبه په یو تعامل کې د تیزاب او به بل تعامل کې د قلوي په توګه عمل کوي.

لکه: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

دلته H_2O د OH^- کانجوګیت تیزاب دی.

۳- دلیوس (Lewis)دتیورۍ په اساس هغه اتوم یا مرکب چې دالکترونو جوړه اخلي، تیزاب (د لیوس تیزاب) او هغه اتوم یا مرکب چې د الکترونو جوړه د لاسه ورکوي قلوي (د لیوس قلوي) یادیږي. په لاندې تعاملونو کې:

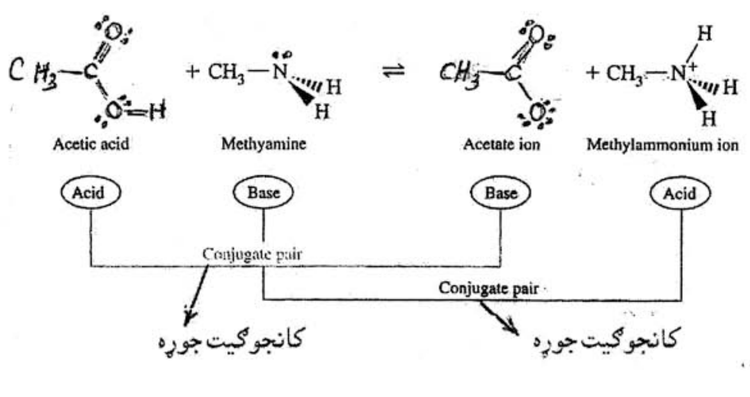
$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad (H^+ : \bar{O}H) \rightarrow (H:OH)$ (2-1)

$NH_3 + BCl_3 \rightarrow H_3N: BCl_3$ (2-2)

په (2-1)تعامل کې (:OH) قلوي او H^+تیزاب او په (2-2) تعامل کې $H_3N:$ قلوي اوBCl_3 (د لیوس تیزاب) دی.

کانجوګیت تیزاب او قلوي (conjugate acids and bases):

د یو تیزاب او یوې قلوي تر منځ د تعامل حاصل هم د تیزاب او قلوي په نوم یادوي.



د استیت ایون یوه قلوي ده ځکه چې دغه ایون کولای شي پروتون H^+واخلي او په استک اسید واوړي. متایل امونیم ایون تیزاب دی دا ځکه چې کولای شي پروتون دلاسه ورکړي او په متایل امین واوړي . استک اسید او د هغه ایون (استیت) د تیزاب قلوي کانجوګیت جوړه ده. متایل امین او د هغه ایون (متایل امونیم) هم د تیزاب قلوي کانجوګیت جوړه بلل کیږي. نو بیا کانجوګیت تیزاب او قلوي د H^+ د ایون د راکړې ورکړې له لارې یو بل سره تړاو لري.

پروتوني تیزاب او قلوي (protic acid and base):

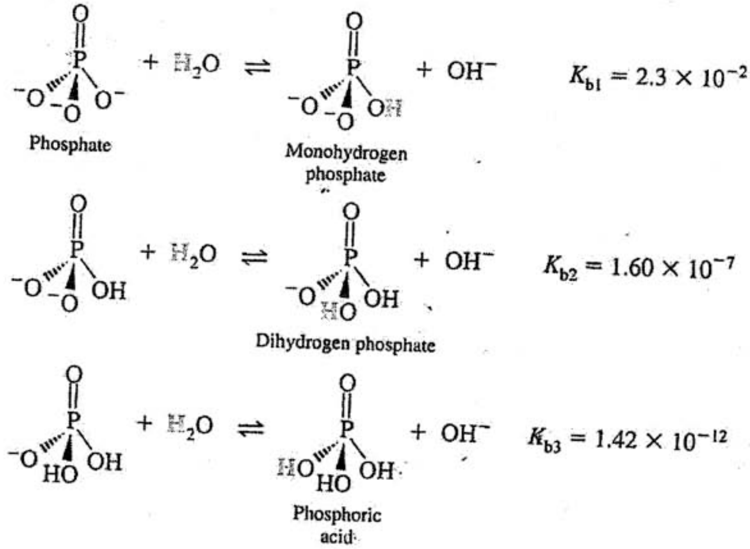
هغه کیمیاوي ماده چې په اوبو کې واچول شي او په اوبو کې د $H^+(H_3O^+)$ د ایونو غلظت زیات کړي د پروتوني تیزاب په نوم او کومه کیمیاوي ماده چې په اوبو کې واچول شي او په اوبو کې د $H^+ (H_3O^+)$ د ایونو غلظت لږ کړي یا په بل عبارت به اوبو کې د OH^- د ایونو غلظت زیات کړي د قلوي په نوم یادیږي.

زیات پروتوني تیزاب او قلوي (polyprotic acid and base):

دا مرکبونه له دوه ځخه زیات پروتونونه د لاسه ورکوي او یا ئې اخلي. د بیلګې په توګه اکزالک اسید دوه پروتوني تیزاب او د فاسفیت ایون دري اساسه قلوي ده.

$$\underset{\text{Oxalic acid}}{HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Monohydrogen oxalate}}{^-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} \quad K_{a1} = 5.37 \times 10^{-2}$$

$$^-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{Oxalate}}{^-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-} \quad K_{a2} = 5.42 \times 10^{-5}$$



د K_aاو K_b تر مینځ اړیکه(relation between Ka and Kb):

د اوبو په محلول کې د یو تیزاب او د دغه تیزاب د کانتجوګیت قلوي د انفکاک د ثابتونو (K_aاو K_b) تر مینځ اړیکه په اوبو کې د HAد محلول په مثال کې په پام کې نیسو :

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^- \quad , \quad K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

$$A^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HA , \quad K_b = [OH^-][HA]/[A^-]$$

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad K_w = K_a \cdot K_b$$

$$K_w = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = K_a . K_b \qquad (I\text{-}2)$$

....

......

- مثال1 : د استک اسید د الکترولیتي انفکاک ثابت ($K_a = .1,75.10^{-5}$)دی. د دې تیزاب د کانجوګیت قلوي (د استیت د ایون) K_b حساب کړئ.

حل:

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^- , K_a = 1,75 . 10^{-5}$$

$$K_a . K_b = K_w$$

$$K_b = K_w / K_a = 1,0 . 10^{-14} / 1,75 . 10^{-5} = 5,7 . 10^{-10}$$

مثال 2 : د متایل امین د انفکاک ثابت($K_b = 4,47 . 10^{-4}$) دې . د دې قلوي د کانجوګیت تیزاب (متایل امونیم ایون) د انفکاک ثابت (K_a) حساب کړی.

حل:

$$C H_3\text{-} NH_2 + H_2O \leftrightarrow CH_3 - NH_3^+ + OH^- , \quad K_b = 4,47 .10^{-4}$$

$$K_a = K_w / K_b = 1,0 . 10^{-14} / 4,47 . 10^{-4} = 2,2 . 10^{-11}$$

....

د تیزاب او قلوي قوت (strength of acids and bases) :

تیزابونه او قلوي ګانې په دوه (قوي او ضعیف)/ ګروپونو ویشي . هغه تیزاب چې په اوبو کې د حل کیدو پروخت مکمل د اوبو سره تعامل کوي او د H^+ (H_3O^+) آزاد ایونونه مینځ ته راوړي قوي تیزاب ، همدارنګه هغه قلوي چې په اوبو کې د حل کیدرو پر وخت

مکمل داوبو سره تعامل کوي او د(OH^-) آزاد ایونونه جوړوي د قوي قلوي په نوم یادیږي ((I-1جدول)

(I-1)جدول: قوي تیزابونه او قوي قلوي ګانې:

acids

فورمول	نوم
HCl	د مالګې تیزاب hydrochloric acid
HBr	برومینی تیزاب hydrobromic acid
HI	ایودینی تیزاب hydroiodic acid
H_2SO_4	د ګوګړو تیزاب sulfuric acid

Bases

LiOH	Lithium hydroxide
NaOH	Sodium hydroxide
KOH	Potassium hydroxide
RbOH	Rubidium hydroxide
CsOH	Cesium hydroxide
R_4NOH	Quaternary ammoniumhydroxide

قوي تیزاب او قوي قلوي په اوبو کې ښه الکترولیتي انفکاک کوي او د K_a , K_b قیمتئې لوی وی.

ضعیفه تیزاب او ضعیفه قلوي په اوبو کې د حل کیدو پر وخت مکمل د اوبو سره تعامل نه کوي یا په بل عبارت په لږ مقدار په اوبو کې الکترولیتي انفکا کوي (د K_a او د K_b قیمتونه ئې کوچني وي) . خالصې اوبه ډیر لږ الکترولیتي انفکاک کوي یعنې په خالصو اوبو کې د H^+ او د OH^- ایونو غلظت لږ وي نو ځکه د خالصو اوبو څخه د برق جریان په آسانۍ نه تیریږي.

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

$$[H^+] = 10^{-7} M$$

$$[OH^-] = 10^{-7} M$$

$$Kw = [H^+][OH^-] = 10^{-14} M^2$$

د خالصو اوبو د ایونو د ضرب حاصل(K_w) ثابت قیمت لري او د تودوخې د درجې د لوړیدو سره لوړیږي (2-1جدول)

(2-1) جدول: دتودوخې د درجې سره د Kw اړیکه .

Temperature (^oC)	Kw	log Kw
0	1.15×10^{-15}	14.938
5	1.88×10^{-15}	14.726
10	2.97×10^{-15}	14.527
15	4.57×10^{-15}	14.340
20	6.88×10^{-15}	14.163
25	1.01×10^{-14}	13.995
30	1.46×10^{-14}	13.836
35	2.07×10^{-14}	13.685

د تودوخې په 25°C کې داوبو د ايونو د ضرب حاصل
($K_w = 1,0 . 10^{-14}$)دی يعنې ليکو:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} . 10^{-7} = 10^{-14} M^2 \quad (I-2)$$

کله چې په اوبو کې تيزاب (د H^+ ايونه) واچول شي نو په دغه محلول کې د خالصو اوبو په پرتله د H^+ د ايونو غلظت زيات (مثلاً = $[H^+] = 10^{-5}M$) او د OH^- د ايونو غلظت تر 10^{-9} = $[OH^-]$ راکمېږي. يعنې ليکو چې:

$$(10^{-5}M)[OH^-] = 10^{-14} M^2$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}M$$

که په اوبو کې قلوي (د OH^- ايونونه) واچول شي دلته داوبو په محلول کې د OH^- د ايونو غلظت زيات (مثلاً $[OH^-] = 10^{-4}$) او د H^+ د ايونو غلظت تر $[H^+] = 10^{-10} M$ راکمېږي. يعنې لرو چې

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}M^2$$

$$(10^{-4} M)[H^+] = 10^{-14} M^2$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} M$$

د ژونديو موجوداتو په وجود کې او هم صنعتي پروسې د اوبو په چاپيريال (ځينې په خنثی ځينې په تيزابي او ځينې نور ئې په قلوي

چاپیریال) کې صورت مومي نو ځکه په دغسې مواردو کې د چاپیریال تیزابیت او قلویت پیژندل ډیر ضرور وي. په محلول کې د H^+د ایونو د غلظت منفي لوګارتم د pH په نوم یادیږی یعنې لیکو چې:

$$pH = -\log [H^+] \qquad (I-3)$$

همدارنګه په محلول کې د OH^- د ایونو د غلظت منفي لوګارتم د pOHپه نوم یادیږي:

$$pOH^- = -\log [OH^-] \quad \ldots \quad (I-4)$$

په دې حساب د خالصو اوبو (خنثی چاپیریال) د pH^+او pOH^- قیمتونه یو شی دي.

$$-\log [H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

$$-\log [OH^-] = -\log 10^{-7} = 7$$

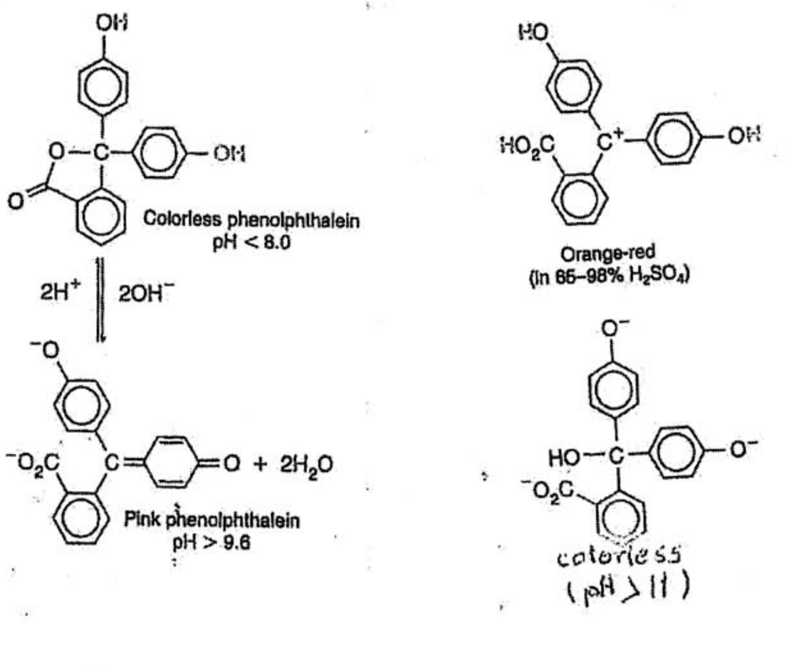
$$pK_w = -\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = 7 + 7 = 14 \; (25^0C)$$

$$pK_w = pH + pOH + 7 + 7 = 14$$

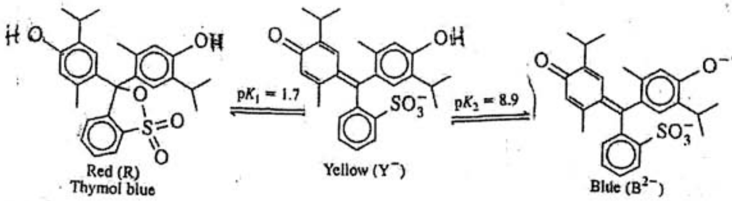
د خنثی چاپیریال ($pH = 7$)د تیزابي چاپیریال ($pH < 7$) او د قلوي چاپیریال ($pH > 7$)دی . د محلولونوpH د معرف (اندیکاتور) او یا د pHمتر(162. مخ) په واسطه معلوموي.

د تیزاب – قلوی معرف(acid-base indicators): د تیزاب-قلوی معرف داسې یو تیزاب یا قلوی ده چې مختلفې پروتونی شوې بڼې

يې مختلف رنګونه لري .دبیلګی په توګه آبی تایمول د1,7 څخه په تیټ pH کې سور رنګ , د pHپه 1,7-8,9 واټن کی زیړرنګ اود 8,9 څخه په لوړ pH کی آبی رنګ لري. همدا رنګه فینول فتالین د 8 څخه په تیټ pH کی بی رنګه اود pH په 9,6 -8 واټن ګلابی رنګ اخلی .د pH په واټنونو کی ددغه دواړو معرفونو مختلفی پروتونی بڼی او اړوند رنګونه لاند ورکړل شوی دی.



بی رنګه فینول فتالین په قوی تیزابی چاپیریال کی سور- نارنجی رنګ اخلی او په قوی قلوی کی بیرته خپل رنګ د لاسه ورکوی



د تیزاب – قلوي تتر (acid – base titration):

د تیزاب – قلوي د تتر په وخت د یوې مادې (مثلاً قلوي) معین حجم په یو فلاسک کې اچوي او دوه ځاځکي معرف (اندیکاتور) وربانديې اضافه کوي. بیا د د ویمې مادې (مثلاً تیزاب) محلول چې غلظت ئې معلوم وي په یو بیورت کې اچوي او ځاځکي ځاځکي ئې د فلاسک پر محلول اضا فه کوي. دلته د تیزاب او قلوي د محلولونو تر مینځ کیمیاوي تعامل (خنثوي تعامل) پیل کیږي. کله چې په فلاسک کې د قلوي پر محلول د هغې معادل مقدرا تیزاب واچول شي نو خنثوي تعامل پای ته رسیږي . او د تعامل په چاپیریال (فلاسک) کې یوائې مالګه او اوبه موجود ی وي.

$$HA + BOH \rightarrow BA + H_2O$$

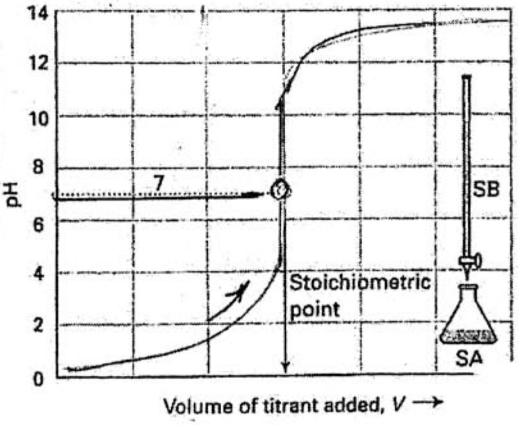
تیزاب　　قلوي　　مالګه　　اوبه

د خنثوي تعامل د پای په نقطه کې د معرف (اندیکاتور) رنګ تغیر کوي چې په بیورت کې د محلول (د تترانت د محلول) د حجم د پیژندلو په صورت کې د فلاسک د محلول غلظت معلوموي د بېلګې په توګه که په فلاسک کې د امتحانی محلول حجم Vاو مولارتی یې په Mx وښودل شي؛ همدا رنګه دبیورت څخه په تتر کې د مصرف شوی تترانت حجم په Ve او غلظت یې په Me وښودل شی نو په فلاسک کې د امتحانی محلول مولارتی غلظت Mxد لاندې فورمول له مخې حسابیداې شی:

$$V \cdot Mx = Ve \cdot Me \qquad (I-5)$$

$$Mx = Ve \cdot M / V$$

د تیزاب – قلوي د تتر په وخت د فلاسک پر محلول د بیورت د محلول د اضافه کولو سره د محلول pHتغیر کوي. که د y پر محور د ستم pHاو د Xپر محور د بیورت د محلول (د تترانت) حجم کیښودل شي نو د تتر په عملیه کې لاس ته راغلې منحني د pH د منحني په نوم یادیږي(2- 1اتر 6- 1 شکلونه) . د pH پر منحني د ځانګړې نقطې (د خنثوي تعامل د پای د نقطی) مطابق د تترانت د حجم د معلومیدو وروسته دفلاسک د محلول غلظت د (I -5) معادلې له مخې معلوموي.(redox titration... هم وګورئ). په (I -2) شکل کې د قوي قلوي (NaOH)په واسطه د قوي تیزاب (HCl)د تتر په بهیر کې د فلاسک د محلول د pH تغیر او د خنثوي تعامل د پای په لحظه کې دفلاسک د محلول pH (pH=7) ښودل شوی دی.



(2-l)شکل

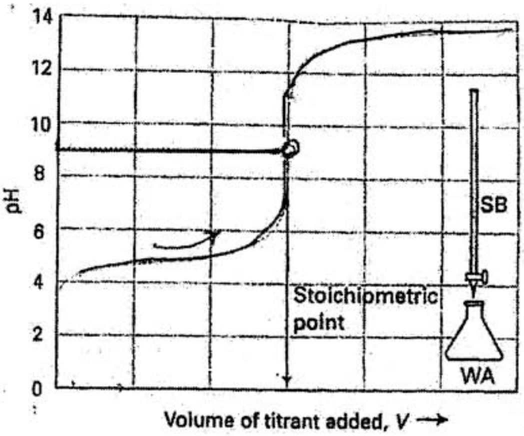
دقوی قلوی (SB) په واسطه د قوی تیزاب(SA)دتتر

په بهیر کې د فلاسک د محلول د pHتغیر.

دلته خنثوي تعامل په pH=7 کې پای ته رسیږي. د دې نقطې څخه د مخه د pH تو پیز تغیر پیل کیږي. د pH د توپیز تغیر وروسته د بیورت څخه د نورې قلوي د اضافه کولو سره د فلاسک د محلول pH په تدریجي ډول د تترانت تر pH پورې لوړیږي. قوی تیزاب او قوی قلوی د اوبو په محلول کی مکمل الکترولیتی انفکاک کوی او د H^+ او OH^- ایونونه په اوبو کی ازادیږی کوم چی په خپل مینځ کی تعا مل کوی او اوبه جوړوی.

$$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O \, , K=\frac{1}{Kw} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

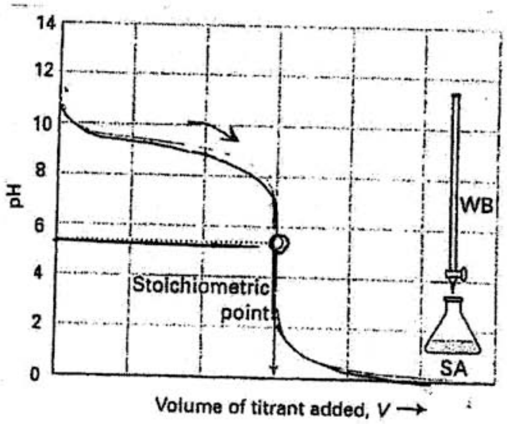
د K دغه لوی قیمت ښیي چې دقوی تیزاب او قوی قلوی معادل مقدارونه یو بل مکمل خنثی کوی اوله دی وروسته د تترانت د علاوه کولو سره دمحلولpH د تترانت د pH په لور تغیر کوی .یعنی د قوی قلوی په واسطه دقوی تیزاب د تتر په بهیر کی دفلاسک د محلول pH دصفر څخه د pH=7 په لور ورو ورو زیاتیږی او pH=7 ته نژدی د pH تو پیز تغیر پېل کیږی او د pH=7 نه وروسته د سستم pHورو ورو د pH=14 په لور لوړیږی.



(1-3)

د قوی قلوی (SB) په واسطه د ضعیف تیزاب (WA) د تتر منحنی.

دلته خنثوی تعامل په pH>7 کی پای ته رسیږی .د تعامل د پای دمخه د pHتو پیز تغیر پېل او د تعامل د پای وروسته د سستم pH د بیورت دمحلول د pHپوری لوړیږی.



شکل(I -4)

د ضعیف قلوي (WB)په واسطه د قوي تیزاب (SA) د تتر پیر منحني. د pHتو پیز تغیر په pH > 7 کې پیل کیږي. خنثوي تعامل د pH<7په نقطه کې پای ته رسیږي او د هغې وروسته د تترانت داضافه کولو سره د فلاسک د محلول pH دتیزاب تر pH پورې تیتیږي.(۴-۱ شکل) .

که په فلاسک کی د امتحانی محلول حجم معلوم(V=50ml) وی او ددغه محلول د تتر(خنثی کولو)لپاره د بیورت څخه دتترانت (Ve =30ml) حجم چې غلظت یې (Me= 0,1M)دی مصرف شی نو په فلاسک کې دامتحانی محلول غلظت د(I-5) معادلې له مخې په لاندی ډول حسابیږی:

$$Ve \,.\, Me = V \,.\, Mx$$

$$Mx = Ve \,.\, Me / V = 30ml \,.\, 0{,}1M / 50ml = 0{,}006\ M$$

د ګډولې تترکول(titration of a mixture) :

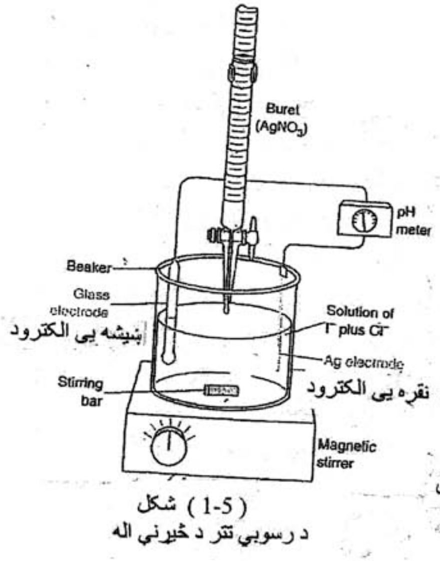
د ایونو د ګډولې د تتر کولو په وخت هغه مالګې چې تر ټولو لږې منحلې دې لومړی او تر ټولو ښه حل کیدونکې مالګې تر ټولو وروروسته رسوب کوي. مثلاً د I^- او Cl^- د ایونو د مالګو په AgI ګډوله په پام کې نیسو. دا چې دAgI انحلالیت د $AgCl$ د انحلالیت په پرتله ډیر لږ(. $K_{SP}\ AgI << K_{SP}\ AgCl$) دی نو که په یو فلاسک کې د KCl او KIدمالګو د محلولونو پر ګډولې د بیورت څخه د $AgNO_3$ محلول (تترانت) څاڅکي څاڅکي واچول شي نو لومړی د I^- ایون (AgI_s) رسوب کوي. کله چې د I^- ایونونه رسوب وکړي نو په محلول کې د Ag^+ غلظت په ټوپیز ډول زیاتیږي او د Cl^- د ا یونو رسوب($AgCl_s$) کیدل پیل کیږي. او کله چې د کلورین ټول ایونونه رسوب وکړي دلته د $Ag+$ غلظت بیا په ټوپیزه توګه زیاتیږي او په دې ډول د داسې ګډولې پر تتري منحني دوه ټوپیزه بدلونونه مینځ ته راځي (5- اشکل) چې پر دغه منحني لومړی ټوپ د AgI درسوب کیدو پای او دویم ټوپ د $AgCl$درسوب کیدو پای ښیي. دا ډول تتر کول د (5-I)شکل په څیر آلې په واسطه اجرا کوي. دغه آله دنقرې اندیکاتور الکترود او ښیښه ئي معیاري الکترود څخه جوړه ده. دلته د ښیښه ئي الکترود دpH بفر د محلول په واسطه ثابت ساتل کیږي او په دې ترتیب د ښیښه ئي الکترود پوتانسیل ثابت پاتې کیږي او د نقره ئي الکترود پوتانسیل د [Ag^+] د تغیر سره تغیر کوي او د (5-1) آلې په واسطه آندازه شوی ولتاژ د [Ag^+] د تغیر سره تغیر کوي. په (5-1)شکل کې (1)نقطه د I^-ایونو د رسوب کیدو د پای نقطه او

(2)نقطه د کلورین د ایونو د رسوب کیدو د پای نقطه ده. او لکه چې په (5-1)شکل کې لیدل کیږي په ګډوله کې د I^- ایونو د رسوب کولو لپاره د Ag^+ لرونکی محلول 23,85ml او د کلورین دمکمل رسوب کولو لپاره د Ag^+ لرونکی محلول 23,56 = 23,85 – 47,41 ملی لیتره مصرفیږي. دا چې د Ag^+ په واسطه د I^- او Cl^- د ایونو رسوبي تعاملونه پیژنو:

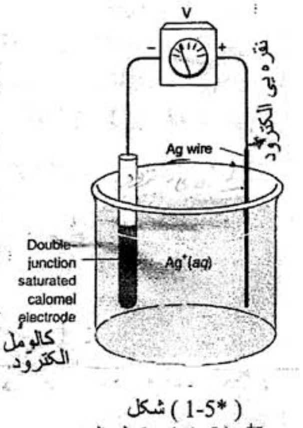
$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI_s$$

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_s$$

نو په پورتنیو رسوبي تعاملونو کې د مصرف شوي تترانت (Ag^+)د حجم او غلظت د پیژندلو په صورت کې کولای شو چې په امتحاني ګډوله کې د I^- او دCl^- ایونو مقدار حساب کړو.

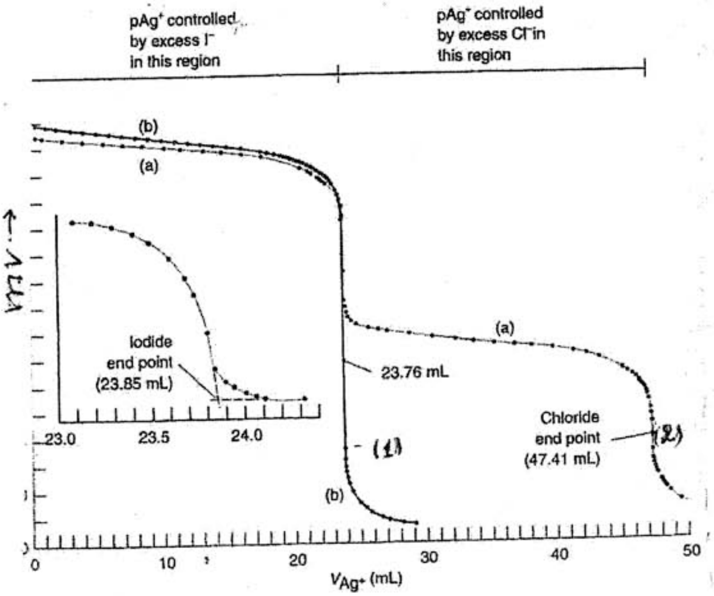


(1-5) شکل
د رسوبي تتر د څېړنې اله



(*1-5) شکل
د $[Ag^+]$ داندازه کولو اله

دلته د $AgNO_3$ په شمول دټولو محلولونو pH=2 ثابت ساتل کیږي.
دنقري الکترود د$[Ag^+]$ تغیرته عکس العمل ښيي او ښيښه يي الکترود دثابت پوتانسیل لرونکی الکترود په توګه عمل کوي.



شکل(I-6)

a - د $(0,0845M)AgNO_3$ دمحلول په واسطه د$(0,0502M)KI$ او KCl $(0,05M)$ د400ml محلول تتری منحنی.

b- د Ag^+ $(0,0845M)$ دمحلول په واسطه دI^- $(0,1004M)$ د20,00ml محلول تتری منحنی.

د پوتانسیومتري رسوبي تتر مثال:

د $(0,100M)AgNO_3$ محلول په واسطه د $(0,100M)NaCl$ (سل ملي لیتره محلول تتر شوی او د حجري دمحرکې برقي قوې (I-5 شکل) له مخې د تتر د نتیجې په هکله قضاوت کیږي. حساب کړئ چې په تتر کې د د $AgNO_3$ د65ml محلول د مصرف کیدو په وخت به د(I-5) شکل آله څومره ولتاژ ښیي.

حل : دښیښه یې الکترود پر ځای(5- I شکل)دکالومل الګترود په پام کی نیسو.دلته تتري تعامل عبارت دی له:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl_{s}$$

دمعادلیت په نقطه کې د 100 ملي لیتره دخوړلو دمالګې د محلول لپاره که $AgNO_3$ د65ml محلول مصرف شوی وي نو په دې وخت کې به 65%دکلورین ایون (Cl^-) رسوب شوی وي او 35 فیصده به ئې په محلول کې پاتې وي. نو بیا لیکو چې:

$$[Cl^{-}] = (0,35)(0,100M)\left(\frac{100 \text{ لمړني حجم}}{165 \text{ ټول حجم}}\right) = 0,0212M$$

$$[Ag^{+}][Cl^{-}] = K_{SP}\ ,\ [Ag^{+}] = \frac{K_{sp}}{[Cl-]} = \frac{1,8.10^{-10}}{0,0212} = 8,5.10^{-9}\ M$$

د نقرې الکترود لپاره لیکو:

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag_{s}\quad ,\ E^{0} = 0,799\ V$$

$$E_+ = 0,799 - 0,05916 \log(1/[Ag^+])$$

او د کالومل معیاري الکترود لپاره لرو:

$$Hg_2Cl_{2\,s} + 2e^- \rightarrow 2Hg_{(L)} + 2Cl^-,\ E^0_- = 0,241V$$

د (I-5)شکل حجري محرکه برقي قوه مساوي کیږي.

$$E = E_+ - E_- = 0,558 + 0,05916 \log(8,5 \cdot 10^{-9})$$
$$=0,081V$$

بفر محلولونه (Buffer solution):

بفر محلول د یو تیزاب او د هغه د کانجوګیت قلوي یا د یوې قلوي او د هغې د کانجوګیت تیزاب د محلول څخه لاس ته راځي . هغه محلول چې د (7)څخه په ټیټ pHکې ئې pHثابت پاتې کیدای شي د تیزابي بفر په نوم او کوم محلول چې د (7)څخه په لوړ pHکې ئې pHثابت پاتې کیدای شي د قلوي بفر په نوم یادیږي. تیزابي بفر د یوضعیف تیزاب (لکه استک اسید) او د یوې مالګې چې د دغسې ضعیف تیزاب کانجوګیت قلوي ولري (لکه سودیم اسستیت) څخه لاس ته راځي . او قلوي بفر د یوې ضعیفه قلوي لکه NH_3او دغې قلوي د کانجوګیت تیزاب (لکه د NH_4^+ایون) څخه جوړیږي .

فیزیولوجیکي بفرونه د انسان د ویني pHپه تنګ واټن (7,37-7,43) کې ثابت ساتي چې په دې pHکې د ماکرو مالیکولو د بیولوژیکي فعالیت او د بیوکیمیاوي تعاملونو لپاره مناسب شرایط برابریږي . د روغ انسان د ویني pHپه دغه تنګ (7,37-7,43)واټن کې د کاربونک اسید او بې کاربونات ایون لرونکې مالګې او هم د پروتون (H^+)لرونکي (تیزابي) او پروتون نه

لرونكي قلوي (هوموګلوبين) په واسطه ثابت پاتي کيږي .
کاربونک اسيد په وينه کې د تنفس په وخت جوړيږي. يعني دا چې د
سا اخستنې په وخت دهوا اکسيجن او د وينې غذائي مواد د بدن په
حجرو کې تعامل کوي ، کاربنډای اکسايد او اوبه ترې لاس ته
راځي د کاربنډای اکسايد يوه برخه د ناپاکې هوا په بڼه دتنفس په
وخت دسږو له لارې د بدن څخه وځي او يوه برخه ئې په وينه کې د
اوبو سره تعامل کوي او کاربونيک اسيد جوړوي.

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(L)} \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

د وينې په سرو کروياتو کې پاسنی تعامل دکاربونک انهايدروس
انزايم
(کتلست) په موجوديت کې صورت مومي . منحل کاربونک اسيد
وروسته په لاندې ډول الکتروليتي انفکاک کوي:

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)}$$

د روغ انسان په وينه کې دکاربونک اسيد او بای کاربونيت د
غلظتونو نسبت $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] \approx 20$ او د وينې $pH=7,4$ وي.
د انسان په وينه کې دکاربونيک اسيد غلظت د تنفس دعمليې په
واسطه کنټروليږي. د هوا دخارجولو په وخت د سږو څخه CO_2 وځي
نو په وينه کې د H_2CO_3 غلظت کميږي او د وينې pH لوړيږي . بر
عکس د هوا اخستلو په وخت په وينه کې د CO_2 او H_2CO_3 مقدار
لوړيږي او د وينې pH ټيټيږي. په دې ترتيب د تنفس په جريان کې د

وينيpH کنترولیږي. هغه محلول چې دکانجوګیت تیزاب او قلوي غلظت یکې تقریباً یو شی وی دلتهpH≈pKa کیږي او په داسې محلول کې د لږ مقدار قوي قلوي یا تیزاب د علاوه کولو سره pHورو ورو تغیر کوي. په بفر محلول کې د تیزاب یا قلوي دعلاوه کولو په وخت د pH د ثابت پاتې کیدو میخانیکیت په لاندې مثال کې تشریح کیږي، په اوبو کې د استک اسید محلول په پام کې نیسو:

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

که په دې محلول کې داستک اسید مالګه لکه سودیم استات اضافه کړونو دا چې هره منحله مالګه په اوبو کې مکمل الکترولیتي انفکاک کوي نو د سودیم استات څخه په دغه محلول کې په ډیره اندازه د CH_3COO^- ایونونه آزادیږي کوم چې یو شمیر ئې پر چاپیریال کې د H^+ د ایونو سره تعامل کوي او بیرته استک اسید جوړوي او د CH_3COO^- یو شمیر ایونونه په محلول کې آزاد پاتې کیږي یعنې په داسې محلول کې هم په ټاکلي اندازه استک اسید ذخیره کیږي او هم یو شمیر د CH_3COO^- آزاد ایونونه موجود وي او د سیستم pH ټاکلی قیمت لري.

الف – که په دې بفر محلول کې تیزاب H^+ اضافه شي نو دااضافه شوی د H^+ ایونونه د CH_3COO^- آزادوایونوسره تعامل کوي استک اسید جوړوي او په محلول کې د H^+ د ایونو غلظت (دمحلول pH) تغیر نه کوي.

ب – که په پورتني بفر محلول کې قلوي (OH^-)اضافه شي نو دا اضافه شوي د OH^-ايونونه په محلول کې د ذخيره شوي تيزاب CH_3COOHسره تعامل کوي او H_2Oجوړوي چې په نتيجه کې بيا هم په محلول کې د H^+او OH^-د ايونو غلظت (د محلولpH) تغير نه کوي. هر څومره چې يو بفر محلول د تيزاب يا قلوي د اضافه کولو په مقابل کې خپل pHثابت ساتي هغومره د بفر ظرفيت زيات وي.

دهندرسن – هاسلبالخ (Henderson-Hosselbalch) معادله:

داخورا مهمه معادله دتيزاب دالکتروليتي انفکاک دثابت Ka د افادې څخه په لاندې ډول لاس ته راځي:

د يو ضعيف تيزاب (HA)الکتروليتي انفکاک په پام کې نيسو.

$$HA \leftrightarrow A^- + H^+$$

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\log Ka = \log[H^+] + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log[H^+] = -\log Ka + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pka + \log\frac{[\text{مالگه}]}{[\text{تيزاب}]} \qquad (I\text{-}5^*)$$

آخري ($I\text{-}5^*$)معادله دهندرسن – هاسلبالخ دمعادلې په نوم يادېږي. که په بفر محلول کې[HA] = [A⁻] وي نو په دې شرايطو کې وروستۍ معادله لاندې شکل غوره کوي:

$$pH = pKa + \log \frac{1}{1} = pKa \qquad (I-6)$$

د (I-5*) معادلې څخه معلومیږي چې که په بفرمحلول کې د تیزاب غلظت [HA] زیات شي نو د بفر محلول pHتیټیږي او که په بفر محلول کې د قلوي غلظت[A^-] زیات شي نو د سیستم pHلوړیږي.

....

......

مثال1 : سودیم هایپوکلوراید NaOClپه یو بفر محلول کی چی pH یې 6,2 دی په پام کی نیسو . په دی محلول کی د $\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$قیمت پیدا کړئ.

حل: د جدول له مخې دهایپوکلوروس اسید (pKa = 7,53)دی.

نو بیا لیکو چې:

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^-$$

$$pH = pKa + \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

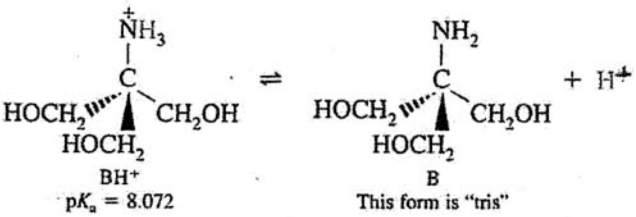
$$6,20 = 7,53 + \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$-1,33 = \log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$10^{-1,33} = 10^{\log \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}} = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

$$0,047 = \frac{[OCl^-]}{[HOCl]}$$

لیدل کیږي چې په بفر محلول کې د تیزاب (HA)او د هغې دکانجوګیت قلوي د غلظتونو دنسبت [HA] / [A^-] د پیژندلو لپاره د بفر محلول د pHاو د تیزاب(HA) دانفکاک دثابت(Ka) پیژندل کافي دی. دلته دمحلول د حجم او هم دمالګې (A^-)دمقدار پیژندل ضرور نه دي. یو خورا زیات کاري بفر د تری هایدروکسي متایل امینومتان بفر دی چې د (Tris) په نوم یادیږي.



د (BH^+Cl^-)مالګه د ترس هایدروکلوراید په نوم یادیږي. د دغې مالګې د حل کیدو په وخت په محلول کې د BH^+او Cl^-ایونونه آزادیږي.

مثال 2- داوبو په یو لیتر محلول کې 12,43ګرامه . Tris(FM121,135)او 4,67 ګرامه ترس هایدروکلوراید (FM157,596) حل شوي دي. د دې محلول pHحساب کړئ.

حل : په ورکړل شوي محلول کې د حل شویو موادو مولي غلظتونه مساوي کیږي:

$$[B] = \frac{12,43g/L}{121,135g/mol} = 0,1026M \quad , \quad [BH^+] = \frac{\frac{4,67g}{L}}{157,596g/mol} = 0,0296M$$

فرض کوو چې ګډ شوي مواد په خپله اصلي بڼه په محلول کې موجود دي. نو بیا دهندرسن –هاسلبالخ دمعادلې پر اساس لیکو:

$$pH = PKa + \log\frac{[B]}{[BH]} = \ 8,072 + \ \log\frac{0,1026}{0,0296} = 8,61$$

نوټ: په پورتنۍ محاسبه کی دمحلول حجم په صورت او مخرج کې یو بل سره اختصاریږي نو ځکه دهندرسن –هاسلبالخ معادله دپورتني مثال لپاره په لاندې بڼه لیکل شوې ده.

$$pH = pKa + \log\frac{B\ mole/_L}{BH{+}mole/_L}$$

$$pH = pKa{+}\log\frac{\text{د } B \text{ دمولونوشمیر}}{BH^+ \text{ دمولونوشمیر}}$$

په بفر محلول کې دتیزاب د علاوه کولو آغیز (affect of acid on buffer):

مثال 3– که په پورتني بفر محلول کې د HCl د یو مولاره محلول 12ml اضافه شي نو د دغې محلول نوی pH به څو وي ؟

حل : که پر پورتني بفر محلول تيزاب (H^+)اضافه شي نو لاندې تعامل صورت مومي او دموادو غلظتونه هم په لاندې ډول تغير کوي.

....

$$\underset{(Tris)}{B} + \underset{(HCl)}{H^+} \rightarrow BH^+$$

....

لمړی مولونه	0,1026	0,012	0,0296
اخری مولونه	0,0906	-	0,0416
	(0,1026 - 0,012)	-	(0,0296 + 0,012)

....

پورتنی محاسبه ښیي چې که قوي تيزاب(H^+)پر ضعيفه قلوي (B)اضافه شي نوهغوئ يو د بل سره مکمل تعامل کوي او BH^+ (ضعيف تيزاب)جوړوي . يعنې موږ د HCl د يو مولاره محلول دولس ملي ليتره چې (0,012molH⁺ =1mol/L×0,012L) کيږي پر پورتني بفر محلول اچوو چې هغه د 0,012molد B قلوي سره تعامل کوي او 0,012molد BH^+ ماده جوړوي . ليدل کيږي اضافه شوی تيزاب(H^+) ټول د B سره تعامل کوي او BH^+ جوړيږي نو ځکه د چاپيرياال pHتغير نه کوي.

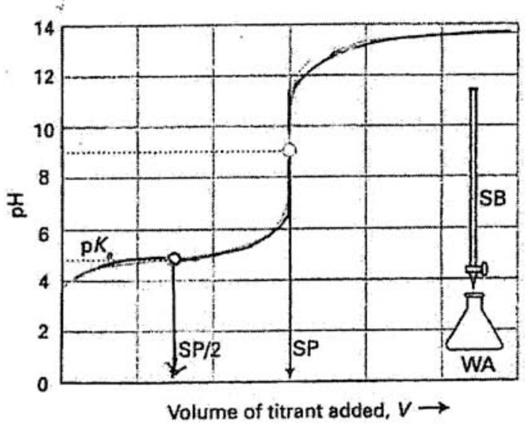
د بفر ظرفيت (The Buffer capacity) :

دا چې يو بفر محلول دقوي تيزاب يا قوي قلوي د اضافه کولو په وجه څومره د pH د تغير په مقابل کې مقابله کولای شي دغه

استعداد د بفر دظرفیت په نوم یاد او په β ښودل کیږي . یعني لیکو چې:

$$\beta = \frac{dCb}{dPH} = -\frac{dCa}{dPH} \qquad (I-7)$$

په پورتنۍ افاده کې Cb دقوي قلوي او Caد قوي تیزاب دمولونو شمیر ښیي کوم چې په یو لیتر بفر محلول کې د اضافه کولو په وخت د محلول pHته یو واحد تغیر ورکوي. هر څومره چې د یو بفر ظرفیت زیات وي په همغه اندازه دغه بفر د pHد تغیر په مقابل کې زیات مقاومت ښیي. د بفر محلول د غلظت دزیاتیدو سره دبفر ظرفیت هم زیاتیږي. د ضعیف تیزاب (HA) او د هغه دکانجوګیت قلوي(A^-) څخه د جوړ بفر ظرفیت هغه وخت اعظمي دی کله چې $[HA]=[A^-]$ یعني ($pH = pKa$)وي. دبفر محلول pH د $pKa \pm 1$ (دلته *1د pH واحد دی)په واټن کې ثابت پاتې کیدای شي او له دې واټن څخه بهر په بفر محلول کې دومره ضعیف تیزاب یا ضعیفه قلوي نه وي چې په بفر محلول کې د اضافه شوی قوي تیزاب یا قوي قلوي سره تعامل وکړي.
هغه بفر محلول چې زیات مقدار H^+ یا OH^- لري که دغه محلول ته لږ مقدار تیزاب یا قلوي واچول شي نو د محلولpH به زیات تغیر و نه کړای شي هغه محلول چې pHئې لوړ وي د(H_2O / OH^-) کانجوګیت تیزاب- کانجوګیت قلوي جوړې په واسطه او کوم محلول چې pHئې ټیټ دی د(H_3O^+ / H_2O) کانجوګیت تیزاب - کانجوګیت قلوي جوړې په واسطه بفر شوی وي.



شکل (I-7)

د قوي قلوي په واسطه د ضعيف تيزاب تتر

دستيکومتري نقطې پورې د نيمائي لارې(SP/2) په ساحه کې pH ورو ورو تغير کوي. د غلظت په دغه واټن کې سيستم بفر، او pH ئې pKa ته نژدې دی.

