

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია  
რ.აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და  
ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ხელნაწერის უფლებით

**ელენე კვარაცხელია**

სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური  
დისოციაციისა და ელექტროქიმიური აღდგენის კანონზომიერებები

სპეციალობა 02.00.05 – ელექტროქიმია

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის  
მოსაპოვებლად წარმოდგენილი დისერტაციის

**ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი**

თბილისი 2005

ნაშრომი შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ.აგლაძის  
სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში

ოფიციალური ოპონენტები: **თ. ლეჟავა,**  
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი (02.00.05), პროფესორი

**დ. ხოშტარია,**  
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი (02.00.04)

**ო. გაბრიჩიძე,**  
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი (02.00.05), პროფესორი

დისერტაციის დაცვა შედგება 2005 წლის მაისს საათზე საქართველოს მეცნიერებათა  
აკადემიის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის Ch 02.05. №3 სადისერტაციო  
საბჭოს სხდომაზე.

მისამართი: 0186, თბილისი, მინდელის ქ., №11

დისერტაციის გაცნობა შესაძლებელია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ.აგლაძის  
სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ბიბლიოთეკაში.

მისამართი: 0186, თბილისი, მინდელის ქ., №11

ავტორეფერატი დაიგზავნა 2005 წლის აპრილს

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი,  
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

შ.ჯაფარიძე

## ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

**თემის აქტუალობა.** ორგანული მჟავები თამაშობენ უდიდეს როლს როგორც ცოცხალი ორგანიზმების ფუნქციონირებაში, ასევე ადამიანის ყოველდღიურ ცხოვრებაში. აქ იგულისხმება არა მარტო მონოკარბონმჟავები (რომლებიც უფრო ფართოდ არის გავრცელებული ბუნებაში), არამედ აგრეთვე მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები. ასე, მაგალითად, დიკარბონმჟავები – მჟაუნმჟავა, მალონის, ქარვის, გლუტარის, ადიპინის მჟავები ფართოდ გამოიყენებიან პოლიმერებისა და სინთეზური ბოჭკოების მისაღებად, წამლების წარმოებაში, ქსოვილების ღებვის პროცესში, ორგანული სინთეზის სხვადასხვა დარგებში და ა.შ. დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა გააჩნია აგრეთვე უჯერ დიკარბონმჟავებს. ფუმარის, მალეინის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები და ზოგიერთი მათი წარმოებული დიდ როლს თამაშობს ცოცხალ ორგანიზმებში მიმდინარე ზოგიერთი პროცესის დაჩქარებაში ან, პირიქით, შენელებაში (ენის, ყელის, საყლაპავი მილის, თირკმელების კიბოს განვითარების ინჰიბირება, ანტიფსორიაზული უნარი, საბროილერო წიწილების საკვების კომპონენტების სახით ამ უკანასკნელთა წონის სწრაფი ზრდის ინიცირება, მაღალი ხარისხის საკონტაქტო ლინზებისა და კბილის ცემენტების დამზადებაში მონაწილეობა და სხვ.). უჯერი დიკარბონმჟავები ფართოდ გამოიყენება აგრეთვე მინაბოჭკოვანი მასალების, პოლიეთეროვანი ფისების, დეტერგენტების, ალკიდური ფისების, სამმაგი თანაპოლიმერების, პოლიმერული შრობადი ზეთების, გამამდიდრებელი კომპოზიციების, ჰიგიენური ხელოვნური ტყავის დასამზადებლად და სხვ. ბენზოლპოლიკარბონმჟავები ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში და ფარმაცოლოგიაში. მელიტისა და პირომელიტის მჟავების დიანჰიდრიდები მონაწილეობენ პერსპექტიული სისხლის შემცვლელების დამზადებაში, ორთოპედიისათვის საჭირო ბიომასალების წარმოებაში. ბევრი სხვა მრავალფუძიანი ორგანული მჟავა ასევე ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში, ფარმაცოლოგიაში, ორგანულ სინთეზში, ანალიზურ ქიმიაში, კვების მრეწველობაში და ბევრ სხვა დარგში.