دويم فصل

الکترو کيميا

الکترو کيميا (elechtrochemistry) :

د فزيکي کيميا هغه څانګه چې د کيمياوي تعاملونو او برقي جريان اړيکې څيړي دالکتروکيميا په نوم يادېږي . په الکتروکيمياوی حجرو (ګلواني يا ولتاژئي حجرو) کې دکيمياوي تعاملونو په نتيجه کې د برق دجريان رامينځ ته کيدل او د الکتروليز په آله کې د برق د جريان په واسطه د کيمياوي موادو تجزيه کيدل د الکترو کيميا د مهمو بحثونو څخه دی. الکترو کيمياوي سيستمونه اکثراً

د الکتروليتي محلولونو(د برق دويم ډول هادي) او فلزونو (د برق لومړی ډول هادي) څخه جوړوي. دا چې الکتروليتونه په محلول کې په ايونوټوټې کيږي او د يو ماليکول څخه څوذرې (څوايونونه) لاس ته راځي نو له دې کبله دالکتروليتي او غير الکتروليتي محلول خواص يو د بل سره توپير لري. لاندې د الکتروليتي او غير الکتروليتي محلولونو د ځينی خواصو توپيرونه په ګوته کيږي.

الف – ازموتيک فشار، د محلول د بړاس فشار . دمحلول د ويلي کيدو نقطه او دمحلول دجوش نقطه دا ټول خواص په محلول کې د حل شوې مادې دذرو په شمير پورې اړه لري او د حل شوې مادې په طبيعت پورې اړه نلري. په غير الکتروليتي محلولونو کې پورتنی خواص د حل شوې مادې د غلظت سره په لاندېډول اړيکه لري.

$$\pi = CRT$$

$$\Delta T_f = K_I m \qquad (II\text{-}1)$$

$$\Delta T_B = K_{II} m$$

په پورتنيو فورمولونو کې (π)ازموتيک فشار. (ΔT_f)د خالص محلل په پرتله په دغه محلل کې دحل شوې مادې دمحلول دويلی کيدو دنقطې د راټيټيدو آندازه، (ΔT_B) دخالص محلل په پرتله دمحلول د جوش دنقطې دلوړيدو آندازه، (m) د محلول مولالتي غلظت، (K_I) کريوسکوپک ثابت او (K_{II})ايبولوسکوپک ثابت ښيي. پورتني فورمولونه د الکتروليتي محلولونو لپاره پوره صدق

نه کوي. دا ځکه چې الکترولیتي مواد په محلول کې په ایونو توټې کیږي او د هر مالیکول څخه څو ذرې (څو ایونونه) په محلول کې آزادیږي. نو بیا په الکترولیتي محلول کې د ذرو شمیر دمالیکولود شمیر په پرتله زیاتیږي نو ځکه پورتني فورمولونه دالکترولیتي محلولونو لپاره په لاندې بڼو تطبیقیږي.

$$\pi = iCRT$$

$$\Delta T_f = iK_1 .m \qquad (II-2)$$

$$\Delta T_B = iK_{11} .m$$

i-په پورتنیو فورمولونو کې دوانت هوف دضریب په نوم یادیږي . د یو الکترولیت د وانت هوف د ضریب او د انفکاک د درجې(α) تر مینځ لاندې اړیکه موجوده ده.

$$i = 1 + \alpha (n - 1) \qquad (II-3)$$

n-په نظري ډول د یو مالیکول د توټې کیدو څخه د لاس ته راغلیو ذرو شمیر ښیي . او د وانت ضریب(i)ښیي چې په محلول کې د الکترولیت د هر مالیکول د توټې کیدو څخه عملاً څو ذرې آزادیږي که فرض کړو چې د تودوخې په یوه ټاکلې درجه کې د AB_3الکترولیت دانفکاک درجه ($\alpha = 0,8$.)ده نو د دغه الکترولیت د وانت هوف ضریب مساوي کیږي.

$$AB_3 \leftrightarrow A + 3B$$

$$(n = 4)$$

$$i = 1 + 0,8 (4 - 1) = 3,4$$

ب–بريښنا تيرونه (conductivity) :

غير الکتروليتي محلولونه (لکه په اوبو کې د بورې شربت) برق نه تيروي او الکتروليتي محلولونه برق تيروي. دالکتروليتي محلولو څخه برق د (+) او (-)ايونو په واسطه تيريږي . کله چې الکتروليتي ماده په قطبي محلل کې ولويږي نو د الکتروليت په ماليکول (ياکرستل)کې ايونونه د قطبي محلل دماليکولونو تر آغيز لاندې يو له بل څخه جدا او بيا هر ايون د قطبي ماليکولونو په مينځ کې محاط کيږي او د ايونو چاپيره دمحلل د ماليکولو طبقې (سلواتي طبقې) جوړيږي چې دا سلواتي طبقې د ايونو د بيرته يو ځای کيدو مخه نيسي . کله چې الکتروليتي محلول په برقي دوره کې کيښودل شي نو په محلول کې د آزادو ايونو دشتون په وجه برقي جريان له دغه برقي دورې څخه تيريږي.

فعاليت او د فعاليت ضريب (activity and coefficient (activity:

الکتروليتي مواد په قطبي محلل کې په ايونو ټوټې کيږي .ځينې مواد ټول په ايونو نه ټوټې کيږي او يوه برخه ئې د ماليکولونوبڼه په محلول کې موجود وي.

ځيني ايونونه جلا جلا په آزاد ډول په هر لوري حرکت کوي او ځيني نور ئي د ايوني ټولګيو په بڼه په محلول کې ګرځي . نو بيا په الکتروليتي محلول کې د ټولو ذرو انرژيکي حالت او هم د دغه ذرو فعاليت يو شی نه وي او له همدې کبله په محلول کې د الکتروليت انرژيکي حالت په ايديال محلول کې د حل شوې مادې دحالت څخه توپير لري. که په ايديال محلول کې د حل شوې مادې انرژيکي حالت د کيمياوي پوتانسيل په واسطه افاده شي نو ليکو چې:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C \qquad (II\text{-}4)$$

په وروستی افاده کې C-د حل شوې مادې مولري غلظت μ په C غلظت لرونکی ايديال محلول کې د حل شوې مادې کيمياوي پوتاسيل او μ^0په (C=1) غلظت لرونکي ايديال محلول کې د حل شوې مادې کيمياوي پوتانسيل ښيي چې د حل شوې مادې د ستندرد کيمياوي پوتانسيل په نوم هم يادېږي . (II-4) افاده دحقيقی محلولونو اوهم دالکتروليتي محلولونو لپاره صدق نه کوي. په حقيقي او الکتروليتي محلولونو کې په (II-4)افاده کې د غلظت پر ځای د فعال غلظت يا د حل شوې مادې د فعاليت (a) د مفهوم څخه کار اخلي او (II-4) افاده په لاندې ډول ليکي:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \qquad (II - 5)$$

په محلول کې د حل شوې مادې د غلظت(m,C) ا و فعاليت a تر مينځ لاندې اړيکه موجوده ده.

$$a = f.m$$
$$a = \gamma C \qquad (II\text{-}6)$$

په (II-6)افاده کې m مولالي اوC مولري غلظتونه ، f او γ په محلول کې د حل شوې مادې د فعالیت د ضریب په نوم یادیږي. د f او γ عددي قیمتونه دایدیال او حقیقی محلول د توپیر آندازه ښیي. په ډیر رقیق محلول کې د f او γ قیمتونه (f = 1) او (γ= 1)وي. او په دغه شرایطو کې په محلول کې د حل شوې مادې فعالیت (a) د نوموړې مادې د غلظت (Cیاm) سره مساوي کیږي. یعنی لیکو چې:

$$a = C \quad , a = m \qquad (II\text{-}6^{'})$$

د حقیقي محلول دا ډول ډیر رقیق حالت د ستندرد یامعیاري حالت په نوم هم یادیږي.

د $K_{n+}A_{n-}$ الکترولیت چې په محلول کې په لاندې ډول الکترولیتي انفکاک کوی په پام کې نیسو.

$$K_{n+}A_{n-} \leftrightarrow n_+.K^+ + n_-A^-$$

که په محلول کې د دغه الکترولیت غلظت په (m)د کتیونو غلظت ئې په (m_+)او د انیونو غلظت ئې په (m_-) ، په محلول کې د دغه الکترولیت فعالیت په (a)د کتیونو فعالیت ئې په (a_+)او د انیونو فعالیت ئې په (a_-)، د کتیونو د فعالیت ضریب ئې په (γ_+)او د انیونو د فعالیت ضریب ئې په (γ_-)وښودل شي نو د دغه کمیتونو تر مینځ مقداري ارتباط په لاندې ډول دی

$$m_+ = n_+ m \quad , \quad m_- = n_- m$$:

$$a_+ = \gamma_+ . m_+ \quad , \quad a_- = \gamma_- . m_-$$
$$a_+ = \gamma_+ .m.n_+ \quad , \quad a_- = \gamma_- , m.n_- \qquad (II-7)$$

او په ستندرد حالت کې په محلول کې دالکترولیت فعالیت (a)د دغه الکترولیت دکتیونو او انیونود فعالیت (a_+اوa_-) سره په لاندې ډول اړیکه لري:

$$a = a_+^{n+} \ . \ a_-^{n-} \qquad (II-8)$$

داچې د کتیونو او انیونوفعالیتونه جلا جلا آندازه کول مشکل کار دی نو په عمل کې د کیتونو او انیونو مینځنی فعالیت ($a_\pm$)آندازه کوي کوم چې د کتیونو او انیونو د فعالیت (a_+ , a_-)سره په لاندې ډول اړیکه لري:

$$a_\pm = (a_+^{n+} . a_-^{n-})^{1/n_+ + n_-}$$

$$n_+ + n_- = n \qquad (II-9)$$

$$a_\pm = (a_+^{n+} \ . \ a_-^{n-})^{1/n}$$

د (II-8)او (II-9)معادلو د پرتله کولو څخه په محلول کې دالکترولیت د فعالیت (a)او د دغه الکترولیت د کتیونو او انیونو دمتوسط فعالیت($a_\pm$)اړیکه په لاندې ډول لاس ته راځي:

$$a_\pm = a^{1/n} \qquad (II-10)$$

$$a = a_\pm^{\ n}$$

په الکترولیتي محلول کې د الکترولیت متوسط فعالیت ($a_{\pm}$) په دغه محلول کې دایونو د متوسط غلظت ($m_{\pm}$)او د ایونو د فعالیت د متوسط ضریب ($\gamma_{\pm}$) سره په لاندې ډول اړیکه لري.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \, . \, m_{\pm} \qquad (II\text{-}11)$$

په وروستۍ افاده کې د ($\gamma_{\pm}$)او ($m_{\pm}$) قیمتونه د اړوند الکترولیت د ایونو د غلظتونو (m_{+}اوm_{-}) او د ایونو د فعالیت د ضریبونو (γ_{+} اوγ_{-}) سره په لاندې ډول اړیکه لري:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{n+} \, . \, \gamma_{-}^{n-})^{1/n} \qquad (II\text{-}12)$$

$$m_{\pm} = (m_{+}^{n+} \, . \, m_{-}^{n-})^{1/n}$$

د بله پلوه په محلول کې د ایونو متوسط غلظت ($m_{\pm}$)په هغه محلول کې د الکترولیت د غلظت (m)سره په لاندې ډول لړیکه لري:

$$m_{\pm} = m \, . \, n_{\pm} \; = = m (n_{+}^{n+} \, . \, n_{-}^{n-})^{1/n} \qquad (II\text{-}13)$$

اوس که $(n_{+}^{n+} \; . \; n_{-}^{n-})^{1/n} = L$ وضع شي نو په محلول کې دالکترولیت دایونو متوسط فعالیت ($a_{\pm}$)مساوي کیږي:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \, m_{\pm} = \gamma_{\pm} \, . \, m \, L \qquad (II\text{-}14)$$

دلته (m)د الکترولیت غلظت، ($\gamma_\pm$)دایونو دمتوسط فعالیت ضریب او د (L)قیمت د هر الکترولیت لپاره تاکلی قیمت لري . په (1- II) جدول کې د یو شمیر مالګو د (L)قیمتونه ورکړل شوي دي.

(1- II)جدول: د یو شمیر مالګو د (L)قیمتونه

مالګه	$n_\pm = (n_+^{n+} \ . \ n_-^{n-})^{1/n}$	L
KCl	$(1^1 \ . \ 1^1)^{1/2}$	1
$ZnSO_4$	$(1^1 \ . \ 1^1)$ ½	1
Na_2SO_4	$(2^2 \ . \ 1^1)^{1/3}$	1,588
$LaCl_3$	$(1^1 \ . \ 3^3)^{1/4}$	2,279

که په (II-14)افاده کې د L او mقیمتونه وپیژنو نو په محلول کې د حل شوي مادې د ایونودمتوسط فعالیت($a_\pm$)د معلومولو لپاره ضرور ده چې یواځې د دغه الکترولیت د ایونو د فعالیت متوسط ضریب ($\gamma_\pm$) عملاً تعین کړو.

مثال1: د زنک سلفیت (0,1M)محلول په (25^0C) کې پام کې نیسو . که د دغه مالګې د فعالیت متوسط ضریب ($\gamma_\pm$ =0,148) وي نو حساب کړئ.

الف- د زنګ سلفیت فعالیت (a)

ب- د Zn^{+2}او $SO4^{-2}$متوسط فعالیت($a_\pm$)

حل:

زنګ سلفیت په محلول کې په لاندې ډول تو تې کیږي:

$$ZnSO_4 \rightarrow Zn^{+2} + SO_4^{-2}$$

د (II-8)معادلې په اساس د زنک سلفیت فعالیت په دغه محلول کې مساوي کیږي:

$$a_{ZnSO4} = a^1_{Zn+2} \cdot a^1_{SO4-2} = a+ . a-$$

اوس (II-7)معادلې په پام کې نیسو او لیکو چې:

$$a_+ = \gamma_+ . m_+ = \gamma_+ . (n_+ . m) \ , n_+ = 1 \ , m = 0,1M$$

$$a_+ = (0,148)(1.0,1)$$

$$a_- = \gamma_- . m- = \gamma_- (n_+ . m) = (0,148)(1 .0,1M)$$

$$a_{ZnSO4} = a_+ . a_- = (0,148)(1 . 0,1)X(0,148)(1. 0,1M)$$
$$= 2,19 . 10^{-4}$$

پس د (II-10) معادلې له مخې د $Zn^{+2}(a_+)$ او $SO_4^{-2}(a_-)$متوسط فعالیت ($a_\pm$)مساوي کیږي:

$$a_\pm = a^{1/n} = (a^1_{Zn+2} . a^1_{SO4-2})^{1/1+1}$$

$$a\pm = a^{1/2}_{ZnSO4} = \sqrt{2,19 . 10^{-4}}$$

مثال 2–که د Na^+اوSO_4^{-2} د ایونود فعالیت ضریبونه دNa_2SO_4 په 0,01M محلول کې په ترتیب سره 0,98او 0,84وي په دې محلول کې د نوموړو ایونود فعالیت متوسط ضریب($\gamma_\pm$)او هم د هر ایون فعالیت جدا جدا پیدا کړئ . او وروسته د دغه ایونو متوسط فعالیت ($a_\pm$)حساب کړئ.

حل:

د +Na او SO_4^{-2}ایونو د فعالیت متوسط ضریب د(II-12) معادلې له مخې مساوي کیږي:

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

$$n_{+} = 2 \;,\; n_{-} = 1 \;,\; n = 1+2 = 3$$

$$\gamma_{\pm} = [(0,98)^2 . (0,84)^1]^{1/3} = 0,93$$

د Na^+اوSO_4^{-2} د ا یونو فعالیت د (II-7)معادلې له مخې مساوي کیږي:

$$a_{+} = \gamma_{+} . (n_{+} . m) = 0,93 (2 . 0,01) = 0,019$$

$$a_{-} = \gamma_{-} . (n_{-} . m) = 0,93 (1 . 0,01) = 0,0093$$

اوس د (II-14)معادلې له مخې د +Naاو SO_4^{-2}د ایونو متوسط فعالیت په لاندې ډول حسابوو:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} . m_{\pm} = \gamma_{\pm} . m L$$

د (II-1)جدول له مخې د Na2SO4لپاره L =1,588 کیږي.
نو بیا لیکو چې:

$$a_{\pm} = 0,93. (0,01) (1,588) \approx 0,01477$$

....

دفعالیت او د فعالیت د ضریب د معلومولو ځینې لارې:
په محلول کې دحل شوې مادې د فعالیت دمعلومولو ډیرې لارې (میتودونه) وجود لري چې په دوه لویو ګروپونو ویشل کیږي. کوم

متودونه چې په هغو کې د حل شوې مادې فعالیت دمحلل د خواصو له مخې معلومیږي د غیر مستقیم متودونو په نوم او کوم متودونه چې په هغو کې د حل شوې مادې فعالیت د همدغه مادې د خواصو له مخې تعینیږي د مستقیمو متودونو په نوم یادیږي.

الف- مستقیم میتودونه:

د محلل د پاسه دحل شوې مادې د بړاس دفشار له مخې په محلول کې د حل شوې مادې د فعالیت معلومول دمستقیمو متودونو په ډله کې راځي چې لاندې تشریح کیږي.

د هنري د قانون له مخې په محلول کې د حل شوې مادې د غلظت او دمحلول د پاسه بړاس کې د حل شوې مادې د بړاس د فشار نسبت یو ثابت عدد (k)دی. یعنې لیکو:

$$K = p_i / m_i \qquad (II\text{-}15)$$

په پورتنۍ افاده کې p_iدمحلول د پاسه د بړاس په فشار کې د (i)کمپونښت د فشار ونډه او (m_i)په محلول کې د (i)کمپونښت غلظت ښیي. (II-15) افاده د ایدیال محلول لپاره صدق کوي او د حقیقي محلول لپاره پورتنۍ افاده په لاندې بڼه لیکل کیږي:

$$K_o = p_i / a_i \quad , \quad a_i = p_i / k_o \qquad (II\text{-}16)$$

په آخري افاده کې a_iپه محلول کې د (i)مادې فعالیت او (k_o)یو ثابت عدد دی. د k_oقیمت دخالصې غیر الکترولیتي مادې د بړاس د فشار سره مساوي (($P^o_i = k_o$))کیږي او (II-16)معادله په لاندې بڼه لیکي:

$$a_i = p_i / p^o_i \qquad (II\text{-}17)$$

که د تودوخې په ټاکلې درجه کې د خالصې غیر الکترولیتي مادې د پاسه د براس فشار(p^0_i) او هم د محلول د پاسه د دغې مادې فشار عملاً آندازه شي نو د (II-17)معادلې له مخې په محلول کې د حل شوې غیر الکترولیتي مادې فعالیت عملاً تعینیدای شي.
اوس په اوبو کې د حل شوې مفر الکترولیت (هایدروجن کلوراید) فعالیت او د فعالیت ضریب معلوموو: هایدروجن کلوراید یو قوي الکترولیت دی او په اوبو کې په لاندې ډول تو ټې کیږي:

$$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$K_D = \frac{(\gamma + .m+)(\gamma - .m-)}{a} = \frac{(\gamma \pm .m\pm)^2}{a}$$

نو اوس د اوبو په محلول کې د مالیکولي HClفعالیت (a)مساوي کیږي:

$$a = \frac{(\gamma \pm .m\pm)^2}{K_D}$$

که دا وروستۍ افاده په (II-16)معادله کې کیښودل شي نو لرو چې:

$$K_o / K_D = \frac{p}{(\gamma \pm .m\pm)^2}$$

$$\sqrt{K_o/K_D} = \frac{\sqrt{pi}}{(\gamma \pm .m\pm)} = K_o^{\cdot}$$

اوس ($\frac{\sqrt{pi}}{m\pm} = K^{\cdot}$) وضع کوو او لیکو چې:

$$K^{\cdot} = K^{\cdot}_o \,.\, \gamma_\pm \qquad (II\text{-}18)$$

$$\gamma_\pm = K^{\cdot} / K_o^{\cdot}$$

که د محلول د پاسه د (i)کمپوننت د براس فشار p_iعملاً آندازه کړو او په محلول کې د (i)کمپوننت غلظت وپیژنو نو د K^-قیمت په آسانۍ محاسبه کولای شو. بیا د (i)الکترولیت په مختلفو غلظتونو (m)د محلول د پاسه د (i)کمپوننت جزئي فشارونه (p_i)آندازه کوي او د K^-مختلف قیمتونه لاس ته راوړي .وروسته بیا د $\sqrt{m}$ و K^-په وضعیه کمیاتو کې یو گراف رسموو او لاس ته راغلې منحني ته تر $\sqrt{m}=0$ پورې ادامه ورکوي تر څو د K^-محور په یوه نقطه کې پرې کړي.

په دې نقطه کې د K^-قیمت ته K_0^-وائي کوم چې یو ثابت عدد دی. بیا نو دمحلول په مختلفو غلظتونو کې د محاسبه شوي K^-قیمت پر K_0^-تقسیموي او په دې ترتیب د الکترولیتي محلول پهمختلفو غلظتونو کې د ($\gamma_\pm$)قیمتونه لاس ته راوړي.

ب– غیر مستقیم میتودونه:

په محلول کې د حل شوې مادې د فعالیت د ضریب د معلومولو د غیرمستقیم متودونو له ډلې څخه یو متود لاندې تشریح کیږي.
څرنگه چې په یو محلل کې د بلې مادې د حل کیدو په نتیجه کې دحاصل شوي محلول د انجمادنقطه دخالص محلل په پرتله راټیټیږي نو د دې واقیعت پر بنسټ په محلول کې د حل شوې مادې دفعالیت ضریب د لاندې فورمول له مخې معلومیدای شي:

$$\ln\gamma = -\int_0^m \frac{j}{m}\,dm - j \qquad (II\text{-}19)$$

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{K.m}$$

په وروستۍ افاده کې ΔT په زر ګرامه محلل کې د m مول مادې د حل کیدو له کبله دخالص محلل په پرتله دمحلول دانجماد دنقطې راټیټیدل او K-د کریوسکوپیک ثابت دی. د (II-19) معادلې له مخې په الکترولیتي محلول کې د الکترولیت دفعالیت متوسط ضریب($\gamma_{\pm}$) هم تعینیدای شي چې په دې صورت کې د j -قیمت د لاندې افادې له مخې محاسبه کیږي.

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{n.K.m} \qquad (II - 20)$$

په وروستۍ افاده کې n-د الکترولیت د یو مالیکول د توټې کیدو څخه په محلول کې د آزاد شویو ایونو شمیر ښيي . په (II-19)معادله کې د j قیمت د ΔT , K او m د قیمتونو په مرسته او د دغه معادلې انتګرالي حد په ګرافیک میتود محاسبه کوي.

....
....

مثال1 : په اوبو کې د پتاسیم کلوراید په 0,05M محلول کې د دغې مالګې د فعالیت ضریب پیدا کړئ. د خالصو اوبو په پرتله د دغه محلول دانجماد نقطه د ($\Delta T = 0,175^oC$)په آندازه ټیټه ده. داوبو کریوسکوپیک ثابت ($1,86^oC$)او د (II-19)معادلې انتیګرالي حد لاندې ورکړل شوی دی (II-19 ، II-20).

$$\int_0^{0,05} j \, . \, d\log m = 0,0521$$

حل:

د اوبو په محلول کې د الکترولیت د فعالیت متوسط ضریب دلاندې معادلو په اساس په لاندې ډول محاسبه کیږي:

$$-\log\gamma_{\pm} = 0{,}434\, j + \int_{0}^{m} j . d \log m$$

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{n.K.m}$$

په پورتنی افاده کې ($\gamma_{\pm}$)دالکترولیت د فعالیت متوسط ضریب، m د محلول مولالي غلظت او n(= n_{-} + n_{+})د الکترولیت د یو مالیکول د توټې کیدو څخه د لاس ته راغلیو ایونو شمیر ښيي.

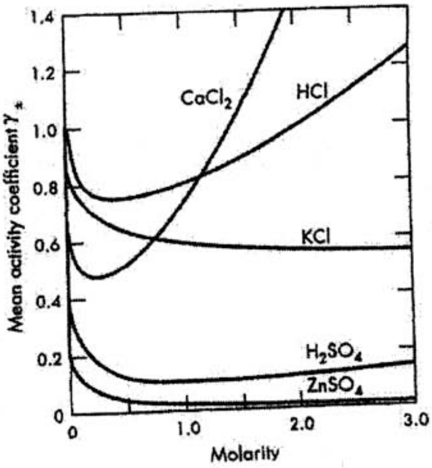
$$j = 1 - \frac{0{,}175}{2 . 1{,}86 . 0{,}05} = 1 - 0{,}94 = 0{,}06$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 0{,}434 \;.\; 0{,}06 + 0{,}0521 = 0{,}0261 + 0.0521 = 0.0782$$

$$-\log\gamma_{\pm} = 0{,}0782 \;,\; \log\gamma\pm = \bar{1}{,}922 \;,\; \gamma\pm = 0.836$$

باید وویل شي چې د الکترولیت د فعالیت متوسط ضریب په بیخي نري(رقیق) محلول کې یو ($\gamma_{\pm}$ = 1)وي او د محلول د غلظت دزیاتیدو سره دالکترولیت د فعالیت متوسط ضریب د یو ټاکلي حده پورې په پر له بسې ډول کمیږي . او له دغه حده وروسته بیرته زیاتیږي او د ځینو الکترولیتونود فعالیت ضریب په ډیر غلیظ محلول کې له یوه څخه هم زیاتیږي . یعنې په دې صورت کې په محلول کې دالکترولیت فعالیت دهغه د غلظت څخه هم زیات وي . په (II-1) شکل کې د یو شمیر الکترولیتونو د ډیر غلیظو (تر(3M))

محلولونو د غلظت (M)او د ایونود فعالیت د متوسط ضریبونو ارتباط (تجربي) ښودل شوي دي.



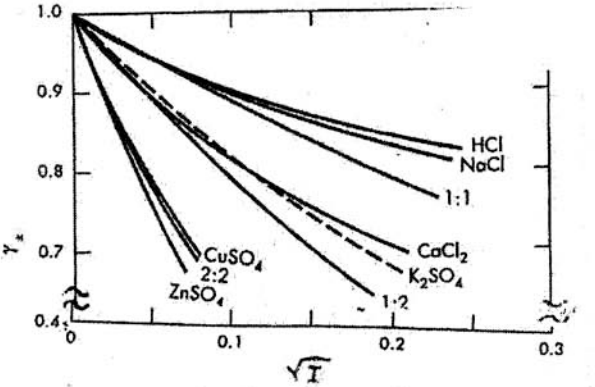
(11 -1) شکل

په ډیرو غلیظو(تر3M) محلولونو کې د یو شمیر الکترولیتونو د ایونود فعالیت دمتوسط ضریب او مولري غلظت اړیکې

دیبای – هیوکل په ډیر رقیق محلول کې د ایونو د فعالیت دمتوسط ضریب دمحاسبه کولو لپاره لاندې افاده په نظري ډول لاس ته راوړه:

$$\ln\gamma_{\pm} = -1,173\ Z_{+}\,|Z_{-}|\,\sqrt{I} \qquad (II-21)$$

I – په پورتنی معادله کې د محلول ایوني قوه، Z_+ دکتیون او Z_- د انیون چارجونه او $|Z_-|$ د انیون د چارج مطلق قیمت ښیي .
(II-21)معادله د دیبای – هیوکل د رقیق کولو د تحدید قانون په نوم هم یادیږي او د هغه محلولونو لپاره صدق کوي چې غلظت ئې د (0,01)مول فی لیتر څخه لږ وي. په بیبخي نري (رقیق)محلول کې د ایونو د فعالیت متوسط ضریب تقریباً یو ($\gamma \pm \approx 1$)وي او په محلول کې دالکترولیت د غلظت دزیاتیدو سره دا یونودفعالیت متوسط ضریب بیرته زیاتیږي. (II-3،II-2) شکلونه



(II- 2) شکل
د یو شمیر الکترولیتونو د ایونو د فعالیت د متوسط ضریب او د محلول د ایونی قوی ددویم جذر اړیکه

....

....

مثال1 : د NaIډير لږمقدار د Na_2SO_4 په (0.002M) محلول کې اچول شوی دی (25^0C).دديبای – هيوکل دمعادلې (II-21)په اساس په دغه محلول کې د I^-د ايونو د فعاليت ضريب (γ_-)حساب کړئ.

حل: په محلول کې د ايونود فعاليت ضريب د هغه محلول د ايوني قوې(د ايونو په غلظت) پورې اړه لري. د محلول ايوني قوه د لاندې افادې په اساس حسابيږي.

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i . Z_i^2) \qquad (II-22)$$

په ورکړل شوي محلول کې د NaI مقدار ډير لږ ښودل شويدی نو کيدای شی چې د محلول ايوني قوه يوازې په Na_2SO_4پورې مربوط وګڼل شي نو د دې شرط په اساس که د محلول ايوني قوه يوازې په Na_2SO_4پورې مربوط وګڼل شي بيا ليکو چې:

$$I = \frac{1}{2} (C_{Na^+} . Z^2_{Na^+} + C_{SO4^{-2}} , Z^2_{SO4^{-2}})$$

$$I = \frac{1}{2} [0,004 (1)^2 + 0,002 (2)^2] = 0,006$$

او د (II-21)معادلې په اساس د ايودين د ايونو فعاليت (γ-)مساوي کيږي

$$\ln \gamma_- = - 1,173 Z^2 \sqrt{I}$$

$$\ln\gamma_- = - 1,173 (-1)^2 \sqrt{(0,006)}$$

$$\gamma_- = 0,9$$

مثال 2- په اوبو کې د سوديم سلفيت (0,005M)محلول په پام کې ونيسئ

الف – په دې محلول کې د SO_4^{-2} او Na^+ دايونو د فعاليت متوسط ضريب حساب کړئ.

ب- د Na_2SO_4 دفعاليت ضريب (γ) حساب کړئ.

حل:

$$I = ½ [\ 0,01\ (1)^2 + 0,005\ (2)^2\ ] = 0,015$$

الف- د Na_2SO_4 د ايونو د فعاليت متوسط ضريب ($\gamma_\pm$)د (II-21)معادلې له مخې مساوي کيږي:

$$\ln\gamma_\pm = -\ 1,173\ (1)(2)\ \sqrt{(0,015)} = 0,287\ ,\ \ \gamma_\pm = 0,75$$

ب- د Na_2SO_4 د فعاليت ضريب مساوي کيږي:

$$\gamma_{Na2SO4} = (\ \gamma\pm\ )^3\ = (\ 0,075)^3\ = 0.42$$

مثال 3– د هغه محلول ايوني قوه حساب کړئ چې د 1000 ګرامه اوبو ، 0,01 مول کلسيم کلورايد او 0,1 مول سوديم سلفيت څخه لاس ته راغلي وي.

حل: نوموړي مواد په اوبو کې په لاندې ډول توټې کيږي:

$$Na_2SO_4\ \rightarrow\ 2\ Na^+\ +\ SO_4^{-2}$$

$$CaCl_2\ \rightarrow Ca^{+2}\ + 2Cl^-$$

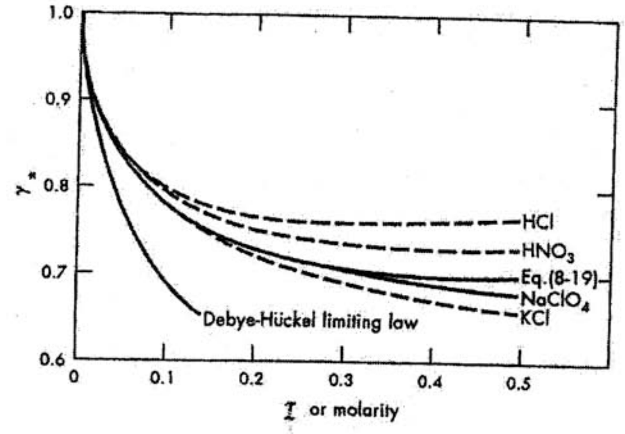
د ورکړل شوي محلول ايوني قوه مساوي کيږي:

$$I = ½\ \left(\ C_{Na+} .Z^2_{Na+} + C_{SO4-2} .Z^2_{SO4-2} + C_{Ca+2} .Z^2_{Ca+2} + C_{Cl-}\ .\ \ Z^2_{Cl-}\ \right)\ ..$$

$$I = \tfrac{1}{2}(2 \cdot 0{,}1 \cdot (1)^2 + 1 \cdot 0{,}1 \cdot (-2)^2 + 1 \cdot 0{,}01 \, (2)^2 + 2 \cdot 0{,}01 \, (-1)^2 = 0{,}33$$

په غليظو محلولونو کې د ايونو د فعاليت ضريب:

هغه محلولونه چې ايوني قوه ئې له (0,01)څخه زياته او له (0,1)څخه لږه ده په پام کې نيسو : د الکتروليتي محلول د غلظت په دغه واټن کې د يو شمير الکتروليتونو په محلولونو کې د ايوني قوې د زياتيدو سره په محلول کې دايونو د فعاليت د متوسط ضريب تغير په (II-3)شکل کې ښودل شوی دی.



(II - 3) شکل

د يو شمير (1-1)ولانسه الکتروليتونو د I او ($\gamma_\pm$)د ارتباط څخه لاس راغلي منحنيان او د (II-23)معادلې په اساس د نظري محاسبه شويو منحنيانو (b=0.2)پرتله

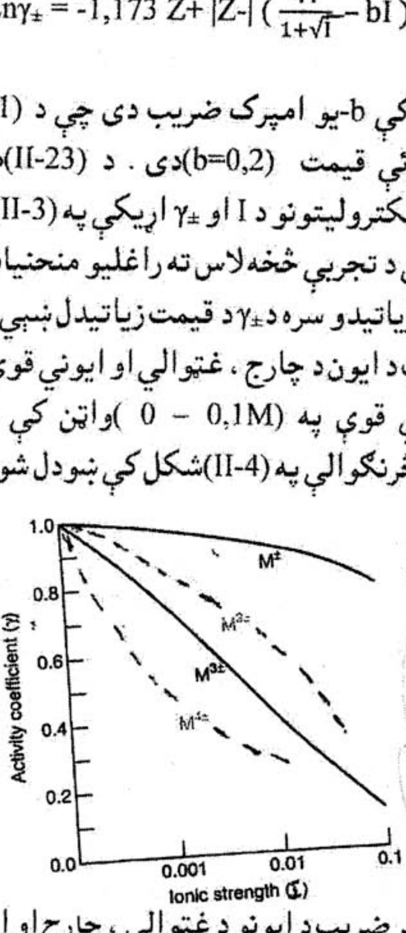
د پورتني شکل نتيجې د ډيباى – هيوکل دمعادلې د تغير خوړلې بڼې يعنې (II-23)معادلې په اساس نظري محاسبې سره سر خوري دغه معادله لاندې ورکړل شوې ده:

$$\mathrm{Ln}\gamma_{\pm} = -1{,}173\ Z+|Z-|\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - bI\right) \ldots \quad (II-23)$$

په (II-23)معادله کې b-يو امپرک ضريب دى چې د (1-1)ولانسه الکتروليت لپاره ئې قيمت (b=0,2)دی . د (II-23)معادلې په اساس د يو شمير الکتروليتونو د I او $\gamma_{\pm}$ اړيکې په (II-3) شکل کې ښودل شوي دي چې د تجربې څخه لاس ته راغليو منحنيانو په څير د محلول د غلظت د زياتيدو سره د $\gamma_{\pm}$ د قيمت زياتيدل ښيي.

د فعاليت پر ضريب د ايون د چارج ، غتوالي او ايوني قوې آغيز:

د محلول د ايوني قوې په (0 – 0,1M)واټن کې د پورتنيو فاکتورونو د آغيز څرنګوالې په (II-4)شکل کې ښودل شوى دى.



(II-4) شکل

آغيز

دا يونو د فعاليت پر ضريب د ايونو د غتوالي ، چارج او ايوني قوې

دلته د ایونو غټوالی یو شی (500pm)دی . په صفر ایوني قوه کې ($\gamma=1$)دی. دایوني قوې د زیاتیدو سره د زیات چارج لرونکو ایونو د فعالیت ضریب ژر کمیږي.

برقي جريان او کيمياوی تعامل:

(Electric current and chemical reaction) : هغه برقي چارج چې په یوه ثانیه کې د یوې برقي دورې څخه تیریږي د برقي جریان په نوم یاد او په (I)ښودل کیږي . د اکسیدیشني- احیاوی تعامل په بهیر کې رامینځ ته شوی برقي جریان د اړوند تعامل سرعت ښیي.

II-1-کیمیا او برق (chemistry and electric current):

لکه چې پوهیږو ځیني کیمیاوي تعاملونه (لکه دالکترولیز عملیه) دبرق دجریان په مرسته صورت نیسي او ځیني نور (لکه په ګلوانی حجره کې کیمیاوي تعاملونه) د برق جریان مینځ ته راوړي . د اکسیدیشني - احیاوي تعامل په بهیرکې رامینځ ته شوي الکترونونه که په تړلي برقي دوره کې جریان کوي او موږدغه جریان او د دغه دورې ولتاژ وپیژنو نو د دې کمیتونو په مرسته کیدای شي چې داړوند تعامل په هکله مهم معلومات لاس ته راوړو . د بیلګې په توګه داکسیدیشني - احیاوي تعامل په بهیر کې مینځ ته راغلی د برق جریان د دغه تعامل د سرعت سره مستقیم تناسب لري . او د ګلواني حجرې (هغه آله چې دغسې اکسیدیشني - احیاوي تعامل پکې صورت نیسي) ولتاژ د دغه تعامل په نتیجه کې د حجرې د آزادې انرژۍ د راټیټیدو (اجرا شوي کار) سره مساوي کیږي.

برقي چارج (electric charge):

د برقي چارج واحد کولومب دی . د یو الکترون برقي چارج $1{,}06.10^{-19}C$او د یو مول الکترون چارج

$$1{,}602x10^{-19} \times (6{,}02x10^{23}) = 9{,}649 \ x10^{4} \ C$$

.کیږي چې همدا (96490C)د فرادې د عدد په نوم یاد او په (F)ښودل کیږي . د n مول الکترونو برقي چارج د لاندې فورمول په مرسته حسابیږي:

$$q(C)= n \text{ (mole e-)} \times F \text{ (C/mole e-)} \qquad (II\text{-}24)$$

....

مثال1 : لاندې اکسیدیشني –احیاوي تعامل په پام کې ونیسئ:

$$Fe^{+3} + V^{+2} \rightarrow Fe^{+2} + V^{+3} \qquad (II-1)$$

که5.585 گرامه اوسپنه (Fe^{+3})په پورتني تعامل کې احیا شي نو دلته به د V^{+2} څخه و Fe^{+3}ته څو کولومبه چارج ورشي ؟

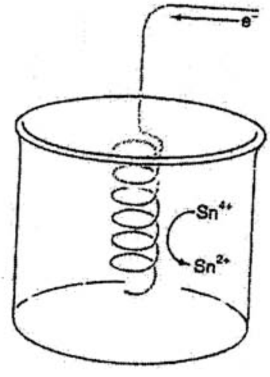
حل:

5.585گرامه Fe^{+3} د اوسپني 0,1Mکیږي او د (II-1)تعامل څخه معلومیږي چې د Fe^{+3}د یو ایون د احیا کیدو لپاره یو الکترون په کار دی نو د 0,1 مول Fe^{+3}د احیا کیدو لپاره 0,1Mالکترونونه په کار دي. نو د (II-24)ریاضي معادلې له مخې لیکو:

$$q= n.F = (0{,}1 \text{ mole e-}) (96490C/\text{mole e-})= = 9{,}649 \ . 10^{-3} \ C$$

مثال2: لاندې (II-5)شکل په پام کې ونیسئ . په دې آله کې یو پلاتیني سیم په Sn^{+4}ایون لرونکی محلول کې ایښودل شوی او دې

محلول ته له بهر څخه د پلاتیني سیم له لارې الکترونونه راځي او د Sn^{+4} ایونونه په ثابت سرعت (4,24 mmole / h)په Sn^{+2} ایونو اوړي. حساب کړئ چې په یو ساعت کې به له دې محلول څخه د برق څومره جریان تیر شي.



(II – 5)شکل

برقي دوره تړلې نه ده. او الکترونونه په زور دپلاتیني سیم له لارې محلول ته راځي او Sn^{+4}په Sn^{+2}اوړي.

حل:

دلته په محلول کې دپلاتیني سیم پرمخ لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي:

$$Sn^{+4} + 2e^- \rightarrow Sn^{+2} \quad (II-2)$$

لیدل کیږي چې د Sn^{+4}د هر ایون د احیا کیدو لپاره دوه الکترونونه په کاریږي یعنې د یو مول ایون Sn^{+4}د احیا کیدو لپاره دوه مول ایونه الکترونونه مصرفیږي . نو د 4,24 mole-e-/h لپاره (4,24molee-/h).2د برق جریان مصرفیږي .نو بیا لیکو چې:

$$\frac{8{,}48\ \text{mmole e}-/_h}{3600s/_h} = 2{,}356.\ 10^{-3}\ \text{mmole e- / s}$$

$$= 2{,}35\ 6.10^{-6}\ \text{mole e- /s}$$

دا چې د برق جریان کولومب في ثانیه دی نو لیکو چې:

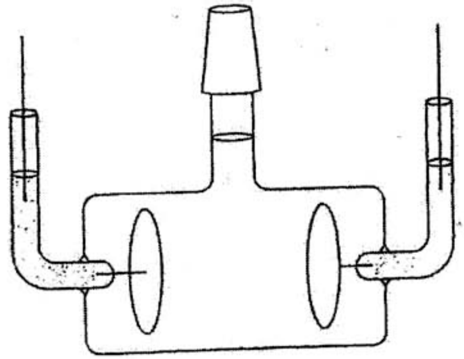
$$\text{جریان} = \frac{\text{چارج}}{\text{وخت}} = \frac{\text{کولومب}}{\text{ثانیه}}\quad \frac{mole\ e-}{s} \cdot \frac{c0l0mb}{mole}$$

$$= (\ 2{,}356\ .10^{-6}\ \text{mole e-/s}\ )(\ 9{,}649.104\text{C/mole}\ )$$

$$= 0{,}227\text{C/s} \quad = \quad 0{,}\ 227\text{A}$$

دالکترولیتي محلولونو بریښنا تیرونه (conductivity of electrolyt solutions):

بریښنا تیرونه دالکترولیتي محلولونو خورا مهمه ځانګړتیا ده . د محلول د بریښنا تیرونې (برقي هدایت) آندازه په یوه ځانګړې آله کې چې د برقي هدایت د حجرې په نوم یادیږي معلوموي . د بریښنا تیرونې د آندازه کولو حجره په (II-6) شکل کې ښودل شوې ده.



(II -6)شکل

د برقي هدايت حجره

امتحاني محلول دبرقي هدايت دمعلومونې په حجره کې اچوي او حجره دمتناوب جريان په دوره کې ږدي. د سيستم څخه د تير شوي جريان شدت (I)آندازه کوي که د برقي دورې ولتاژ (E)وپيژنو نو د امتحاني محلول برقي هدايت د لاندې فورمول له مخې حسابيږي.

$$E = I\,R$$

$$R = E / I \qquad \text{(II-25)}$$

$$L = 1 / R$$

په پورتنيو معادلو کې I -د برقي جريان شدت، R-د محلول برقی مقاومت او L- د محلول برقی هدايت ښيي. که د برقي مقاومت

واحد اوم (Ω) وي نو د برقي هدايت واحد Ω^{-1} کيږي چې د زيمنس (S)په نوم هم يادېږي. د يو شي برقي هدايت (L)د هغه د اوږدوالي (ℓ)سره معکوس او د عرضي مقطع د مساحت (A)سره ئې مستقيم تناسب لري. نو د يو شي برقي هدايت (L)د هغه شي د ابعادو سره په لاندې ډول اړيکې لري:

$$L = \chi (A / \ell)$$

$$\chi = L (\ell /A) \qquad (II\text{-}26)$$

χ-په (II-26) افاده کې د مخصوص برقي هدايت په نوم يادېږي.
په (II-26)افاده کې که د اوږدوالي او د سطحې د پراخوالي واحدونه په ترتيب (cm^2, cm) وي، په دغه صورت کې د مخصوص برقي هدايت واحدمساوي کيږي

$$\chi = L \,.\, cm^{-1} = om^{-1} \,.cm^{-1}$$

يعنې د يوې مادې مخصوص برقي هدايت د دغې مادې څخه جوړ د داسې مکعب ($1cm^2 \,.\, cm=cm^3$) برقي هدايت دی چې ابعاد ئې د طول يو واحد وي. په همدې ترتيب که د برقي هدايت په حجره کې مثلاً (1cc)محلول واچول شي او د دې محلول برقي هدايت لکه چې پاس وښودل شول محاسبه شي نو لاس ته راغلی برقي هدايت د نوموړي محلول د مخصوص برقي هدايت په نوم يادېږي. په (II -26) معادله کې د (ℓ/A)کميت د برقي هدايت دحجرې د ثابت په نوم يادېږي. د دې کميت دعددي قيمت د لاس ته راوړلو لپاره د برقي هدايت په حجره کې داسې يو محلول چې برقي هدايت ئې

معلوم وي اچوي او بیا حجره د متناوب جریان په دوره کې ږدي او د محلول څخه د تیر شوي جریان (I) عددي قیمت د جریان د شدت د آندازه کولو د آلې په واسطه معلوموي او څرنګه چې د برق د جریان د منبع ولتاژ (E)هم معلوم وي نو د (R= E/I)د افادې څخه د(R) قیمت او وروسته د (L= 1/R) قیمت یعنې دمحلول برقي هدایت (L)حسابوي او له دې وروسته د (II-26)معادلې په مرسته دحجرې دثابت (ℓ/A) عددي قیمت په لاندې ډول حسابوي:

$$\chi = L \cdot (\ell/A)$$

$$\ell/A = \chi / L \qquad (II\text{-}27)$$

د برقي هدایت دحجرې دثابت(ℓ/A) دمعلومولو وروسته د امتحاني محلول مخصوص برقي هدایت داسې معلوموي چې دغه امتحاني محلول د برقي هدایت د آندازه کولو په حجره کې اچوي او حجره بیا دمتناوب جریان په دوره کې ږدي او د دغه حجرې څخه د تیر شوي جریان شدت (I)آندازه کوي او د (E =I R)افادې څخه د Rقیمت او بیا د لاندې فورمول له لارې د امتحاني محلول مخصوص برقي هدایت حسابوي:

$$\chi = L\,(\ell/A) = (1/R)\,(\ell/A)$$

$$\chi = \frac{\ell/A}{R} \qquad (II-28)$$

....