სუსტი ორგანული მჟავების ფართო გამოყენება თანამედროვე კაცობრიობის ცხოვრებისა და მოღვაწეობის მრავალ დარგში განაპირობებს დიდ ინტერესს მათ ქიმიურ ქცევასთან დაკავშირებულ ინფორმაციისადმი, რადგანაც აღნიშნული მჟავების გამოყენებას ამა თუ იმ დარგში საფუძვლად უდევს მათ ქიმიურ აღნაგობასთან, რეაქციისუნარიანობასთან სხვადასხვა გარემოში, მათი ხსნარების თავისებურებებთან დაკავშირებული ეფექტები. კერძოდ, დიდ ინტერესს იწვევს სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევისა და მათი ელექტროლიტური დისოციაციის სისტემატური კვლევა სხვადასხვა წყალ- და წყალ-ორგანულ ხსნარებში, რომლებიც ჯერ კიდევ არ არის საკმარისად შესწავლილი. მოცემული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლა იძლევა საშუალებას, რათა მივიღოთ ინფორმაცია იმ თავისებურებებზე, რომლებიც ახასიათებს მჟავების მონაწილეობას სხვადასხვა ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში (ბევრი მათგანი საფუძვლად უდევს მჟავების ბიოლოგიურ აქტიურობას და მათ გამოყენებას მედიცინაში). სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესების

ანალიზი იძლევა საშუალებას, რათა გაკეთდეს დასკვნები მათ ხსნარებში წყალბადის

იონთა კონცენტრაციის ფორმირების თავისებურებათა შესახებ, რაც მნიშვნელოვანია მოცემულ ხსნარებში მიმდინარე სხვადასხვა ქიმიური პროცესების თავისებურებებსა და შესაძლებლობაზე მსჯელობისას.

**კვლევის მიზანი და ამოცანები.** ზემოდთქმულიდან გამომდინარე ნაშრომში დასახული იყო შემდეგი ძირითადი ამოცანები:

- სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო სიდიდეების მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების თავისებურებათა ანალიზი;

- აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების საკითხის ანალიზი და ამ კონცენტრაციის მნიშვნელობაში დისოციაციის ცალკეული საფეხურების წვლილების განსაზღვრა;

- მოცემული მჟავების განზავებულ ხსნარებში დისოციაციის პროდუქტების – წყალბადის იონთა, მჟავას არადისოცირებული მოლეკულების, სხვადასხვა მუხტის მქონე ანიონების კონცენტრაციების, სხვადასხვა საფეხურებისათვის დისოციაციის ხარისხების სიდიდეების რაოდენობრივი შეფასების თეორიული მეთოდების შექმნა;

- სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის ამსახველი განზავების კანონების ფორმებისა და მათი მართებულობის კონცენტრაციული ზღვრების დადგენა;

- უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ჰიდრირების კინეტიკასა და მექანიზმზე მათი სტრუქტურული თავისებურებების გავლენის დადგენა;

- ნაჯერი დიკარბონმჟავების, ბენზოლპოლიკარბონმჟავებისა და ჰიდროქსიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლა სხვადასხვა ელექტროდზე და სხვადასხვა გარემოში;

- ვოლტამპერომეტრული მეთოდებით სუსტი ორგანული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების კინეტიკური დენების გათვალისწინების გარეშე განსაზღვრის შესაძლებლობისა და სიზუსტის ზღვრების შეფასება და ამ მიზნით ზოგიერთი სუსტი ერთფუძიანი ორგანული და არაორგანული მჟავების (მონოკარბონმჟავების, ჰალოგენმმარმჟავების, აზოტოვანი მჟავას) ვოლტამპერომეტრიის შესწავლა.

#### **მეცნიერული სიახლე.**

- შემოთავაზებულია დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების ახლო სიდიდეების მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების მრავალსაფეხურიანი დისოციაციის პროცესების ანალიზის ორიგინალური მეთოდი, რომელსაც საფუძვლად უდევს ცალკეული საფეხურების წვლილების შეფასება მჟავების განზავებულ ხსნარებში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში;

- მიღებულია ორიგინალური განტოლებები აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა, არადისოცირებული მჟავას მოლეკულების, სხვადასხვა მუხტის მქონე ანიონების კონცენტრაციების, სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის ხარისხების თეორიული განსაზღვრისათვის;

– დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურებისათვის შემოთავაზებულია განზავების კანონის ამსახველი განტოლებები; დებაი-ჰიუკელის თეორიის სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევისათვის გამოყენების საფუძველზე ნაჩვენებია მიღებულ განტოლებებში დისოციაციის თერმოდინამიკური კონსტანტების გამოყენების შესაძლებლობა და ამ უკანასკნელის კონცენტრაციული ზღვრები;