....

مثال1 : د برقي هدایت دمعلومونې په حجره کې د پتاسیم کلوراید د 0,01Mمحلول برقي مقاومت ($R= 747,5\Omega$)او د کلسیم کلوراید د 0,005Mمحلول برقي مقاومت ($R =876\Omega$) لاس ته راغلی دی . د دواړه محلولونو دتودوخې درجه 25^0C ده د تودوخې په دغه درجه کې د پتاسیم کلوراید د 0,01M محلول مخصوص برقي هدایت په جدول کې ($\chi= 0,14114\Omega^{-1}.m^{-1}$) .. ورکړل شوی دی . د دې معلوماتو له مخې د تودوخې په 25^0Cکې دکلسیم کلوراید د 0,005Mمحلول مخصوص برقي مقاومت حساب کړئ.

حل: د پتاسیم کلوراید د محلول برقي هدایت مساوي کیږي:

$$L = 1/R = 1/ 747,5\Omega \ = \ 0,001338\Omega^{-1}$$

او د جدول له مخې د دغه محلول مخصوص برقي هدایت ($\chi=0,14114\Omega^{-1}.m^{-1}$)دی. د (II-27)معادلې له مخې لیکو:

$$\ell / A = \chi /L = \frac{0,14114\Omega^{-1}m^{-1}}{0,001338\Omega^{-1}} = 105,5m^{-1}$$

نو اوس د کلسیم کلوراید د 0,005Mمحلول مخصوص برقي هدایت مساوي کیږي:

$$\chi= (\ell/A).\ L= (\ell/A)\ .\ (1/R) = \frac{\ell/A}{R} = \frac{105,5m^{-1}}{876\Omega} =$$

$$= 0,1204\Omega^{-1}.m^{-1}$$

باید زیاته کړو چې دمحلول مخصوص برقي هدایت ښیي چې د محلول څخه برق څومره په آسانۍ تیریږي.

....

مولري برقي هدایت (molar conductivity):

په مولري برقي هدایت کې د محلول غلظت په (mol/ m^3)آندازه کیږي. نو که د محلول مولارتي غلظت (mol / L) په (c)او مولري غلظت (mol/m^3) په (C) وښودل شي نو د دغه کمیتو مقداري ارتباط په لاندې ډول دی

$$C = c \,.\, 1000 \,.\, L\, m^{-3} \qquad (II\text{-}29)$$

لیدل کیږي چې که داسې یو محلول چې غلظت ئې($C=0,1 mol.m^{-3}$)دی ولرو نو دلته یو مول حل شوې ماده په ($1/ 0,1 = 10\ m^3$) محلول کې موجوده ده. او هغه محلول چې غلظت ئې ($C= 0,001 mol.m^{-3}$) دی د دې محلول په . $1/0,001 = 1000 m^3$حجم کې یو مول حل شوې ماده وجود لري. نو هغه مقدار (m^3)محلول چې یو مول حل شوې ماده پکې وي د (1/C)افادې څخه لاس ته راځي. نو هغه حجره چې حجم ئې 1/ C دی (یو مول ماده پکې حل ده) او الکترودونه ئې د یو متر . (1000cm)په فاصله یو د بل څخه لیرې قرار لري د داسې حجرې برقي هدایت د (1/C)په شمیر کوچنیو حجرو (کومې چې څنګ په څنګ پرتې دي او د هرې حجرې برقي هدایت (χ)دی) د برقي هدایت سره معادل دی. او دا چې په دغه (1/C)حجم محلول کې یو مول

الکترولیت حل دی نو دغه برقي هدایت دمولري برقي هدایت په نوم یاد او په (λ) ښودل کیږي.

$$\Lambda = \chi \cdot (1/C) \qquad (II-30)$$

په (II-30)معادله کې χدمحلول مخصوص برقي هدایت او Cمولري غلظت ښيي.

....

مثال1: په اوبو کې دکلسیم کلوراید د 0,005Mمحلول مولري برقي هدایت حساب کړئ. د دې محلول مخصوص برقي هدایت . χ=0,1204Ω^{-1}.m^{-1}دی.

حل: د (II-29)معادلې له مخې د C قیمت مساوي کیږي:

$$C = c \ . \ 1000L.m^{-3} \ = \ 0{,}005mol/L \ . \ 1000L.m^{-3} \ =$$

$$= 5{,}0 \ mol.m^{-3}$$

نو د (II-30)معادلې له مخې لیکو:

$$\Lambda = \chi / C = 0{,}1204\Omega^{-1}.m^{-1} / 5{,}0 \ mol.m^{-3}$$

$$\lambda = 0{,}0241\Omega^{-1}.m^{2} \ . \ mol^{-1}$$

....

یادونه: که دلږ حل کیدونکې مالګې د مشبوع محلول برقي هدایت وپیژنو نو د (II-30)معادلې له مخې د دغه مالګې انحلالیت حسابیدای شي.

مثال 1- د تودوخې په 25^0Cکې د AgClلړ حل کیدونکې مالګې د انحلالیت د ضرب حاصل په اوبو کې حساب کړئ د دغې مالګې د مشبوع محلول مخصوص برقي هدایت (منفي داوبو مخصوص برقي هدایت) دتودوخې په 25^0Cکې ($\chi = 2,28 . 10^{-4}\Omega^{-} .m^{-1}$) ورکړل شوی دی.

حل:

د AgCl دنهایت رقیق محلول مولري برقي هدایت د جدول له مخې $(\Lambda = 0,00619 + 0,00763 = 0,01382\Omega^{-1}.m^2.mol^{-1})$ محاسبه شوی دی داچې د AgCl انحلالیت ډیر کم دی نو د دغې مالګې د مشبوع محلول مولري برقي هدایت د حدي رقیق محلول مولري برقي هدایت ته ډیر نژدې دی. نو د سلورکلوراید په مشبوع محلول کې چې دAgCl مولري غلظت پکې C او مخصوص برقي هدایت) $(\chi = 2,28.10^{-4}\ \Omega^{-1}.\ m^{-1})$دی د (II-30)معادلې له مخې مساوي کیږي:

$$\Lambda = \chi(1 / C)$$

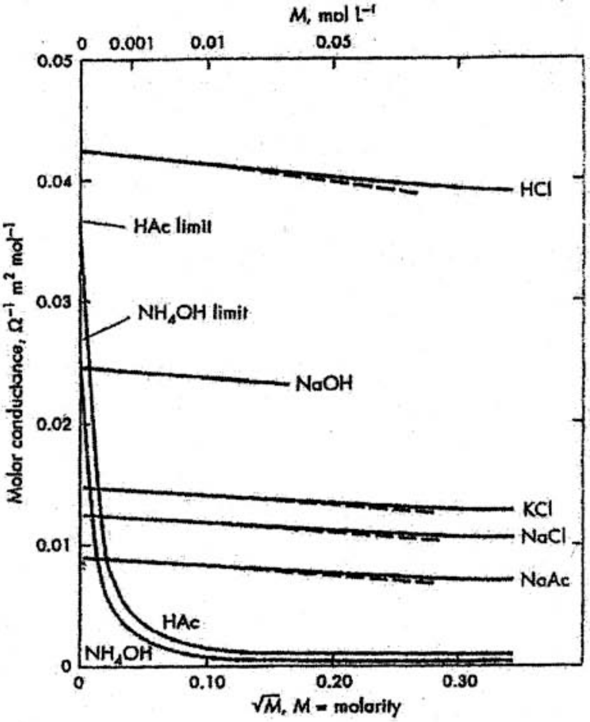
$$C_{ionic} = \chi / \Lambda = \frac{2,28.10^{-4}\Omega^{-1}M^{-1}}{0,01382\Omega^{-1}m^2.mol^{-1}} = 1,65.10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

نو د تودوخې به 25^0C په اوبو کې د AgClدانحلالیت دضرب حاصل مساوي کیږي.

$$Ksp = [Ag+][Cl-] = (1,65.10^{-5})^2 = 2,72\ .\ 10^{-10}$$

....

دځينو الکتروليتونو دمولري برقي هدايت اود مولري غلظت د دويم جذر ارتباط په(7 -II) شکل کې وګورئ . د (7 -II)شکل څخه معلومېږي چې د قوي الکتروليتونو په محلول کې د غلظت ($\sqrt{M}$)د زياتيدو سره مولري برقي هدايت په خطي ډول کميږي او دغه خطي ارتباط دغلظت تر نسبتاً زيات حده پورې دوام کوي



شکل (7 -II)

دتودوخې په (25^0C) درجه کې د ځينو الکتروليتونو د مولري برقي هدايت او دمولري غلظت($\sqrt{M}$) ارتباط.

خو په ضعیفه الکترولیتونو کې دغه خطي ارتباط په بیخي نري (رقیق) محلولونو کې لیدل کیږي او له دغه حده وروسته د $\sqrt{M}$او Λخطي ارتباط له مینځه ځي. که د قوي الکترولیتونو د$\sqrt{M}$ او Λ خطي ارتباط د Λ د محور په لور اکستراپویشن شي نو دغه مستقیم خطونه د Λ محور د بیخي نري محلول(نهایت رقیق محلول) په ساحه کې قطع کوي دتقاطع په دغه نقطه کې د Λ کمیت په Λ^0نښیي او د حدي مولري برقي هدایت په نوم یادیږي.

د الکترولیتي محلولونو معادل برقي هدایت (equivalent conductivity):

که د دوه الکترودونو تر مینځ فاصله یو سانتي متر وي او د دغه الکترودونو ترمینځ د یو الکترولیت د محلول مختلف مقدارونه (m^3)چې په هر مقدار کې ئې یو معادل ګرام الکترولیت حل وي ، واچول شي نو د دغه الکترولیت د دغسې مختلف غلظت لرونکو محلولونو برقي هدایتونه د اړوند محلولونو دمعادل برقي هدایتونو په نوم یادیږي . نو معادل برقي هدایت په لاندې ډول تعریفوي:

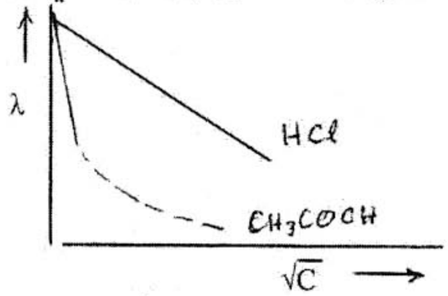
دوه الکترودونه چې فاصله ئې تر مینځ یو سانتي متر ده په پام کې نیسو: د دې الکترودونو په مینځ کې دومره محلول (cm^3)چې یو معادل ګرام الکترولیت پکې حل وي اچوو . په دې شرایطو د دې محلول برقي هدایت دمعادل برقي هدایت په نوم یادیږي . د یو محلول معادل برقي هدایت (λ)د هغه محلول دمخصوص برقي هدایت (χ) سره په لاندې ډول اړیکه لري

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c} \quad [\, cm^2 . \Omega^{-1} . g\text{-}eq^{-1}] \qquad (II\text{-}31)$$

کلي راوش د قوي الکترولیتي محلول دمعادل برقي هدایت ارتباط د هغه محلول دنارملتي غلظت (C)سره په لاندې ډول ښيي:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C} \qquad (II\text{-}32)$$

په (II-32)معادله کې λ^0 د ډېر نري (رقیق) محلول معادل برقي هدایت او A یو ثابت عدد دی چې قیمت ئې د محلل په طبیعت او د تودوخې په درجې پورې اړه لري. په (II-8) شکل کې د قوي او ضعیفه الکترولیتونود محلولونو د معادل برقي هدایت (λ)او نارملتي غلظت ($\sqrt{C}$)ا رتباط ښودل شوی دی. په دغه شکل کې لیدل کیږي چې د کلي راوش معادله یوائې د قوي الکترولیتونو د محلولونو لپاره صدق کوي او د ضعیفه الکترولیتونو په محلولونو کې د λ او $\sqrt{C}$ خطي ارتباط یوائې په ډېر رقیق محلول کې لیدل کیږی. او د محلول د غلظت د زیاتیدو سره خطي ارتباط له مینځه ځي.



(II-8)شکل

د قوي (HCl)او ضعیفه (CH_3COOH) الکترولیتونو د محلولونو دمعادل برقي هدایت(λ)او غلظت$\sqrt{C}$ اړیکه

دایونو خوځښت(متحرکیت) او برق تیرونه (mobility and conductivity of ions):

دخارجي برقي ساحې تر آغیز لاندې د الکترولیتي محلول برقي هدایت په دغه محلول کې د ایونو د حرکت د سرعت سره مستقیمه اړیکه لري او د ایونو د حرکت سرعت د خارجي برقي ساحې په شدت ، د محلول په غلظت او سرېښناکۍ او هم د ایونو په نوعیت پورې اړه لري . که په محلول کې د. ایونو حرکت په سرېښناکه چاپیریال کې د کروي ذرې د حرکت په څیر په پام کې ونیول شي نو د ستوکس د معادلې له مخې د برقي ساحې تر آغیز لاندې په محلول کې د ایونو د حرکت سرعت په لاندې ډول افاده کیږي:

$$U = Ze- / 6\pi r\eta(E/L)$$

$$U = Ze-/ 6\pi\, r\, \eta\, x \qquad (II-33)$$

په (II-33)معادله کې Z -د ایون چارج، r-په محلول کې دایون مؤثره شعاع، -e-د الکترون چارج ، η-د چاپیریال د سرېښناکۍ ضریب او (E/L= x)د خارجي برقي ساحې شدت ښیي. که د خارجي برقي ساحې شدت (1V/cm) وي نو د ایون د حرکت سرعت په دې شرایطو کې دایون د خوځښت(متحرکیت) په نوم یادیږي. دا چې د محلول دتودوخې د درجې د لوړیدو سره د محلول سرېښناکي کمیږي نو د محلول د تودوخې د درجې د لوړیدو سره په محلول کې دایونو متحرکیت او په نتیجه کې د محلول برقي هدایت متناسباً زیاتیږي.

خو په لومړي ډول هادي موادو (فلزونو) کې د تودوخې د درجې د لوړيدو سره د دغه موادو برقي هدايت کميږي . د الکتروليتي محلول معادل برقي هدايت په دغه محلول کې د ايونود متحرکيت سره په لاندې ډول اړيکه لري:

$$\lambda = U + V \qquad (II\text{-}34)$$

په وروستی افاده کې V- د انيون متحرکيت او U -د کتيون متحرکيت ښيي. د ضعيف الکتروليت په محلول کې ټول الکتروليت په ايونو نه توټې کيږي اويوه برخه الکتروليت په محلول کې د ماليکولونو په بڼه موجود وی د داسې الکتروليتونو معادل برقي هدايت د لاندې معادلې په واسطه افاده کيږي.

$$\lambda = (U + V)\alpha \qquad (II\text{-}35)$$

په (II-35)معادله کې α په محلول کې د الکتروليت د توټې کيدو درجه (د انفکاک درجه) ښيي . دا چې په نري (رقيق) محلول کې ضعيف الکتروليت هم ټول په ايونو توټې کيږي نو د ضعيف الکتروليت د خورا نري (نهايت رقيق) محلول معادل برقي هدايت(λ^0) په دغسې محلول کې د هغه دايونو د متحرکيت , U^0 V^0سره په لاندې ډول اړيکه پيدا کوي:

$$\lambda^0 = U^0 + V^0 \qquad (II\text{-}36)$$

د (II-35 ، II- 36)معادلو په پام کې نیولو سره د ضعیف الکترولیت معادل برقي هدایت په لاندې ډول افاده کیږي:

$$\lambda = \lambda^0 \alpha \qquad (II\text{-}37)$$

د λ^0-عددي قیمت د تودوخې په معینه درجه کې د هر الکترولیت لپاره په جدول کې ورکول کیږي او که د ضعیف الکترولیت د ټاکلي غلظت لرونکي محلول د λ قیمت عملاً تعین شي نو د (II-35)معادلې له مخې په دغه محلول کې د اړوند الکترولیت دتوتې کیدو (انفکاک) درجه (α) په لاندې ډول محاسبه کیږي:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \qquad (II\text{-}38)$$

دا چې په محلول کې د یو الکترولیت د کتیونو او انیونو لوی والی او چارج توپیر لرلای شي نو په دغه صورت کې د (II-33)معادلې له مخې د دغه ایونو متحرکیت هم توپیر لري او له دې کبله د هغه برق آندازه کوم چې د کتیونو او انیونو په واسطه الکترو دونو ته وړل کیږی هم یو شی نه وي. دلته دمحلول څخه د ټول تیر شوي برق هغه برخه چې د یو ډول ایونو په واسطه الکترودونو ته وړل کیږي د هغه ډول ایونو د برق وړلو د عدد په نوم یادیږي. که د کتیونو د برق وړلو عدد په(+t)او د انیونو د برق وړلو عدد په(-t)وښودل شي نو لیکو چې:

$$t_+ = U / U + V \quad \text{د کیتونونو د برق وړلو (انتقالي) عدد}$$

$$t_- = V / V + U \quad \text{د انیونو د برق وړلو (انتقالي) عدد} \qquad (II\text{-}39)$$

$$t_+ + t_- = 1$$

مثال1: د پتاسیم کلوراید د بیخي نري(نهایت رقیق) محلول معادل برقي هدایت ($\lambda^0 = 130,1\ \Omega^{-1}.m^2.g\text{-}eq^{-1}$)او د کلوراید د ایونو

انتقالي عدد په همدې محلول کې (0,504)دی .په دې محلول کې د K^+او دCl^- د ایونو متحرکیت حساب کړئ.

حل: د (II-34)معادلې په پام کې نیولو سره د ډیر نري محلول معادل برقي هدایت په هغه محلول کې د کتیونو او انیونو د متحرکیتونو د مجموعې سره مساوي کیږي یعنې لیکو چې:

$$\lambda = U + V$$

د بله پلوه د کتیونو او انیونو د برق وړلو اعداد د دغه ایونو د متحرکیتونو سره په لاندې ډول اړیکه لري.

$$t_+ = U / U + V \quad , \quad t_- = V / U + V$$

نو لیکو چې:

$$U_{K+} + V_{Cl-} = 130,1\ \Omega^{-1}.\ M^2\ .g\text{-}eq^{-1}$$

$$t_- = 0,504 = V_{Cl-} / U_{K+} + V_{Cl-}$$

$$V_{Cl-} = 0,504\ .\ 130,1 = 65,57\ \Omega^{-1}\ .m^2\ .g\text{-}eq^{-1}$$

$$U_{K+} = 130,1\text{-}65,57 = 64,53\ \Omega^{-1}\ .\ m^2.\ g\text{-}eq^{-1}$$

مثال2 –د امونیم کلوراید په محلول کې د کیتونو د حرکت چټکتیا او هم د کیتونو دحرکت مطلقه چټکتیا محاسبه کړئ. د دغه بیخي نري محلول معادل برقي هدایت($\lambda^0 = 14,9\ \Omega^{-1}\ .\ m^2\ .\ g\text{-}eq^{-1}$) ورکړل شوی دی.

حل :د ایونو د حرکت چټکتیا ($\bar{U}_+$, $\bar{V}_-$) او د ایونو د حرکت مطلقه چټکتیا(U_+ , V_-) دفرادې د عدد د لارې په لاندې ډول اړیکي لري:

$$U_+ = \bar{U}_+ . F \quad , \quad V_- = \bar{V}_- . F$$

په پورتنیو افادو کې F د فرادې عدد $9{,}65.10^7 \ C . Kg\text{-} eq^{-1}$ دی.
نو د امونیم کلوراید په ډېر رقیق محلول کې د کتیونو د برق وړلو عدد مساوي

$$t_+ = U_+^0 / U_+^0 + V_-^0 = \frac{U_+^0}{\lambda_0}$$

$$U_+ = t_+ (U_+ + V_-) = (t_+) (\lambda_0) = (1\text{-}t_-) \lambda^0$$

$$U_+ = (1\text{-} 0{,}49).(14{,}9) = 7{,}6 \ \Omega^{-1}.m^2.eq^{-1}$$

او د کتیونو د حرکت مطلقه چټکتیا مساوي کیږي.

$$\bar{U}_+ = \frac{U^+}{F} = \frac{7{,}6\Omega^{-1}m^2g \cdot eq^{-1}}{9{,}65.10^7 C\,Kg \cdot eq.^{-1}} = 7{,}8mSec^{-1}(V.m^{-1})$$

په حقیقت کې د ایونود برق وړلو عدد دالکترودونو په شاوخوا کې دایونو د غلظت د تغیر (په هغه صورت کې چې انود منحل نه وي) له مخې معلومیږي:

$$t_+ = \Delta a / \Delta a + \Delta K$$

$$t_- = \Delta K / \Delta a + \Delta K \qquad (II\text{-}40)$$

په وروستۍ افاده کې ΔK-دکتود په شا وخوا کې د الکترولیت کمیدل او Δaد انود په شاوخوا کې دالکترولیت کمیدل ښیي. په اوبو کې (25^0C)د ځینو ایونو د متحرکیت قیمتونه په (II-1) جدول کې وګورئ

(II-1) جدول: د تودوخې په (25^0C) کې په اوبو کې د ځينو ايونو د خوځښت(متحرکيت) قيمتونه:

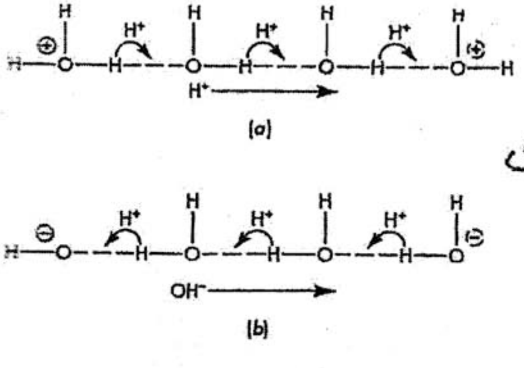
Table 11 -1 Mobilities of ions in water at 25°C

Ion	Mobility $[m^2/(s \cdot V)]^a$
H^+	36.30×10^{-8}
Rb^+	7.92×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}
NH_4^+	7.61×10^{-8}
La^{3+}	7.21×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}
Ag^+	6.42×10^{-8}
Ca^{2+}	6.12×10^{-8}
Cu^{2+}	5.56×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}
OH^-	20.50×10^{-8}
$Fe(CN)_6^{4-}$	11.45×10^{-8}
$Fe(CN)_6^{3-}$	10.47×10^{-8}
SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Br^-	8.13×10^{-8}
I^-	7.96×10^{-8}
Cl^-	7.91×10^{-8}
NO_3^-	7.40×10^{-8}
ClO_4^-	7.05×10^{-8}
F^-	5.70×10^{-8}
HCO_3^-	4.61×10^{-8}
$CH_3CO_2^-$	4.24×10^{-8}

a. The mobility of an ion is the terminal velocity that the particle achieves in an electric field of 1 V/m. Mobility = velocity/field. The units of mobility are therefore $(m/s)/(V/m) = m^2/(s \cdot V)$.

د پورتني جدول د اعدادو څخه معلوميږي چې د اوبو په محلول کې د هايدروکسيون (H_3O^+)او هايدوکسيل (OH^-)د ايونو متحرکيت د

نورو ایونوپه پرتله خورا زیات دی . پوهان دا موضوع په دا ډول تشریح کوي چې ګویا د اوبو د محلول د الکترولیز په جریان کې په محلول کې د الکترولیت ایونونه هر یو دمحلول څخه ځي او د الکترود پر مخ احیا او یا اکسید ایز کیږي. خو د H^+او OH^-ایونونه هر ایون د محلول د حجم څخه تر الکترود پور ټوله فاصله نه وهي بلکې دغه ایونونه دالکترودونو په لور د اوبو د څنګ په څنګ مالیکولونو تر مینځ تبادله کیږي . مثلاً د اوبو د دوه ګاونډیو مالیکولونو تر مینځ د H^+ د ایونو تبادله ډیر لږ وخت (10^{-11}Sec)نیسي. او په دې ترتیب پروتون په ډیر لږ وخت کې آنود ته رسیږي. په (II-9)شکل کې الکترودونو ته د H^+او OH^-د ایونو د انتقال میخانیکیت ښودل شوی دی.



(II-9) شکل

په پاسني شکل کې د اوبو د څنګ په څنګ مالیکولونو تر مینځ د H^+ دانتقال د میکانیزم له لاری الکترودونو ته د H^+ (a)او OH^- (b) دایونو رسیدل لیدل کیږي .د تجربې معلوماتو څخه معلومیږی چې د اوبو پرته په نورو محللونو کې دهایدروجن او هایدروکسیل

دایونود حرکت سرعت دومره زیات نه دی. او همدا رنګه د متایل الکول او ایتایل الکول د محللونو پرته به نورو محللونو کې د هایدروکسیون د ایون د حرکت سرعت د نورو ایونو د حرکت د سرعت سره دومره زیات توپیر نلري. نو په همدې دلیل ویل کیږي چې داوبو په محلول کې دالکترودونو په لور د H^+او OH^-دایونو دحرکت میخانیکیت دنورو ایونو څخه توپیر لري.

د ایونو پر متحرکیت او برق تیرونه د غلظت آغیز (affect of concentration on mobility and conductivity):

مخکې وویل شول چې د الکترولیتي محلول برق تیرونه په محلول کې دایونو د غلظت (C) د زیاتیدو سره کمیږي چې دغه ارتباط د کلي راوش د معادلې (II-32) په اساس په لاندې ډول ښودل کیږي.

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C} \quad \cdots \quad (II-32)$$

$$\lambda = U + V$$

$$\lambda^0 = U^0 + V^0$$

دا چې برق تیرونه (برقي هدایت) په محلول کې د ایونو د متحرکیت (ایونو د حرکت د سرعت) سره متقیم تناسب لري. نو ویلای شو چې په محلول کې د ایونود غلظت دزیاتیدو سره د ایونو د حرکت سرعت (متحرکیت) کمیږي یعنې لیکو چې:

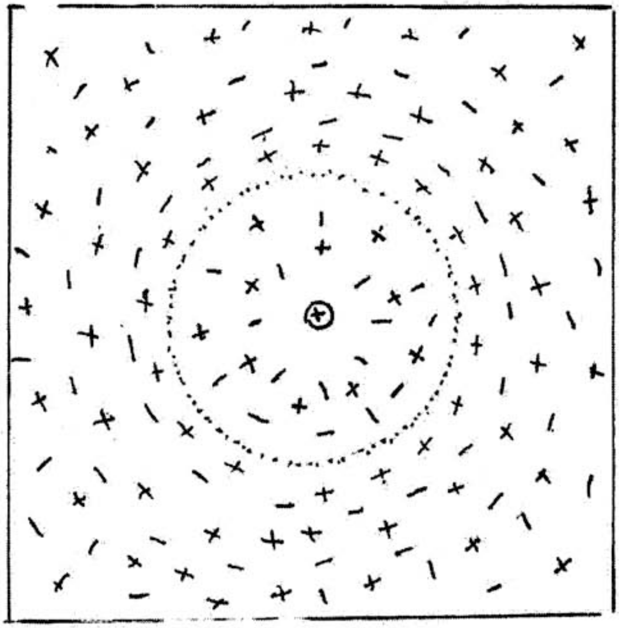
$$U = U^0 - B_1\sqrt{C}$$

$$V = V^0 - B_2\sqrt{C}$$

$$A = B_2 + B_1$$

په محللو کې د ايونو د غلظت د زياتيدو سره د محلول د برقي هدايت (د ايونو د متحرکيت) کميدل د ديباي – هيوکل د تيوري په اساس په لاندې توګه تشريح کوی.

په الکتروليتي محلول کې د هر ايون چاپيره ايوني اتوموسفير جوړيږي چې د دغه اتوموسفير چارج د مرکزي ايون د چارج مخالف العلامه وي. يعنې د هر ايون چاپيره په نژدې فضا (اتوموسفير) کې د دغه مرکزي ايون مخالف العلامه ايونو نه د هغه د هم علامه ايونو په پرتله زيات وي (II-10 شکل) که په دغه محلول کې (+)او(-) الکترودونه ودرول شي نو هغه وخت چې مرکزي ايون يو الکترود ته ځي ايوني اتوموسفير ئې د بل الکترود په لور حرکت کوي. دا چې د مرکزي ايون او د هغه د ايوني اتوموسفير تر منځ د متقابل جذب آغيز موجود وي نو له دې کبله ايوني اتوموسفير د مرکزي ايون د حرکت سرعت راکموي . د ايوني اتوموسفير دا ډول آغيز د الکتروفوريتکي آغيز په نوم يادېږي. هر څومره چې په محلول کې د آيونو شمير زياتيږي په همغه اندازه د هر ايون چاپيره ايوني



شکل(II-10)

په محلول کی د مرکزی ایون(+) چاپیره ایونی اتوموسفیر.
د تکی تکی دایری په مینځ کی د (+) ایون چاپیره ایونی
اتوموسفیر کی د منفی ایونو شمیر د مثبت ایونو په پرتله
زیات دی.

اتوموسفیر غلیظ او د مرکزي ایون سره ئې د متقابل جذب آغیز زیات او په نتیجه کې د الکترود په لور د مرکزي ایون د حرکت سرعت او هم د محلول برقی هدایت کمیږي . د بله پلوه کله چې مرکزي ایون او د هغه اړوند ایوني اتوموسفیر یو د بل مخالف لورو

ته حرکت کوي نو دلته مرکزي ایون د موجودایوني اتوموسفیر څخه وځي او د لارې په اوږدو کې نوې ایوني اتوموسفیر ئې چاپیره جوړیږي خو دا کار لحظوي نه ترسره کیږي او یو څه وخت نیسي چې دریلاکسیشن د وخت په نوم یادیږي. د زاړه ایوني اتوموسفیر څخه د وتلو په وخت د مرکزي ایون شاته د ایوني اتوموسفیر کثافت یو څه زیاتیږي چې له دې کبله د ایون حرکت ورو کیږي . د ایوني اتوموسفیر دې آغیز ته د ریلاکسیشن آغیز وائي . د مرکزي ایون چاپیره د ایونئ اتوموسفیر جوړیدل د وین (1927)تجربې تائیدوي. که په محلول کې دایونو د غلظت د زیاتیدو سره د مرکزي ایون چاپیره دایوني اتوموسفیر کثافت زیات او له دې کبله د ایونو د حرکت سرعت او په نتیجه کې د محلول برقی هدایت کمیږي. نو که په محلول کې د ایونو چاپیره د ایوني اتوموسفیر د جوړیدو مخه ونیول شي په هغه صورت کې باید دایونو د حرکت حدي سرعت(U^0,V^0)او دمحلول د برقي هدایت حدي قیمت (λ^0)لاس ته راشي . دا چې د خارجي برقي ساحې د شدت دزیاتیدو سره د الکترودونو په لور د ایونو د حرکت سرعت زیاتیږي خو دایونو چاپیره د ایوني اتوموسفیر جوړیدل معین وخت غواړي . نو که د ایونو د حرکت سرعت د ایوني اتوموسفیر د جوړیدو د سرعت په پرتله زیات شي په دغه صورت کې د ایونو چاپیره ایوني اتوموسفیر نشي جوړیدای اوایونونه په حدي سرعت (په لایتناهي رقیق محلول کې د ایونو د حرکت سرعت) حرکت کوي.

و ین د دې مفکورې په اساس دخارجي برقي ساحې شدت تر (200000V/cm)پورې زیات کړاو په نتیجه کې دایونو د حرکت

حدي سرعت (U^o,V^o) اود محلول د برقي هدايت حدي قيمت(λ^o)ئې لاس ته راوړ. د ايونود حرکت د سرعت او د محلول د برقي هدايت په هکله د يو شمير نظري او تجربي معلوماتو پر بنسټ انظا هرد محلول دمعادل برقي هدايت لپاره لاندې معادله وضع کړه.

$$\lambda=\lambda^o - \left(\frac{8,2.10^5\lambda^0}{(DT)^{3/2}} + \frac{82,4}{(DT)^{1/2}\,\eta}\right)\sqrt{C} \qquad (II-41)$$

په پوتنې افاده کې $\left(\frac{8,2.10^5\lambda^0}{(DT)^{3/2}}\sqrt{C}\right)$ حد د ريلاکسيشن آغيز او

$\left(\frac{82,4\sqrt{C}}{(DT)^{1/2}\eta}\right)$ حد دالکتروفوريتکي افکت، C د محلول غلظت، $D=(\varepsilon/\varepsilon_0)$ دمحلل داى الکتريک ثابت، ηد سرېښناکۍ ضريب او T د تودوخې درجه ښيي.

کاندکتومتري (condutometry):

کاندکتو متري دالکتروکيمياوي تحليل يو متوددی. د محلول د برقي هدايت آندازه کول د دې متود اساس جوړوي. په محلول کې د حل شوې مالګې ، تيزاب او قلوي مقدرا، د لږ منحله مالګو انحلاليت، د ضعيفه الکتروليتونو دانفکاک ثابت ددې متود په واسطه معلوميږي . په محلول کې د تيزاب او قلوي مقدرا د کاندکتومتري تتر په واسطه معلوموي. دلته د تتر په جريان کې د محلول برقي هدايت آندازه کوي دلته د خنثی کيدو په نقطه کې د محلول برقي هدايت په ټوپيز ډول تغير کوي.

دوه پوښې برقي طبقه او الکترودي پوتانسیل (electrical double layer and electrod potential):

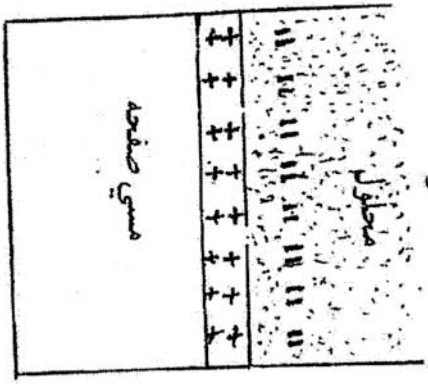
د فلز او محلول دتماس په پوله دوه پوښي برقي طبقه رامینځ ته کیږي. د بیلګې په توګه مسي صفحه د کاپر سلفیت په محلول کې په پام کې نیسو . د تودوخې په ټاکلې درجه کې د مس په صفحه کې د مس د ایونو کیمیاوي پوتانسیل ثابت فرض کولای شو . خو په محلول کې د مس د ایونو کیمیاوي پوتانسیل په دغه محلول کې د حل شوې مالګې په غلظت (فعالیت) پورې اړه لري. نو ځکه د مس د ایونو کیمیاوي پوتانسیل د مس په صفحه او محلول کې همیشه یو شی (مساوي) نه وي. که په محلول کې د حل شوې مالګې دایونو غلظت داسې انتخاب شي چې د مس د ایونو کیمیاوی پوتانسیل په محلول کې دمسي صفحې په پرتله زیات وي نو په دې صورت کې په محلول کې د مس یو شمیر ایونونه اوبه دلاسه ورکوي (دي هایدریشن کیږي). دا ایونونه د مس پر صفحه د مس د مثبتو ایونو (Cu^{+2})پوښ (طبقه) جوړوي. دا د مثبتو ایونو پوښ (طبقه) بیا د مس صفحې ته د نورو مثبتو ایونو د نژدې کیدو مخه نیسي خو د سلفیت منفي ایونه دغه پوښ ته ورنژدې کیږي او د مثبت ایونو د پوښ پر مخ د منفي ایونو(SO_4^{-2}) پوښ جوړوي. او په دې ترتیب د مس پر صفحه د مثبت او منفي ایونو د برقي چارج دوه پوښې طبقه جوړیږي (II-11 الف شکل)

برعکس که په محلول کې دمس د ایونو غلظت (فعالیت) دمس د صفحې په پرتله لږ وي دلته د Cu^{+2}ایونونه د مسي صفحې د کرستلي

جالی ځخه محلول ته داخلیږي او د دغه ایونو اړوند ولانسي الکترونونه دمس په صفحه کې پاتې کیږي دلته مسي صفحه منفي چارج اخلي. بیا دې منفي چارج لرونکي مسي صفحې ته د محلول ځخه د (Cu^{+2})ایونونه راځي او د منفي چارج لرونکې مسي صفحې پر مخ دمثبت چارجونو پوښ جوړوي او په دې ترتیب بیا د مسي صفحې پر مخ د برقي چارج دوه پوښې برقي طبقه جوړیږي (II-11 ب شکل) . لیدل کیږي چې په محلول کې د Cu^{+2}ایونو د غلظت د لږوالي یا زیاتوالي له کبله د Cu^{+2}ایونونه یا د مسي صفحې ځخه محلول ته ځي او یا د محلول ځخه مسي صفحې ته راځي او په دواړو حالتونو کې د تودوخې په ټاکلي درجه کې دمسي صفحې او محلول تر مینځ د Cu^{+2}دایونو په تګ راتګ کې یو الکترو کیمیاوي تعادل رامینځ ته کیږي. په دې حالت کې په محلول او په مسي صفحه کې د Cu^{+2}دایونو دکیمیاوي پوتانسیل توپیر د صفحې پر مخ د برقي طبقې د پوښونو تر مینځ د برقي پوتانسیل د توپیر سره مستقیم تناسب لري یعنې لیکو چې:

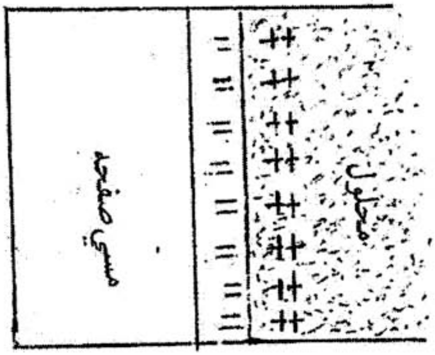
$$^{II}\mu_{Cu+2} - {}^{I}\mu_{Cu+2} = Z\,F\,\Psi \qquad (II\text{-}42)$$

دلته $^{I}\mu_{Cu+2}$ او $^{II}\mu_{Cu+2}$په ترتیب سره په محلول او په مسي صفحه کې د Cu^{+2}د ایونوکیمیاوي پوتانسیلونه، Ψ د صفحې پر مخ د برقي طبقې د دواړو پوښونو تر مینځ د برقي پوتانسیل توپیر ، Zد ایونو چارج او F د فرادې عدد ښیي.



(II-11 الف)شکل

دوه پوښې برقي طبقه (مسطح مودل): په محلول کې د مس د ایونو کیمیاوي پوتانسیل د مسي صفحې په پرتله زیات دی.

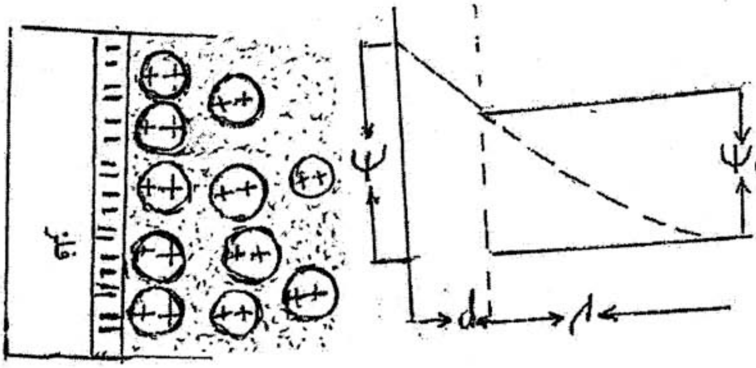


(II-11 ب)شکل

دوه پوښې برقي طبقه (مسطح مودل) : په محلول کې د مس د ایونو کیمیاوی پوتانسیل د مسي صفحې په پرتله لږ دی.

د مسطح خازنونو مودل (II-11 شکل)په 1879کال کې هلمهولتز ارایه کړی دی. بیا وروسته علمي څېړنو وښودله چې د دوه پوښي برقي طبقې ټول ایونو نه په دوه منظمو قطارونو کې یو دبل مخ ته

نژدې پراته نه دي بلکې د ایونو هغه قطار چې په محلول کې دي په حرارتي حرکت کې برخه اخلي او یو شمیر ایونونه ورڅخه د محلول حجم ته نفوذ کوي (ورننوځي) او دوه پوښې برقي طبقې نفوذي برخه جوړوي (II-12الف شکل)



(II-12الف)شکل (II-12 ب) شکل

الف -په دوه پوښې برقي طبقه کې دالکترودي پوتانسیل تغیر

ب - په دوه پوښې برقي طبقه کې د ایونوځای پر ځای کیدل

په دوه پوښي برقي طبقه کې د دواړو پوښونو تر مینځ ساحه د محکمې یا د هلمهولتز د طبقې په نوم یادیږي. په دوه پوښې برقي طبقه کې دالکترودي پوتانسیل تغیر په(II- 12 الف) شکل کې ښودل شوی دی . په دی شکل کې(d)د هلمهولتز د طبقې او (λ)د نفوذی طبقې پنډوالی ښیي . دهلمهولتز د طبقې پنډوالی تقریباً دسلوات شوي ایون د شعاع په آندازه او دنفوذي طبقې

پنډوالی نسبتاً زیات وي . د تودوخې په ټاکلی درجه کې د نفوذي طبقې پنډوالی د محلول په غلظت او د ایونو په چارج پورې اړه لري. د بیلګې په توګه په بیخي نري محلول کې د نفوذي طبقې پنډوالی تر څو انګستروم پورې رسیږي . او په محلول کې د الکترولیت د غلظت د زیاتیدو سره د دغې طبقې پنډوالی په پر له پسې ډول لږ او حتی تر یو انګستروم پورې راکمیږي او په دې حالت کې د دوه پوښې برقي طبقې جوړښت د هلمهولتز مودل ته نژدې کیږي. دا چې د دوه پوښې برقي طبقې د دواړو پوښونو تر مینځ (د dساحه) ایونونه نشته نو ځکه په دوه پوښی برقي طبقه کې د لومړي پوښ څخه د دویم پوښ په لور (دفلز څخه دمحلول په لور) دفاصلې د تغیر سره برقی پوتانسیل په خطي ډول تغیر کوی (راکمیږي) . خو په نفوذي ساحه (λ)کې برقي پوتانسیل د اکسپونانسیل د قانون په اساس تغیر کوي . که د فلز او محلول تر مینځ د برقي پوتانسیل عمومي توپیر (ټوپ) په (Ψ) او په نفوذي ساحه کې د برقي پوتانسیل تغیر په (Ψ_1)وښودل شي نو دهلمهولتز په طبقه کې د برقي پوتانسیل تغیر (ټوپ) Ψ_{11}–مساوي کیږي:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_{11}$$

$$\Psi_{11} = \Psi - \Psi_1 \qquad (II\text{-}43)$$

په محلول کې د ایونود غلظت د زیاتیدو سره دوه پوښې برقي طبقه ضیقه(فشرده) کیږي. د نفوذی ساحې څخه زیات ایونونه دهلمهولتز طبقې ته تیله کیږي او له دې کبله د نفوذی ساحې د برقي پوتانسیل

تغیر (توپ) کمیږی او پر ځای ئې دهلمهولتز د طبقې د پوتانسیل توپ زیاتیږي.
که د محلول غلظت د 0,1څخه تر 1,0مول فیلیتر پورې زیات شي نو د نفوذي ساحې برقي پوتانسیل صفر ته رانژدې کیږي او د محلول په ځینو غلظتونو د فلز پر مخ دوه پوښې برقي طبقه نه جوړیږي. چې په دې صورت کې د فلز او محلول تر مینځ د برقي پوتانسیل توپیر بیخي لږ وي او دا ډول غلظت لرونکی محلول د صفري محلول په نوم او د فلز او محلول تر مینځ برقی پوتانسیل د صفري الکترودي پوتانسیل په نوم یادیږي.

ستندردالکترودی پوتانسیلونه (standard elctrode potentials):

د کیمیاوي موادو د فازي اوښتون په وخت د دغه موادو ذرات د یو (I)فاز څخه بل (II)فاز ته ځي او دتودوخې په ټاکلي درجه کې بالاخره داسې موقع رارسیږي چې په عین وخت کې د عین مادې څومره مقدار چې د (I)فاز څخه(II) فاز ته ځی هغومره مقدار ئې بیرته د (II)فاز څخه (I)فاز ته راځي . د خنثی (برقي چارج نه لرونکې) مادې د فازي تعادل په موقع لیکو :

$$ {}^{I}\mu_i = {}^{II}\mu_i \qquad (II\text{-}44) $$

په پورتنی افاده کې ${}^{I}\mu_i$ د (i)مادې کیمیاوي پوتانسیل په (I)فاز کې او ${}^{II}\mu_i$ د همدغه مادې کیمیاوي پوتانسیل په (II)فاز کې ښیي. خو د

دوه فازونو تر مينځ دبرقي چارج لرونکو ذرو د تګ راتګ دتعادل په موقع ليکو:

$$\overline{{}^{I}\mu_i} = \overline{{}^{II}\mu_i} \qquad (II\text{-}45)$$

په پوتنۍ افاده کې $\overline{\mu_i}^{I}$ په (I)فاز کې او $\overline{\mu_i}^{II}$ په(II) فازکی د (i)مادې الکتروکيمياوي پوتانسيل ښيي. د بله پلوه په يو فاز کې د برقي چارج لرونکو ذرو الکترو کيمياوي پوتانسيل مساوي کيږي:

$$\overline{\mu_i} = \mu_i + Z\ F\ g \qquad (II\text{-}46)$$

په وروستۍ افاده کې μ_i په يو فازکی د(i)مادې کيمياوي پوتانسيل او (Z F g) په دغه فاز کې د (i)مادې برقي انرژي ښيي. g د دې فاز په داخل کې د يوې نقطې او له دې فاز څخه بهر په خلا کې د يوې نقطې تر مينځ د برقي پوتانسيل توپير ښيي. (II-45), (II-46) معادلو له مخې ليکو:

$${}^{I}\mu_i + Z\,F\,{}^{I}g = {}^{II}\mu_i + Z\,F\,{}^{II}g$$

$${}^{I}\mu_i - {}^{II}\mu_i = Z\,F\,({}^{II}g - {}^{I}g)$$

$${}^{I}\mu_i - {}^{II}\mu_i = Z\,F\,\Psi \qquad (II\text{-}47)$$

په وروستۍ افاده کې $\mu_i{}^{I}$ او $\mu_i{}^{II}$ په (I)او (II)فازونو کې د (i)مادې

کيمياوي پوتانسيلونه او Ψ د (I)او (II)فازونو په داخل کې د دوه نقطو تر مينځ د برقي پوتانسيل توپير ښيي.

اوس د یو فلز (Me)او یو محلول تر مینځ د دغه فلز د ایونو (Me^{+z})په تګ راتګ کې تعادل په پام کې نیسو. کله چې د Meفلز د Me^{+z}ایون لرونکی محلول په داخل کې کېښودل شي نو دلته د فلز یوشمیر اتومونه خپل ولانسي الکترونونه په فلز کې پرېږدي (اکسدایز کیږي) او د مثبت ایونو په بڼه محلول ته ورګډیږي . همدارنګه ددغه فلز یو شمیر مثبت ایونونه د محلول څخه فلز ته راځي او د فلز پر مخ احیا کیږی او په خنثی اتومونو اوړي. یعنی دلته د فلزپر مخ دوه متضاد (اکسیدیشني ـ احیاوي) کیمیاوی تعاملونه صورت مومي چې په لاندې ډول ښودل کیږی.

$$Me^{+z} \ +ze- \leftrightarrow Me^{0}$$

$$ox \ +ze- \leftrightarrow red$$

په پورتنی افاده کې (ox)په الکترودي تعامل کې د شاملې مادې اکسایدشوې بڼه او (red)د همدغه مادې احیا شوې بڼه ښیي . د تودوخې په یوه ټاکلې درجه کې داسې لحظه رارسیږي چې د اکسیدیشني – احیاوي تعاملونوسرعتونه یو شی (مساوي) شي، دا وخت الکترودي تعامل دتعادل حالت ته رسیږی او د تعادل په حالت کې د (II-47)معادلې په اساس لیکو:

$$\mu_{ox} - \mu_{red} = Z F \Psi \qquad (II-48)$$

په وروستی افاده کې μ_{ox}د اکسیدایز شوې مادې کیمیاوي پوتانسیل او μ_{red}د احیا شوې مادې کیمیاوي پوتانسیلونه ښيي او Ψ د متعادل الکترودي پوتانسیل په نوم یادیږي چې قیمت ئې د تعادل په شرایطوکی د فلز او محلول تر مینځ د برقي پوتانسیل دتوپیر سره مساوي کیږي. د متعادل الکترودی پوتانسیل قیمت په الکترودي تعامل کې د ونډه لرونکو موادو په غلظت (فعالیت) پورې اړه لري (دا ځکه چې په یو فاز کې د یوې مادې کیمیاوي پوتانسیل په هغه فاز کې د هغې مادې په غلظت پورې اړه لري) یعنې لیکو چې:

$$\mu_{ox} = \mu^0_{ox} + RT \ln a_{ox}$$

$$\mu_{red} = \mu^0_{red} + RT \ln a_{red} \qquad (II\text{-}49)$$

په (II-49)معادلو کې μ^0_{ox} داکساید شوې مادې او μ^0_{red} د احیا شوې مادې ستندرد کیمیاوي پوتانسیلونه a_{ox}-د اکسیدایز شوې مادې (په محلول کې د فلز د ایونو) او a_{red}-د احیا شوې مادې (په فلزي صفحه کې د فلز د اتومونو) غلظتونه(فعالیتونه) ښيي.
اوس(II-49) , (II-48) معادلې په پام کې نیسو او لیکو:

$$Z F \Psi = (\mu^0_{ox} + R T \ln a_{ox}) - (\mu^0_{red} + R T \ln a_{red})$$

$$\Psi = \frac{\mu^0_{ox} - \mu^0_{red}}{Z F} + \frac{R T}{Z F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$\Psi = \Psi^0 + \frac{R T}{Z F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (II - 50)$$

کې
(II-50)معادله د نرنست د معادلې په نوم یادیږي. که په دغه معادله

$R = 8,3147\ j\ /mole$, $F=96500C/\ mole$, $T= 298^0C$

وضع شي نو ليکو:

$$\Psi = \Psi^0 + \frac{8,3147j.K^{-1}.\ mole^{-1}.\ 298K.2,3}{Z.96500j.V^{-1}.eq^{-1}}\ \log\frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$\Psi = \Psi^0 + \frac{0,059}{Z}\ \log\frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (II\text{-}50)$$

وروستی معادله دالکترودي تعامل دموادو د غلظتونو (فعالیتونو) او د الکترودي پوتانسیل ارتباط ښيي. دلته Ψ^0 د یو الکترود د الکترودی پوتانسل هغه قیمت دی کله چی ($a_{ox} = a_{red} = 1$) وي او د ستندرد الکترودي پوتانسیل په نوم یادیږی . په (II-2)جدول کې د ځینو موادو ستندرد الکترودي پوتانسیلونه ورکړل شوی دي.

ګلواني حجرې (Galvanic cells):

ګلواني حجرې د ولتائي حجرو په نوم هم یادیږي . هغه آله چې په هغې کې کیمیاوي انرژي په برقي انرژۍ اوړي دګلواني (ولتائي) یا الکتروکیمیاوي حجرې په نوم یادیږی.

د حجرې پوتانسیل (cell potential):

ګلوانې حجره چې یو الکترود ئې د کاپر سلفیت په محلول کې غوټه مسي صفحه او بل الکترود ئې د زنک سلفیت په محلول کې غوټه جستي صفحه ده په پام کې نیسو .د دې الکترودونو دالکترودي پوتانسیلونو توپیر چې دیو پوتانسیومتر په واسطه آندازه شي د مسي – جستي ګلواني حجرې پوتانسیل (ولتاژ) او هم د دغې حجرې دمحرکې برقي قوې په نوم یادیږي . لاندې ګورو چې

الکترودي پوتانسیل څنګه رامینځ ته کیږي .که د فلز یوه صفحه په اوبو کې ودرول شي نو د اوبو د قطبي مالیکولونو تر آغیز لاندې د فلز ایونونه د فلزي صفحې څخه اوبو ته داخلیږي او د دغه ایونو اړوند الکترونونه په فلزي صفحه کې پاتې کیږي چې له دې کبله فلزي صفحه(-)او محلول (+)چارج پیدا کوي. د اوبو په لور د فلز د ایونو بهیر تر یوه حده دوام کوي او بیا د تودوخې په ټاکلې درجه کې د فلزي صفحې او اوبو تر مینځ د فلز د ایونو په تګ راتګ کې دینامیکي تعادل رامینځ ته کیږي. دا وخت د فلزي صفحې او داوبو د تماس پر پوله د دغه فازونو تر مینځ د برقي پوتانسیل یو ټاکلی توپیر مینځ ته راځي چې دمتعادل الکترودي پوتانسیل په نوم یادیږي . که فلزي صفحه په یو داسې محلول کې ودرول شي چې هلته د دې فلز ایونونه موجود وي نو دلته دمحلول د غلظت او د فلز دنوعیت له مخې د فلز ایونونه یا د فلز څخه محلول ته داخلیږي او فلز (-)چارج اخلي . او که فلزي صفحه د یو تنبل (کیمیاوي غیر فعال) فلز وي او په محلول کې د دغه فلز ایونونه زیات وي نو دلته د فلز ایونونه د محلول څخه د فلز پر مخ راټولیږي او فلزي صفحه مثبت (+)چارج پیدا کوي . په دواړو حالتونو کې د تودوخې په ټاکلې درجه کې د فلز او محلول تر مینځ د فلز د ایونو په تګ راتګ کې تعادل رامینځ ته کیږي او په دې حالت کې د فلز او محلول تر مینځ د برقي پوتانسیل توپیر (متعادل الکترودي پوتانسیل) یو ټاکلی قیمت لري . هغه فلزونه چې ایونونه ئې په آسانۍ د فلز د کرستلي جالۍ څخه وځي یعنې د ایونایزیشن انرژي ئې لږه (کیمیاوي فعالیت ئې زیات)وي او ایونونه ئې په آسانۍ هدرات

کيږي يعنې د هايدراتيشن انرژي ئې زياته (دا يون شعاع کوچنی او چارج ئې زيات) وي نو دغسې فلزونه که د اوبو په محلول کې کيښودل ښي نود اوبو د قطبي ماليکولونو تر آغيز لاندې زيات ايونونه د فلزي صفحې څخه د اوبو محلول ته داخليږي او د دغه ايونو اړوند زيات شمير ولانسي الکترونونه په فلزي صفحه کې پاتې کيږي او په دې صورت کې دفلزي صفحې او محلول تر مينځ د برقي پوتانسيل توپير (الکترودي پوتانسيل قيمت) هم زيات وي. د بيلګې په توګه دمس او جست فلزونه په پام کې نيسو. د مس صفحه د کاپر سلفيت په محلول کې مسي الکترود او د جست صفحه د جست سلفيت په محلول کې جستي الکترود جوړوي. فرض کوو چې د مس سلفيت او جست سلفيت د محلولونو غلظتونه يو شی او د دواړو الکترودونو د محلولونو تر مينځ اړيکه د نيمه قابل نفوذ پردې له لارې تر سره کيږي. دلته د دواړو فلزونو ايونونه د فلزي صفحو څخه اړوند محلولونو ته داخليږي او د تودوخې په ټاکلې درجه کې د فلز او محلول تر مينځ د ايونو په تګ راتګ کې ديناميکي تعادل رامينځ ته کيږي چې دا وخت په دواړوالکترودونو کې د فلز او محلول تر مينځ د برقي پوتانسيل توپير (متعادل الکترودي پوتانسيل) ټاکلی قيمت لري. دا چې جست د مس په پرتله فعال فلز دی نو د جستي الکترود دمتعادل الکترودي پوتانسيل قيمت دمسي الکترود د متعادل الکترودي پوتانسيل د قيمت په پرتله زيات وي. اوس که دغه دواړه الکترودونه د يو فلزي سيم په واسطه وصل شي نو په خارجي دوره (فلزي سيم) کې الکترونونه د جستي الکترودڅخه د مسي الکترود په لور او په

محلول کې د SO_4^{-2} ایونونه دمسي الکترود څخه د جستي الکترود په لور حرکت کوي. یعنې د مسي –جستي ګلواني حجرې د فعالیت په وخت په جستي الکترود کې اکسید یشني تعامل صورت مومي چې د جست ایونونه خپل الکترونونه په جستي صفحه کې پرېږدي او د فلزي صفحې څخه محلول ته داخلېږي (د جست الکترود منفي چارج اخلي). او د مس ایونونه مسي صفحې ته ځي هلته د جستي الکترود څخه راغلي الکترونونه اخلی (احیا کېږي) او د مس خنثی اتومونه پر مسي صفحه رسوب کوي. د مسي – جستي الکتروکیمیاوي حجري د فعالیت په وخت د جست صفحه ورو ورو خوړل کېږی (کوچنی کېږي) او مسي صفحه ورو ورو پنډیږي. په مسي – جستي الکتروکیمیاوي حجره کې د برق جریان د لاندې اکسید یشني –احیاوي تعامل په نتیجه کې مینځ ته راځي.

$$Zn^0 - 2e^- \leftrightarrow Zn^{+2}$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$$

$$Zn^0 + Cu^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Cu^0$$

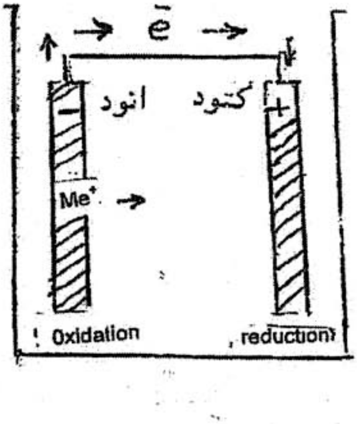
....

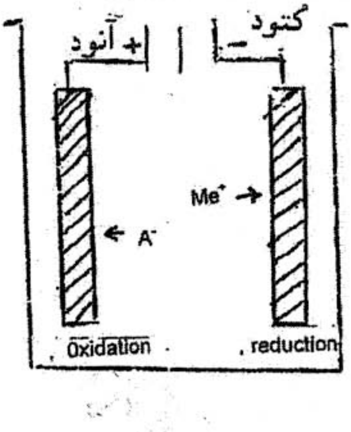
یادونه: د الکترولیز د آلې مثبت قطب (کوم چې د مستقیم برق د منبع د مثبت قطب سره تړل شوی دی) ته انیونونه ځی نو ځکه دانود په نوم یادیږي. دلته په انود کې اکسید یشني تعامل صورت مومي یعنې لیکو چې: $A^{-z} - ze^- \rightarrow A^0$

دالکترولیز د آلې منفي قطب (کوم چې د مستقیم برق د منبع دمنفي قطب سره تړل کیږي) ته کتیونونه راځي نو ځکه د کتود په نوم یادیږي. دلته په کتود کې احیاوي تعامل صورت مومي.

$$Me^{+z} + ze^- \rightarrow Me^0$$

د ګلواني حجرې په انود کې هم اکسیدیشني تعامل او په کتود کې ئې احیاوي تعامل صورت مومي ولې آنود دګلواني حجرې منفي قطب (دالکترولیز دآلې آنود مثبت قطب) او کتود د ګلواني حجرې مثبت قطب (دالکترولیز د آلې کتود منفي قطب) جوړوي , (II-13) (II-14اشکلونه وګورئ.





(II-13) شکل
الکتروکیمیاوي حجره

(II -14)شکل
دالکترولیز آله

دالکتروکیمیاوي حجرې دالکترودي محلولونو تر مینځ ارتباط کید اي شي د نیمه قابل نفوذ پردې او یا دمالګې د پله له لارې تېنګ شي . دمالګې پل (U)ډوله نل دی . دا نل د KClد مشبوع محلول څخه ډک وي د KClایونو نه د دواړو الکترودي محلولونو تر مینځ د برق ورلو اړیکه تېنګوي. په (II-15)شکل کې نیمه قابل نفوذ پرده لرونکې ګلواني حجره او په (II-16)شکل کې دمالګې پل لرونکې ګلواني حجره ښودل شوې ده . الکتروکیمیاوي حجرې د شیماتیک لیکنې په واسطه هم ښودل کیږي. د بیلګې په توګه مسي – جستي الکتروکیمیاوي حجره چې نیمه قابل نفوذ پرده لري په لاندې ډول ښودل کیږي.

$$\underset{\Psi_1}{(-)\ Zn\ |}\ ZnSO_4.aq\ \underset{\Psi_d}{|}\ CuSO_4.aq\ \underset{\Psi_{II}}{|\ Cu(+)}$$

په پورتنۍ لیکنه کې ولاړ خطونه بین الفازي پولې ښيي.
Ψ_1-د جستي صفحې او جست سلفیت د محلول د جدائې پر پوله د برقي پوتانسیل توپیر ښیي.
Ψ_{II}-د مسي صفحې او کاپر سلفیت د محلول د جدائې پر پوله د برقي پوتانسیل توپیر ښيي . Ψ_d-د نفوذي پوتانسیل په نوم یادیږي چې دالکترودي محلولونو د تماس په سرحد کې د پردې څخه د ایونو د نفوذ د سرعتونو د توپیر په وجه رامینځ ته کیږي . د -Ψ_dقیمت ډیر لږ دی او هغه کیدای شي چې دګلواني حجرې د الکترودي محلولونو تر مینځ د ارتباط لپاره دنیمه قابل نفوذ پردې

پر خای د مالګې د پله د کارولو په صورت کې له مینځه ولاړ شي (II-16شکل.) په دی صورت کی د مسی-جستی حجری شیماتیک لیکنه په لاندې ډول کیږي.

الف

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4.aq \parallel CuSO_4.aq \mid Cu\ (+)$$

$$\Psi_I \qquad\qquad\qquad \Psi_{II}$$

د پوهانو د پرېکړې له مخې دګلواني حجرې محرکه برقي قوه د پورتني شيماتيکي ليکنې له مخې مساوي کيږي:

$$E = \Psi_{II} - \Psi_I \qquad (II\text{-}51)$$

او که مسي- جستي حجره په لاندې ډول وليکل شي

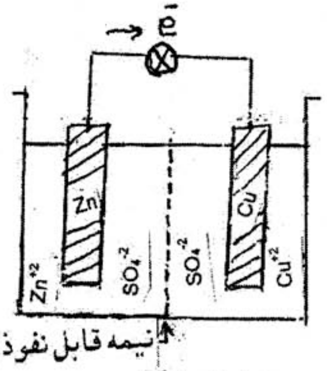
(ب)

$$(+)\ Cu \mid CuSO_4\ .aq \parallel ZnSO_4.aq \mid Zn(-)$$

$$\Psi_{II} \qquad\qquad\qquad \Psi_I$$

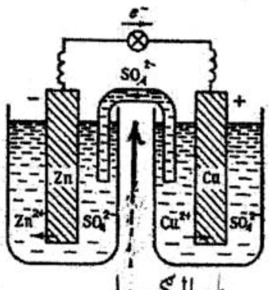
نو د آخري ليکنې له مخې د مسي- جستي حجرې محرکه برقي قوه مساوي کيږی

$$E = \Psi_I - \Psi_{II}$$



نیمه قابل نفوذ پرده

(۱-۱۵) شکل



د مالگی پل

(۱-۱۶) شکل

مسي-جستي الکتروکیمیاوي حجره چی د مالګی پل لري

مسي- جستي الکترکیمیاوي حجره چی نیمه قابل نفوذ پرده لري

که د ګلوانی حجرې په شیماتیکه لیکنه کې مثبت الکترود ښي لاس ته او منفي الکترود کیڼ لاس ته ولیکل شي یعنې د حجرې د فعالیت په وخت هم په خارجي دوره کې الکترونونه او هم په داخلي دوره (محلول) کې کتیونونه د کیڼ لاس دالکترود څخه د ښي لاس د الکترود په لور ځي په دې صورت کې د ګلواني حجرې برقي محرکه قوه مثبت علامه لري. لکه د (الف) لیکنې له مخې د مسي- جستي حجرې د برقي محرکې قوې ستندرد قیمت مساوي کیږي.

$$E^0 = \Psi^0_{II} - \Psi^0_{I} = \Psi^0_{Cu+2|Cu} - \Psi^0_{Zn+2|Zn}$$

$$E^0 = 0,34V - (-0,76V) = +1,1V$$

او د (ب) شیماتیکي لیکنې له مخې چې منفي الکترود ښي لاس او مثبت الکترود کیڼ لاس ته لیکل شوی دی. یعنې د حجرې د فعالیت په وخت هم الکترونونه (په خارجي دوره کې) او هم کتیونونه (په محلول) کې د ښي لاس څخه د کیڼ لاس په لور حرکت کوي. په دې صورت کې د مسی – جستي حجرې دمحرکې برقي قوې ستندرد قیمت د (ب) شیماتیکي لیکنې له مخې مساوي کیږي:

$$E^0 = \Psi_I - \Psi_{II} = -0,76V - (+0,34V) = -1,1V$$

مگر په حقیقت کې د گلواني حجرې محرکه برقي قوه همیشه مثبت علامه لري. دا ځکه چې په گلواني حجره کې د برق جریان د خپل سري کیمیاوي تعامل په نتیجه کې رامینځ ته کیږي . دلته الکترونونه (د برق جریان) د هغه الکترود څخه چې الکترودي پوتانسیل ئې زیات دی د هغه الکترود په لور چې الکترودي پوتانسیل ئې لږ دی ځي او له دې امله د سیستم آزاده انرژي کمیږي ($\Delta G < 0$). د ΔGکمیدل د هغه کار سره مساوي کیږي چې د گلوانې حجرې په داخل کې د برق د جریان د رامینځ ته کیدو په وخت اجرا کیږي.

د گلواني حجرو د شیماتیکو لیکنود قاعدې له مخې کولای شو د زیات شمیر گلواني حجرو محرکه برقي قوه حساب کړو کومې چې په مسلسل ډول ځنگ په ځنگ یو بل سره تړل شوې دي. مثلاً لاندې گلواني حجره په پام کې نیسو.

$(-)\ Zn\ |\ ZnSO_4\ .aq\ ||\ KCl.aq\ ,AgCl_{(s)}\ |\ Ag\ (+)$

په دې حجره کې د برق جريان د لاندې کيمياوي تعامل په نتيجه کې مينځ ته راځي.

$$0{,}5\ Zn^0 + AgCl_{(s)} = 0{,}5Zn^{+2} + Ag^0_{(s)} + Cl^-$$

د دې حجرې ستندرده محرکه برقي قوه(0,985V)ده . که مسي – جستي ګلواني حجره په (1)او پورتنۍ حجره په (II)وښودل شي نو ليکو چې:

$(-)\ Zn\ |\ ZnSO4\ .aq\ ||\ CuSO4\ .aq\ |\ Cu(+)(-)\ \ Zn\ |$
$|\ ZnSO_4.aq\ ||\ KCl.aq\ ,AgCl_{(s)}\ |\ Ag(+)$

دګلواني حجرو د دې سلسلې محرکه برقي قوه د پورتنۍ شيماتيکي ليکنې له مخې مساوي کيږي:

$$E = E_I + E_{II} = 1{,}1V + 0{,}985V = 2{,}085V$$

خو که پورتنۍ حجرې په لاندې ډول يو بل سره وتړل شي :

$(+)Cu|CuSO_4.aq||ZnSO_4.aq|Zn(-)(-)Zn|ZnSO_4.aq||KCl.aq,$

$,\ AgCl_{(s)}\ |Ag(+)$

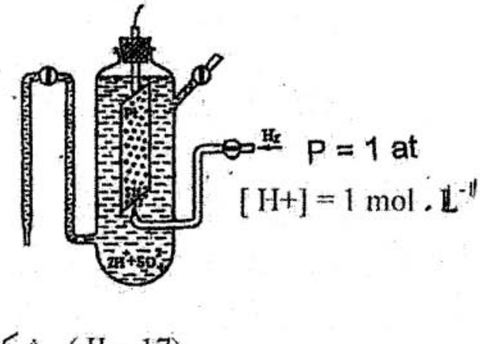
د وروستۍ شيماتيکي ليکنې له مخې دګلوانۍ حجرو د دغه سلسلې محرکه برقي قوه مساوي کيږي:

$$E = E_I + E_{II} = -1{,}1V + 0{,}958V = 0{,}115V$$

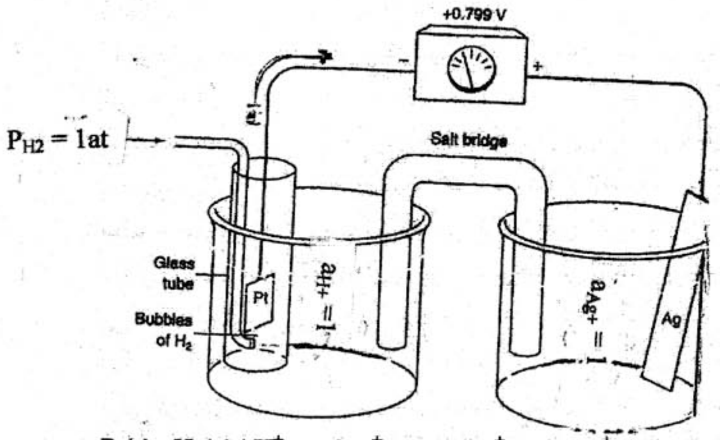
دالکترودي پوتانسیل دقیمت او علامې ټاکل

:(measerment of electrod potential)

که یو فلز په اوبو او یا د دغه فلز ایون لرونکي محلول کې کېښودل شي نو دلته د فلز او محلول د جدائي(د تماس) پر پوله دبرقي پوتانسیل توپیر رامینځ ته کیږي چې دالکترودي پوتانسیل په نوم یادیږي. د فلزا او محلول د جدائي پر پوله د برقي پوتانسیل د توپیر مطلق قیمت آندازه کول مشکل کار دی. نو دالکترودي پوتانسیل د مطلق قیمت پر ځای د الکترودي پوتانسیل قیاسي قیمت چې دلته ئې موږدالکترودي پوتانسیل په نوم یادوو آندازه کوي .د یو الکترود الکترودي پوتانسیل د هغه گلواني حجرې ولتاژ (محرکه برقي قوه)دی چې یو الکترود ئې همدا امتحاني الکترود او بل الکترود ئې د هایدروجن نارمل الکترود وی. دهایدروجن دنارمل الکترود جوړښت په (II-17) شکل کې ښودل شوی دی.



شکل (II – 17)
د هایدروجن نارمل الکترود



$Pt(s)\ ,\ H_2(g)\ |\ H^+ .aq\ (\ a_H^+ = 1)$ ¶ $Ag^+ aq\ (\ a_{Ag}^+ = 1)\ |\ Ag(s)$

SHE

شکل (II – 18)

د ستندرد الکترودي پوتانسیل د آندازه کولو آله

د هایدروجن د نارمل الکترود په الکترودي محلول کې د هایدروجن د ایونو فعالیت یو ($a_{H^+} = 1$)دی او دي تیزابی محلول ته د یو اتوموسفیر فشار لاندې د هایدروجن غاز راننوځي چې ددغه غاز یوه برخه د پلاتیني لوحې (کتلست) په واسطه په اتومي هایدروجن اوړي.

$$\frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow 2H_{(g)}$$

د پلاتيني صفحې او تيزابي محلول د تماس پر پوله لاندې کيمياوي تعامل صورت نيسي.

$$H_2(g) \leftrightarrow H^+ + e^-$$

د هايدروجن د نارمل الکترود الکترودي پوتانسيل صفر منل شوی دی . اوس که وغواړو چې د يو امتحاني الکترود د الکترودي پوتانسيل قيمت معلوم کړو نو داسې يوه حجره ترتيبوي چې يو الکترود ئې د هايدروجن نارمل الکترود اوبل الکترود ئې همدا امتحاني الکترود وي . د بيلګې په توګه که د نقرې د الکترود پوتانسيل آندازه کول مطلوب وي نو دلته د (II-18)شکل په څير ګلواني حجره ترتيبوی پورتنی حجره په شيماتيک ليکنه په لاندې ډول افاده کيږي:

$$\underbrace{Pt, H_{2(g)} \mid H^+.aq}_{a_{H^+}=1} \parallel Ag^+.aq \mid Ag^{(s)} \qquad a_{Ag^+}=1$$

standard hydrogen electrod

په دې شرايطو کې په (II-18)شکل کې ولت متر (پوتانسيومتر) د دغې حجرې محرکه برقي قوه ($E^0 = +0.799V$) ښيي . همدا (0.799V)د نقرې ستندرد الکترودي پوتانسيل دی . د پورتنی شيماتيک ليکنې له مخې د پورتنی حجرې محرکه برقي قوه مساوی کيږي :

$$\Psi^0_{Ag+|Ag} = E^0 = \Psi^0_{Ag+|Ag} - \Psi^0_{H+|H}$$

$$\Psi^0_{Ag|+|Ag} = E^o = +0,799V - 0 = 0,799V$$

که پورتنی حجره په لاندې ډول ولیکل شي:

$$Ag \mid Ag^+.aq \parallel H^+.aq \mid H_{2(g)}.Pt$$
$$a_{Ag^+} = 1 \qquad a_{H^+} = 1$$

نو د آخري شیماتیک لیکنې له مخې د دغه حجرې محرکه برقي قوه مساوي کیږي:

$$\Psi^0_{Ag+|Ag} = E^0 = 0 - (+0,799) = -0,799V$$

لیدل کیږي چې د الکترودي پوتانسیل د ستندرد قیمت علامه د حجرې په شیماتیکه لیکنه پورې اړه لري. د الکترودي پوتانسیل ستندرد قیمت معمولاً د لومړي شیماتیکي لیکنې له مخې چې دهایدروجن نارمل الکترود ئې کیڼ لاس ته لیکل شوی وي محاسبه کیږي . د ځینو الکترودونو د ستندرد الکترودي پوتانسیلونو(ریدکشن پوتانسیلونو) قیمتونه په (II-2)جدول کې ورکړل شوي دي.

(II-2)جدول د يو شمير موادو ستندرد الكترودي (احياوي) پوتانسيلونه

Electrode	Electrode Reaction	$\mathscr{E}^\circ$, V
	Acid Solution ($a_{H^+} = 1$)	
$Pt\|F_2\|F^-$	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.87
$Pt\|H_2O_2\|H^+$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
$Pt\|Mn^{2+}, MnO_4^-$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Pt\|Cl_2\|Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.3592
$Pt\|O_2\|H_2O$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- + \rightarrow 2H_2O$	+1.229
$Pt\|Tl^+, Tl^{3+}$	$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$	+1.25
$Pt\|Br_2\|Br^-$	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1.065
$Ag\|Ag^+$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.7989
$Pt\|Fe^{2+}, Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$Pt\|O_2\|H_2O_2$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0.682
$Pt\|I_2\|I^-$	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0.536
$Cu\|Cu^{2+}$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.337
$Pt\|Hg\|Hg_2Cl_2\|Cl^-$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- + 2Hg$	+0.2674
$Ag\|AgCl\|Cl^-$	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0.2223
$Pt\|Cu^+, Cu^{2+}$	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.153
$Ag\|AgBr\|Br^-$	$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0.0711
$Pt\|H_2\|H^+$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
$Pb\|Pb^{2+}$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.126
$Ag\|AgI\|I^-$	$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	−0.1516
$Cu\|CuI\|I^-$	$CuI + e^- \rightarrow Cu + I^-$	−0.185
$Pb\|PbSO_4\|SO_4^{2-}$	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.3586
$Pt\|Ti^{2+}, Ti^{3+}$	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	−0.369
$Cd\|Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.403
$Fe\|Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.440
$Cr\|Cr^{3+}$	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	−0.744
$Zn\|Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.7626
$Mn\|Mn^{2+}$	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1.180
$Al\|Al^{3+}$	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1.662

$Mg\|Mg^{2+}$	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.363
$Na\|Na^+$	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.714
$Ca\|Ca^{2+}$	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2.866
$Ba\|Ba^{2+}$	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2.906
$K\|K^+$	$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.925
$Li\|Li^+$	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.045
	Basic Solution ($a_{OH^-} = 1$)	
$Pt\|MnO_2\|MnO_4^-$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.5
$Pt\|O_2\|OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.4
$Pt\|S\|S^{2-}$	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0.4
$Pt\|H_2\|OH^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.8
$Pt\|SO_3^{2-}, SO_4^{2-}$	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^- + 2OH^-$	−0.9

یادونه:

که د یوې الکتروکیمیاوي حجرې دواړه الکترودونه په ستندر شرایطو (په دواړوالکترودي محلولونو کې د ایونو غلظت یا فعالیت (a=1)وګي نو دلته هغه الکترودچې د ستندرد الکترودي پوتانسیلونو په جدول (2-II جدول) کې د ($Li^+|Li$)الکترود ته نژدې وي د الکتروکیمیاوي حجرې (-)الکترود او هغه بل الکترود بیې د دغه حجرې (+)الکترود جوړوي . خو په عمومي ډول د الکتروکیمیاوي حجرې د الکترودونو علامې دنظري محاسبې په اساس او هم د حجرې څخه بهر ته تلونکي جریان د آندازه کولو په وخت د ګلوانو متر د عقربې د کږیدو دلورې له مخې هم معلومیدای شي.

د ګلواني حجرې ستندرد پوتانسیل (standard potential 0f cells):

د ګلواني حجرې ستندرد پوتانسیل (ګلواني حجرې دمحرکې برقي قوې ستندرد قیمت) د الکترودي پوتانسیل د ستندرد قیمتونو (II-2) جدول) په مرسته حسابیدای شي. دا چې دګلواني حجرې محرکه برقي قوه باید (+) علامه ولري نو د ګلواني حجرې د(E^0)دحسابولو په فورمول (II-51)کې د ګلواني حجرې د مثبت الکترود د ستندرد الکترودي پوتانسیل څخه باید د دغې حجرې د منفي الکترود دستندرد الکترودی پوتانسیل قیمت منفي شي. د بیلګې په توګه د مسي – جستي ګلواني حجرې دE^0د محاسبې لپاره د (II-2)جدول څخه لیکو:

$$E^0 = \Psi^0_{Cu+2|Cu} - \Psi^0_{Zn+2|Zn} = 1.1V$$

د نرنست معادله (Nernst equation):

دنرنست معادله(50 -II) پر الکترودي پوتانسیل باندې په محلول کې د اړوند فلز د ایونو د غلظت (فعالیت) آغیز ښیي. اوس که د فلز او الکترودي محلول د تماس پر پوله الکترودي تعامل په لاندې بڼه ولیکل شي:

$$\underset{red}{Me^0} - Ze^- \leftrightarrow \underset{ox}{Me^{+z}}$$

نو د پورتني تعامل لپاره د نرنست معادله (II-50)په لاندې شکل لیکل کیږي:

$$\Psi = \Psi^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{a_{Me}^{+z}}{a_{Me}^{0}}$$

دا چې په خالص فاز کې د هرې مادې غلظت یا فعالیت یو ($a_{Me0} = 1$) دی نو آخري معادله په لاندې بڼه لیکلای شو .

$$\Psi = \Psi^0 + \frac{0,059}{z} \log a_{Me+z} \qquad (II\text{-}50)''$$

په وروستی افاده کې a_{Me+z} - په محلول کې د اړوند فلز د ایونو فعالیت او z-د دغه ایونو چارج یا هغه شمیر الکترونونه دي چې په الکترودي تعامل کې ونډه لري.
اوس که د ګلواني حجرې د یو الکترود پوتانسیل په $^{I}\Psi$ او د بل الکترود پوتانسیل ئې په $^{II}\Psi$ وښودل شي نو د دغه الکترودونو پوتانسیلونه مساوي کیږي.

$$^{I}\Psi = {}^{I}\Psi^0 + \frac{0,059}{z} \log {}^{I}a_{Me+z}$$

$$^{II}\Psi = {}^{II}\Psi^0 + \frac{0,059}{z} \log {}^{II}a_{Me+z}$$

او د ګلواني حجرې پوتانسیل (محرکه برقي قوه) مساوي کیږي:

$$E = {}^{II}\Psi - {}^{I}\Psi = [{}^{II}\Psi^0 + \frac{0,059}{z} \log {}^{II}a_{Me+z}] -$$

$$-[{}^{I}\Psi^0 + \frac{0,059}{z} \log {}^{I}a_{Me}^{+z}]$$

$$E^0 = {}^{II}\Psi^0 - {}^{I}\Psi^0$$

$$E = E^0 + \left(\frac{0,059}{z} \log {}^{II}a_{Me+z} \right) - \left(\frac{0,059}{z} \log {}^{I}a_{Me+z} \right)$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{z} \log \frac{Ia^{+z}_{Me}}{IIa^{+z}_{Me}} \qquad (II - 52)$$

(II-52)معادله د نرنست معادله ده چې د ګلواني حجرې د ولتاژ (محرکې برقي قوې) دمحاسبه کولولپاره په کاریږي. په دې معادله کې E دالکترودي محلولونو په اختیاري غلظتونو کې د ګلواني حجرې محرکه برقي قوه، E^0د ګلواني حجرې هغه محرکه برقي قوه ده چې په(II-52) معادله کې دایونو غلظتونه ($^{II}a_{Me+z}=1$) ($^{I}a_{Me+z} = 1$)اوي. نو ځکه E^0 د ګلواني حجرې دستندردې محرکې برقي قوې په نوم یادیږي. $^{I}a_{Me+z}$ په (I) الکترود کې او $^{II}a_{Me+z}$ په (II)الکترود کې دالکترودي عنصر اړوند ایونو غلظتونه (فعالیتونه) ښیي. د بیلګې په توګه مسي -جستي ګلواني حجره په پام کې نیسو. په دې حجره کې د برق جریان د لاندې کیمیاوي تعامل په نتیجه کې رامینځ ته کیږي:

جستي الکترود $Zn^0 - 2e^- \leftrightarrow Zn^{+2}$

مسي الکترود $Cu^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$

....

دحجرې تعامل $Zn^0 + Cu^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Cu^0$

(II-52) معادله د دې حجرې لپاره په لاندې بڼه ليکل کيږي.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{z} \log \frac{a_{Zn}^{+2}}{a_{Cu}^{+2}}$$

د (II-2)جدول له مخې د مسي – جستي حجرې ستندړه محرکه برقي قوه مساوي کيږي.

$$E^0 = 0,34 - (-0,76) = +1,1V$$

$$E = 1,1V - \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Zn}^{+2}}{a_{Cu}^{+2}}$$

اوس که د a_{Zn+2}, a_{Cu+2} قيمتونه يعنې په الکترودي محلولونو کې د جست او مس د ايونو غلظتونه وپيژنو نو د نومورې حجرې ولتاژ په ورکړل شويو شرايطو کې دو روستۍ معادلې له مخې حسابيدای شي.

....

يادونه: د نيمې حجرې (الکترود)د ولتاژ ,(E , E^0)قيمتونه په دغه حجره کې د اجرا شوي کيمياوي تعامل د ليکلو په څرنګوالي پورې اړه نلري. د بيلګې په توګه که الکترودي تعامل په هر عدد کې ضرب شي نو بيا هم د الکترود الکتردودي پوتانسيل تغير نه کوي. د دوه نقطو تر مينځ د برقي پوتانسيل توپير (E)د هغه کار في کولومب چارج ($E = \frac{work}{q}$) سره مساوي کيږي چې د دغه پوتانسيل د توپير لاندې اجرا کيږي. مثلاً که د دوه نقطو تر مينځ د برقي پوتانسيل د توپير تر آغيز لاندې ، 0,1 او 2,3 يا 10^4 کولومبه چارج انتقال

شي په دغه درې وارو حالتونو كې اجراشوی كارتوپير لري ولې كار في كولومب چارج يو شی (مساوي) دی. نو كه د يو الكترودي تعامل اطراف په يو عدد كې ضرب كړو دلته دنيمې حجرې ولتاژ (E)په دغه عدد كې نه ضربيږي. د بيلګې په توګه لاندې الكترودي تعامل په پام كې نيسو

$$Ag^+ + 1e^- \leftrightarrow Ag_{(s)} \quad , \quad E = E^0 + 0{,}059 \log[Ag^+]$$

$$2\ Ag^+ + 2e^- \leftrightarrow 2Ag0_{(s)} \quad , \quad E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \log[Ag+]^2$$

د بلې خوا څخه لرو چې :

$$\log a^b = b. \log a$$

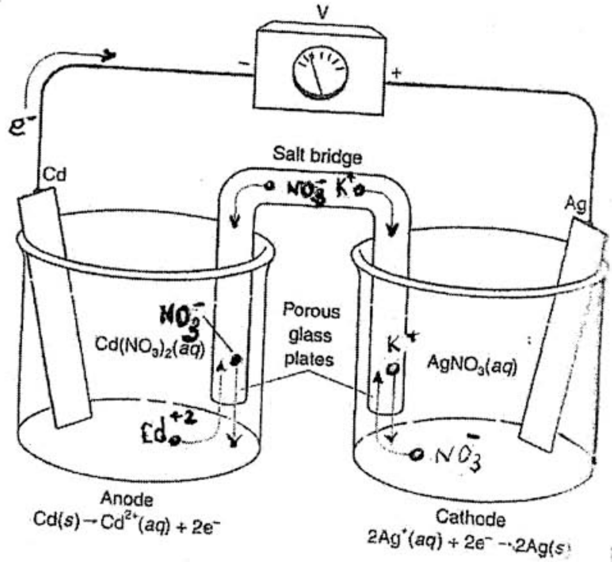
نو بيا ليكو چې:

$$E = E^0 + \frac{2.0{,}059}{2} \log [Ag^+] \quad , \quad E = E^0 + 0{,}059 \log[Ag^+]$$

ليدل كيږي چې په 2 كې د الكترودي تعامل د ضربولوسره د الكترود ولتاژ(E) په دوه كې نه ضربيږي. پس پر يو الكترود باندې د ترسره شوی كيمياوی تعامل په نتيجه كی د رامينځ ته شوی برقی پوتانسيل ستندردقيمت(E^0) د تودوخی په ټاكلی درجه كی ټاكلی قيمت لری. كه دغه تعامل په هر عدد كی ضرب شی د (E^0) قيمت په دغه عدد كی نه ضربيږی.

....

مثال1 : د كدميم – نقرې ګلوانې حجره(II-19 شكل) په پام كې ونيسئ.



شکل (II-19)

د کدمیم –نقرې ګلوانی حجره

که په ښي الکترود کې د $AgNO_3$ محلول غلظت 0, 5M او په چپ الکترود کې د $Cd(NO_3)_2$ محلول غلظت 0,01M وي ، په دغه حجره کې د برق جریان د کوم تعامل په نتیجه کې رامینځ ته کیږي ؟ اوبیا ووایاست چې دغه تعامل په کوم لوري په خپل سر صورت مومي؟

حل : فرض کوو چې په ورکړل شویو شرایطو کې دنقرې الکترود کتود او کدمیمی الکترود ددې حجرې انود دی نو بیا ددې حجرې د

فعالیت: په وخت لاندی کیمیاوی تعامل صورت مومی.

$$2Ag^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow 2Ag_{(s)}\ ,\ \Psi^{0}_{+} = 0.799V$$ (+) نبي الکترود

$$Cd_{s} - 2e^{-} \leftrightarrow Cd^{+2}\ -, \Psi^{0} = -0.402V$$ (-) چپ الکترود

....

$$Cd_{(s)} + 2Ag^{+} \leftrightarrow Cd^{+2} + 2Ag_{(s)}$$ دحجرې تعامل

$$\Psi_{(+)} = \Psi^{0}_{(+)} + \frac{0{,}059}{2}\log[Ag^{+}]^{2} = 0{,}799 + \frac{0{,}059}{2}\log[0{,}5]^{2} = 0{,}781V$$

$$\Psi_{(-)} = \Psi^{0}_{(-)} + \frac{0{,}059}{2}\log[Cd^{+2}] = -0{,}402 + \frac{0{,}059}{2}\log[0{,}01] = -0{,}461V$$

$$E = \Psi_{(+)} - \Psi_{(-)} = 0{,}781 - (-0{,}461) = +1{,}242V$$ د حجرې ولتاژ

داچې د پورتنی اتکل شوی تعامل په اساس محاسبه شوې محرکه برقي قوه مثبت ده نو پورتني تعامل ښي لور(→)ته په خپل سر صورت مومي.

مثال 2– د لاندې ګلواني حجرې محرکه برقي قوه حساب او د هغې دعلامې له مخې ددغه حجرې دالکترودونوعلامې او هم د هغه تعامل لوری وټاکئ کوم چې په دغه حجره ئې صورت مومي:

$$Sn \mid Sn^{+2}\ (a_1 = 0,35) \parallel Pb^{+2}\ (a_2 = 0,001) \mid Pb$$

حل:

څرنګه چې الکترودي محلولونه ستندرد حالت نلري($a_1 \neq 1$, $a_2 \neq 1$)
او د حجرې(+) او(-) الکترودونه هم معلوم نه دي نو:
فرض کوو چې د کینړ لاس الکترود منفي دی. نو بیا لیکو چې:

$$(+)Pb^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Pb^0 \qquad \Psi^0 = -0,13V$$

$$(-)Sn^0 - 2e^- \leftrightarrow Sn^{+2} \qquad \Psi^0 = -(-0,14V)$$

$$Sn^0 + Pb^{+2} \leftrightarrow Pb^0 + Sn^{+2} \qquad E^0 = +0.01V$$

د دې تعامل په اساس د حجرې ولتاژ (محرکه برقي قوه) مساوي کیږي:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log\frac{a_1}{a_2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2}\log\frac{0,35}{0,001} = -0,025$$

دا چې د دغه حجرې محرکه برقي قوه په ورکړل شویو شرایطو کې منفي (E<0)ده نو له دې څخه معلومیږي چې په دغه حجره کې پاسنی تعامل ښي لور ته نه بلکې چپ لور ته په خپل سر صورت مومي. یعنې لیکو:

$$Pb^0 + Sn^{+2} \rightarrow Pb^{+2} + Sn^0$$

او په پورتني حجره کې د سرب الکترود (-)او د قلعي الکترود (+)علامه لري. خو که دالکترودي محلولونو غلظت ستندرد حالت ($a_1=1, a_2=1$)ولري نو په هغه صورت کې د نوموړي حجرې محرکه برقي قوه ($E^0 = +0{,}01V$) او په ستندرد شرایطو کې پورتني تعامل ښي لور ته په خپل سر صورت مومي. یعنې لیکو چې:

$$Sn^0 + Pb^{+2} \rightarrow Sn^{+2} + Pb^0$$

مثال 3- : په (II-2)جدول کې د یو شمیر الکترودنو دستندرد پوتانسیلونودقیمتونو له مخې د تودوخې په 25^0Cکې د لاندې حجرې ولتاژ حساب کړئ.

$$Zn^0_{(s)} \mid Zn^{+2}, aq\ (a=1) \| Cl^-, aq\ (a=1) AgCl_s \mid Ag^0_{(s)}$$

حل: دلته هم دالکترودي محلولونو غلظت ستندرد حالت (a=1)لري نو بیا
د حجرې (+)او(-) الکترودونه د (II-2)جدول له مخې په لاندې

ډول لیکل کیږي:

$$(+)\ 2AgCl_{(s)} + 2e^- \rightarrow 2Ag^0_{(s)} + 2Cl^-.aq \quad , \Psi^0 = +0{,}2223V$$

$$(-)\ Zn^0_{(s)} - 2e^- \rightarrow Zn^{+2}.aq \quad , -\Psi^0 = -(-0{,}7626V$$

$$2AgCl_{(s)} + Zn_{(s)} \leftrightarrow 2Ag^0_{(s)} + 2Cl^-.aq + Zn^{+2}.aq \quad , E^0 = 0{,}9849V$$

مثال 4–لاندې الکتروکیمیاوي حجره په پام کې ونیسئ:

$Pt|\ H_{2(g)}\ |\ HBr_{(aq)}\ |\ AgBr_{(s)}\ |\ Ag$

a- د دې حجرې لپاره دنرنست معادله ولیکئ

b- که په محلول کې د HBr غلظت ($0,1mol.L^{-1}$) وي نو په دې شرایطو کې د نوموړې حجرې ولتاژ (محرکه برقي قوه) حساب کړئ.