– ხუთი უჯერი დიკარბონმჟავას (მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები, აცეტილენდიკარბონმჟავა) ელექტროქიმიური პიდრირების სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში შესწავლის საფუძველზე ნაჩვენებია და ახსნილია მჟავების მოლეკულების სტრუქტურული თავისებურებების – კარბოქსილის ჯგუფების სივრცობრივი განლაგების, ორმაგი ბმის განლაგების, ჩანაცვლებულ ჯგუფთა არსებობის, ბმის ჯერადობის გავლენა პიდრირების პროცესის კინეტიკასა და მექანიზმზე;

– ხუთი ჰალოგენმმარმჟავას (მონო-, დი- და ტრიქლორმმარმჟავები, ბრომ- და იოდმმარმჟავები) ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესების სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში შესწავლის შედეგად ნაჩვენებია და ახსნილია ელექტროდის მასალისა და გარემოს ბუნების, მჟავას მოლეკულაში ჰალოგენთა ატომების რაოდენობისა და ბუნების გავლენა პროცესის კინეტიკასა და მექანიზმზე;

– აზოტოვანი მჟავას, მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ვოლტამპერომეტრიის სხვადასხვა ელექტროდზე და სხვადასხვა გარემოში შესწავლისას მიღებულია ახალი მასალა შესაბამისი აღდგენითი პროცესების კინეტიკასა და მექანიზმზე გარემოს ბუნების გავლენაზე;

– სამუშაოში სხვადასხვა სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგად მიღებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეთა გარკვეულ ინტერვალში შესაძლებელია მათი ვოლტამპერომეტრული განსაზღვრა (ან შეფასება) საკმარისი სიზუსტით კინეტიკური დენების გათვალისწინების გარეშე;

– აღნიშნული გარემოების გათვალისწინებით პირველად არის შეფასებული ზოგიერთი სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები წყლის ნარევებში აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან.

**ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება.** ნაშრომში მიღებული სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის პროცესების კანონზომიერებების ამსახველი განტოლებები შეიძლება იყოს გამოყენებული თეორიულ, ექსპერიმენტულ და საწარმოო გათვლებში და კვლევებში აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში (0,001M-მდე) წყალბადის იონთა კონცენტრაციის რაოდენობრივი შეფასებისათვის (pH-ის ექსპერიმენტული გაზომვის გარეშე) და აგრეთვე დისოციაციის სხვა პროდუქტების – სხვადასხვა მუხტის მქონე ანიონებისა და არადისოცირებული მჟავას მოლეკულების შემცველობის გათვლისათვის (პირველ საფეხურზე როგორც სრული, ასევე არასრული დისოციაციის მქონე მჟავების შემთხვევაშიც). რამდენიმე ათეული სუსტი ორ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავასათვის გათვლილია  $[H_2A]$ ,  $[H_3A]$ ,  $[HA^-]$ ,  $[H_2A^-]$ ,  $[A^{2-}]$  და pH-ის სიდიდეები მათ მილიმოლურ ხსნარებში.

მრავალი სუსტი ორგანული მჟავას ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის შედეგად მიღებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალა ამ მჟავების რეაქციისუნარიანობაზე სხვადასხვა (წყლისა და შერეულ) გარემოში, შესაბამისი აღდგენითი პროცესების ძირითად კინეტიკურ პარამეტრებზე და მექანიზმებზე, ელექტროდის, გარემოს, პროტონის დონორის როლზე მოცემული პროცესების განხორციელებაში წარმოადგენს არა მარტო მეცნიერულ, არამედ აგრეთვე პრაქტიკულ ინტერესს როგორც აღნიშნული მჟავების ქიმიური და ელექტროქიმიური ქცევისა და ელექტროსინთეზის შესწავლისათვის, ასევე საცნობარო ლიტერატურისათვის.