C- د دغې حجرې (+)او(-) الکترودونه وټاکئ.

حل:

a– دګلواني حجرې لپاره دنرنست دمعادلې د لیکلو لپاره ضرور ده چې د حجرې (+)او (-)الکترودونه او هم هغه کیمیاوي تعامل وپیژنو چې د هغې په نتیجه کې په حجره کې د برق جریان مینځ ته راځي. که د حجرې دواړه الکترودونه په ستندرد حالت کې وای بیا نو د (II-2)جدول له مخې دحجرې (+)او (-)الکترودونه اټکل کیدای شول. چې دلته به دهایدروجن الکترو دحجرې (-)الکترود او دنقرې الکترود به دحجرې (+)الکترود وای او په حجره کې به لاندې کیمیاوي تعامل صورت مونده.

$$(+)\ AgBr_{(s)} + 1e^- \rightarrow Ag^0 + Br^-\ ,\ \Psi^0 = +0,071V$$
$$(-)\ \tfrac{1}{2} H_{2(g)} - 1e^- \rightarrow H^+.aq\ ,\ \Psi^0 = 0\ V$$

$$AgBr_{(s)} + \tfrac{1}{2} H_{2(g)} \leftrightarrow Ag^0_{(s)} + H^+.aq + Br^-\ ,\ E^0 = +0,0711V$$

a- د پاسنې کیمیاوي تعامل له مخې دنوموړې حجرې لپاره دنرنست

معادله په لاندې ډول ليکل کيږي.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{1} \log\frac{[H^+][Br^-]}{P_{H2}^{1/2}}$$

$$P=1at \ , t = 25^0C \ , [H^+] = [Br^-] = 0,01M$$

$$E = 0,0711V - \frac{0,059}{1} \log 10^{-4} = + 0,307V$$

C- دمحرکې برقي قوې مثبته علامه ښيي چې د (+)او -) (الکترودونو اټکل درست شوی دی. يعنې د هايدروجن الکترود د حجرې (-)او د سلور – سلور برومايد الکترود د دغه حجرې(+) الکترود دی.

مثال 5: مسي –جستي حجره په پام کې ونيسئ. د دې حجرې (+)او (-)الکترود اوهم ستندرده محرکه برقي قوه د(2-II) جدول په مرسته حساب او بيا محاسبه کړئ چې آيا د الکترودي محلولونو د غلظتونو د تغير ورکولو سره د دغه حجرې (+)او(-) الکترودنه اوهم دکيمياوي تعامل لوری (د ښي لور څخه کيڼ لورته) تغير ورکولای شو؟

حل:

کله چې حجره بې چارجه شي(په حجره کې کيمياوي تعامل د تعادل حالت ته ورسيږي) نو د دواړو الکترودونو الکترودي پوتانسيلونه يو شی (مساوي)شي اوحجره نور برق نه توليدوي (E=0)نو بيا دتعادلی حالت په شرايطو کې ليکو:

$$E = \Psi_{Cu+2|Cu0} - \Psi_{Zn+2|Zn0} = E^0 - (\frac{RT}{ZF})\ln\frac{a^{+2}_{Zn}}{a^{+2}_{Cu}} = 0$$

$$E^0 = \frac{RT}{ZF}\ \ln\frac{a^{+2}_{Zn}}{a^{+2}_{Cu}}$$

$$\frac{ZFE^0}{2,3RT} = \log\frac{a^{+2}_{Zn}}{a^{+2}_{Cu}}$$

$$Z = 2\ ,\ T = 198K^0$$

$$\frac{2\,(1,1V)}{0,05916} = \log\frac{a^{+2}_{Zn}}{a^{+2}_{Cu}} = 37$$

$$\frac{a^{+2}_{Zn}}{a^{+2}_{Cu}} = 10^{37}$$

$$a_{Zn+2} = a_{Cu+2} \cdot 10^{37}$$

پورتنۍ محاسبه ښيي چې د دغه الکترودونودالکترودي پوتانسيلونو د مساوي کيدو لپاره د جست د ايونو غلظت بايد 10^{37}کرته د مس د ايونو د غلظت په پرتله زيات شي چې دا کار عملاً امکان نلري. نو ځکه د غلظت د تغير ورکولو سره نشو کولای د مس – جست د حجرې د الکترودونو علامې او په دغه حجره کې د برق د جريان لوري ته تغير ورکړو.

مثال6: 1,6 ګرامه کاپرسلفيت په 200ml محلول کی حل دي او په دې محلول کې دمس صفحه ايښودل شوې ده. دلته د کاپر سلفيت دانفکاک درجه $(\alpha=0,4)$ده په دې محلول کې د مسي صفحې الکترودي پوتانسيل حساب کړئ.

حل: دکاپر سلفیت 1,6 ګرامه په 200ml محلول کې حل دي. نو بیا په 1000ml محلول کې د کاپر سلفیت 8 ګرامه حل شویدي چې دا مقدار د کاپر سلفیت 0,05012(=8/159.6) موله کیږي. نو بیا لیکو چې:

	$CuSO_{4(s)} \leftrightarrow$	Cu^{+2}	+	SO_4^{-2}
د انفکاک د مخه	C	0		0
دتعادل په وخت	(C – αC)	αC		αC

په تعادلي حالت کې د Cu^{+2} غلظت مساوي کیږي:

$$\alpha C = 0{,}4\ .\ 0{,}05012 = 0{,}02\ \ mol\text{-}ion.L^{-1}$$

$$\Psi_{Cu+2|Cu} = \Psi^{0}_{Cu+2|Cu} + \left(\frac{2{,}3R.T}{Z.F}\right)\ \log\ [Cu^{+2}]$$

$$\Psi_{Cu+2||Cu} = 0{,}34V + \frac{0{,}05916}{2}\log(0{,}02) = 0{,}34V - 0{,}05V =$$

$$= 0{,}29V$$

....

د ګلواني حجرو ترمو دینامیک (thermodynamic of galvanic cells):

د ګلواني حجرې پر الکترودو د خپل سري اکسیدیشني – احیاوي تعامل په نتیجه کې کیمیاوي انرژي په برقي انرژي اوړي. نو بیا د الکتروکیمیاوي حجرې ولتاژ(دګلواني حجرې محرکه برقي قوه) دحجرې ترمودینامیکي خاصیت دی. هغه یواځې د تودوخې د درجې، فشار، غلظت او دالکترودي موادو په طبیعت پورې اړه لري

. هغه کار چې ګلواني حجره ئې اجرا کوي مفید اعظمي کار دی. که الکتروکیمیاوي حجره د ثابت فشار لاندې او د تودوخې په ثابته درجه کې فعالیت کوي نو دلته اجرا شوی کار د حجرې د آزادې انرژي (ایزوبار ایزوترمیک پوتانسیل G) د کمیدوسره مساوي کیږي. یعنی لیکو چې:

$$A^{'}_{max} = -\Delta G = Z.F.E$$

$$\Delta G^{0} = -Z.F.E^{0} \qquad (II\text{-}53)$$

په (II-53)معادله کې E د حجرې محرکه برقي قوه E^0–د محرکې برقي قوې ستندردقیمت، Z.F-د حجرې د یو الکترود څخه بل الکترود ته تللی چارج (F د فرادې عدد) او (Z.F.E)هغه برقي کار دی چې د حجرې د یو الکترود څخه بل الکترود ته د (Z.F)چارج دتلو په نتیجه کې اجرا کیږي . که د الکتروکیمیاوي حجرې د فعالیت په وخت د سیستم حجم ثابت پاتې شي (P.dV= 0)نو په دې شرایطو کې اجرا شوی کار د حجرې د داخلی انرژی د کمیدو سره مساوي کیږي یعنې لیکوچې:

$$-\Delta U = Z.F.E \qquad (II\text{-}54)$$

د بیلګې په توګه دمس – جست ګلواني حجره په پام کې نیسو . په دې حجره کې لاندې کیمیاوی تعامل صورت نیسي.

$$Zn^{0} + Cu^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Cu^{0}$$

د کیمیاوي ترمودینامیک ددویم قانون له مخې د پورتني تعامل د ایزوترم معادله په لاندې ډول ده:

$$ZFE = -\Delta G = -Amax = RTlnKa - RT\ ln\frac{a_{Zn}^{+2}\cdot a_{Cu}^{0} - \text{حاصلات}}{a_{Cu}^{+2}\cdot a_{Zn}^{0} - \text{لمړنی مواد}}$$

(II- 55)

په جامد حالت کې دخالص مس (Cu^0)او خالص جست (Zn^0)فعالیتونه مساوي کیږي له:

$$a_{Cu0} = 1 \quad , \quad a_{Zn0} = 1$$

نو بیا د ایزوترم معادله (II-55) په لاندې شکل لیکو:

$$ZFE = RT\ lnKa - RT\ ln\frac{a_{Zn}^{+2}}{a_{Cu}^{+2}} \qquad (II\text{-}55)'$$

آخري "(II-55)معادله دنرنست د معادلې (II-52)بل ثبوت دی. په ستندرد شرایطو $(a_{Zn+2} = 1\ ,\ a_{Cu+2} = 1)$کې "(II-55) معادله لاندې شکل غوره کوي.

$$ZFE^0 = RT\ lnKa$$

$$E^0 = \frac{RT}{ZF}\ lnKa \qquad (II - 56)$$

Ka-په ګلواني حجره کې دتر سره شوي کیمیاوي تعامل دتعادل ثابت او E^0–د ګلواني حجرې د ستندردې محرکې برقي قوې په نوم

یادیږي. دا چې د هر کیمیاوي تعامل دتعادل د ثابت(Ka)قیمت د تودوخې په ټاکلې درجه کې ټاکلی قیمت لري نو د (E^0)–قیمت هم د تودوخې په ټاکلې درجه کې ټاکلی قیمت لري. اوس که په "(II-55)"معادله کې د E^0–قیمت په پام کې ونیول شي نو د نرنست دمعادلې (II-57)شکل لاس ته راځي. یعنې لیکو چې:

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a^{+2}_{Zn}}{a^{+2}_{Cu}} \frac{\text{حاصلات}}{\text{لمړنی مواد}} \qquad (II-57)$$

(II-52) او (II-57)معادلې دواړه د نرنستت د معادلو په نوم یادیږي

دحجرې پر ولتاژ د تودوخې د درجې آغیز

:(Effect of temperature on cell voltage)

د ترمودینامیک د دویم قانون له مخې هغه اعظمي کار (هغه کار چې سیستم ئې دتعادل د رامینځ ته کیدو تر لحظې پورې اجرا کوي) چې یو سیستم ئې د ثابت حجم یا د ثابت فشار په شرایطو کې اجرا کوي د هلمهولتز دمعادلې په اساس د تودوخې د درجې سره په لاندې ډول اړیکه لري:

$$A_{max} = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_P$$

$$(II-58)$$

$$A_{max} = -\Delta U + T\left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_V$$

هغه برقي کار چې په ګلواني حجره کې د تعادل د رامینځ ته کیدو تر لحظې پورې یعنې هغه کار چې د حجرې د تشیدو (بې چارجه کیدو) تر لحظې پورې اجرا کیږي مساوي کیږي:

$$-\Delta G = A_{max} = ZFE \qquad (II-59)$$

په پورتنیو معادلو کې A_{max} پر ځای د هغې مساوي ږدو او لیکو :

$$E = -\frac{\Delta H}{ZF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$
$$E = -\frac{\Delta U}{ZF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad (II-60)$$

وروستی معادلې د ګلواني حجرې د محرکې برقي قوې ارتباط د تودوخې د درجې سره ښيي . په دغه معادلو کې $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$او $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$د ګلواني حجرې د حرارتی ضریب په نوم یادیږي. که $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = 0$وي نو د دا ډول الکترو کیمیاوي حجرې محرکه برقي قوه د تودخې د درجې د تغیر سره تغیر نه کوي او د حجرې ټوله کیمیاوي انرژي په کار اوښتلای شي . که د حجرې محرکه برقي قوه (E)او د هغې حرارتي ضریب ($\frac{\partial E}{\partial T}$)وپیژنو نو د (II-58 , II-59, II-60) معادلو په مرسته کولای شو چې په ګلواني حجره کې د کیمیاوي تعامل په نتیجه د ترمودینامیکي پوتانسیلونو (ΔH , ΔGاو ΔU) تغیرات حساب کړو. د ترمودینامیک د دویم قانون له مخې دثابت فشار لاندې او دتودوخې په ثابته درجه کی دسیستم د آزادې انرژي تغیر مساوي کیږي.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-\Delta G = ZFE$$

$$ZFE = -\Delta H + T\Delta S$$

$$\Delta S = ZF(\frac{\partial E}{\partial T}) \qquad (II-61)$$

د (II-61)معادلې په اساس د حجرې په داخل کې د کیمیاوي تعامل په نتیجه کې د دغې حجرې د انتروپي تغییر حسابیدای شي.

....

....

مثال 1: د لاندې کیمیاوي تعامل د تعادل ثابت محاسبه کړئ.

$$Zn^{0}_{(s)} + 2Fe^{+3} \leftrightarrow Zn^{+2} + 2\,Fe^{+2}$$

حل:

پورتنی تعامل کیدای شي په لاندې حجره کې صورت ومومي:

$$Zn^{0}_{(s)} \mid Zn^{+2} \parallel Fe^{+3}, Fe^{+2} \mid Pt$$

که د پورتنی حجرې الکترودونه ستندرد حالت ولري نو د پورتنی شیماتیکي لیکنې له مخې په دغه حجره کې لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي:

$$(+)\,2Fe^{+3} + 2e^{-} \leftrightarrow 2Fe^{+2} \qquad E^{0} = 0,711V$$

$$(-)\,Zn^{0} - 2e^{-} \leftrightarrow Zn^{+2} \qquad E^{0} = 0,763V$$

$$2Fe^{+3} + Zn^{0} \leftrightarrow 2Fe^{+2}. + Zn^{+2} \qquad E^{0} = 1,534V$$

د کیمیاوي تعادل د رامینځ ته کیدو په وخت لرو چې:

$$-\Delta G^{0} = ZFE^{0} = 0$$

$$\Delta G^0 = (-1)(96485\ C/mol)(\ 1,534V) = -148.000j\ /\ mol$$

$$\Delta G^0 = \ RT\ \ln K$$

$$\ln K = \frac{-148.000j.mol^{-1}}{-8,3143j.K^{-1}mol^{-1}.298,15K} = +59,70$$

$$2,3\log K = 59,7$$

$$\log K = \frac{59,7}{2,3} = 25,956$$

$$K = 8\ .\ 10^{25}$$

د K -دغه لوی قیمت ښیي چې د Fe^{+3}ټول ایونونه د جست په واسطه احیا کیږی.

مثال 2: په اوبو کې دسلور برومايد د انحلاليت دضرب حاصل دتودوخې په 25^0Cکې حساب کړئ . دلته (II-2)جدول او لاندې حجره په پام کې ونیسئ.

$$Ag^0\ |\ Ag^+\ .aq\ |\ AgBr_{(s)}\ \ |\ \ Ag$$

د پورتنۍ حجرې الکترودي تعاملونه او ستندرده محرکه برقي قوه لاندې وګورئ:

$$AgBr_{(s)} + 1e- \rightarrow Ag^0_{(s)} + Br^-\ ,\ E^0_{Ag+|AgBr(s)\ |Ag} = \ \ 0,0711V$$

$$Ag^0 - 1e- \ \rightarrow Ag^+\ ,\ \ \ E^0_{Ag+\|Ag}\ \ = \ \ -(+0,7989V)$$

....

$$AgBr_{(s)}\ \ + Ag^0\ \ \rightarrow Ag^0 + Ag^+ + \ Br-\ \ ,\ \ E^0 = -\ 0,7278V$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Ag}^{+} \cdot a_{Br}^{-}}{a_{AgBr(s)=1}}$$

$$E = -0{,}7278 - 0{,}02569 \ln a_{Ag+} \cdot a_{Br-}$$

د بله پلوه سلور برمايد په اوبو کې بيخي لږ حل کيږي. نو د هغې مشبوع محلول هم ډير نرى (رقيق) وى. نو بيا په پورتنى معادله کې د دغه ايونو د فعاليت پر ځاى د هغوئ غلظت اينبودلاى شو او د دغې مالگې د مشبوع محلول ($\Delta G = 0$, $E = 0$) لپاره ليکو:

$$0{,}7278V = -0{,}02569 \cdot 2{,}3 \log [Ag^+] [Br^-]$$

$$[Ag+] [Br-] = Ksp$$

$$\log Ksp = \frac{0{,}7278}{2{,}3(-0{,}02569)} = -12{,}336$$

$$\log Ksp = -12{,}336$$

$$Ksp = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$$

همدا راز د پورتني تعامل د ستندرد ايزوبار ايزوترميک پوتانسيل د قيمت له مخې ليکو:

$$\Delta G^0 = -ZFE^0 = -(1)(96485C/mol)(-0{,}7278V) = +70{,}220Kj/mol$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K = -2{,}3RT\log K$$

$$\log K = \frac{\Delta G^0}{-2{,}3RT}$$

$$\log K = \frac{70220 j/mol}{56988,9} = 12,336$$

$$K \approx 5.10^{-13}$$

په پورتنیو محاسبو کې $(E<0)$ او $(\Delta G>0)$ ښیې چې پاس لیکل شوی تعامل د ښي لاس په لور $(\rightarrow)$ په خپل سر صورت نه مومي او د تعامل د تعادل د ثابت ډیر کوچنی قیمت (10^{-13}) هم ښیې چې د تعادل په شرایطو کې د تعامل د اولي موادو غلظت د تعامل څخه د لاس ته راغلیو موادو د غلظت په پرتله (10^{13}) کرته زیات دی

مثال 3– د وستون د حجرې حرارتي ضریب $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = -5.10^{-5} V/K$ دی د دغې حجرې محرکه برقي قوه $(E^0 = 1,01832V)$ ده . د وستون د حجرې د بې چارجه کیدو (تعادلي حالت) پورې د هغې د یو شمیر ترمودینامیکي کمیتونو $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$ تغیر حساب کړئ.

حل:

د تعادلي حالت پورې د وستون حجره $(E^0=1,01832V)$ محرکه برقي قوه تولیدوي . نو بیا په دې جریان کې د دغه حجرې د ترمودینامیکي کمیتونو تغیرات مساوي کیږي

$$\Delta G^0 = -ZFE^0 = -(2).96490 C/mol.\ 1,01832V = -196,52 Kj/mol$$

$$\Delta S = ZF\ (\partial E / \partial T) = (2)(96490\ C/mol)(-5.10^{-5} V/K) = -9,65\ j.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -196,52 Kj/mol + 298,15K(-9,65 jK^{-1}.mol^{-1}$$

$$= -196,52Kj/mol - 2877,1475j/mol = -199400\ j/mol$$
$$= -199,4Kj/mol$$

مثال 4: د يوې ګلواني حجرې محرکه برقي قوه د تودوخې په (0^0C)کې ($E=1,015V$) او حرارتي ضريب ئې.
($\frac{\partial E}{\partial T}=$) $-4,02.10^{-4}\ V.K^{-1}$ دی په دغه حجره کې د برق جريان د لاندې کيمياوي تعامل په نتيجه کې مينځ ته راځی.

$$Zn^0 + 2AgCl \rightarrow ZnCl_2 + 2Ag^0$$

الف: دغه حجره په شيماتيک ليکنه افاده کړئ. کړی
ب: د تودوخې په صفر درجه کې د دغې حجرې حرارتي اثر حساب
حل:
الف – پورتنی کيمياوي تعامل په لاندې حجرو کې صورت نيولای شي:

$$(-)\ Zn^0 \mid ZnSO_4.aq \parallel KCl.aq, AgCl_{(s)} \mid Ag\ (+)$$

ب- د (II-60) معادلې په اساس د پورتني کيمياوي تعامل حرارتي اثر مساوي کيږي.

$$E = -(\Delta H / ZF) + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)p$$

$$\Delta H = -ZFE + TZF(\partial E / \partial T)p$$

$$\Delta H = ZF[\, T(\partial E/\partial T)p - E \,]$$

F= 96493,5 j /V.eq = 23062cal / V.eq = 96493,5C/g-eq

$$\Delta H = 2 \ . \ 23062cal/V.eq \ [\ 273K \ (\ -4{,}02.10^{-4}V/K) \ - \ - 1{,}015V]$$

$$\Delta H \quad = - 51847 \text{ cal}$$

مثال 5 : په یوه الکتروکیمیاوي حجره کې د برق جریان د لاندې کیمیاوي تعامل په نتیجه کې مینځ ته راځي.

$$Pb^0 + 2AgCl \rightarrow PbCl_2 + 2Ag^0$$

د دې تعامل حرارتي اثر ($\Delta H = -25170$ cal) او محرکه برې قوه ئې ($E = 0{,}49V$) ده. د دغه حجرې حرارتي ضریب پیدا کړئ.

حل:

د (II-60) معادلې له مخې لیکو:

$$E = -(\Delta H / ZF) + T (\partial E / \partial T)_P$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{E}{T} + \frac{\Delta H}{ZFT} = \frac{0{,}49V}{298K} + \frac{-25170cal}{(2)(23062{,}4cal/v)(298K)}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \approx 2.10^{-4} \ .V.K^{-1}$$

د الکتروکیمیاوي حجرو ډولونه

(Typs of electrochemical cells)
الکتروکیمیاوي حجرې د دوه ځانګړتیاو له مخې په ګروپونو ویشي

اول: د هغه جریان له مخې چې په حجره کې صورت نیسي او دهغې په نتیجه کې د برق جریان مینځ ته راځي. د دې ځانګړتیا له مخې الکتروکیمیاوي حجرې په دوه ګروپونو ویشي.

۱- کیمیاوي حجرې: په دې حجرو کې د برق جریان د کیمیاوي تعامل په نتیجه کې مینځ ته راځي. کومې حجرې چې پاس مطالعه شوې د کیمیاوي حجرو په ډله کې راځي.

2-غلظتي حجرې: په غلظتي حجرو کې د برق جریان د حجرې په الکترودونو کې د غلظتونو د مساوي کیدو له کبله رامینځ ته کیږي. د غلظتي حجرو دواړه الکترودونه دیو ډول موادو څخه جوړوي. خو د دواړو الکترودونو غلظتونه یو د بل څخه توپیر لري. د حجرې د فعالیت په وخت په یو الکترود کې اکسیدیشني تعامل او په بل الکترود کې احیاوي تعامل صورت مومي او د برق جریان مینځ ته راځي. خو په حجره کې د عمومي تعامل نتیجه صفر وي. مګر په الکترودونو کې د کیمیاوي تعاملونو په نتیجه کې د الکترودي محلولونو غلظتونه مساوي کیږي. د بیلګې په توګه لاندې غلظتي حجره په پام کې نیسو چې دواړه الکترودونه ئې دنقره ئي صفحو څخه جوړ دي. او دواړه صفحې د سلورنایتریت په جدا جدا محلولونو

کې اینښودل کیږي . خو د ښي لاس دالکترود الکترودي محلول د کیڼ لاس د الکترود دالکترودي محلول په پرتله غلیظ دی.

$$(-)\ Ag \mid AgNO_3.aq \parallel AgNO_3.aq \mid Ag(+)$$

a_2 رقیق — a_1 غلیظ

$$a_2 < a_1$$

د دغه حجرې په الکترودونو کې لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي:

چپ الکترود $(-)\ Ag^0 - 1e^- \rightarrow Ag^+$

ښي الکترود $(+)\ Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0$

دحجری تعامل $Ag^0 + Ag^+ \leftrightarrow Ag^+ + Ag^0$

په دغه حجره کې چپ الکترود په پرله پسې ډول په محلول کې حل کیږي او پر ښي الکترود د نقرې ایونونه احیا او رسوب کوي. دلته د غلیظ محلول غلظت په پر له پسې ډول لږ او د رقیق محلول غلظت په پر له پسې ډول زیاتیږی . او کله چې د دواړه الکترودي محلولونو غلظتونه یو شی شي په حجره کې نور برق مینځ ته نه راځي . همدا ډول د لاندې ګلواني حجرې دواړه الکترودونه د جست د املګم څخه جوړ دی.او دواړه په یو محلول کې اینښودل شویدي. خو

د کینې لاس د الکترود په املگم کې د جست غلظت (فعالیتa_1)، د ښي لاس دالکترود په املگم کې د جست د غلظت (فعالیت a_2) څخه زیات ($a_1>a_2$)دی . دلته د جست ایونونه (Zn^{+2})د کینې لاس دالکترود څخه د جست سلفیت محلول ته داخلیږي او د کینې لاس الکترود منفي چارج اخلي . د ښي لاس املگم ته د محلول څخه د جست ایونونه (Zn^{+2})ورځي او پر املگم احیا کیږي.

$$(-)\ Hg,Zn(a_1)|\ ZnSO_4.aq\ |\ Zn(a_2)\ Hg\ (+)$$

$$(-)\ \ Zn^0\ \ -2e^- \rightarrow Zn^{+2}$$

$$(+)\ \ Zn^{+2}\ +2e^- \rightarrow Zn^0$$

....

$Zn^0 + Zn^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Zn^0$ دحجری تعامل

په دغه حجره کې د کینې لاس الکترود په پر له پسې ډول په محلول کې حلیږي خو د ښي لاس پر الکترود د نقرې ایونونه احیا او رسوب کوی د لته د کینې لاس په املگم کی د جست غلظت به پر لپسی ډول لږ اود ښی لاس په املگم کی د جست غلظت به پرلپسی ډول زیاتیږي اوکله چې د الکترودونو په املگمونو (جامد فازونو) کې دجست دایونو غلظت یو شی(مساوي) شي نو په حجره کې نور د برق جریان مینځ ته نه راځي.

3-رجعي او غیر رجعي حجرې : هغه الکترو کیمیاوي حجرې چې په هغو کې د برق جریان د رجعي تعاملونو په نتیجه کې رامینځ ته کیږي د رجعي یا دویمې حجروپه نوم یادیږي . او کومې حجرې چې په هغو کې د برق جریان د غیر رجعي

تعاملونو په نتیجه کې رامینځ ته کیږي د غیر رجعي یا اولي حجرو په ډله کې حسابیږي. د رجعي حجرو د فعالیت په جریان کې هغه کیمیاوي مواد چې د اکسیدیشني- احیاوي تعاملونو په نتیجه کې په الکترودونو کې مینځ ته راځي دالکترودو په چاپیریال کې پاتې کیږي او کله چې حجره بیرته د چارج کولولپاره دمستقیم برق د خارجي منبع سره وتړل شي نودغه مواد بیرته په لومړنیو موادو اوړي او بې چارجه شوې حجره بیرته چارج اخلي. د بیلګې په توګه مسي – جستي حجره چې یوه رجعي حجره ده په پام کې نیسو. د دې حجرې دفعالیت (د برق تولیدولو) په وخت په هغې کې لاندې تعامل صورت نیسي

$$(-)\ Zn^0 - 2e^- \leftrightarrow Zn^{+2}$$

$$(+)\ Cu^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$$

....

$$Zn^0 + Cu^{+2} \leftrightarrow Zn^{+2} + Cu^0$$

کله چې نوموړې حجره تشه (بې چارجه) شي نو د بیرته چارجولو په غرض د هغې (+)قطب د خارجي مستقیم برق د منبع د (+)قطب سره او(-) قطب ئې دخارجي مستقیم برق د منبع د (-)قطب سره تړي او په دې ترتیب په هغه لار چې دالکترونو جریان (د برق جریان) د حجرې څخه بهر ته وتلی وو په همدغه لار بیرته حجرې ته راننوځي او کوم کیمیاوي تعاملونه چې د حجرې د فعالیت (برق تولیدولو) په وخت په الکترودونو کې صورت نیولی وو بیرته په شا ګرځي او په

دواړوالکترودونو کې د دواړو تعاملونو حاصلات بیرته د دغه تعاملونو په اولیه موادو اوړي . او په دې ترتیب بې چاجه شوې حجره بیرته چارج اخلي. یعنې لیکو چې:

$$Zn^{+2} + Cu^{0} \leftrightarrow Zn^{0} + Cu^{+2}$$

که د مسي - جستي حجرې د فعالیت (د برق تولیدولو) په وخت د جست الکترود په پر له پسې ډول حل او کوچنی کیږي او مسي الکترودبې په پرله پسې ډول پنډاو لوی کیږي نود دغه حجرې د بیرته چارجولو په جریان کې د جست الکترود بیرته پنډاو لوي کیږي اود مس الکترود په پر له پسې ډول نری او کوچنی کیږي . په غیر رجعي (اولي) حجرو کې عین کیمیاوي تعاملونه بیرته په شا نه ګرځي او د دغه تعاملونو حاصلات دالکترودونو د چاپیریال څخه لیرې وځي . د بیلګې په توګه د ولت حجره یوه غیر رجعي حجره ده . په هغې کې د برق د جریان د مینځ ته راتلو په وخت لاندې کیمیاوي تعامل په خپل سر صورت مومي:

$$(-)\ Zn^{0} - 2e^{-} \rightarrow Zn^{+2}$$

$$(+)\ 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

$$Zn^{0} + 2H^{+} \leftrightarrow Zn^{+2} + H_2\uparrow$$

د ولت حجره که د بیرته چارجولو لپاره د خارجي مستقیم برق د منبع سره وتړل شي نو په هغې پورتنی تعامل بیرته په شا نه ګرځي بلکې د دغې حجرې د بیرته چارجولو په وخت لاندې تعامل صورت مومي:

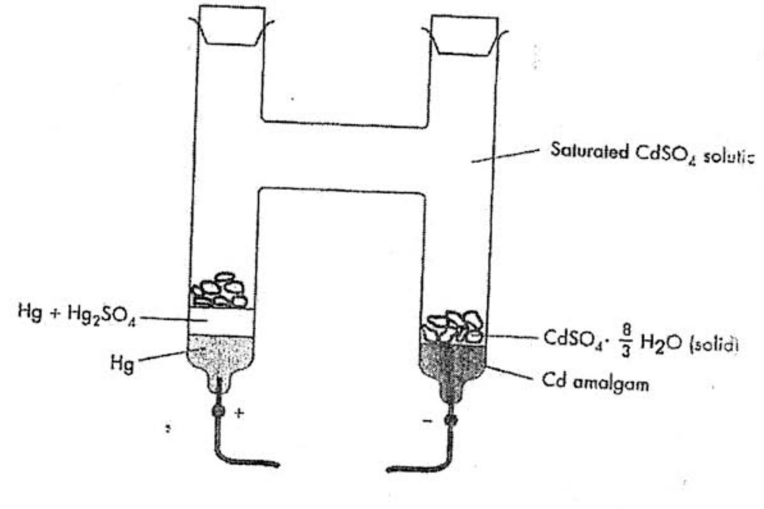
$$2H^{+} + Cu^{0} \leftrightarrow H_2 + Cu^{+2}$$

۴- د نفوذي پوتانسيل د لرلو او نه لرلو له مخې:
د دې ځانګړتیا له مخې هم الکتروکیمیاوي حجرې په دوه ګروپونو ویشي.
الف – هغه الکترو کیمیاوي حجرې چې نفوذي پوتانسیل (Ψd)لري : د دې ډول حجرو الکترودونه هر یو په جلا جلا الکترودي محلولونو کې ایښودل کیږي او د الکترودونو تر مینځ تماس د نیمه قابل نفوذ پردې له لارې صورت مومي. په دا ډول حجرو کې د نفوذي پوتانسیل (Ψd)قیمت د مالګې د پله په واسطه صفر ته راکموي.
ب – هغه حجرې چې نفوذي پوتانسیل نلري: په دې ډول حجرو کې دواړه الکترودونه په یو محلول کې ایښودل کیږي لکه د ولت حجره چې د مس او جست د صفحو څخه جوړه او دواړه صفحې په یو لوښي کې د ګوګړو په تیزابو کې ایښودل کیږي. د ولت حجره د شیماتیکي لیکنې په واسطه داسې ښودل کیږي.

$$(-)\ Zn|\ H_2SO_4\ |\ Cu(+)$$

۵ – ستندردي الکترو کیمیاوي حجرې:
د وستون حجره د دا ډول حجرو ښه مثال دی . د وستون حجره د ستندردي حجرې په توګه په پوتانسیومتریک دوره کې د امتحاني حجرې د ولتاژ (محرکې برقي قوې) د آندازه کولو لپاره کارول کیږي (پوتانسیو متر نامعلوم ولتاژ د ستندرد ولتاژ سره پرتله کوی)د وستون د حجرې ولتاژ د ډیر وخت لپاره تغییر نه کوي. او د تودوخې

د درجې تغیر هم ورباندې دومره زیات آغیز نه کوي. د وستون د حجرې یو الکترود د کدمیم د املگم څخه جوړ دی چې پر مخ ئې جامد کدمیم سلفیت ($CdSO_4.8/3H_2O$) اچول شوی دی. او بل الکترود ئې د سیمابو څخه جوړدی چې د پاسه ئې، د سیمابو او جامد Hg_2SO_4 گډوله اچول شوې ده. د دواړو الکترودونو د محلولونو تر مینځ ارتباط د کدمیم سلفیت د مشبوع محلول په واسطه صورت مومي. (II-20شکل)



شکل (II – 20)

د وستون ستندرده حجره

په شیماتیکه لیکنه د وستون حجره په لاندې ډول ښودل کیږي

Cd , Hg| $CdSO_4.8/3\ H_2O_{(s)}$| $CdSO_4$(aq.satu)|$Hg_2SO_{4(s)}$ |Hg

د تودوخې په 25^0C کې دوستون د ستندردې حجرې محرکه برقي قوه ($\overset{0}{E}$=1,01832V)ده او لکه چې پاس شکل کې ښکاري د دې حجرې منفي الکترود د کدمیم املگم الکترود دی چې بیروني دورې ته له دې الکترود څخه د الکترونو جریان صورت مومي . د وستون د حجرې په منفی الکترود کې لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي.

$$Cd(Hg) + SO_4^{-2}.aq + 8/3H_2O_{(L)} \leftrightarrow CdSO_4.8/3H_2O_{(s)} +2e-$$

$$Cd^0 -2e- \rightarrow Cd^{+2} \quad ?$$

او په مثبت الکترود کې ئې لاندې کیمیاوي تعامل تر سره کیږي.

$$Hg_2SO_{4(s)} +2e^- \rightarrow 2Hg_{(L)} + SO_4^{-2}.aq$$

$$Hg^+_2 +2e^- \rightarrow 2Hg_{(L)}$$

د وستون د حجرې عمومي تعامل چې د هغې په ترڅ کې د برق جریان مینځ ته راځي لاندې لیکل شوی دی:

$$(-)\ Cd(Hg) + SO_4^{-2}.aq + 8/3H_2O_{(L)} \rightarrow CdSO_4.8/3H_2O(s) +2e^-$$

$$(+)\quad Hg_2SO_4+2e^- \rightarrow 2Hg_{(L)} + SO_4^{-2}.aq$$

....

$$Cd(Hg) + Hg_2SO_{4(s)} + 8/3H_2O_{(L)} \leftrightarrow CdSO_4\ .8/3H_2O_{(s)} + 2Hg_{(L)}$$

د الکترودونو ډولونه او پر الکترودي پوتانسیل د غلظت آغیز (electrods and electrod potentials)):

په خپله الکترود (لکه فلزي ټوټه) او هغه محلول چې دا الکترود پکې ایښودل شوی دی د نیمې حجرې او هم د الکترود په نوم او کوم کیمیاوي تعامل چې په دغه نیمه حجره کې صورت مومي د الکترودي تعامل په نوم او د برقي پوتانسیل هغه توپیر چې د الکترود (فلزي صفحې) او الکترودي محلول تر مینځ را پیدا کیږي د الکترودي پوتانسیل په نوم یادیږي. د الکترودونو ځینې ډولونه لاندې ورکړل شوي دي.

الف - لومړی ډول الکترود : (فلز – دفلز ایون) الکترود د لومړي ډول الکترودونو په ډله کې راځي. که یو فلز یا غیر فلز په داسې یو محلول کې چې هلته د دغې فلز یا غیر فلز ایونونه موجود وي کېښودل شي دا ډول الکترود د لومړي ډول الکترود په نوم یادیږي. لومړی ډول فلزي الکترود په داسې ډول ښودل کیږي: $Me^{+z} \mid Me$

پر داسې الکترود لاندې تعامل صورت مومي:

$$Me^{+z} + ze^{-} \rightarrow Me^{0}$$

او د دا ډول الکترود الکترودي پوتانسیل په محلول کې د دې فلز د ایونو د غلظت سره په لاندې بڼه (II-50) اړیکه لري.

$$\Psi_{Me^{+z}|Me^{0}} = \Psi_{Me^{+z}|Me^{0}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Me}^{+z}}{a_{Me}^{0}}$$

د سلور نایتریت په محلول کې د نقرې (سلور) صفحه د دې ډول الکترودونو ($Ag^+ | Ag^0$) ښه مثال دی.
دلته داسې کیمیاوي تعامل صورت مومي:

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0$$

ددې الکترود الکتردودي پوتانسیل په لاندې ډول افاده کیږي.

$$\Psi_{Ag^+|Ag^0} = {}^0\Psi_{Ag^+|Ag^0} + \frac{RT}{ZF} \ln\frac{a_{Ag}^{+}}{a_{Ag}^{0}} \quad (II\text{-}62)$$

لومړی ډول غیر فلزي الکترود په لاندې ډول افاده کیږي:

$$A^{-z} \mid A$$

دلته په الکترود کې لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي.

$$A + ze^- \rightarrow A^{-z}$$

او د پورتني الکترود الکترودي پوتانسیل په الکترودی محلول کی د ایود غلظت سره په لاندې ډول اړیکه لري.

$$\Psi_{A\text{-}z \mid A} = \Psi^{0}_{A\text{-}z \mid A} + \frac{RT}{ZF} \ln\left(\frac{a_A}{a_{A^{-z}}}\right) \quad (II\text{-}62)''$$

په پورتنیو افادو کې a_{Me+z}او a_{A-z}په محلول کې د الکترودي فلز او غیر فلز دایونونو غلظت (فعالیت) ښيي. او a_{A}, a_{Me}په الکترود کې د فلز او غیر فلز د اتومونو غلظت (فعالیت) افاده کوي. دا چې په جامد فاز کې دخالصې کیمیاوي مادې غلظت (فعالیت) دتودوخې په ټاکلې درجه کې ثابت ($a_A=1$,$a_{Me}=1$)دی نو پورتنۍ (II-62)او "(II-62)معادلې په لاندې ډول لیکي:

$$\Psi_{Me+z \mid Me} = \Psi^0_{Me+z \mid Me} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me+z}$$

$$\Psi_{A-z \mid A} = \Psi^0_{A-z \mid A} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A-z} \qquad (II\text{-}62)''''$$

آخري افادې په الکترودي محلول کې د ایونو د غلظت (فعالیت) سره د الکترود ی پوتانسیل اړیکه ښيي:

ب – دویم ډول الکترودونه (د یو فلز او غیر منحل مالګې الکترودونه):

یوه فلزي صفحه په پام کې نیسو. دا صفحه په اوبو کې نه حل کیدونکې د داسې یوې مالګې په واسطه پوښل شوې ده چې کتیون ئې دهمدې فلز دی. دا پوښل شوې صفحه په یو داسې محلول کې ږدو چې په هغې کې د همدې مالګې انیون موجود وي. لاس ته راغلی الکترود دویم ډول الکترود بلل کیږي او په لاندې ډول ښودل کیږي:

$$A^{-z} \mid MA, M$$

په دې الکترود کې لاندې الکترودي تعامل صورت مومي:

$$MA + ze^- \leftrightarrow M + A^{-z}$$

د داسې الکترود الکترودي پوتانسیل په محلول کې دمالگې د انیونو د غلظت سره په لاندې (63-II) ډول اړیکه لري.

$$\Psi_{A^{-z} \mid MA, M} = \Psi^{0}_{A^{-z} \mid MA, M} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{-z}} \quad (II\text{-}63)$$

د کالومل الکترود او د کلور نقرې الکترود د دویم ډول الکترودونو په ډله کې راځي. دا الکترودونه هر یود مقایسوي (معیاري) الکترودونو په توګه (دهایدروجن دنارمل الکترود پر ځای) استعمالیږي. کالومل الکترود یو سیمابي الکترود دی چې د کالومل (Hg_2Cl_2)پوښ لري او د پوتاسیم کلوراید په محلول کې اینښودل کیږي. کالومل الکترود په لاندې ډول افاده کیږي.

$$Cl^- \mid Hg_2Cl_2 , Hg$$

په دې الکترود کې لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي:

$$HgCl_{(s)} \leftrightarrow Hg^+ .aq + Cl^-.aq$$

$$Hg^+ + 1e^- \leftrightarrow Hg^0$$

دکالومل الکترودي پوتانسیل دلاندې فورمول په واسطه حسابیږي

$$\Psi_{Cl^-|Hg_2Cl_2,Hg} = 0{,}2678V - 0{,}0592\log a_{Cl^-} \quad .... \quad (II\text{-}64)$$
$$25^0C$$

د کلور –نقرې د الکترود الکترودي پوتانسیل په الکترودي محلول کې د (Cl^-)ه ایونو د غلظت سره په لاندې ډول اړیکه لري.

$$\Psi_{Cl^-|AgCl,Ag} = 0{,}2224V - 0{,}0592\log a_{Cl^-} \qquad (II\text{-}65)$$
$$25^0C$$

ج- غازي الکترودونه: دا ډول الکترودونه د کیمیاوي غیر فعال فلز (لکه پلاتین) څخه کوم چې همزمان د یو غاز او یو محلول (په کوم کې چې د دغه غاز ایونونه دي) سره تماس لري ، جوړ وي . د هایدروجن، اکسیجن او کلورین الکترودونه د غازي الکترودونو مثالونه دي . هایدروجني الکترود(II-17 شکل)چې د لومړي ډول الکترودونو څخه حسابیږي په لاندې ډول افاده کیږي.

$$H^+ \mid H_2 , Pt$$

په دې الکترود کې لاندې تعامل صورت مومي:

$$H^+ + 1e^- \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2$$

د هایدروجن د الکترود الکترودی پوتانسیل د لومړي ډول الکترودنو د معادلې (II-50)له مخې ($\Psi^0_{H^+|H_2,Pt} = 0$)په لاندې ډول حسابیږي:

$$\Psi_{H+ \mid H2,pt} = \Psi^{0}_{H+ \mid H2,pt} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{H}^{+}}{P_{H2}^{1/2}}$$

$25^{0}C$

$$\Psi_{H+ \mid H2,Pt} = -\,0{,}0592pH - 0{,}0296\,P_{H2} \qquad (II\text{-}66)$$

د – د املگم الکترود : که د یو فلز املگم په داسې یو محلول کې کېښودل شي چې په هغې کې د همدې فلز ایونونه موجود وي نوداسې الکترود داملگم الکترود په نوم یادیږي . املگم الکترود په لاندې ډول ښودل کیږي

$$Me^{+z} \mid Me,Hg$$

د املگم په الکترود کې لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي.

$$Me^{+z} + ze^{-} \rightarrow Me^{0}$$

د پورتني تعامل په اساس د املگم دالکترود الکترودي پوتانسیل په لاندې توگه محاسبه کیږي "(II-50).

$$\Psi_{Me+z \mid Me} = \Psi^{0}_{Me+z \mid Me} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me+z}$$

دلته a_{Me+z} په الکترودي محلول کې د فلز د ایونو فعالیت (غلظت) ښيي . د کیمیاوی فعاله فلزونو داملگم الکترود داسې جوړوي چې نوموړی فلز په سیمابو کې حل کوي اودالکترودي تماس لپاره یو سیم د دې املگم په مینځ کې ږدي او بیا دا املگم دالکترودي

محلول په مینځ کې ږدي او په دې ترتیب د فعال فلز داملګم الکترود لاس ته راوړي . د بیلګې په توګه سودیمي املګمي الکترود په لاندې ډول افاده کیږي.

$$Na^{+}(C_2) \mid Na[inHg\ at(C_1)]$$

دلته C_1 په املګم کې او C_2 په الکترودي محلول کې د سودیم غلظت ښیي.

هه-اکسید یشني-احیاوي الکترود : که یو کیمیاوي تنبل فلز (لکه پلاتین) په داسې یو محلول کې کیښودل شي چې په هغې کې د یوې مادې اکسیدایز شوې او احیا شوې بڼې دواړه موجودې وي نو دلته اکسیدیشني-احیاوي الکترود لاس ته راځي. د بیلګې په توګه که پلاتیني صفحه په داسې محلول کې چې هلته د اوسپنې Fe^{+3} او Fe^{+2} ایونونه وي، کیښودل شي نو یو ساده اکسیدیشني- احیاوي الکترود لاس ته راځي چې په لاندې ډول ښودل کیږي:

$$Fe^{+3}, Fe^{+2} \mid Pt$$

په دی الکترود کی لاندی اکسیدیشنی-احیاوی تعامل صورت مومی:

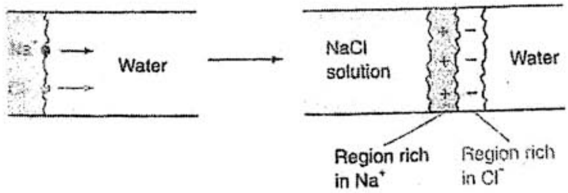
$$Fe^{+2} - 1e^{-} \rightarrow Fe^{+3}$$

جدا شوې الکترون پلاتیني میلې ته ځي او په دې توګه د پلاتیني میلې او الکترودي محلول تر مینځ د برقي پوتانسیل توپیر رامینځ ته کیږي .چې الکترودي پوتانسیل ئې د لاندې افادې له مخې حسابیږي.

$$\Psi_{Fe+3,Fe+2} = \Psi_{Fe+3,Fe+2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Fe}^{+3}}{a_{Fe}^{+2}}$$

تماسي (نفوذي) پوتانسیل(junction potential):

کله چې دوه مختلف الکترولیتي محلولونه څنګ په څنګ یو بل سره په تماس کې راشي دلته د تماس پر پوله د دغه محلولو تر منینځ لږ څه (څو ملي ولته) د ولتاژ توپیر رامینځ ته کیږي ، چې د تماسي یا نفوذي پوتانسیل په نوم یادیږي. دا ډول پوتانسیل د مالګې د پله په دواړو سرونو او هم دالکتروکیمیاوی حجرې د دواړو الکترودي محلولونو د تماس پر پوله رامینځ ته کیږي. په لاندې (II-21)شکل کې د مقطرو اوبو او د سودیم کلوراید دمحلول د تماس پوله ښول شوې ده. دلته د Na^+او Cl^-ایونونه دواړه مقطرو اوبو ته نفوذ کوي (ننوځي). مګر دا چې د Cl^-د ایونود حرکت سرعت د Na^+د ایونو د حرکت د سرعت په برتله زیات دی نو ځکه د Cl^-ایونونه لومړی او د Na^+ایونونه وروستې د سرحدي پولې څخه تیریږي او لکه چې په شکل کې ښکاري دتماس (سرحد) پر پوله د (+)او (-)ایونو دوه طبقې یعنې د برقي پوتانسیل توپیر چې دتماسي یا نفوذي پوتانسیل په نوم یادیږی، رامینځ ته کیږي.



شکل (II-21)

د خوړلو د مالګې د اوبو په محلول کې د Na^+ او Cl^- د ایونو د حرکت د سرعتونو د توپیر په وجه د مقطرو اوبو او محلول د تماس پر پوله د تماسي پوتانسیل رامینځ ته کیدل.

د بیلګې په توګه که د $(0,1M)$ NaCl او $(0,1M)$ $NaNO_3$ محلولونه ځنګ په ځنګ په تماس کې راشي نو لږ وخت وروسته د تماس د پولې یوه خوا (د $NaNO_3$ د محلول خواته) منفي او بل خوا (د NaCl د محلول خوا) ئې مثبت چارج اخلي . دا چې د Na^+ د ایونونو غلظت دواړو خواوو ته یو شی دی نو د دغه ایونو د نفوذ سرعت هم دواړو خواوته یو شی او دواړو خواوو ته یې د نفوذ محصله صفر ده. مګر دا چې د Cl^- د ایونو د نفوذ سرعت د NO_3^- د ایونو د نفوذ د سرعت په پرتله زیات دی نو ځکه د Cl^- ایونونه د NaCl د محلول څخه ژر د $NaNO_3$ محلول ته تیریږي او په نتیجه کې د $NaNO_3$ د محلول خوا منفي او د NaCl د محلول خوا مثبت چارج اخلي او په نتیجه کې د دواړو محلولونو تر مینځ د سرحد (تماس) پر پوله د برقي پوتانسیل توپیر رامینځ ته کیږي.

ایون غوره کونکی (آیون انتخابونکی) الکترود :(ion selective electrode)

دا ډول الکترودونه په محلول کې د څو ډوله ایونو له ډلې څخه یوائې د یوډول ایونوپه مقابل کې عکس العمل ښیي نو ځکه د ایون غوره کونکوالکترودونو په نوم یادیږي. د فلزي الکترودونو سره د دې الکترودونو توپیر دا دی چې په ایون غوره کونکوالکترودونو کې اکسیدیشني – احیاوي تعامل صورت نه مومي او نفوذي پوتانسیل د ایون انتخابونکې پردې دواړو خواوو تر مینځ (دالکترود په داخل او د الکترود څخه بهر محلولونو تر مینځ) پر پوله باندې رامینځ ته کیږي چې د ایون انتخابونکی الکترود د برقي پوتانسیل په نوم هم یادیږي. د ایون غوره کونکی الکترود برقي پوتانسیل د لاندې افادې په مرسته حسابیدای شي:

$$E = const + \frac{RT}{ZF} \ln a_0$$

$$E = const + \frac{0,0592}{Z} \log a_0 (volts) \qquad (II\text{-}67)$$

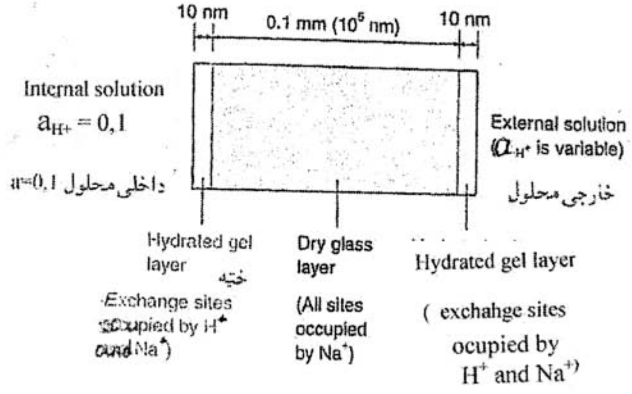
په وروستۍ معادله کې Z- د نفوذ کونکي ایون چارج او a_0–په بهرني محلول کې د دغه ایونو غلظت (فعالیت) ښیي. پورتنۍ معادله د ښیینه ئي الکترود په شمول د هر ایون غوره کونکې الکترود د الکترودي پوتانسیل د حسابولو لپاره کارول کیدای شي . لاندې الکترودونه د ایون غوره کونکو الکترودونو په ډله کې راځي:

۱ – ښیښه ئي الکترود (ښیښه ئي ممبران لرونکی الکترود) : چې د H^+ اونورو یو ولانسه ایونود غلظت دآندازه کولو لپاره کارول کیږي.
۲ – جامد حالت لرونکي الکترودونه چې د غیر عضوي مالگې کرستل پکې د انتخابونکی پردی رول لوبوي.
۳ – مایع حالت لرونکي الکترودونه چې ایون انتخابونکی ممبران ئي د هایدروفوبیک پولي میر څخه جوړ دی کوم چې دیوی مایع هایدروفوبیک ایون تبادله کونکې مادې په واسطه مشبوع شوی دی.
۴ – مرکب الکترودونه: (II-29) شکل وگورئ.
۱ – ښیښه ئي الکترود (glass electrod): ښیښه ئي الکترود یو نل دی چې قاعده ئې پوکنۍ ډوله ډیره نازکه ښیښه ئي پرده (ممبران) لري. د پوکنۍ په داخل کې یوتیزابي محلول (چې ټاکلی pH لري) اچول کیږي. ښیښه ئي الکترود په لاندې ډول افاده کیږي.

$$Ag_{(s)} \mid AgCl_{(s)} \mid HCl(C=1) \mid glass$$

دښیښه یی الکترود په قاعده کې پوکنۍ ډوله نازکه ښیښه ئي پرده (ایون انتخابونکې پرده) ده چې په محلول کې د څو ډوله ایونو له ډلې څخه یواځې د H^+ د ایونو په مقابل کې عکس العمل ښیي نو ځکه د pH الکترود په نوم هم یادیږي. دا موضوع د ښیښې په جوړښت پورې اړه لري چې لاندې تشریح کیږي.
د ښیښه ئي الکترود په قاعده کې ښیښه ئي ممبران د SiO_4 تتراهدرا څخه جوړ دی او منظم هندسي شکل نلري (امورف ماده ده). دلته د

K^+، Na^+، Li^+او Ca^{+2}ایونونه د اکسیجن داتومو سره اړیکې لري او یو ولانسه کتیونونه خاصتاً Na^+په دغه نامنظمې کرستلي جالۍ کې حرکت کولای شي . د pH الکترود د ښیښه ئي ممبران عرضي مقطع په (22-II) شکل کې ښودل شوې ده.

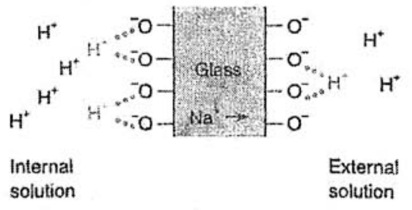


شکل (22-II)

د pH الکترود د ښیښه یي ممبران عرضي مقطع

د ښیښه ئي پوکڼۍ داخلي او خارجي مخونه اوبه جذبوي ، پړسیږي او ختیه (جیل) ګرځي. په دې هایدریت شوي جلي طبقه کې فلزي کتیونونه د ښیښې څخه بهر ته نفوذ کوي (وځي) او محلول ته ننوځي او پر ځای ئې د H^+ایونونه ښیښه ئي پردې ته نفوذ کوي (ننوځي) او د فلزي کیتونو ځای نیسي .دغه تعامل چې په ښیښه ئي ممبران کې د H^+ایونونه د فلز د ایونوځای نیسي د ایونو د ځای

نیولود تعادل(ion exchange equilibrium)په نوم یادیږي چې په (II-23)شکل کې ښودل کیږي.



(II-23)شکل

د ښیښه ئي ممبران پر مخ د H^+ایونونه د فلز د ایونو (کوم چې د اکسیجن د ایونوسره اړیکې لري) ځای نیسي

دا چې ولې ښیښه ئي الکترود یواځې د H^+ایونو په مقابل کې عکس العمل ښيي دلیل ئي دا دی چې د ښیښه ئي ممبران د مخ په ختیه (هایدریت شوي جیل) کې عمدتاً د H^+ ایونونه ځای نیسي. د پوکنۍ د ښیښې پر دواړو مخونو دH^+د ا یونو طبقې جوړیږي او په دغه طبقوکې دH^+ دایونود غلظت توپیر د دغه ښیښه ئي ممبران د دواړو مخونو تر مینځ د برقي پوټانسیل توپیر مینځ ته راوړي. علمي څیړنو ښودلې ده چې د H^+ایونو نه د دغه ممبران د یو مخ څخه بل مخ ته د ښیښې د مینځ څخه نشي تیرایدای بلکې د دغه دواړو طبقو تر مینځ برقي اړیکه د Na^+ د ایونو په واسطه تأمینیږي. دا چې د ښیښه ئي ممبران برقي مقاومت زیات ($10^8\Omega$)دی نو د هغې د دیوال څخه ډیر لږ برقي جریان تیریدای شي. د ښیښه ئي الکترود په

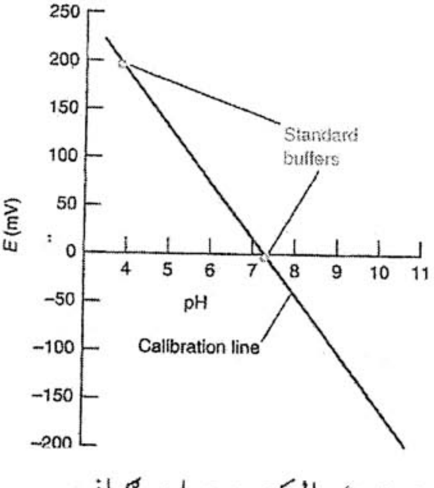
داخل کې دCl^- د ایونو غلظت او هم د هایدروجن د ایونو غلظت [H^+]تاکلی قیمت لري او یواځې د ښیښه ئي پردې (ممبران) نه بهر چاپیریال کې د امتحاني محلول pHمتحول دی کوم چې د ښیښه ئي الکترود د الکترودي پوتانسیل سره په لاندې ډول اړیکه لري.

$$E = const + \beta(0,05916 \log a_{H^+} (outside)$$ ښیښه یي الکترود

$$25^0C$$

$$E = const - \beta(0,05916)\ pH \qquad (II\text{-}68)$$

د β-قیمت تقریباً (>0,98)دی . د معلوم pHلرونکو محلولونو د Eد اندازه کولو په صورت کې د وروستی معادلې له مخې د (E-pH)ګراف چې مستقیم خط دی ، رسموي. او بیا د دغه ګراف له مخې د β او constقیمتونه عملاً لاس ته راوړي (II-24شکل)



(II-24)شکل

د ښیښه ئي الکترود عیاري ګراف

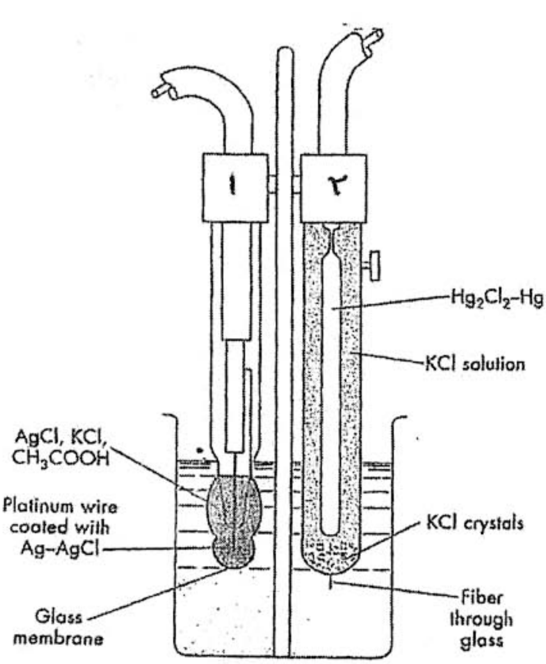
د ښیښه ئي الکترود عیارول (calebration of glass electode) :

د ښیښه ئي الکترود د عیارولو په غرض دا الکترود په یو ستندرد بفر محلول (چې ټاکلی pHلري) کې ږدي او ولتاژ (الکترودي پوتانسیل) ئي آندازه کوي. په همدې ترتیب دا الکترود په یو بل ستندرد بفر محلول کې ږدي او ولتاژ(الکترودي پوتانسیل) ئي آندازه کوي. د هر ستندرد بفر د pHقیمت د (II-3)جدول څخه اخلي. د (II-68)معادلې څخه ښکاري چې Eد pHسره خطي ارتباط لري. که د لومړي بفر (pH=0)او ولتاژ ئي(E =+ 250mv)او د دویم بفر (pH=7)اوولتاژئي (E=0)وي نو دغه نقطې د (II-24)شکل په ګراف کې ټاکي او له دغو نقطو څخه مستقیم خط تیروي او په دې ترتیب عیاري ګراف لاس ته راوړي. اوس که دا الکترود په یو امتحاني محلول کې کښېږدو او ولتاژ (الکترودي پوتانسیل) ئي آندازه کړو نو د (II-24)ګراف له مخې د امتحاني محلول pHمعلومیږي.

(II-3) جدول: د یو شمیر ستندرد او تکنالوژیکی بفرونو pH

Temperature (°C)	Saturated (25°C) potassium hydrogen tartrate (1)	0.05 *m* potassium dihydrogen citrate (2)	0.05 *m* potassium hydrogen phthalate (3)
0	—	3.863	4.003
5	—	3.840	3.999
10	—	3.820	3.998
15	—	3.802	3.999
20	—	3.788	4.002
25	3.557	3.776	4.008
30	3.552	3.766	4.015
35	3.549	3.759	4.024

pHمتر (pH-meter): د ښیښه ئي الکترود او ورسره مل معیاري (لکه د کالومل یا کلور- نقرې) الکترود څخه داسې یوه الکتروکیمیاوي حجره لاس ته راځي چې د pHمتر په نوم یادیږي. د ښیښه ئي الکترود او کالومل الکترود څخه جوړ pHمتر په (II-25)شکل کې ښودل شوی دی. د دې الکتروکیمیاوي حجرې (pHمتر) محرکه برقي قوه (ولتاژ) د کالومل الکترود او ښیښه ئي الکترود د الکترودي پوتانسیلونو د توپیر سره مساوي کیږي.



شکل (II-25)

د PH متر جوړښت:
۱-ښیښه یي الکترود ،۲-کالومل الکتروډ

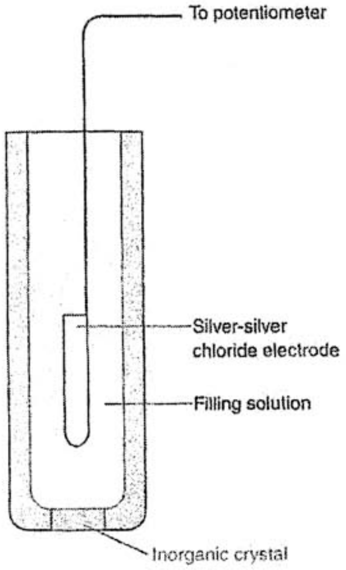
د pHمتر د دوارو الکترودنو د الکترودي پوتانسيلونو توپير (د دغه الکتروکيمياوي حجرې محرکه برقي قوه) په دوارو الکترودونو کې د کلورين د ايونو په غلظت $[Cl^-]$ او د ښيښه ئي الکترود د ښيښه ئي ممبران په داخل او د هغې نه بهر چاپيريال کې د هايدروجن د ايونو د غلظت په توپير يعني د ښيښه ئي ممبران دننه او د هغې بهر چاپيريال تر مينځ د برقي پوتانسيل په توپير (د نفوذي پوتانسيل په قيمت) پورې اړه لري . خو څرنګه چې د دوارو الکترودنو په داخل کې د کلورين دايونو غلظت$[Cl^-]$او هم د ښيښه ئي الکترود د پوکنۍ په داخل کې د هايدروجن دايونو غلظت$[H^+]$ ثابت قيمتونه لري. نو په pHمتر کې يواځې د ښيښه ئي الکترود د ښيښه ئي پردې (ښيښه ئي ممبران) څخه بهر چاپيريال کې د امتحاني محلول pHمتحول دی . نو که د pHمتر (د ښيښه ئي الکترود او کالومل الکترود څخه جوړې ګلواني حجرې) محرکه برقي قوه (E)عملاً اندازه شي نو د (II-68)افادې له مخې په pHمتر کې د امتحاني محلول pHحسابولای شو . د (II-68)افادې څخه ښکارې چې په pHمتر کې د رامينځ ته شوې محرکې برقي قوې (E)سره معين pHسر خوري . اکثره pHمترونه داسې جوړ او عيار شوي دي چې پر مندرجه لوحه ئي د pHاندازه ښکاري.

ايون غوره کونکي جامد الکترودونه (salid-state ion : (selective electrode

دا ډول الکترودونه په(II-27)شکل کې ښودل شويدي.

دلته ايون غوره کونکي پرده د LaF_3 دکرستل څخه جوړه ده . په دې کرستل کې لږ شمير د La^{+3} ا يونونه د Eu^{+2} د ايونو په واسطه

تعویض شوي دي . د الکترود په داخل کې د $(0,1M)NaF$او
$(0,1M)NaCl$محلولونه اچول کیږي . او په مینځ کې ئي د سلور –
سلور کلوراید الکترود اینبودل کیږي.

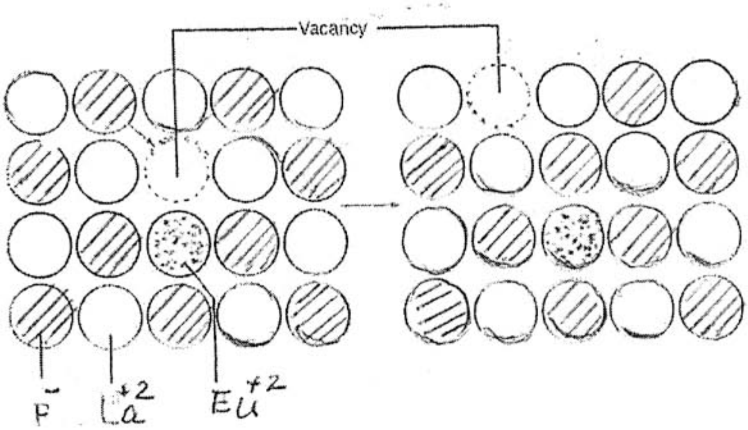


(II-26) شکل

جامد ایون انتخابونکی الکترود چې ایون انتخابونکې
پرده ئي د غیر عضوي مالگې د کرستل څخه جوړه ده.

پورتنی الکترود د فلوراید الکترود په نوم یادیږي او د بناري اوبو
دفلورینیشن د کنترول لپاره کارول کیږي . د F^- یونونه دLaF_3 په
کرستل کې د یو ځای څخه بل تش ځای ته ځي او په دې توګه د برق
جریان رامینځ ته کیږي . د LaF_3په کرستل کې انیوني تش ځایونه د

LaF_3سره د EuF_2 د یوځای کرستل کیدو په نتیجه کې راپیدا کیږي. په دې کرستل کې د F^-انیون خپل خوا ته نږدې تش ځای ته ځي او پخوانی ځای ئې بیا تش پاتې کیږي (II-27شکل)



(II-27)شکل

د LaF_3 په کرستلي جالی کې د F^- دایونو حرکت

چې په دې ترتیب د F^-انیونونه د LaF_3 دکرستل (ایون غوره کونکې پردې) له یوې خوا څخه بلې خوا ته ځي او د pHد الکترود په شان دلته هم د الکترودي پوتانسیل قیمت (د پردې دننه او د پردې بهر خوا تر مینځ د برقي پوتانسیل توپیر) مساوي کیږي له:

$$E = const - \beta\,(0{,}95916)\log a_{F^-}\ (outside.\ 25^0C)$$

$$(\beta \approx 1) \qquad \dots(II\text{-}69)$$

د(II-69) او (II-68)معادلو توپیر صرف دا دی چې په

(II-68)معادله کې د $\beta(0{,}05916)\log a_{H^+}$حد مخ ته (+)علامه او

په (II-69)معادله کې د $\beta(0{,}05916)\log a_{F^-}$حد مخ ته (-)علامه ده .

(II-69)معادله په چاپیریال کې د F^- د تیتو (10^{-6} – 1M)غلظتونو

لپاره ښه تطبیقیږي . په (II-4)جدول کې د یو شمیر جامدو ایون

غوره کونکو الکترودونو ځانګړتیاوې ښول شوي دي.

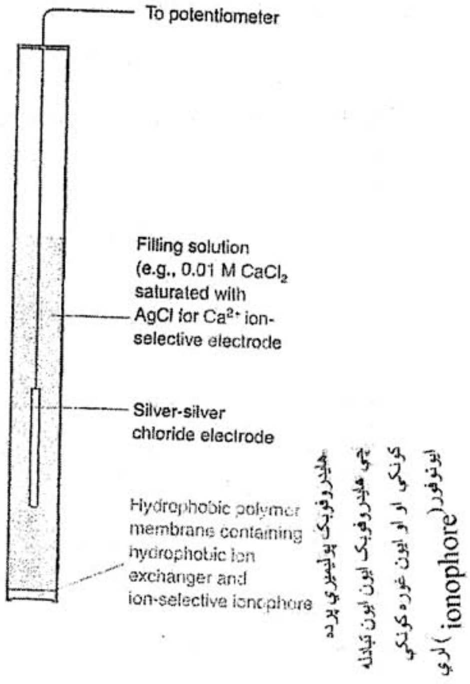
(II-4) جدول: د جامدو ایون انتخابونکو الکترودونو خواص :

Ion	Concentration range (M)	Membrane material	pH range	Interfering species
F^-	10^{-6}–1	LaF_3	5–8	OH^- (0.1 M)
Cl^-	10^{-4}–1	AgCl	2–11	CN^-, S^{2-}, I^-, S
Br^-	10^{-5}–1	AgBr	2–12	CN^-, S^{2-}, I^-
I^-	10^{-6}–1	AgI	3–12	S^{2-}
SCN^-	10^{-5}–1	AgSCN	2–12	S^{2-}, I^-, CN^-, B
CN^-	10^{-6}–10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-}, I^-
S^{2-}	10^{-5}–1	Ag_2S	13–14	

ایون غوره کونکی مایع الکترود (liquid-based ion selective electrod):

ددې ډول الکترودونو ایون غوره کونکې (ایون انتخابونکې) پرده د یو هایدروفوبیک (په اوبو کې نه حل کیدونکې) پولیمیر څخه جوړه وي په کوم کې چې هایدروفوبیک ایون تبادله کونکې

(ایونوفور) مواد چې ایونونه غوره کوي موجود وي . دا ډول الکترودونه په (II-28)شکل کې ښودل شوي دي.

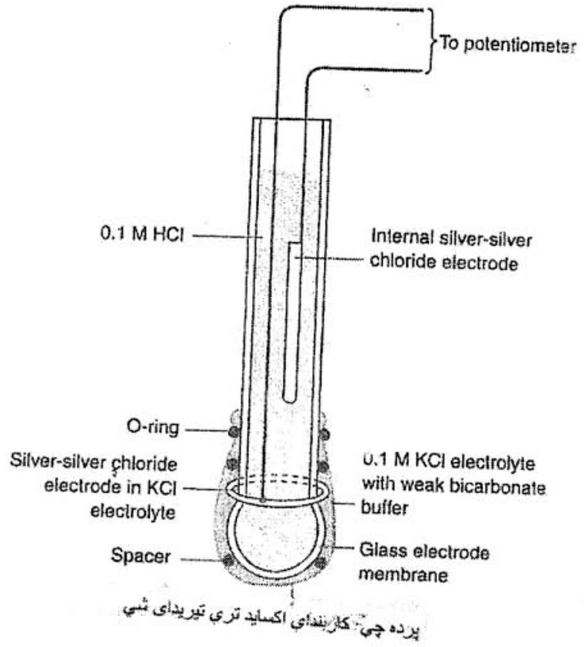


(II-28)شکل.
د کلسیم آیون انتخابونکې الکترود
چې مایع آیون تبادله کونکې ممبران لری.

: کلسیم ایون غوره کونکی الکترود دمایع ایون غوره کونکو الکترودو په ډله کې راځي . د دې الکترود الکترودي پوتانسیل د لاندې افادې له مخې حسابیږي.

$$E = \text{const} + \beta\,(0.05916/2)\log a_{Ca^{+2}}\ (\text{outside}, 25^{0}C) \quad (II\text{-}70)$$

۴- مرکب الکترود (compound electrode): يو الکترود که د داسې يوې پردې په واسطه وپوښل شي چې د آغيز کونکي محلول څخه جلا شي نو دلته يو مرکب الکترود لاس ته راځي د بيلګې په توګه په (II-29)شکل کې د کاربنداى اکسايد مقدارښونکی مرکب الکترود ښودل شوی دی.



شکل (II-29)

د کاربنداى اکسايد غاز پيژندونکې الکترود

ربړي پرده (چې CO_2ورڅخه تيريږي) ښه کښې شوې ده. د دې پردې،
او د ښيښه ئي الکترود دپردې ترمينځ د الکتروليتي محلول نرۍ
طبقه ځاى لري
کله چې د CO_2غاز د ربړي پردې څخه د ښيښه ئي الکترود چاپيره د
الکتروليتي محلول نرۍ طبقې ته ننوځي نو د دې الکتروليت
pHرا کميږي . د دې محلول د pHد کميدو آندازه د الکترود په
چاپيريال کې د CO_2غاز د مقدار سره مستقيم تناسب لري او د دې
محلول د pHتغير د مرکب الکترود د ولتاژ (E) دتغير څخه
معلوميږي کوم چې د پوتانسيومتر په واسطه آندازه کيږي. د دا ډول
مرکب الکترود په واسطه په محلول يا غازي چاپيريال کې د ځينو
تيزابي (لکه، H_2S، SO_2، NO_2 ، HN_3)او يا قلوي (لکهNH_3)
غازونو مقدار معلوموي.

اکسيديشني -احياوي تتر (Redox titration) :

د اکسيديشني - احياوي تتر د پوهيدو لپاره د سيريم (IV)په
واسطه د اوسپنې (II)تتر په پام کې نيسو. دغه تتر د (II-30)شکل
په څير آله کې صورت مومي. دلته لاندې تتري تعامل صورت مومي

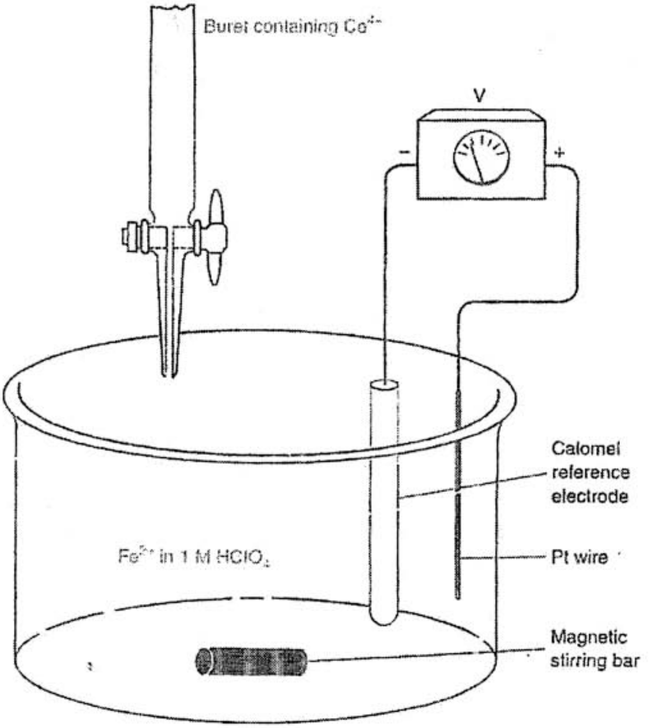
تتري تعامل $Ce^{+4} + Fe^{+2} \leftrightarrow Ce^{+3} + Fe^{+3}$ (II-1)

د (II-30) شکل د آلې په انديکاتور الکترود (ا ٦٩مخ) کې لاندې
کيمياوي تعاملونه صورت مومي.

انديکاتور الکترود $Fe^{+3} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{+2}$, $E^0 = 0,767V$ (II-2)

انديکاتور الکترود $Ce^{+4} + 1e^- \leftrightarrow Ce^{+3}$,$E^0 = 1.70V$ (II-3)

پورتني ستندرد الکترودي پوتانسیلونه د $HClO_4$ په یو مولاره محلول کې لاس ته راغلي دي. د دې تتر په بهیر کې د Ce^{+3} ,Ce^{+4}) (Fe^{+2} ,F^{+3}) ایونو ګډوله رامینځ ته کیږي (II-30 شکل).



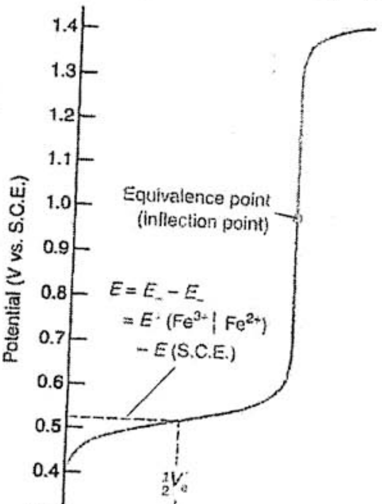
(II-30) شکل

د Ce^{+4} په واسطه د Fe^{+2} د تتر کولو آله

د دې تتر په بهیر کې په سیستم کې د Ce^{+4} د اضافه کولو سره د پلاتیني سیم او کالومل الکترود څخه جوړې شوې ګلواني حجرې ولتاژ(محرکه برقي قوه) بدلون مومي چې دغه بدلون (تتري

منحني) په (II-31)شکل کې ښودل شوي دي. ليدل کيږي چې د (II-31)شکل تتري منحني درې ساحې لري.

۱- دمعادليت (د تتري تعامل د پای) دنقطې د مخه ساحه: د تتر په پيل کې کله چې د تترانت (Ce^{+4})د محلول هره قطره پر امتحاني محلول (Fe^{+2})اچول کيږي په (II-1)تعامل کې Ce^{+4} مصرف او په عوض ئې د Fe^{+3}ا و Ce^{+3}مساوي شمير مولونه رامينځ ته کيږي. د تعامل د پای د مخه (دمعادليت د نقطې د مخه) دFe^{+2} مقدار په محلول کې زيات وی خو



(II-31) شکل

د $0.05\ M\ Fe$ د سل ملي ليتره محلول تتر د Ce^{+4} د يسی مولاره (چې په يو مولاره $HClO_4$ کې حل دی) محلول په واسطه

دې ساحه کې د Fe^{+2}او Fe^{+3} غلظتونه په آسانی حسابیدای شي. که د Fe^{+2}او Fe^{+3}غلظتونه معلوم وي نو د (II-2)تعامل په اساس د پورتنی حجرې محرکه برقي قوه (E)مساوي کيږي:

$$E = E_{+} - E_{-} \qquad (II\text{-}71)$$

$$E = [\underbrace{0{,}767V}_{\downarrow} - 0{,}05916\log(\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}})] - \underbrace{0{,}241V}_{\downarrow}$$

د $HClO_4$ په یو مولاره محلول کې د Fe^{+3} د احیاکېدو پوتانسیل — دمشبوع کالومل الکترود پوتانسیل

$$E = 0{,}526 - 0{,}05916\log(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}) \qquad (II - 72)$$

د معادلیت د نقطې د مخه د تتر پر منحني يوه بله ځانګړې نقطه د تترانت د Vحجم مطابق$V= \frac{1}{2}Ve$ (دلته Ve د تترانت هغه حجم دی چې د تتري تعامل د پای یعنې د معادلیت نقطې ته رسیدو لپاره ضرور دی).را مېنځ ته کیږی چې په دې حالت کې نیمه امتحاني ماده تتر شوې او نیمه نوره ئې لا نه ده تتر شوې. یعنې لیکو چې:

$$[Fe^{+2}] = [Fe^{+3}]$$

په دې شرایطو کې په (II-72)معادله کې$\log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} = 0$ کیږي نو لیکو چې:

$$E = 0{,}526\ V$$

2-د معادلیت په نقطه (د تعامل په پای) کې : کله چې امتحاني محلول (Fe^{+2})ته د تترانت (Ce^{+4})معادل مقدار واچول شي نو دلته ټول Ce^{+4}د ټول Fe^{+2}سره تعامل کوي او په نتیجه کې ټول Fe^{+2}په Fe^{+3}او ټول Ce^{+4}په Ce^{+3}اوړي خو د تعادل په وخت کې بیا هم ډیر لږ مقدار Fe^{+2} او Ce^{+4}په محلول کې موجود وي. د (II-1) تعامل د ستیکومتري په اساس لیکو:

$$[Ce^{+3}] = [Fe^{+3}] \qquad (II-4)$$

$$[Ce^{+4}] = [Fe^{+2}] \qquad (II-5)$$

د Ptالکترود پر مخ (II-2)او(II-3) تعاملونه په تعادل کې وي . د پورتنۍ ګلواني حجرې د محرکې برقي قوې د افادې د لاس ته راوړلو لپاره د ترې له مخې د معادلیت په نقطه کې II-2او II- 3دواړه تعاملونه په پام کې نیسي او د دغه تعاملونو لپاره د نرنست معادله په لاندې ډول لیکي:

$$E_{+} = 0,767 - 0,05916 \log \left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} \right)$$

$$E_{+} = 1,70 - 0,05916 \log \left(\frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]} \right)$$

چې د پورتنیو معادلو مجموعه د پلاتیني الکترود پوتانسیل ورکوي:

$$2E_{+}= 0,767 + 1,70- 0,05916 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} - 0,05916 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$2E_{+} = 2,467V - 0,05916 \log \frac{[Fe^{+2}][Ce^{+3}]}{[Fe^{+3}][Ce^{+4}]}$$

دا چې د تتر کیدونکې مادې او تترانت معادل مقدارونه سره یو ځای کیږي نو د معادلیت په نقطه کې $[Fe^{+3}]=[Ce^{+3}]$, $[Fe^{+2}] =[Ce^{+4}]$ وی پس د وروستی معادلې لوګارتمي حد صفر کیږي نو لیکو چې:

$$2E_{+}= 2,467V , \quad E_{+} = 1,23V$$

او د حجرې ولتاژ(محرکه برقي قوه) مساوي کیږي له:

$$E = E_{+} - E_{(calomel)} = 1,23V - 0,241V = 0,99V$$

چې په دې تتر کې د معادلیت په نقطه کې د حجرې ولتاژ د تتر کیدونکي او تترانت د محلولونو په حجم پورې اړه نه لري.

3-د معادلیت د نقطې وروسته: د تعامل د پای وروسته ټول اوسپنه د Fe^{+3}په حالت وي او د Ce^{+3}مولونه د Fe^{+3} د مولونو سره مساوي وي او په محلول کې یو ټاکلی د Ce^{+4}اضافي مقدار موجود وي . اوس چې د $[Ce^{+3}]$او $[Ce^{+4}]$مقدارونه پیژنو نو د Ptپر مخ د(II-3)تعامل په اساس لیکو:

$$E = E_{+} - E_{(calomel)} = (1,7 - 0,05916 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]} - 0,241 \quad (II-73)$$

او په ځانګړې نقطه (V= 2Ve) کې $[Ce^{+4}] = [Ce^{+3}]$ کيږي او E_{+}مساوي کيږي:

$$E_{+} = E^{0}_{Ce+4\,,\,Ce+3} = 1,70V$$

ليدل کيږي چې د معادليت د نقطې د مخه د انديکاتور الکترود پوتانسيل

$$E^{0}_{Fe+2\,,\,Fe+3} = 0,77V$$

ته نژدې اود معادليت د نقطې وروسته د انديکاتور الکترود پوتانسيل

$$E^{0}_{Ce+4,Ce+3} = 1.70V$$

ته نژدې او د معادليت په نقطه کې ولتاژ په ټوپيزډول بدلون مومي

....

د پوتانسيومتريک اکسيديشني-احياوي تتر مثال:

که د (II-30) شکل په څير آله کې د Fe^{+2} لرونکې محلول سل ملي ليتره ($_{Fe+2}$ 0,05M)د Ce^{+4}(0,1M)محلول په واسطه تتر کيږي نو د معادليت نقطه په V_{Ce+4} =50 ml کې رامينځ ته کيږي . د دغې حجرې ولتاژ (محرکه برقي قوه) په لاندې حالاتو کې حساب کړئ: کله چې د تترانت 36, 63,50 ملي ليتره پر Fe^{+2} لرونکې محلول واچول شي.

حل:

کله چې پر Fe^{+2}الرونکی محلول د تترانت 36mlواچول شي نو (36/50)برخه اوسپنه د Fe^{+3}به بڼه اوړي او (14/50)برخه ئي د Fe^{+2}په بڼه

پاتې کیږي . اوس که د$\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} = \frac{14}{36}$ قیمت په (II-72)معادله کې وضع شي نو دEقیمت (0,55V) لاس ته راځي.

او کله چې 50ml تترانت پر امتحاني محلول واچول شي نو لکه چې په سوال کې ورکړل شو ي دي تتري تعامل پای ته رسیږي (د معادلیت نقطه) اود حجرې محرکه برقي قوه (E=0,99V)کیږي. (۱۷۳ مخ)

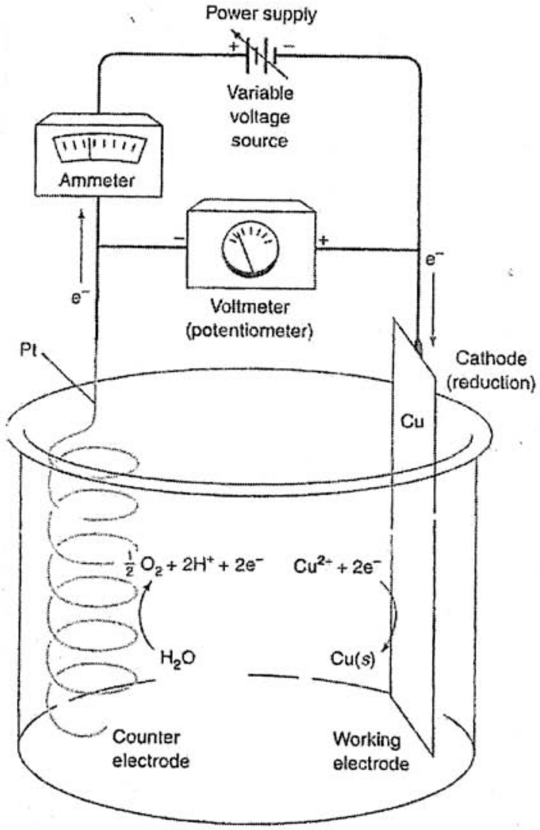
څه وخت چې 63mlتترانت پر امتحاني محلول واچول شي نو 50mlئې په تتري تعامل ($Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$)کې مصرفیږي او 13 ملي لیتره ئې پاتې

کیږي اوس که د$\frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]} = \frac{50}{13}$قیمت په (II-73)معادله کې کښیږدو نو د حجرې ولتاژ (محرکه برقي قوه) مساوي (E=1,424V)کیږي.

2-II-الکتروانالیتیکي میتودونه (electroanalytical methods):

الف–الکترولیز (electrolysis) : د برقی جریان تر آغیز لاندی د کیمیاوی موادو تجزیه کیدل د الکترولیز د عملیې په نوم یادیږی. په الکترولیز کی مثبت ایونونه (کتیونونه) کتود ته ځی. ... او هلته احیاکیږی او منفی ایونونه(انیونونه) آنود ته ځی او هلته

اکسیدایز کیږي. په (II-32)شکل کې د الکترولیز آله ښودل شوې ده



(II-32)شکل

د الکترولیز آله: دلته (- |ı| +)د مستقیم برق منبع دد ولت متر
(پوتانسیومتر) ولتاژ او ام متر د برق جریان آندازه کوي

په پورتني آله کې مسي صفحه کتود او پلاتيني سيم انود جوړوي. کله چې دغه دواړه الکترودونه د اوبو په يو داسې محلول کې چې هلته د Cu^{+2} کتيونونه وي کينبودل بني نو د Cu^{+2} کتيونونه کتود (مسي صفحې)ته ځي او د مسي صفحې پر مخ احيا کيږي. او په انود کې اوبه تجزيه (اکسيدايز) کيږي. او د پلاتيني سيم له مخ څخه د اکسيجن غاز آزاديږي.

$$\text{کتود}\quad Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(s)}$$
$$\text{انود}\quad H_2O - 2e^- \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ \qquad (II\text{-}2\text{-}1)$$

$$H_2O + Cu^{+2} \leftrightarrow Cu^0_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+ \;(H_2\uparrow)$$

دا چې دلته د الکتروليز د عملي اصلي مطلب د مس لاس ته راوړل دي نو دلته مسي الکترود (کتود) دکاري الکترود په نوم او ورسره مل پلاتيني الکترود د مقابل الکترود په نوم يادېږي. د ترې له مخې که په کاري الکترود کې احياوي عمليه صورت مومي نو دلته د برق جريان مثبت ګڼل کيږي. د الکتروليز په عمليه کې د برق جريان د تر سره کيدونکي کيمياوي تعامل سرعت ښيي. د بيلګې په توګه که د Iجريان د t په اندازه وخت کې د الکتروليز په عمليه کې مصرف شي نود q په آندازه چارج د دغه دورې د هرې نقطې څخه تيريږي. يعنې ليکو چې:

$$q = I.\,t$$

نو بیا د دغې دورې د هرې نقطې څخه د تیر شویو الکترونو د مولونو شمیر مساوي کیږي:

$$\text{mole of } e^- = \frac{I.t}{F} \qquad \text{(II-74)}$$

دلته F دفرادې عدد (د یومول الکترونو چارج) ښيي. که په تعامل کې د هر مالیکول لپاره Z الکترونونه مصرف شي نو د t په آندازه وخت کې د تعامل کونکو موادو د مولونو شمیر (دتعامل سرعت V) مساوي کیږي:

$$V = \frac{I.t}{Z.F} \qquad \text{(II-75)}$$

V -د تعامل سرعت یعنې د t په آندازه وخت کې د تعامل کړیو موادو د مولونو شمیر ښيي.

....