**სამუშაოს აპრობაცია.** სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები მოხსენებულია და განხილულია:

- საერთაშორისო ელექტროქიმიური საზოგადოების 50-ე თათბირზე, პავია (იტალია), 1999წ;
- საქართველოს მესამე რესპუბლიკურ სამეცნიერო-მეთოდურ კონფერენციაზე ქიმიაში, თბილისი, 2000წ;
- აშშ-ს ელექტროქიმიური საზოგადოების 203-ე თათბირზე, პარიზი (საფრანგეთი), 2003წ;
- ევროპის ახალგაზრდა ქიმიკოსთა მე-4 კონფერენციაზე, ტურინი (იტალია), 2004წ;
- საერთაშორისო ელექტროქიმიური საზოგადოების 55-ე თათბირზე, თესალონიკი (საბერძნეთი), 2004წ.

**პუბლიკაციები.** დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 24 სამეცნიერო ნაშრომში.

**სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა.** დისერტაცია შედგება წინასიტყვაობის, 5 თავის, დასკვნებისა და გამოყენებული და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან. დისერტაციის მოცულობა შეადგენს 226 ნაბეჭდ გვერდს, 59 ნახაზს, 32 ცხრილს. გამოყენებული ლიტერატურის სია შეიცავს 117 დასახელებას.

### სამუშაოს ძირითადი შინაარსი

**თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა.** ამ თავში წარმოდგენილია სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევისა და მათი ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესებისადმი მიძღვნილი ვრცელი ლიტერატურული მასალის კრიტიკული მიმოხილვა. განხილულია ლიტერატურაში აღწერილი მონაცემები უჯერი დიკარბონმჟავების, ნაჯერი დიკარბონმჟავების, ბენზოლპოლიკარბონმჟავების, ჰალოგენმმარმჟავების, მონოკარბონმჟავების, აზოტოვანი მჟავას, მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესახებ. ნაჩვენებია, რომ შესაბამისი პროცესები შესწავლილია, ძირითადად, პოლაროგრაფიულ პირობებში; ნაკლებად არის წარმოდგენილი მონაცემები აღნიშნული მჟავების სხვადასხვა მყარ ელექტროდებზე აღდგენაზე და აგრეთვე მათ ელექტროქიმიურ ქცევაზე შერეულ გარემოში, ხოლო ზოგიერთი მჟავას ელექტროაღდგენა საერთოდ არ არის აღწერილი ლიტერატურაში.

ლიტერატურის მიმოხილვაში აღწერილია ასევე უკვე ცნობილი მონაცემები სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის თავისებურებათა შესახებ. მოტანილია ვრცელი საცნობარო მონაცემები სამუშაოში შესწავლილი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების შესახებ (გამოყენებულია უახლესი საცნობარო გამოცემები). სუსტი ელექტროლიტებისათვის დებაი-ჰიუკელის თეორიის დებულებათა გამოყენების საფუძველზე განხილულია დამოკიდებულება დისოციაციის თერმოდინამიკურ და წარმოსახვით კონსტანტებს შორის.

მოცემულ თავში აღწერილია აგრეთვე სამუშაოში გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

**თავი II. კვლევის მეთოდიკა.** მოცემულ თავში აღწერილია ჩატარებული კვლევების მეთოდიკა, აპარატურა, რეაქტივები, გათვლების მეთოდები. სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის კვლევა ხორციელდებოდა მბრუნავი დისკის ელექტროდზე ვოლტამპერომეტრიისა და სტაციონარულ ელექტროდებზე ქრონოვოლტამპერომეტრიის მეთოდების გამოყენებით (გაზომვები ხორციელდებოდა ჩეხური წარმოების PA-2 პოლაროგრაფის დახმარებით პოლარიზაციის სიჩქარის 5-500 მვ/წმ ფარგლებში).

დეპოლარიზატორისა და ფონის ელექტროლიტების სახით გამოიყენებოდა ბიდისტილატიდან ორჯერ ან სამჯერ გადმოკრისტალიზებული მარილები და სპეციალური მეთოდიკების მიხედვით გაწმენდილი მჟავები. მთელ რიგ შემთხვევაში გამოიყენებოდა საერთაშორისო ქიმიური კომპანიების “ოლდრიჩისა” და “ფლიუკას” მიერ წარმოებული მაღალი სისუფთავის ორგანული მჟავები. სამუშაოში გამოყენებული ორგანული გამხსნელები: პირიდინი, აცეტონიტრილი, აცეტონი, ეთანოლი, დიმეთილფორმამიდი საგულდაგულო გაწმენდასა და გაუწყლოებას გადიოდა სპეციალური მეთოდიკების გამოყენებით.