نوټ: د $6,2415.10^{18}$ الکترونو چارج یو کولومب کیږی اود یو مول الکترونو($6,02.10^{23}$ electrones)چارج ته د فرادی عدد(F) وايي

$$6,2415\ .10^{18} \text{ electrones} \ \ ..... \ \ 1\text{Coulomb}$$

$$6,02\ .\ 10^{23} \text{ electrones} \ \ ..... \ \ (F)$$

$$F = \frac{6,02\ .10^{23}.\text{electrones}.1C}{6,2415.10^{18}.\text{electrones}} \approx 9,6485.10^4 C$$

مثال: که د الکترولیز د آلې (II-32شکل)څخه د 16 دقیقو لپاره د 0.17a د برق جریان تیر شي نو په کتود کې به څو ګرامه مس رسوب وکړي؟

حل:

هغه شمیر الکترونونه چې په 16 دقیقو کې د دغې آلې څخه تیریږي مساوي کیږي:

$$\text{mole } e^- = \frac{I.t}{F} = \frac{(0,17c/s)(16\ min)(60\ s/min)}{96485(c/mole)} = 1,69.10^{-3}\ \text{mole}$$

دا چې په کتودي تعامل کې د هر Cu^{+2} د احیا کیدو لپاره دوه الکترونونه مصرفیږي نو په کتود کې د آزاد شوي مس د مولو شمیر مساوي کیږي:

د مس مولونه $=1/2\ .\ (\text{mole } e^-)=8,45.10\text{-}4\ \text{moles}$

د مس د ګرامونه $(8,45.10^{-4}\text{moles})(63,546\text{g/mole}) = 0,054\text{g}$

بر پوتانسیل (overpotential) : هغه برقي پوتانسیل چې پر الکترود باندې د یو کیمیاوي تعامل د پیل کیدو پر انرژۍ بر لاسه شي د بر پوتانسیل په نوم یادیږي. هر څومره چې بر پوتانسیل لوړیږي په همغه اندول پر الکترود باندې کیمیاوي تعامل ژر تر سره کیږي. برقي جریان د الکترونو د تیریدو مقیاس دی. لوړ بر

پوتانسیل د برقي جریان لوړ کثافت (د الکترود پر مخ پر یو واحد سطحه د برق جریان a/m^2) مینځ ته راوړي.

د (II-5)جدول څخه معلومیږي چې د Cuپر مخ د H_2د آزادیدو لپاره بر پوتانسیل باید د 0,479Vڅخه تر 0,801 V پورې زیات شي تر څو د برقي جریان کثافت له $10 a/m^2$ څخه $1000 a/m^2$ ته لوړ شي.

(5 – II) جدول: د برقي جریان په مختلفو کثافتونوکې د غازونو د تولید لپاره(25^0C) لازم بر پوتانسیلونه.

	10 A/m²		100 A/m²		1 000 A/m²	
	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	O_2
Pṭ	0.015 4	0.398	0.030 0	0.521	0.040 5	0.638
Pt	0.024	0.721	0.068	0.85	0.288	1.28
Cu	0.479	0.422	0.584	0.580	0.801	0.660
Ag	0.475 1	0.580	0.761 8	0.729	0.874 9	0.984
Au	0.241	0.673	0.390	0.963	0.588	1.244
C	0.599 5		0.778 8		0.977 4	
Pb	0.52		1.090		1.179	
Zn	0.716		0.746		1.064	
Hg	0.9		1.0		1.1	

دبلې خوا د تعامل د پیلیدو (فعالیدو) انرژي د الکترود د مخ په طبیعت پورې هم اړه لري. د بیلګې په توګه د پلاتیني الکترود پر مخ د هایدروجن د غاز د آزادیدو (د هایدروجن غاز د آزادیدو د تعامل د پیلیدو) لپاره لږه انرژي ضرور ده . په داسې حال کې چې د Hgالکترود پر مخ د هایدروجن غاز د آزادیدو لپاره ډیرې ($\approx 1V$)انرژي ته ضرورت دی.

اومیک پوتانسیل (ohmicpotential) : هغه ولتاژ چې د الکتروکیمیاوي حجرې په داخل کې محلول ئې د I برقي جریان د تیریدو په وخت د R برقي مقاومت د لیرې کولو (مغلوبولو) لپاره ضرورت لري د اومیک پوتانسیل(Eohm= I R)په نوم یادیږي. که د حجرې برقي مقاومت (2Ω)وي او د دغه حجرې څخه (20ma)برقي جریان تیریږي نو د دغه 2Ωبرقي مقاومت د لیرې کولو لپاره لاندې آندازه اومیک پوتانسیل ضرور دی.

$$E = (2\Omega)(20\ ma) = 0{,}040V$$

غلظتي قطبیت (concetrational polarization) : که د تعامل کونکو موادو یا د تعامل د حاصلاتو غلظت د الکترود پر مخ محلول او د محلول په حجم کې توپیر ولري نو له دې امله په الکترود کې غلظتي قطبیت رامینځ ته کیږي. د بیلګې په توګه د (II-2-1)تعامل لپاره په کتود کې د غلظتي قطبیت آندازه مساوي کیږي :

$$E_{cathode} = 0{,}339 - \frac{0{,}05916}{2}\log\frac{1}{[Cu^{+2}]_s}$$

دلته $[Cu^{+2}]_s$د الکترود پر مخ محلول کې د مس د ایونو غلظت ښیې . که د الکترود پر مخ د مس ایونونه ډیر ژر احیا کیږي نو د $[Cu^{+2}]_s$قیمت به ډیر کوچنی وي دا ځکه چې د Cu^{+2}ایونونه په دومره بیړه د محلول د حجم څخه د الکترود مخ ته نفوذ نشي کولای. هر څومره چې $[Cu^{+2}]_s$قیمت لږ وي نو د $E_{cathode}$ قیمت هم په همغه انډول زیات منفي کیږی . بر پوتانسیل، اومیک پوتانسیل او غلظتي قطبیت د الکترولیز عملیه مشکله او د حجرې ولتاژ لا

زيات منفي کوي چې د الکترولیز د عملیې د تر سره کیدو یعنې ښې لور ته د (II-2-1)تعامل د اجرا کیدو لپاره په (II-32) شکل آله کې د مستقیم برق د منبع لا لوړ ولتاژ ته ضرورت پیدا کیږي. یعنې لیکو

$$E = E_{cathode} - E_{anode} - IR - overpotential$$

دلته د غلظتي قطبيت آغيز هم شامل دی.

غلظتي قطبيت او بر پوتانسيل په کتود او آنود دواړو کې آغيز لري

ب- الکتروګراوي متري (electrogravivemitry) :

د الکترولیز په بهیر کې پر الکترود باندې د ټاکلي کیمیاوي مادې د رسوب کتله د تللو له لارې معلومول د الکتروګراوي متري په نوم یادیږي . دلته د الکترولیز د آلې د پاک او وچ الکترود کتله د الکترولیز د مخه (m_1) او بیا د الکترولیز په پای کې (m_2)د تللو په واسطه معلوموي او په دې توګه د الکترولیز په نتیجه کې په دغه الکترود باندې د رسوب شوي الکترولیت کتله (Δm)په لاندې ډول حسابوي:

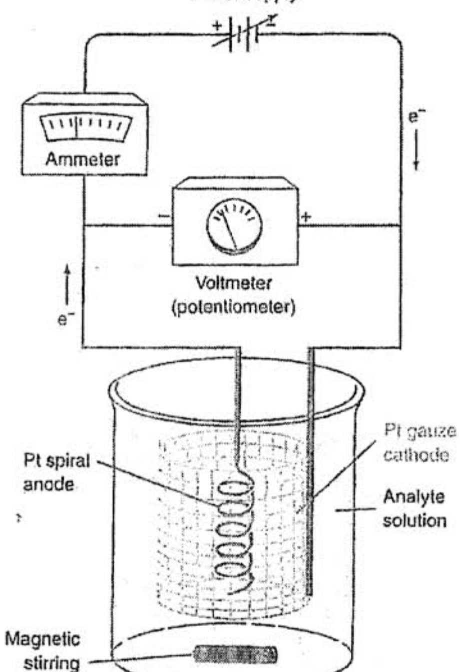
$$\Delta m = m_2 - m_1$$

دبیلګې په توګه که په یو محلول کې د Cu^{+2}د ایونو د کتلې معلومول مطلوب وی نو د دې کار لپاره د (II-33)شکل په څیر د الکترولیز د آلې د پلاتیني سیم (پلاتیني الکترود) الکترود پر مخ د فلزي مس کتله د تللو په واسطه آندازه کوي. د الکترولیز د عملیې پای په لاندې طریقو معلوموي.

1-درنګ د تغیر له مخې :هغه ایونونه چې دمحلول درنګ سبب ګرځی (Cu^{+2},CO^{+2}...) که مکمل رسوب وکړی نو محلول بې رنګه کیږی.

2-توصیفی تحلیل : په الکترولیز کیدونکي محلول کې دایونو رسوب تکمیلیدل د توصیفی تحلیل په واسطه هم معلوموی.

3-دالکترولیزی محلول څخه دباندی دکاری الکترود هغه برخه چې رسوب وربادی نشته په الکترولیزی محلول کې ډوبوی اود لږڅه اضافی وخت (≈ 15 min) انتظار وروسته که په دغه برخه رسوب ونه لیدل شی نو معلومیږی چې د الکترولیز عملیه پای ته رسیدلې ده.



شکل (II-33)

د الکتروګراویمتری تحلیل آله

امتحانی ماده پر پلاتینی جالی رسوب کوی.

....
....

مثال1: هغه ایونونه چې د Ag^+سره تعامل کوي کتله ئې د الکتروګراوي متري میتود په واسطه معلومیدای شي. دغه ایون نه دنقرې کاري الکترود پر مخ رسوب ورکوي. او د رسوب کتله ئې د تللو (وزن کولو) له لارې معلوموي .دلته د نقره ئي الکترود پر مخ لاندې تعامل صورت مومي.

$$Ag^0 + X^- \rightarrow AgX + e^-$$

a– که د الکترولیز د آلې انود نقره ئي او کتله ئې 12.4638g وي او په دې آله کې د KSCN د 0.0238 مولاره محلول 75 ملي لیتره الکترولیز شي نو د الکترولیز په پای کې په د انود کتله څو ګرامه وي؟

b– د -(0.1M)Br محلول څخه په کوم ولتاژ (مقابل الکترود SCE) د AgBrرسوب جدا کیږي. دلته که د برق جریان لږ وي نو اومیک پوتانسیل بر پوتانسیل او غلظتي قطبیت په پام کې مه نیسئ.

حل:

a – د KSCN په 75mlمحلول کې 1.785mmol د SCN^- ایونونه وجود لري چې هغه 1.785ملي موله AgSCNجوړوي په کوم کې چې 0.1037ګرامه SCN^- موجود دی. نو بیا د الکترولیز په پای کې د انود کتله مساوي کیږي:

12.4638 + 0.1037 = 12.5675g د نقره ئي انود کتله

انودي تعامل $AgBr_{(s)} + e^- \rightarrow Ag(s) + Br^-$, $E^0=0.071V$ –b

$$E_{anode} = 0.071 - 0,05916\log[Br^-] = 0,071 - \log(0.1) = 0.130V$$

$$Ecathode = E\ (SCE) = 0,241V$$

$$E = Ecathode - Eanode = 0.11V$$

2 - د Na_2SO_4 رقیق محلول د پلاتینی الکترودونو د جوړې په واسطه الکترولیز کیږي چې د الکترولیز په نتیجه کې په کتود کې د H_2 او په آنود کې د O_2 غازونه آزادیږي $(P = 1at)$. که برقی جریان $(0,1a)$ اود برقی جریان کثافت $(100a/m^2)$ وي او دالکترولیز د حجری برقی مقاومت 2Ω اوپه دی حجره کی غلظتی قطبیت صفر قبول شی نو حساب کړئ چی دالکترولیز د سستم ولتاژ باید څووی. او که د پلاتینی الکترودونو پرځای طلایي الکترودونه وکارول شی نو نتیجه به یې څه وی.

حل:

کتود $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2(g)$, $E^0 = 0V$

آنود (ریدکشنی بڼه) $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$, $E^0 = 1,229V$

$$Ecathode = 0V - \frac{0,05916}{2}\log\frac{P_{H2}}{[H^+]^2}$$

$$E\ anode = 1,229V - \frac{0,05916}{2}\ \log\frac{1}{[H^+]^2[P_{O2}^{1/2}}$$

$$E_{cell} = E\ cathode - E\ anode\ ,\ E^{o}_{cell} = 0 - 1,229\ V$$

$$E_{cell} = -1,229V - (0,059/2)\log P_{H2} \cdot P^{1/2}\ O_2 = -1,229\ V$$

$$E = Ecell - IR - overpotential$$

$$E = -1,229V - (0,1a)(2\Omega) - \underset{\text{anode over pot.}}{0,85V} - \underset{\text{cathode over pot.}}{0.068V}$$

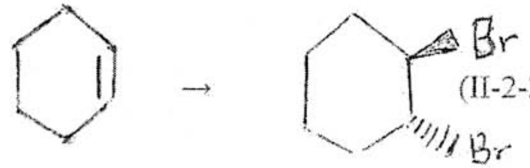
$$E = -2,35V$$

دطلایي الکترودو لپاره بر پوتانسیلونه0,963V او0,390V ورکړل شوی دی پس لیکو:

$$E = -2,78V$$

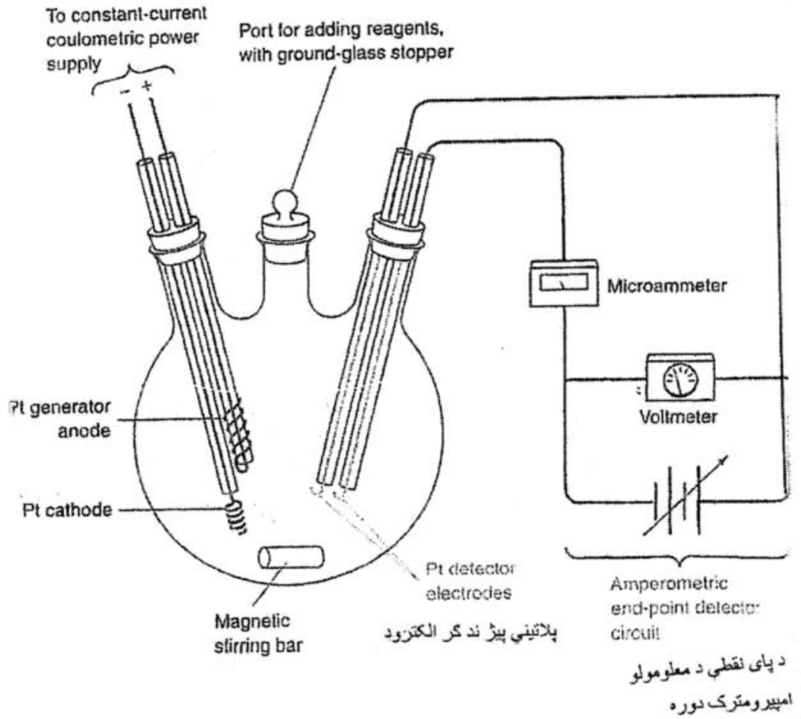
ج- کولومتري (coulometry):
د کیمیاوی شنني (کیمیاوي تحلیل) یو میتود دی . په امتحاني محلول کې د یوې ټاکلې مادې د مقدار پیژندلو لپاره د هغه الکترونو شمیر معلوموي کوم چې د دغه مادې په تعامل (تتري تعامل) کې برخه اخلي . د بیلګې په توګه سکلوهکذېن کیدای شي چې د Br_2په واسطه (کوم چې د الکترولیز په جریان کې د Br^- د اکسیدیشن څخه لاس ته راځي) تتر شي:

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \qquad (II\text{-}2\text{-}2)$$

Br_2 +  (II-2-3)

cyclohexene trans 1.2 dibromo-cyclohexane

په امتحاني محلول کې نامعلوم مقدار سکلوهکذین او هم ډیر مقدار -Brاچوي . کله چې په (II-2-2)تعامل کې دومره Br_2 تولید شي چې د ټول سکلو هکذین سره د تعامل لپاره کافي وي نو له هغې وروسته د الکترولیز په چاپیریال کې دBr_2 مقدار سمدستي لوړیږي چې دا پیښه د(II-2-3)تعامل د پای نښه ده. لیدل کې کیږي چې په(II-2-2) تعامل کې د یو مول برومین د تولید سره دوه موله الکترونونه آزادیږي او په (II-2-3) تعامل کې یو مول برومین د یو مول سکلو هکذین سره تعامل کوي. نو بیا د یو مول سکلو هکذین دتعامل لپاره یو مول برومین مصرف او دوه موله الکترونونه رامینځ ته کیږي . نو که په ټنتري تعامل کې د رامینځ ته شویو الکترونو شمیر وپیژنو بیا په آسانۍ سره د تعامل په چاپیریال کې د سکلو هکذین دمولونو شمیر پیژندلای شو . کولو متري څیړنې د (II-34)شکل په څیړ آله کې تر سره کیږي.



شکل(II-34)

د Br_2 په واسطه د سکلو هکذان د کولو متریک تتر آله:
په محلول کې سکلو هکذان ,(0,15M)KBr او استيک اسيد ،متانول او اوبو په ګډوله کې حل مرکيوريک استيت (3mM)موجود دي.

دلته Br_2په انود (Pt generator anode)کې رامينځ ته کيږي. د دې آلې ښې لاس ته د دوه پيژندګر الکترودونو (detector electrodes) تر مينځ د برق د جريان د اندازه کولو له لارې په محلول کې د

برومین غلظت معلوموي . د دې الکترودونو تر مینځ ولتاژ 0,25Vوي کوم چې نشي کولای محلل تجزیه کړي .دلته ډیر لږ جریان (1µa >)د مکروام متر څخه تیریږي.د دې دوه الکترودونو تر مینځ د برق جریان د لاندې اکسیدیشني – احیاوی تعامل په بهیر کې رامینځ ته کیږي.

Detector anode– $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$

Detector cathode – $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$

د تجربې په پیل کې (مخکې له دې چې سکلو هکذین د الکترولیز په چاپیریال کې واچول شي) انتظار باسي چې په کافي آندازه Br_2تولید شي تر څو د پیژندګر الکترودونو (detector electrodes)تر مینځ (20,0µa)د برق جریان رامینځ ته شي بیا کله چې سکلوهکذین د الکترولیز په چاپیریال کې واچول شي نو د Br_2مقدار او په نتیجه کې د پیژندګر الکترودو تر مینځ دبرق جریان راکمیږي . مګر دا چې په کولومتریک سرکت یعنې د الکترولیز د آلې پر انود (Pt generator anode) په پرله پسې ډول Br_2 آزادیږي نو د پیژندګر الکترودونو تر مینځ د برق جریان هم په پر له پسې ډول بیرته زیاتیږي. او کله چې ټول سکلوهکذین مصرف شي دغه وخت د پیژندګرو الکترودو تر مینځ د برق جریان بیرته (20µa)ته لوړیږي چې دغه لحظه د تنتري تعامل پای ښیي . Br_2 تولیدونکې الکترود ته راغلې برقي جریان د لاسي سوچ په واسطه هم کنترولیدای شي.

....
......
مثال۱ – د سکلو هکذ ین 2000ml محلول چې په هر ملي لیتر کې ئې 0,6113gr سکلو هکذ ین وي د (II-34) شکل په څیر آله کې د 4,825ma مستقیم برق د جریان په واسطه تتر کیږي. دغه تتر به په څومره وخت کې پای ته ورسیږي.
حل: د سکلو هکذ ین د مولونو شمیر مساوي کیږي:

$$\frac{(2000\text{ml})\left(\frac{0,6113\text{mg}}{\text{ml}}\right)}{(82,146\frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} = 0,01488 \text{ mmol}$$

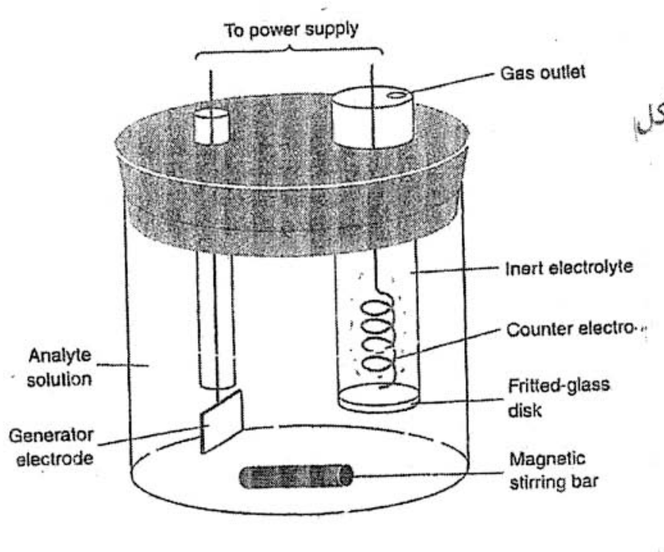
د (II-2-2) او (II-2-3) کیمیاوي معادلو څخه څرگندیږي چې د هر مول سکلو هکذ ین سره یو مول برومین تعامل کوي او د یو مول برومین د تولید په وخت دوه موله الکترونونه رامینځ ته کیږي نو د 0,01488mmol سکلو هکذین د تعامل په وخت 0,02976mmol د الکترونو جریان مینځ ته راځي چې د (II-74) ریاضي معادلې په اساس لیکو:

$$\text{mole } e^{-} = \frac{I.t}{F} \;,\; t = \frac{(\text{mole } e-).F}{I}$$

$$t = \frac{(0,02967.10^{-3}\text{mol})(96485\text{C/}_{\text{mol}}}{4,825.10^{-3}\text{C/}_{\text{s}}} = 595,1\text{S}$$

نو پورتنی تتري تعامل د لسو دقیقو څخه په لږ وخت کې پای ته رسیږي.
د کولومتري په واسطه په امتحاني نمونه کې د کیمیاوی موادو مقدار په خورا دقت معلومیدای شي . په اتومات کولومتر

کې H^+، OH^-، I_2,Ag^+ تولیدیږي چې د دې موادو په واسطه کاربندای اکساید ، په خوراکي موادو کې سلفایتونه او په ډنډ اوبو کې سلفایدونه تتر کیږي. د (II-34)شکل په شان آله کې کوم مواد (لکه H_2د محلل څخه یا Hgد کتلست څخه) چې په کتود کې آزادیږي د برومین او دسکلوهکذین تر مینځ کیمیاوي تعامل نه اخلالوي. خو په ځینو حالاتو کې H_2 او Hg د امتحاني مادې سره تعامل کوي. نو په داسې حالاتو کې باید مقابل الکترود (کتود) د امتحاني مادې څخه جدا کړای شي . په (II-35)شکل کې په کتود کې آزاد شوی د هایدروجن غاز د امتحاني مادې د محلول سره د ګډیدو پرته د کتود څخه وځي.



(II-35)شکل

د امتحاني مادې د محلول څخه جلا شوی مقابل الکترود.

په پورتنی مقابل الکترود کې د مایع سطحه باید د امتحاني مادې دمحلول څخه لوړه وي ترڅو د امتحاني مادې محلول مقابل الکترودته نه ننوځی.
د برومین په واسطه د سکلو هکذېن تنتر چې پاس وخېږل شو د ثابت جریان د کولومتري یوه بیلګه ده. دلته که د برق جریان(I) او د تنتري تعامل وخت معلوم وی نو د الکترونو شمیر (د کولومب آندازه) د لاندې فورمول په واسطه حسابیږي.

$$q = I \cdot t$$

....

مثال 2– د څو لیسزو راهیسې د ښارونو د څښلو اوبه د کلورونیشن په وسیله د مکروبونو څخه پاکوي. د اوبو د دې ډول پاکونې سره مل ناوړه پیښه دا ده چې کلورین د اوبو د ناپاکیو (عضوي موادو) سره تعامل کوي او کلورین لرونکي عضوي مرکبونه چې ځیني ئې زهري مواددي جوړوي. نو د څښلو په اوبو کې د دغسې ناپاکیو معلومول ډیر ارزښت لري. د دې کار لپاره کلورونیشن شوې اوبه د سکرو (فعال کاربن) له مینځ څخه تیروي. ناپاکي د سکرو پر مخ جذب او له اوبو څخه جلا کیږي. وروسته دغه سکاره سوځي او د عضوي هلایدونو څخه هایدروجن هلایدونه لاس ته راځي.

$$\text{عضوی هلایدونه-RX} \xrightarrow{O_2,\ 1800^0C} CO_2 + H_2O + HX$$

هایدروجن هلایدونه (HX)د اوبو په محلول کې جذب او مقدار ئې د کولومتریک تتر (چې انود ئې سپین زر وي) په واسطه معلوموي.

$$X^-_{(aq)} + Ag_{(S)} \rightarrow AgX + e^-$$

که د یو لیتر د چینلو د اوبو د تتر لپاره د 837ثانیو لپاره 4,23ma جریان مصرف شي او د تشي نمونې د تتر لپاره په 6 ثانیو کې 4,23maجریان په کار وي نو د چینلو په اوبو کې د زهري موادو مقدار(μ mol Cl . L^{-1})حساب کړئ.

حل: د کولومترک تتر صیح وخت مساوی کیږی $387-6=381S$

او په دې وخت کې د

$$q = I.t / F = (4,23ma)(381S)/(96485C/mol) = 16,7\mu mole\ e^-$$

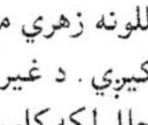
په آندازه چارج د سیستم څخه تیریږي. دا چې$1e^-$ د$1X^-$سره معادل دی نو په اوبو کې د عضوي هلایدونو مقدار هم ($16,7\mu mole$)کیږي . او که دغه هلوجن ټول کلورین وي نو د چینلو په اوبو کې د کلورین مقدار ($592\mu g$ Cl /L)کیږي.

د کالرل فشر تتر(Karl Fisher titration):

د حجمي تحلیل په واسطه د اوبو زیات مقدار (1mg ~)آندازه کیدای شي. خو په تیلو، محللونو پولیمیرونو، خوراکي شیانو او نورو کې ډیر لږ مقدار اوبه د کولومتري په واسطه آندازه کیدای شي . په (II-36)شکل کې د کارل فشر کولومتریک آله ښودل شوې ده. د دغی آلي په اساسي (لوی) لوښي کې انودي محلول او امتحاني ماده(3) اچول کیږی. کیڼ لاس ته د لوی لوښي په مینځ کې کوچني

لوښي کې داخلي پلاتيني الکترود په کتودي محلول اوخارجي پلاتيني الکترود د لوی لوښي په انودي محلول کې اېښودل کيږي. د لوی او کوچني لوښو د محلولونو (د انودي او کتودي محلولونو) تر مينځ اړيکه د داسې پردې په واسطه ساتل کيږي چې ايونونه ترې تيريدای شي. د لوی لوښي د ښي اړخ په انودي محلول کې دوه نور پلاتيني الکترودونه (1)اېښودل کيږي. کوم چې د تتري تعامل پای ښيي. په انودي محلول کې الکول ، قلوي، SO_2او کله خو يو بل عضوي محلل هم موجود وي. متانول، دای ايتايلين ګلای کول مونو متايل ايتر ټيپيک الکولونه ، اميدازول، دای ايتانول امين ټيپيک قلوي ګاڼې دي. کلوروفورم ، فورم اميد او نور عضوي مرکبونه د عضوي محلل په توګه کارول کيږي.

CH_3- O – CH_2 – CH_2 –O – CH_2 –CH_2 - OH , CH_3-OH
Diethylene glycol mono methyl ether , methanol

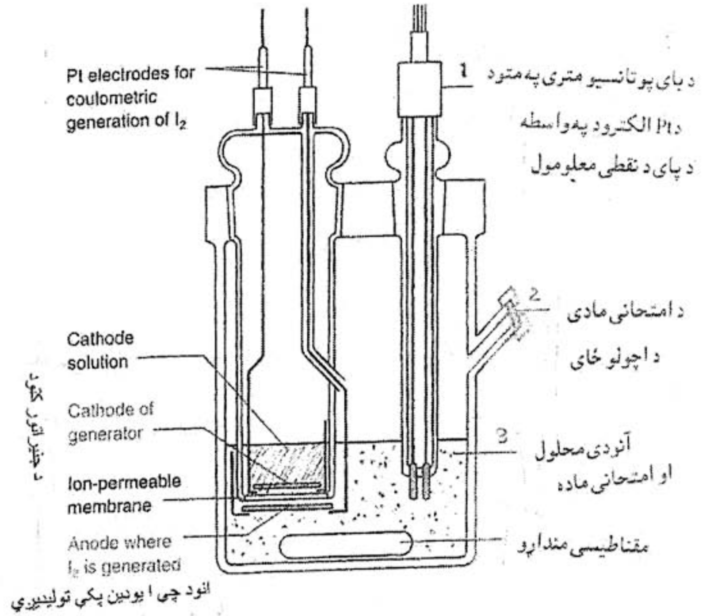


Imidazole

(HO –CH2 –CH2)$_2$NH
↓
diethanol amin

او دا چې کلور لرونکي عضوي محللونه زهري مواد دي نو د دغسې محللونو د استعمال مخنيوی کيږي. د غير قطبي موادو (لکه تيل) د خيړنې په وخت مناسب محلل لکه کلوروفورم (چې د

غیر قطبي موادو سره متجانس سیستم جوړوي) باید وکارول شي.
په (II-36)شکل کې د کوچني لوښي د تل (قاعدې) په انودي محلول کې I^- اکسیدیشن کیږي او I_2 امینځ ته راوړي چې د اوبو په موجودیت کې د الکول (ROH)، قلوي (B)، SO_2 او I_2 تر مینځ لاندې کیمیاوي تعامل صورت مومي.



(II-36)شکل

د کارل فشر تتر کولومتریک آله

$$ROH + SO_2 + B \rightarrow BH^+ + ROSO_2^- \qquad (II\text{-}2\text{-}4)$$

$$H_2O + I_2 + ROSO_2^- + 2B \rightarrow ROSO_3^- + 2BH^+I^- \; (II\text{-}2\text{-}5)$$

لنده دا چې د پورتني تعامل په نتیجه کې SO_2د I_2 په واسطه اکسیدیشن کیږي او $ROSO_3^-$ مینځ ته راځي. که محلل متانول وی نو د یو مول اوبو سره یو مول I_2امصرفیږي. او که محلل بله ماده وي نو کیدای شي پورتنی ستیکومتري فرق وکړي. د (II-36)شکل آلې په لوی لوښي کې انودي محلول او په کوچني لوښي (کولومتریک جینراتور) کې کتودي محلول د احیا کیدونکې مادې سره یو ځای اچول کیږي. او د برق جریان ته تر هغې پورې دوام ورکوي تر څو په لوښي کې لنده بل (رطوبت) ختم شي. (د لنده بل ختمیدل یعنې د تتر د پای د نقطې معلومول په لاندې ... وګورئ).

له دې وروسته د لوی لوښي په منبوکه کې امتحاني ماده زرق کوي او د برق جریان ته بیا تر هغې پورې دوام ورکوي تر څو په امتحاني ماده کې هم لنده بل ختم شي . (II-2-5)تعامل د معادلې څخه معلومیږی چې د یو مول اوبو سره یو مول ایودین تعامل کوي. که د پورتني تعامل په شان د H_2O او I_2 ستیکومتري (1:1) وي نو لیدل کیږي چې د یو مول اوبو سره دوه موله الکترونه مطابقت کوي. اوس که د پورتني تعامل د ختم لپاره دغه سیستم ته د راغلیو الکترونو د مولونو شمیر وپیژنو نو په(5 -2-II)تعامل کې د مصرف شویو اوبو (په امتحاني نمونه کې د شته اوبو) مقدار پیژندلای شو

....

مثال : د اوبو د معلولولو د کارل فشر په تتر کې د خالص (وچ) متانول (25ml)لپاره 4,23کولومبه برق ضرور دی تر څو د (II-36)شکل په آله کې د (II-2-5)تعامل لپاره په کافي آندازه

ایودین تولید او په متانول کې د باقي پاتې بیخي لږ مقدار اوبو سره مکمل تعامل وکړي. د همدغه متانو ل په 25ml ملي لیتره کې د 0,8476 ګرامه میده شوی پولیمیر د سسپنشن د تتر لپاره 63,15C برق مصرفیږي . اوس په دغه پولیمیر کې د اوبو مقدار (وزني فیصدي) معلوم کړئ.

حل:

په 0,8476g پولیمیر کې د شته اوبو سره د مکمل تعامل لپاره مصرف شوی برق مساوي کیږي:

$$63,16 - 4,23 = 58.93C$$

$$58,93C / 96485C /. mole = 0,6108 \ mmole \ e^-$$

د (II-2-5) تعامل څخه معلومیږي چې د یو مول اوبو سره یو مول ایودین مصرفیږي او په دې تعامل کې دوه موله الکترونونه برخه لري یعنې د الکترونو دمولونو شمیر داوبو او هم د ایودین د مولونو د شمیر دوه چنده دی. نو بیا لیکو چې:

$$\frac{1}{2}(0,6108) = 0,3054 mmole I_2 = 0,3054 mmole H_2O = 5,502 mg \ H_2O$$

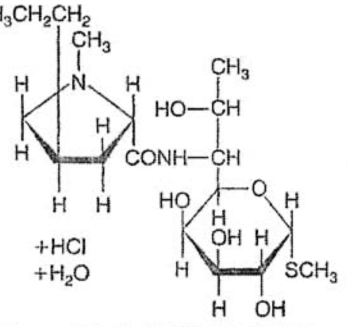
نو په پولیمیر کې د اوبو فیصدي مساوي کیږي:

$$\text{په پولیمیر کې د اوبو فیصدي} = 100 \ . \ \frac{5,502mgH2O}{847,6mg \ polymer} = 0,6491\%$$

....

د کارل فشر تتر تجربه:

دا ډول تجربې په کولو متر کې تر سره کوي. د دې تجربو په سر کې لومړی بایدکولو متر عیار شي . کولو متر د یوې ستندردې کیمیاوي مادې (کومه چې ټاکلې مقدار اوبه لري) په مرسته عیاروي .د بیلګې په توګه لنکومایسین هایدروکلورایدمونو هایدریت چې فورمول ئې لاندې ورکړل شوی دی 3,91 وزني فیصده اوبه جذبوي.



Lincomycin hydrochloride monohydrate
$C_{18}H_{37}N_2O_7SCl$, FM 461.01
3.91 wt% H_2O

د دې مادې په مرسته کولومتر په لاندې ډول عیاروي.

دکولومتر د برق جریان چالانوي تر څود پیای نقطه لاس ته راشي . له دې وروسته د کولومتر د منبوکې خوله خلاصوي اوجامدلنکومایسین دکولومتر د لوی لوښي ښي اړخ ته اچوي . د برق جریان چالانوي تر څوبیا دپای نقطه لاس ته راشي . له دې وروسته لاندې جدول ترتیب او تکمیلوي.

تصحیح=توپیر- داوبو نظري مقدار-جذب شوې اوبه			lincomycin
µg	µg	µg	mg
172,4-152,1= 20,7	152,1	172,4	3,89
556,3- 533,3 = 20,3	533,3	556,63	13,64
771,4-572,7 = 18,7	752,7	771,4	19,25

....

20,7 = اوسط

په نمونه کې اوبه - تصحیح - جذب کړی اوبه - امتحانی ماده (وزنی فیصدی)	(20,7 – جذب)	µg	mg
$\frac{520,1\ \mu g}{24,17 mg}$ =2,15%	520,1	540,1	24,17
$\frac{366,9 \mu g}{17,08 mg}$ 2,15%	366,9	387,6	17,08

په پورتنی محاسبه کې (20,7µg) اوبه د هوا څخه (دلوښي د منبوکې د خلاصولو په وخت) لنکومایسین جذب کړی دی. نو په امتحاني نمونه کې د لنده بل د محاسبه کولو په وخت دا مقدار اوبه باید دمحاسبه شویو اوبو دعمومي مقدار څخه منفي شي.

د کارل فشر د تتر د پای د نقطې معلومول: په (II-36)شکل کې ښي لاس ته دوه پلاتیني الکترودونه (پیژندګر الکترودونه) د کولومتري تتر د پای نقطې د معلومولو لپاره په کار راځي. د تتر د پای نقطې معلومولو دا طریقه د بای پوتانسیومتریک طریقې په

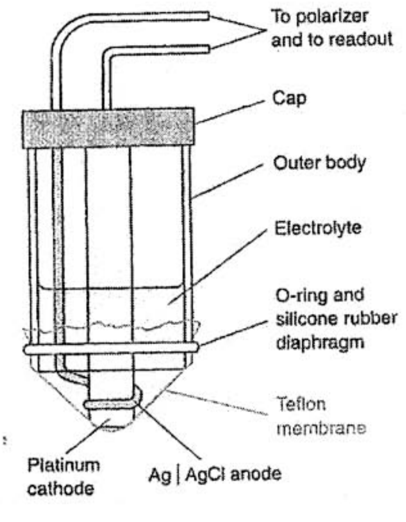
نوم یادیږي . د بای پوتانسیومتریک تتر په وخت پلاتیني الکترودونه دکارل فشر د آلې ساکتونوسره په تماس کې راولي او میتر د ملي ولت پر سکیل برابروي کوم چې د الکترودونو تر مینځ د جریان (5 یا 10 مایکروامپیر) د ثابت ساتلو په وخت بدلون مومي . د تتري تعامل د پای نه مخکې په سیستم کې د I^- مقدار زیات او د I_2مقدار الږوي. یعنې به (II-24) تعامل کې چې I_2 تولیدیږي بیرته ژر په (II-2-5) تعامل کې مصرفیږي . نو د 10μaجریان دثابت ساتلوليپاره دکتود ولتاژ باید په کافي آندازه لوړ (منفي) وي . د تتري تعامل د پای په نقطه کې د I_2 مقدار دفعتاً زیاتیږي او په ټیټ ولتاژ کې هم لازم جریان رامینځ ته کیدای شي . کله چې تتر پای ته رسیږي نو ولتاژ په ټوپيز ډول راټیټیږي اوپه دې ډول د تتر د پای نقطه پیژندل کیږي . اوس که کولومتري جریان ته د راغلی برقي جریان آندازه او وخت دواړه وپیژنو ، نو بیا د هغه الکترونو د مولو شمیر چې په (II-2-5)تعامل کې ئې برخه اخستې ده معلوموي اووروسته په امتحاني نمونه کې د شته اوبو مقدار محاسبه کوي.

د –امپیرومتري (amperometry):

د الکترولیز د آلې د یوې جوړې الکترودونو تر مینځ دبرق د جریان (کوم چې د الکترولیز د تعامل سبب گرځي) آندازه کول د امپیرومتري اساس جوړوي . دلته په الکترولیزي تعامل کې د شاملو موادو له ډلې څخه یوه ماده همدا دتحلیل لاندې کیمیاوي ماده او د الکترودونو تر مینځ د برق د جریان آندازه د همدې مادې د

غلظت سره مستقیم تناسب لري. د امپیرومتري څو بیلګې لاندې در پیژندل کیږي:

1-د کلارک الکترود (klark electrode) په کوم چې په یو محلول کې د حل شوي اکسیجن (O_2)مقدرا معلوموي په (II-34)شکل کې ښودل شوی دی. ددغې آلې کتود د پلاتیني سیم او آنود ئې د کلور – نقرې الکترود دی چې کتود ئې د (0,6V-)ولتاژ لاندې کار کوي. دا حجره د نیمه قابل نفوذ پردې په مینځ کې ایښودل کیږي. او د دې پردې څخه په څو ثانیو کی، د اکسیجن غاز نفوذ کوی.



(II-37) شکل

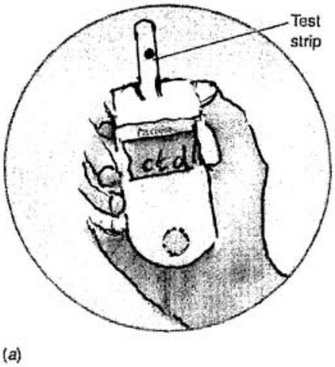
کلارک اکسیجن الکترود

دلته په حجره کې رامینځ ته شوې برق جریان د حجرې په محلول کې د حل شوي O_2 د غلظت سره مستقیم تناسب لري.

$$\text{Cathode}: \quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$$

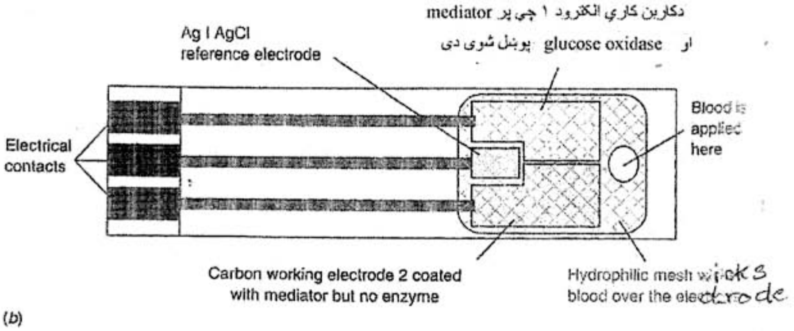
نو ځکه دلته د برق د جریان د آندازه کولو له لارې په محلول کې د حل شوي O_2مقدار معلوموي. باید وویل شي چې په امتحاني محلول کې د حل شوي O_2 مقدار د آندازه کولو د مخه د غه الکترود باید د یو داسې محلول په مرسته عیار شي په کوم کې چې د حل شوي O_2مقدار معلوم وي. دلته د I او $[O_2]$په کواردیناتو کې عیاري ګراف رسموي. بیا نو په امتحانی محلول کې د همدغه الکترود په واسطه د(I)قیمت آندازه کوي او د هغې وروسته عیاري ګراف له مخې په امتحاني محلول کې د $[O_2]$مقدار معلوموي. د کلارک اکسیجن الکترود څخه په طبي معاینو کې کار اخلي. د بیلګې په توګه د جراحي په وخت او هم د کوچنیانو د زیږیدو په وخت د تنفس د معلومولو د څرنګوالي په غرض په وینه کې د اکسیجن د مقدار د معلومولو په ځانګړو آلو کې د کلارک اکسیجن الکترود څخه کار اخلي.

-په وینه کې د ګلوکوز د مقدار ښودلو آله: د شکرې هغه مریضان چې انسولین استعمالوي مجبور دي چې هره ورځ څو کرته په خپله وینه کې د شکرې کچه معلومه کړي او د غذائي رژیم او د انسولین د پیچکاري کولو له لارې په خپله وینه کې د شکرې کچه کنټرول کړي. په (II-38)شکل کې د وینې دشکرې د کچې د ښودلو د لاسي (ګرځنده) آلې جوړښت ورکړل شوی دی.



شکل (II-38)

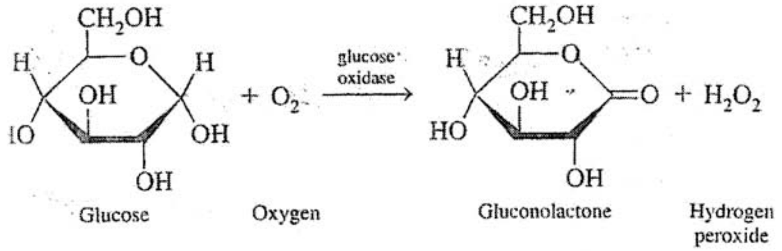
- a-په وینه کی دګلوکوز ښودلو د آلې ظاهري بڼه



شکل (II-38)

b- په وینه کی دګلوکوز ښودلو د آلې د ننه جوړښت

پورتنی آله د دوه کاري کاربني الکترودونو او يو د کلور – نقرې معياري الکترود څخه جوړه ده: د دغه درې واړوالکترودونو يو سر په خپل مينځ کې برقي ارتباط لري او بل سر ئې په نازکه هايدروفيلي جالی کې ايښودل شوی دی. ډيره لږه (4µL)وينه د دغه آلې په ګرد سوري کی اچول کيږي او کله چې مايع معياري الکترود ته ورسيږي آندازه کيدل پيل او په شلوثانيو کې ختميږي. کاربني کاری الکترود (1)په ګلوکوز اکسايديزانزايم او يوې مينځګړې مادې (mediator)پوښل شوی دی. انزايم د ګلوکوزاو اکسيجن تر مينځ تعامل کې دکتلست رول لوبوي. په کاري الکترود (1)کې لاندې تعامل صورت مومي:

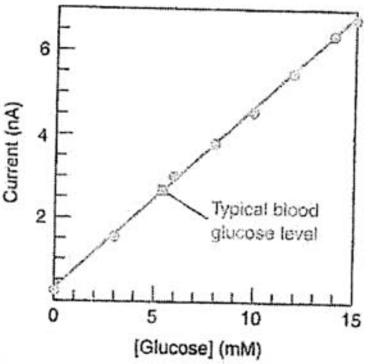


(II-2-6)

د انزايم پرته د ګلوکوز د اکسيديشن تعامل ډير ورو تر سره کيږي. په (II-2-6) تعامل کې مينځ ته راغلی H_2O_2به پخوا د يو کاري الکترود (+0,6Vلاندې) او د هغه سره جوړه (مقابل) د Ag|AgClالکترود په واسطه په لاندې ډول اکسيدايز کيده:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (II\text{-}2\text{-}7)$$

په (II-2-7)تعامل کې رامینځ ته شوی برقي جریان د H_2O_2 د غلظت سره مستقیم تناسب لري . او لکه چې د (II-2-6)تعامل څخه معلومیږي د H_2O_2غلظت په وینه کې د ګلوکوز دمقدار سره مستقیم تناسب لري. دغه ارتباط په خطي ډول بدلون مومي چې په (II-39)شکل کې ښودل دی.

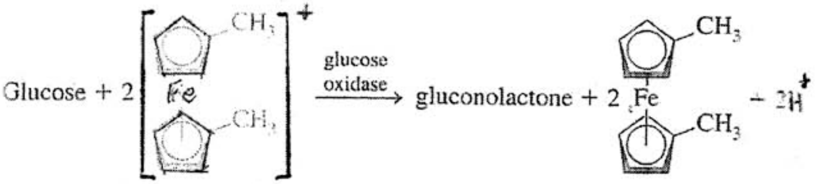


(II-39)شکل

په وینه کې د ګلوکوز د غلظت او په امپیرومتریک ګلوکوز الکترود کې د رامینځ ته شوي برقي جریان اړیکه.

په (II-2-6)تعامل کې د رامینځ ته شوي H_2O_2 مقدار د کاري الکترود د پوښ په انزایم کې د O_2 په غلظت پوری اړه لري. نو که په انزایم کې د اکسیجن مقدار کم وي په هغه صورت کې به دغه آله د ګلوکوز مقدار کم ښیی . ددی نقیصې د لیری کولو په غرض په

نویو(عصری) ګلوکوز ښودونکوآلو کې د انزایم په طبقه یعنې په (II-2-6)تعامل کې د O_2پر ځای د یوې بلې مادې څخه چې د مینځګړې مادې (mediator)په نوم یادیږي کار اخلي . د دې آلو په پوښ شوي کاري الکترود (1)کې لاندې تعامل صورت مومي.



1,1'-Dimethylferricinium cation

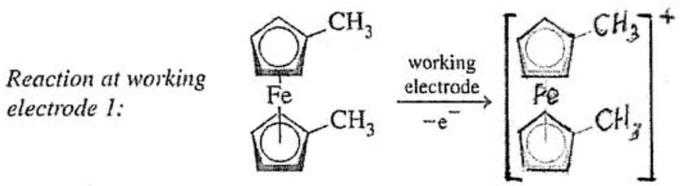
(mediator)

1,1'-Dimethylferrocene

(II-2-8)

مینځګړې ماده چې په (II-2-8)تعامل کې مصرف شي هغه بیرته په کاري الکترود کې په لاندې تعامل کې لاس ته راځي.

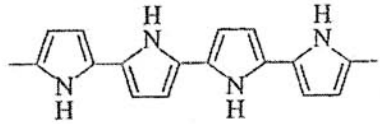
(II– 2-9)



دلته رامینځ ته شوی جریان د فیروسین د غلظت سره مستقیم تناسب لري کوم چې په خپل وار په وینه کې د ګلوکوز د غلظت سره مستقیم

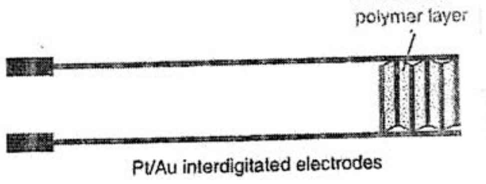
تناسب لري . د ګلوکوز د مقدار ښودلوپه دا ډول آلو کې هم مشکلات رامینځ ته کیږي او هغه دا چې ځیني مواد لکه ویتامین C، یوریک اسید، اسیت امینوفین (Tylenol) که په وینه کې وي نو د کوم ولتاژ لاندې چې په کاري الکترود کې مینځګړې ماده(mediator) اکسیدیشن کیږي (II-2-9 تعامل)، دغه اجنبي مواد هم اکسیدیشن کیږي او دا پیښه د دغې آلې دقت کموي د دې غلطۍ د راکمولو په غرض په وینه کې د ګلوکوز دآندازې ښودلو په آله کې دوه کاري الکترودونه کارول کیږي. کاري الکترود (2)هم په مینځګړې ماده (مګر نه پهglucose oxidase) پوښل کیږي په دا ډول آله کې اجنبي مواد هم په(1) الکترود کې او هم په (2)الکترود کې احیا کیږي او د ګلوکوز داحیا کیدو په بهیر کې رامینځ ته شوی برقي جریان په (1)الکترود کې د رامینځ ته شوي برقي جریان منفي په (2)الکترود کې د رامینځ ته شوي جریان (دواړه د عین معیاري الکترود سره آندازه شویدی) سره مساوي کیږي. په دا ډول آلاتو کې یوه قطره وینه په یو ځانګړي دایروي سوري کې اچول کیږي او د آلې پر مندرجه لوحه د ګلوکوز آندازه ښکاري.

3-الکترونیکي پزه (electronic nose) : د غوښې خوساوالی دمیوو به ډډ کې زخم او وروست والی، دخوراکي شیانو جوړه والی او همدا رنګه نور شیان د هغوئ د بوی له مخې پر یوه ځانګړې آله چې دالکترونیکي پزې په نوم یادیږي معلوموي. الکترونیکي پزه داسې آله ده چې په داخل کې ئې زیات شمیر یو د بل سره مرتبط الکترودونه اینښودل شوي او دغه الکترودونه د الکترونیکي هادي پولیمیر (لکه پایرول او مشتقات ئې) په واسطه پوښل شوي دي.



Polypyrrole

کله چې د غاز (بوی) مالیکولونه پر پولیمیر جذب شي نو د پولي میر برقي هدایت تغیرکوي . مختلف غازونه په مختلفو ډولونو د پولي میر برقي هدایت ته بدلون ورکوي.د بوی په مقابل کې حساس ځیني پولي میرونه د نقرې یا ګرافیت هادي ذرې لري او کله چې د بوی واړه مالیکولونه پولیمیر راجذب کړي نو پړسیږي او برقي هدایت ئې کميږي. د ځینو تجارتي الکترونیکي پزو په داخل کې د 32جوړو الکترودونوجال موجود وي (II-40شکل) او هر یو ئې په بیل پولیمیر پوښل شوی وي. کله چې دا ډول پزې ته بړاس (بوی) راشي نو دغه پزه د دغې بړاس په مقابل کې 32ډوله عکس العملونه ښيي چې اثر ئې د بړاس د ګوتې د نښان په نوم یادیږي . د هر بړاس(بوی) د ګوتي نښان ځانګړې بڼه لري .الکترونیکي پزه باید مخکې له مخکې و آزمایل شي تر څو بوی د دغه بړاس دګوتې د نښان د ځانګړتیا له مخې وپیژندلای شي. ځیني الکترونیکي پزې د پولیمیري پوښ د اپتیکي جذب د تغیر پر بنسټ کار کوي.

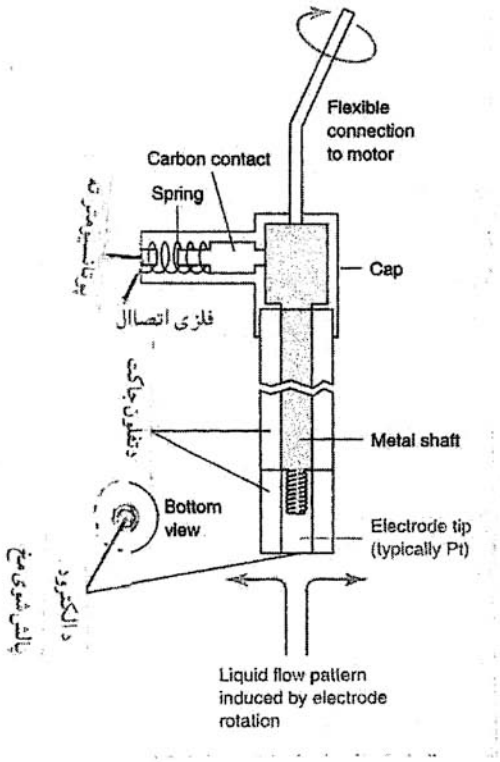


(II-40)شکل

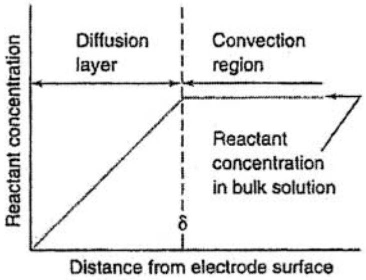
دالکترونیکی پزی داخلی جوړښت

د څرخي تيكلي الكترود (Rotating disk electrode):

د څرخي تيكلي الكترود په امپيرومتري كې زيات كارول كيږي. تعامل كونكي مواد څرخي الكترود ته دنفوذ د عمليې (د الكترود پر مخ او د محلول په حجم كې د تعامل كونكو موادو د غلظت د توپير په وجه) په واسطه رسيږي. (II-41شكل). كله چې د (II41 شكل) الكترود په خپل محور (په دقيقه كې 1000 كرته) چورلي نو د الكترود چاپيره تشه رامينځ ته كيږي او دې تشې ته د كانوكشن دعمليې په واسطه ډير ژر تعامل كونكي مواد راغورځي او الكترود ته رانژدې كيږي.



(II-41a) شكل
څرخی تیکلی
الکترود



(II-41b) شکل

د ځرخي ټيکلي الکترود مخ ته د ورنژدې کيدو
سره د تعامل کونکې مادې د غلظت تغير

که پو تانسيل په کافي آندازه لوړ وي نو تعامل کونکې ماده پر الکترود ډير ژر تعامل کوي او غلظت ئې دالکترود پر مخ صفر ته رانژدې کيږي چې رامينځ ته شوي غلظتي گرادينت په (II-41b)شکل کې ښودل شوی دی. په ډير لنډو (10 - 100μm ~)فا صلو کې تعامل کونکې ماده د الکترود مخ ته د نفوذ دعمليې په واسطه رسيږي. د الکترود پر مخ د تعامل په نتيجه کې رامينځ ته شوی برقي جريان د محلول د حجم څخه د الکترود مخ ته د تعامل کونکې مادې د نفوذ د سرعت سره مستقيم تناسب لري او د نفوذ د عمليې سرعت د محلول په حجم او د الکترود پر مخ د تعامل کونکې مادې د غلظت د توپير سره مستقيم تناسب لري. يعنې ليکو :

$$\text{Current} = (\text{rate of diffusion})\alpha[C]_0 - [C]_s \quad (\text{II -76})$$

$$\text{جريان} = (\text{د نفوذ سرعت})\alpha\ [C]_0 - [C]_s$$

دلته $[C]_0$د تعامل کونکي مادې غلظت د محلول په حجم کې او $[C]s$د دغه مادې غلظت د الکترود پر مخ ښيي . که پوتانسيل په کافي آندازه لوړ وي نو د الکترود پر مخ کيمياوي تعامل ډير ژر ژر صورت مومي او د الکترود پر مخ د تعامل کونکې مادې غلظت صفر ته راکمیږی چې په دغه صورت کې$_0$ [C] << $[C]_s$ کیږي او رامینځ ته شوی حدي جریان مساوي کیږي:

$$\text{Limiting current} = (\text{ diffusion current})\alpha[C]_0$$

حدي جريان = (نفوذي جريان) $\alpha[C]_0$

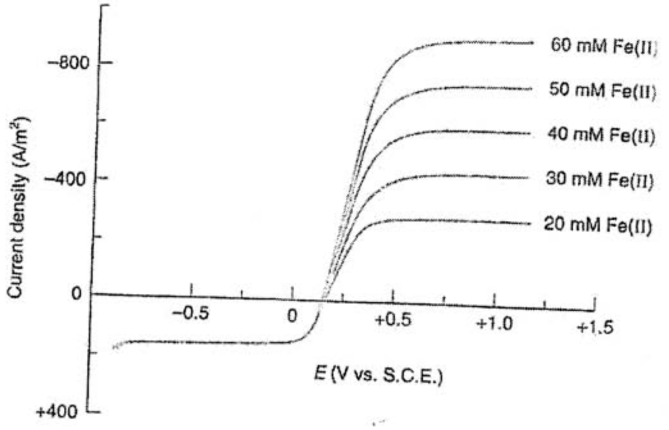
دا چې په الکترود کې رامینځ ته شوی برقي جریان دالکترود پر مخ د کیمیاوي تعامل په سرعت پورې اړه لري او د کیمیاوي تعامل سرعت د الکترود مخ ته د تعامل کونکې مادې د نفوذ د سرعت سره مستقیم تناسب لري او د نفوذ سرعت دلته ټاکونکی رول لري . نو ځکه رامینځ ته شوی برقي جریان د نفوذي جریان په نوم یادیږي . د محلول په حجم کې دتعامل کونکې مادې د غلظت سره د نفوذي جریان د مستقیم تناسب اړیکه په امپیرومتري او ولتامتري کې د مقداري تحلیل اساس جوړوي .هره څومره چې څرخي الکترودي ټیکلی ژر ژر څرخیږي په همغه انډول په (II- 41b) شکل کې نفوذي طبقه ډیره نازکه او په همغه انډول نفوذی جریان زیات وي . ډیر چټک څرخیدونکی د Pt الکترود کولای شي چې د باران په اوبو کې ډیر لږ (20nM) مقدار H_2O_2هم آندازه کړي . د پلاتیني

الکترود (او ورسره مل ستندرد کالومل الکترود) پر مخ د +0,4V ولتاژ لاندې هایدوجن پر اکساید تر O_2 پورې اکسیدایز کیږي او رامینځ ته شوی برقي جریان د باران په اوبو کې د $[H_2O_2]$ سره مستقیم تناسب لري.

ه – ولتامتري (Voltametry):

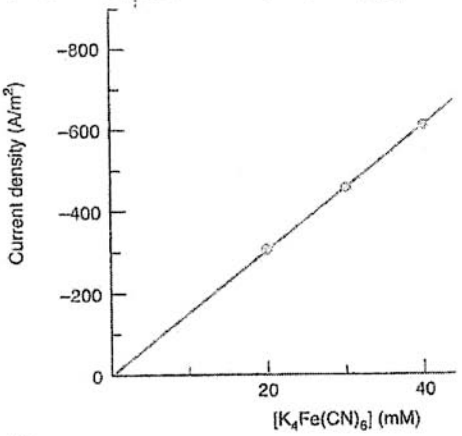
ولتامتري د یو شمیر تخنیکونو مجموعه ده چې د الکترو کیمیاوي پروسو په بهیر کې د ولتاژ او برقي جریان اړیکې څیړي. د (II-42a) شکل ولتاګرام په څرخي الکترود کې د فیري سیانایید او فیروسیانایید د ګډولې د اکسیدایز او یا احیا کیدو په پروسه کې دکاري الکترود پوتانسیل او برقي جریان تر مینځ اړیکه ښیي. که امتحاني ماده په کاري الکترود کې احیا کیږي نو د ترې په اساس دلته برقي جریان مثبت نیول کیږي. د $[Fe(CN)6]^{-4}$ د اکسیدیشن په وخت حدي جریان (نفوذي جریان) د (+0,5V) څخه په لوړ ولتاژ (مقابل الکترود SCE) رامینځ ته کیږي او په دی شرایطو کی دبرق جریان د الکترود په لورد د نفوذ په سرعت پوری اړه لری. د (II- 42 b) شکل څخه معلومیږی چې دا جریان دمحلول په حجم کې د $[Fe(CN)6]^{-4}$ دغلظت سره مستقیم تناسب لری.

$[Fe(CN)6\ ]^{-4}$	$\rightarrow$	$[\ Fe(CN)6]^{-3}$
Ferrocyanide		Ferricyanide
Fe(II)		Fe(III)



(II-42a) شکل

-د Na_2SO_4 په 0,1M محلول. کې د $K_3[Fe(CN)_6]$
او $K_4[Fe(CN)_6]$ د ګډولې ولتاګرامونه



(b)

(II-42b) شکل

- د حدي جريان او $K_4[Fe(CN)_6]$ د غلظت اړیکه

مأخذونه:

1-elements of physical chemistry .
Peter Atkins and Julio de Paula. 5th edition Oxford. 2009

2- Quantitative chemecal analysis .
Daniel C.Harris. 7th edition .
New York.2007.

3- Physical chemistry . Atkins Julio de Paula
8th edition. Oxford New York .2009 .

4- Introduction to Physical chemistry
Maark Laad. Cambridge University press .
1998.

5- Physical chemistry Donald.A.Mc Quarrie
and others . U. S. A. 1997.

6 - کیمیاي فزیکي . ممد درسي براي محصلان رشته تکنالوژي کیمیا خیر محمد مامومند. انستیتوت پولیتخنیک کابل ۱۳۵۹

7 - فزیکي کیمیا . پوښتني او حل شوي مثالونه .خیر محمد ماموند انستیتوت پولیتخنیک کابل ۱۳۷۱ .

Mathematical relations

....

π =3,14159265359 , e =2,71828182846

logarethem and exponentials

....

$$\ln x + \ln y = \ln xy$$

$$\ln x - \ln y = \ln(x/y)$$

$$\ln x = (\ln 10)\log x = 2{,}302585 \log x$$

$$e^X . e^Y . e^Z = e^{X+Y+Z}$$

$$e^X / e^Y = e^{X-Y}$$

derivatives

....

$$d(f+g) = df + dg$$

$$d(f.g) = fdg + gdf$$

$$d(f/g) = 1/g\, df - (f/g^2)\, dg$$

$$dx^n / dx = n x^{n-1}$$

$$d/dx .\, e^{ax} = a e^{ax}$$

$$d\ln x / dx = 1/x$$

antigrals

....

$$\int x^n .dx = \frac{x^{n-1}}{n+1} + const$$

$$\int (1/x)\, dx = Lnx + const$$

$$\int x^n e^{-ax} . dx = n! / a^{n+1}$$

Physical constants

....

$NA = 6,0.1023.mol^{-1}$

$a = 980,665 cm / sec^2$ دخمکي د جاذبي قوي تعجيل

$R = P^0V^0 / T^0$

$P^0 = 1at = 760mmHg = 760\ torr$

$V^0 = 22,4\ell$

$T^0 = 273K^0$

$R = 8,1347\ J / T . mol = 82,0597\ Cm^3 .at / T . mol$

$= 0,082\ L .at / T . mol = 8,3147\ erg / T . mol$

$RT = 2,4790 KJ / mol\ (T = 298K^0)$

$RT / F = 25,693\ mv$

$1ev = 1,60218 . 10^{-19}J = 96,485$ KJ / mol

Region of the electromagnetic spectrum

Region	microwave	for infraaed	infrared	visible and UV
γ/ HZ	$10^9 - 10^{11}$	$10^{11} . 10^{13}$	$10^{13} - 10^{14}$	$10^{14} - 10^{16}$
λ| m	$3.10^{-1} - 3.10^{-3}$	$3.10^{-3} - 3.10^{-5}$	$3.10^{-5} - 6,9.10^{-7}$	$6,9.10^{-7} - 2.10^{-7}$
ω| Cm^{-1}	0,033 – 3,3	3,3 – 330	330 – 14500	14500 – 50000
molecular process	rotation of polyatomic molecule	rotation of smal molecule	viborayion of flexible bonds	electronic transation

TABLE Mean Molar Activity Coefficients $\gamma_{\pm}$ for Electrolytes in Water at 25°C Compared with the Value ($\mathscr{D}$-$\mathscr{H}$) from the Debye-Hückel Limiting Law of Eq. (8-15)

	Molarity								
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.0	2.0	4.0
$\mathscr{D}$-$\mathscr{H}$	0.964	0.920	0.89						
HCl	0.965	0.928	0.904	0.830	0.796	0.757	0.809	1.009	1.762
NaCl	0.966	0.929	0.904	0.823	0.778	0.682	0.658	0.671	0.783
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.650	0.605	0.575	0.582
HNO_3	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.715	0.720	0.783	0.982
NaOH			0.899	0.818	0.766	0.693	0.679	0.700	0.890
$\mathscr{D}$-$\mathscr{H}$	0.879	0.75							
$CaCl_2$	0.887	0.783	0.724	0.574	0.518	0.448	0.500	0.792	2.934
K_2SO_4	0.89	0.78	0.71	0.52	0.43				
H_2SO_4	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130	0.124	0.171
$CdCl_2$	0.819	0.623	0.524	0.304	0.228	0.100	0.066	0.044	
$BaCl_2$	0.88	0.77	0.72	0.56	0.49	0.39	0.39		
$\mathscr{D}$-$\mathscr{H}$	0.74								
$CuSO_4$	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.068	0.047		
$ZnSO_4$	0.734	0.477	0.387	0.202	0.148	0.063	0.043	0.035	

Table . Equivalent conductivities Λ_0 at 25 °C and their differences Δ (in it $m^2\ mol^{-1}$

K*A*	$\Lambda_0/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	$\Lambda/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	Na*A*	Λ_0/Ω^{-}
KCl	0.01500	*0.00236*	NaCl	0,01264
$\Delta/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	*0.00049*			0,00049.
KNO_3	0.01451	*0.00236*	$NaNO_3$	0,012150
$\Delta/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	*0.00298*			0,00298
KEth	0.01153	*0.00236*	NaEth	0,00917
$\Delta/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	*−0.00382*			−0,00382
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	0.01535	*0.00236*	$\frac{1}{2}NaSO_4$	0,01299

BLE 8-3 Transference Numbers for Positive Ions at 25°C and the Values Obtained by Extrapolation to Infinite Dilution

olarity	HCl	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$LaCl_3$
0	0.821	0.396	0.491	0.438	0.477
0.01	0.825	0.392	0.490	0.422	0.456
0.02	0.827	0.390	0.490	0.415	0.446
0.05	0.829	0.388	0.490	0.406	0.430
0.1	0.831	0.385	0.490	0.395	
0.2	0.834	0.382	0.489		

URCE: L. G. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 54:2741 (1932) and 57:1185 (1935); L. G. Longsworth d D. A. MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 60:3070 (1938).

Table pH values of National Institute of Standards and Technology buffers

Temperature (°C)	Saturated (25°C) potassium hydrogen tartrate (1)	0.05 *m* potassium dihydrogen citrate (2)	0.05 *m* potassium hydrogen phthalate (3)	0.08 *m* N 0.08 *m* N 0.08 *m* N (4)
0	—	3.863	4.003	7.268
5	—	3.840	3.999	7.182
10	—	3.820	3.998	7.098
15	—	3.802	3.999	7.018
20	—	3.788	4.002	6.940
25	3.557	3.776	4.008	6.865
30	3.552	3.766	4.015	6.792
35	3.549	3.759	4.024	6.722
37	3.548	3.756	4.028	6.695
40	3.547	3.753	4.035	6.654
45	3.547	3.750	4.047	6.588
50	3.549	3.749	4.060	6.524
55	3.554	—	4.075	—
60	3.560	—	4.091	—
70	3.580	—	4.126	—
80	3.609	—	4.164	—
90	3.650	—	4.205	—
95	3.674	—	4.227	—

220

Continued) pH values of National Institute of Standards and Technology buffers

ssium hosphate lium osphate	0.08 *m* HEPES 0.08 *m* NaHEPES 0.08 *m* NaCl (6)	0.008 695 *m* potassium dihydrogen phosphate 0.030 43 *m* disodium hydrogen phosphate (7)	0.01 *m* borax (8)	0.025 *m* sodium bicarbonate 0.025 *m* sodium carbonate (9)
	7.853	7.534	9.464	10.317
	7.782	7.500	9.395	10.245
	7.713	7.472	9.332	10.179
	7.646	7.448	9.276	10.118
	7.580	7.429	9.225	10.062
	7.516	7.413	9.180	10.012
	7.454	7.400	9.139	9.966
	7.393	7.389	9.102	9.925
	7.370	7.384	9.081	9.910
	7.335	7.380	9.068	9.889
	7.278	7.373	9.038	9.856
	[illegible]	[illegible]		

Table Equivalent conductivities Λ_0 at 25 °C and their differen

K*A*	$\Lambda_0/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	$\Lambda/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	Na*A*
KCl	0.01500	*0.00236*	NaCl
$\Delta/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	*0.00049*		
KNO_3	0.01451	*0.00236*	$NaNO_3$
$\Delta/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	*0.00298*		
KEth	0.01153	*0.00236*	NaEth
$\Delta/\Omega^{-1}\ m^2\ mol^{-1}$	*−0.00382*		
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	0.01535	*0.00236*	$\frac{1}{2}NaSO_4$

BLE 8-3 Transference Numbers for Positive Ions at 25°C and the Valu Obtained by Extrapolation to Infinite Dilution

olarity	HCl	NaCl	KCl	$CaCl_2$
0	0.821	0.396	0.491	0.438
0.01	0.825	0.392	0.490	0.422
0.02	0.827	0.390	0.490	0.415
0.05	0.829	0.338	0.490	0.406
0.1	0.831	0.385	0.490	0.395
0.2	0.834	0.382	0.489	

URCE: L. G. Longsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 54:2741 (1932) and 57:1185 (1935); L. G. and D. A. MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 60:3070 (1938).

9.2.2

Physical Constants

Term	Symbol	Value	
Elementary charge	e	1.602 176 53 (14)[†]	$\times 10^{-19}$ C
		4.803 204 40 (42)	$\times 10^{-10}$ esu
Speed of light in vacuum	c	2.997 924 58	$\times 10^{8}$ m/s
			$\times 10^{10}$ cm/s
Planck's constant	h	6.626 069 3 (11)	$\times 10^{-34}$ J · s
			$\times 10^{-27}$ erg · s
$h/2\pi$	$\hbar$	1.054 571 68 (18)	$\times 10^{-34}$ J · s
			$\times 10^{-27}$ erg · s
Avogadro's number	N	6.022 141 5 (10)	$\times 10^{23}$ mol^{-1}
Gas constant	R	8.314 472 (15)	J/(mol · K)
			V · C/(mol · K)
			$\times 10^{-2}$ L · bar/(mol · K)
		"	$\times 10^{7}$ erg/(mol · K)
		8.205 746 (15)	$\times 10^{-5}$ m^3 · atm/(mol · K)
			$\times 10^{-2}$ L · atm/(mol · K)
		1.987 207 (4)	cal/(mol · K)
Faraday constant (= Ne)	F	9.648 533 83 (83)	$\times 10^{4}$ C/mol
Boltzmann's constant (= R/N)	k	1.380 650 5 (24)	$\times 10^{-23}$ J/K
			$\times 10^{-16}$ erg/K
Electron rest mass	m_e	9.109 382 6 (16)	$\times 10^{-31}$ kg
			$\times 10^{-28}$ g
Proton rest mass	m_p	1.672 621 71 (29)	$\times 10^{-27}$ kg
			$\times 10^{-24}$ g
Dielectric constant (permittivity) of free space	ε_0	8.854 187 817	$\times 10^{-12}$ C^2/(N · m^2)
Gravitational constant	G	6.674 2 (10)	$\times 10^{-11}$ m^3/(s^2 · kg)

223

Table Portion of the electrochemical series of the elements

Element	Reduction reaction	Reduction potentia
Li	$Li^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.05
Ca	$\frac{1}{2}Ca^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Ca(s)$	−2.87
Na	$Na^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71
Mg	$\frac{1}{2}Mg^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Mg(s)$	−2.36
Al	$\frac{1}{3}Al^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}Al(s)$	−1.71
Zn	$\frac{1}{2}Zn^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Zn(s)$	−0.763
Fe	$\frac{1}{2}Fe^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Fe(s)$	−0.440
Sn	$\frac{1}{2}Sn^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Sn(s)$	−0.136
Pb	$\frac{1}{2}Pb^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Pb(s)$	−0.126
H	$H_3O^+(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g)+H_2O(l)$	Zero
Cu	$\frac{1}{2}Cu^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cu^+(aq)$	+0.158
Cu	$\frac{1}{2}Cu^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cu(s)$	+0.339
O	$\frac{1}{4}O_2(g)+\frac{1}{2}H_2O(l)+e^- \rightleftharpoons OH^-(aq)$	+0.401
Fe	$Fe^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.771
Ag	$Ag^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
Pt	$\frac{1}{2}Pt^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons -\frac{1}{2}Pt(s)$	+1.20
O	$\frac{1}{4}O_2(g)+H_3O^+(aq)+e^- \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_2O(l)$	+1.23
Cl	$\frac{1}{2}Cl_2(g)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl^-(aq)$	+1.36
Au	$Au^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.69
F	$\frac{1}{2}F_2(g)+e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}F^-(aq)$	+2.87

The Periodic Table of the Elements

1 **H** Hydrogen 1.00794																	2 **He** Helium 4.003
3 **Li** Lithium 6.941	4 **Be** Beryllium 9.012182											5 **B** Boron 10.811	6 **C** Carbon 12.0107	7 **N** Nitrogen 14.00674	8 **O** Oxygen 15.9994	9 **F** Fluorine 18.9984032	10 **Ne** Neon 20.1797
11 **Na** Sodium 22.989770	12 **Mg** Magnesium 24.3050											13 **Al** Aluminum 26.981538	14 **Si** Silicon 28.0855	15 **P** Phosphorus 30.973761	16 **S** Sulfur 32.066	17 **Cl** Chlorine 35.4527	18 **Ar** Argon 39.948
19 **K** Potassium 39.0983	20 **Ca** Calcium 40.078	21 **Sc** Scandium 44.955910	22 **Ti** Titanium 47.867	23 **V** Vanadium 50.9415	24 **Cr** Chromium 51.9961	25 **Mn** Manganese 54.938049	26 **Fe** Iron 55.845	27 **Co** Cobalt 58.933200	28 **Ni** Nickel 58.6934	29 **Cu** Copper 63.546	30 **Zn** Zinc 65.39	31 **Ga** Gallium 69.723	32 **Ge** Germanium 72.61	33 **As** Arsenic 74.92160	34 **Se** Selenium 78.96	35 **Br** Bromine 79.904	36 **Kr** Krypton 83.80
37 **Rb** Rubidium 85.4678	38 **Sr** Strontium 87.62	39 **Y** Yttrium 88.90585	40 **Zr** Zirconium 91.224	41 **Nb** Niobium 92.90638	42 **Mo** Molybdenum 95.94	43 **Tc** Technetium (98)	44 **Ru** Ruthenium 101.07	45 **Rh** Rhodium 102.90550	46 **Pd** Palladium 106.42	47 **Ag** Silver 107.8682	48 **Cd** Cadmium 112.411	49 **In** Indium 114.818	50 **Sn** Tin 118.710	51 **Sb** Antimony 121.760	52 **Te** Tellurium 127.60	53 **I** Iodine 126.90447	54 **Xe** Xenon 131.29
55 **Cs** Cesium 132.90545	56 **Ba** Barium 137.327	57 **La** Lanthanum 138.9055	72 **Hf** Hafnium 178.49	73 **Ta** Tantalum 180.9479	74 **W** Tungsten 183.84	75 **Re** Rhenium 186.207	76 **Os** Osmium 190.23	77 **Ir** Iridium 192.217	78 **Pt** Platinum 195.078	79 **Au** Gold 196.96655	80 **Hg** Mercury 200.59	81 **Tl** Thallium 204.3833	82 **Pb** Lead 207.2	83 **Bi** Bismuth 208.98038	84 **Po** Polonium (209)	85 **At** Astatine (210)	86 **Rn** Radon (222)
87 **Fr** Francium (223)	88 **Ra** Radium (226)	89 **Ac** Actinium (227)	104 **Rf** Rutherfordium (261)	105 **Db** Dubnium (262)	106 **Sg** Seaborgium (263)	107 **Bh** Bohrium (262)	108 **Hs** Hassium (265)	109 **Mt** Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

				58 **Ce** Cerium 140.116	59 **Pr** Praseodymium 140.90765	60 **Nd** Neodymium 144.24	61 **Pm** Promethium (145)	62 **Sm** Samarium 150.36	63 **Eu** Europium 151.964	64 **Gd** Gadolinium 157.25	65 **Tb** Terbium 158.92534	66 **Dy** Dysprosium 162.50	67 **Ho** Holmium 164.93032	68 **Er** Erbium 167.26	69 **Tm** Thulium 168.93421	70 **Yb** Ytterbium 173.04	71 **Lu** Lutetium 174.967
				90 **Th** Thorium 232.0381	91 **Pa** Protactinium 231.03588	92 **U** Uranium 238.0289	93 **Np** Neptunium (237)	94 **Pu** Plutonium (244)	95 **Am** Americium (243)	96 **Cm** Curium (247)	97 **Bk** Berkelium (247)	98 **Cf** Californium (251)	99 **Es** Einsteinium (252)	100 **Fm** Fermium (257)	101 **Md** Mendelevium (258)	102 **No** Nobelium (259)	103 **Lr** Lawrencium (262)

Book Name Physical Chemistry II
(Electrolyte Solutions & Electrochemistry)
Author Prof Dr Khair Mohammad Mamond
Publisher Nangarhar Science Faculty
Website www.nu.edu.af
No of Copies 1000
Published 2015, Second edition
Download www.ecampus-afghanistan.org

This Publication was financed by German Aid for Afghan Children, a private initiative of the Eroes family in Germany.

Administrative and Technical support by Afghanic organization.

The contents and textual structure of this book have been developed by concerning author and relevant faculty and being responsible for it. Funding and supporting agencies are not holding any responsibilities.

If you want to publish your textbooks please contact us:
Dr. Yahya Wardak, Ministry of Higher Education, Kabul
Office 0756014640
Email textbooks@afghanic.org

All rights reserved with the author.

Printed in Afghanistan 2015
Sahar Printing Press
ISBN: 978 9936 620 124

Message from the Ministry of Higher Education

In history,books have played a very important role in gaining, keeping and spreading knowledge and science;and they are the fundamental units of educational curriculum which can also play an effective role in improving the quality of Higher Education. Therefore, keeping in mind the needs of the society and today's requirements and based on educational standards, new learning materials and textbooks should be provided and published for the students.

I appreciate the efforts of the lecturers andauthors and I am very thankful to those who have worked for many years and have written or translated textbooks in their fields. They have offered their national duty and they have motivated the motor of improvement.

I also warmly welcome more lecturers to prepare and publish textbooks in their respective fields so that, after publication, they should be distributed among the students to take full advantage of them. This will be a good step in the improvement of the quality of higher education and educational process.

The Ministry of Higher Education has the responsibility to make available new and standard learning materials in different fields in order to better educate our students.

Finally I am very grateful to the chief of German Committee for Afghan Children, Dr. Eroes, and our colleague Dr. Yahya Wardak who have provided opportunities for publishing textbooks of our lecturers and authors.

I am hopeful that this project should be continued and increased in order to have at least one standard textbook for each subject, in the near future.

Sincerely,

Prof. Dr. Farida Momand

Minister of Higher Education

Kabul, 2015

Publishing Textbooks

Honorable lecturers and dear students!
The lack of quality textbooks in the universities of Afghanistan is a serious issue, which is repeatedly challenging students and teachers alike. To tackle this issue we have initiated the process of providing textbooks to the students of medicine. For this reason, we have published 176 different medical textbooks (95 books funded by DAAD, 80 books funded by kinderhilfe-Afghanistan) from Nangarhar, Khost, Kandahar, Herat, Balkh and Kapisa medical colleges and Kabul Medical University. It should be mentioned that all these books have been distributed among the medical colleges of the country free of cost. Currently we are working to publish 20 more non-medical textbooks for Nangarhar University. All published medical & non-medical textbooks can be downloaded from www.ecampus-afghanistan.org

The Afghan National Higher Education Strategy (2010-1014) states:
"Funds will be made available to encourage the writing and publication of textbooks in Dari and Pashtu. Especially in priority areas, to improve the quality of teaching and learning and give students access to state – of – the – art information. In the meantime, translation of English language textbooks and journals into Dari and Pashto is a major challenge for curriculum reform. Without this facility it would not be possible for university students and faculty to access modern developments as knowledge in all disciplines accumulates at a rapid and exponential pace, in particular this is a huge obstacle for establishing a research culture. The Ministry of Higher Education together with the universities will examine strategies to overcome this deficit."

The book you are holding in your hands is a sample of a printed textbook. We would like to continue this project and to end the method of manual notes and papers. Based on the request of Higher Education Institutions, there is the need to publish about 100 different textbooks each year.

As requested by the Ministry of Higher Education, the Afghan universities, lecturers and students, we extended this project to the non-medical subjects e.g. Science, Engineering, Agriculture and Economics.

I would like to ask all the lecturers to write new textbooks, translate or revise their lecture notes or written books and share them with us to be published. We will ensure quality composition, printing and distribution to the Afghan Universities free of charge. I would like the students to

encourage and assist their lecturers in this regard. We welcome any recommendations and suggestions for improvement.

It is worth mentioning that the authors and publishers tried to prepare the books according to the international standards but if there is any problem in the book, we kindly request the readers to send their comments to us or the authors in order to be corrected for future revised editions.

We are very thankful to **Kinderhilfe-Afghanistan** (German Aid for Afghan Children) and its director Dr Eroes, who has provided fund for this book. We would also like to mention that he has provided funds for 80 other medical textbooks in the past three years which are being used by the students of Nangarhar and other medical colleges of the country. Dr Eroes has made funds available for 20 additional books which are being printed now.

I am especially grateful to **GIZ** (German Society for International Cooperation) and **CIM** (Centre for International Migration & Development) for providing working opportunities for me during the past five years in Afghanistan.

In our ministry, I would like to cordially thank Minister of Higher Education Prof Dr Farida Momand, Academic Deputy Minister, Prof M Osman Babury and Deputy Minister for Administrative & Financial Affairs Prof Dr Gul Hassan Walizai, Acting Chancellor of Nangarhar University Prof Dr M Taher Enayat and lectures for their continuous cooperation and support for this project.

I am also thankful to all those lecturers that encouraged us and gave us all these books to be published and distributed all over Afghanistan. Finally I would like to express my appreciation for the efforts of my colleagues Hekmatullah Aziz, Ahmad Fahim Habibi and Fazal Rahim in the office for publishing books.

Dr Yahya Wardak
CIM-Expert & Advisor at the Ministry of Higher Education
Kabul/Afghanistan, June, 2015
Office: 0756014640
Email: textbooks@afghanic.org

Abstract

Electrochemistry is a very important branch of chemistry. In electrochemistry along with the chemical reactions, we also study some electrical phenomenon such as electrolysis and creation of electric current in batteries. Due to humidity or contact with water some man-made constructions (especially those containing metal) like bridges, dams etc. are subject to decay and normal wear and tear. To understand the mechanics of those processes and consequently finding some preventive measure, electrochemistry is helping us a lot. Some of the modern methods for recognition of chemical material make use of electrochemistry. These methods includes: voltammetry, coulometry, potentiometry, amperiometry, electrogravimetry, conductometry, electrolysis and some other methods of chemical analysis. Invention of some modern tools such as pH meter, electronic noses for odor and gas detection, tools for determining the level of glucose and oxygen in blood and many more automatic devices which have medical and industrial applications are only possible with study of electrochemistry. Topics discussed in this book are mostly taken from the academic books which were being taught in universities in former USSR. Some topics correspond with the syllabus of universities in the modern western world especially Europe.

I am hopeful that most of the readers will benefit from this book.

Prof. Dr. Khair Mohammad Mamond.

د پوهاند دوکتور خیرمحمد ماموند چاپ شوي کتابونه:

۱-فزیکي کیمیا(III): کیمیاویکنتک، سپکتروسکوپي، کروماتوګرافي.هالینډ،اتریخت(۲۰۱۳ م کال).
۲-افغانستان د یرغلونو په لار کې.هالینډ،اتریخت(۲۰۱۱ م کال).
۳-فزیکي کیمیا (II)، الکترولیتي محلولونه او الکتروکیمیا.هالینډ،اتریخت(۲۰۱۰ م کال).
۴-د کیمیا قاموس.هالینډ،اتریخت(۲۰۰۷ م کال).
۵-فزیکي کیمیا (I).هالینډ،اتریخت(۲۰۰۵ م کال).
۶-عمومي کیمیا.هالینډ،اتریخت(۲۰۰۲ م کال).
۷-کیمیای عمومي وغیرعضوي.پولیتخنیک کابل(۱۳۴۷ هجری کال).
۸-کیمیای فزیکي،کارهای لابراتواري.پولیتخنیک کابل(۱۳۶۲هجری کال).
۹-فزیکي کیمیا،پوښتنې او حل شوي مثالونه.پولیتخنیک کابل (۱۳۶۱ هجری کال).
۱۰-کیمیای فزیکي، ممد درسي برای محصلان تکنالوژي کیمیا پولیتخنیک کابل(۱۳۵۹ هجری کال).
۱۱-کیمیای عمومي وغیرعضوي(کارهای لابراتواری). پولیتخنیک کابل(۱۳۴۸ هجری کال).
۱۲-کیمیای عمومي وغیرعضوی.پولیتخنیک کابل(۱۳۴۷ هجری کال).
۱۳-کیمیای عمومی وغیرعضویI(ترجمه). مسکو(۱۳۲۲هجری کال).
۱۴-کیمیای عمومی وغیرعضوی II(ترجمه). مسکو(۱۳۲۲هجری کال).
۱۵-د دولسم ټولګي کیمیا.دښونکی دروزنې اکادمي کابل(۱۳۴۵هجری کال).
۱۶-د دولسم ټولګي بیالوژي.دښونکی د روزنې اکادمي کابل (۱۳۴۵ هجری کال).
۱۷-دیولسم ټولګي فزیک. دښونکی د روزنې اکادمي کابل (۱۳۴۴هجری کال).
۱۸-دلسم ټولګي کیمیا.دښونکی دروزنې اکادمي کابل(۱۳۴۴هجری کال).

د کابل پولیتخنیک انستیتوت د کیمیاپه دیپارتمنت کې استاد مقررشویدی. پوهانددوکتورخیرمحمدماموند د ۱۳۶۴-۱۳۷۱ هجری کلونوپه موده کې د کابل پولیتخنیک د عمومي کیمیاد دیپارتمنت په سپارښتنه د عمومي او غیرعضوي کیمیا اوفزیکي کیمیاپه مضمونونوکې نهه (۹) درسي کتابونه لیکلي دي اوهم یې دفزیکي کیمیااوعمومي کیمیا مضمون تدریس کړی او په دې برخه کې یې د کابل پولیتخنیک او کابل پوهنتون د کیمیاپه دیپارتمنتونوکې د فزیکي کیماپه برخه کې د علمي څېړنولارښونه کړی ده چې د دې علمي څېړنونتایج د کابل پولیتخنیک او کابل پوهنتون په علمي مجلوکې چاپ شوي دي. پوهانددوکتورخیرمحمدماموندپر ۱۳۶۴ هجری کال کی د پوهاندۍ علمي رتبې ته اوپر ۱۳۷۰ هجری کال کی د ماموریت فوق رتبې ته ترفیع کړیده. خیرمحمدماموندپر ۱۳۵۷ هجری کال کی د کابل پولیتخنیک پوهنتون رئیس مقررشوی او پر۱۳۵۸ هجری کال د جدي د میاشتې پرشپږمه نېټه پر افغانستان باندې د شوروي دیرغل سره په هیوادکې د رامنځته شویوشرایطو سره دتضاد په وجه یې د دغه پوهنتون د ریاست له مقام څخه په خپله خوښه استعفیَ کړی ده. دشوروي اتحاد دعلومواکادمۍ او د دغه هیواد د پوهنتونوپه علمي مجلوکې د چاپ شویو علمي مقالوپه ګډون د پوهانددوکتورخیرمحمدماموند ۳۸عنوانه علمي اثار چاپ شوي دي چې له دغې ډلې څخه د ۱۸عنوانه درسي کتابونو لست لاندې ورکړل شویدی.هیله ده چې په نژدې راتلونکی کې د فزیکي کیمیا (III)په نوم درسي کتاب هم د ګرانوهیوادوالو خدمت ته وړاندې شي.

پوهاند دوکتور خیرمحمد ماموند

د پوهاند دوکتور خیرمحمد ماموند لنډه پېژندنه

خیرمحمد ماموند د محترم مظلوم خان ځوی پر ۱۳۲۱ هجري کال د کونړولایت د مرکزاړوند د تېشې په کلي کې زېږېدلې دی. نوموړی پر ۱۳۲۷ هجری کال د کونړولایت دمرکز- چغهال سرای(اسعدآباد) په لمړني ښونځي کې شامل او په ۱۳۳۳ هجری کال له دغه ښوونځي څخه د فارغېدووروسته په کابل کې د ابن سینا د منځني ښونځي په اوم ټولګي کې شامل او پر ۱۳۳۶ هجری کال د دغه ښونځي د نهم ټولګي څخه د فارغېدو وروسته دکابل دارالمعلمین په لسم ټولګي کې شامل شویدی. دکابل دارالمعلمین د هغه وخت د مقرراتوسره سم خیرمحمد ماموند د یولسم ټولګي د نمروپر اساس د مشرقي ولایت د ممتاز شاګرد په توګه د هیواد د نورو ولایتونو د ممتازو شاګردانو(ټول اتلسو تنو) سره یوځای د کابل دارالمعلمین د فاکولتې د څانګې په دولسم ټولګي کې شامل او پر ۱۳۳۹ هجری کال د کابل دارالمعلمین له دولسم ټولګي څخه د فارغېدو وروسته پر ۱۳۴۰ هجری کال کی د کابل پوهنتون د طبیعي علوموپه پوهنځي کې د کیمیا او بیالوژي په څانګه کې شامل شوی اوپر ۱۳۴۳ هجری کال له دغه پوهنتون څخه د فارغېدو وروسته په کابل کې د ښونکو د روزنې په اکادمۍ کې د طبیعي علومو د متخصص سره د کونترپارت په توګه مقررشویدی. ماموند د ښونکو د روزنې په اکادمۍ کې(۱۳۴۴-۱۳۴۶ هجری) د یونسکو د ځانګړي درسي پروګرام سره سم د کیمیا، بیالوژي، او فزیک د مضمونونو د تدریس تر څنګ د لسم ټولګي کیمیا، یولسم ټولګي فزیک، دولسم ټولګي کیمیا اود دولسم ټولګي د بیالوژي کتابونه لیکلي دي. خیرمحمد ماموند پر ۱۳۴۶ هجری کال کې د ځانګړی کانکور امتحان له لارې د کابل پولیتخنیک انستیتوت د کیمیا په دیپارتمنت کې اسستانت (نامزد پوهیالی) مقررشوی او پر ۱۳۴۸ هجری کال د کابل پوهنتون لخوا د لوړو زده کړو د بشپړولولپاره شوروي اتحاد ته استول شویدی. ماموند د شوروي اتحاد د خارکوف په دولتي پوهنتون کې پر ۱۳۵۱ هجری کال د ماسترۍ دیپلوم اخستی اوبیابې پر ۱۳۵۴ هجری کال کی د داکترۍ (PhD) د تېزس څخه دفاع کړې اود همدغه کال د میزان په میاشت کې خپل هیواد ته راستون او بیر ته