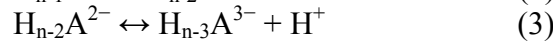
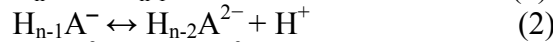
გაზომვებისათვის სამუშაოში გამოყენებული ელექტროდების მომზადება ხორციელდებოდა ლიტერატურაში რეკომენდირებული მეთოდიკების თანახმად, რომლებიც შეიცავდნენ მექანიკურ და ქიმიურ პოლირებას, მოწამვლას და ხანგრძლივ კათოდურ პოლარიზაციას ფონის ხსნარებში. ელექტროდების დასამზადებლად გამოიყენებოდა მაღალი სისუფთავის მქონე მეტალები და შენადნობები.

ელექტროქიმიური გაზომვები ხორციელდებოდა სპეციალური კონსტრუქციის დახურულ უჯრედში სუფთა არგონისა ან ჰელიუმის ატმოსფეროში. შედარების ელექტროდი – წყლის ნაჯერი კალომელის ელექტროდი.

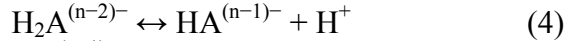
**თავი III. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის კანონზომიერებები.** მთელ რიგ სუსტ მრავალფუძიან ორგანულ მჟავას გააჩნია სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების შედარებით ახლო მნიშვნელობები, რაც განაპირობებს არა მარტო პირველი, არამედ ასევე მომდევნო საფეხურების მონაწილეობას ხსნარში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში. მოცემულ თავში წარმოდგენილია აღნიშნული მჟავების მრავალსაფეხურიანი დისოციაციის პროცესების ორიგინალური განხილვა, რომელიც ეყრდნობა ცალკეული საფეხურების როლის შეფასებას  $[H^+]$ -ის სიდიდის ფორმირებაში.

განხილულია სუსტი მრავალფუძიანი  $H_nA$  მჟავას დისოციაცია ძლიერ განზავებულ ხსნარში, სადაც კულონური ურთიერთქმედებების გავლენა

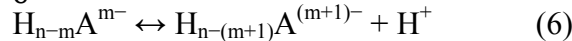
დისოციაციის პროცესებში მონაწილე ნაწილაკების კონცენტრაციებზე მინიმუმამდე არის დაყვანილი (გამოყენებულია მოლური კონცენტრაციები):



.....



ზოგადი სახით დისოციაციის m-ური საფეხურის ამსახველი განტოლება შემდეგნაირად გამოისახება:



იმ შემთხვევაში, როცა წყალბადის იონთა კონცენტრაციის  $[H^+]$ -ის ფორმირებაში დისოციაციის ყველა საფეხური მონაწილეობს,  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$  იქნება  $[H^+]$ -ის ნაწილები, რომლებიც შესაბამის საფეხურებთან არის დაკავშირებული. იმ შემთხვევაში, თუ დისოციაცია პირველ საფეხურზე სრული იქნებოდა,  $x_1$ -ის სიდიდე შემდეგნაირად გამოისახებოდა:

$$x_1 = [H_{n-1}A^-] = [H_nA] = c, \quad (7)$$

სადაც  $c$  – მჟავას კონცენტრაციაა. მაგრამ იმის გამო, რომ დისოციაციის ყველა საფეხურს შეაქვს წვლილი  $[H^+]$ -ის მნიშვნელობაში,  $H_{n-1}A^-$  ანიონი (და ყველა დანარჩენი ანიონი,  $A^{n-}$  ანიონის გარდა) განიცდის მომდევნო დისოციაციას. აქედან ვღებულობთ:

$$x_1 = [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (8)$$

$$x_2 = [H_{n-2}A^{2-}] + [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (9)$$

$$x_3 = [H_{n-3}A^{3-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (10)$$

.....

$$x_{n-1} = [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] \quad (11)$$

$$x_n = [A^{n-}] \quad (12)$$

ზოგადი სახით  $[H^+]$ -ის დისოციაციის m-ური საფეხურით გაპირობებული ნაწილი შემდეგნაირად გამოისახება:

$$x_m = [H_{n-m}A^{m-}] + \dots + [HA^{(n-1)-}] + [A^{n-}] = [H_{n-m}A^{m-}] + x_{m+1} \quad (13)$$

მჟავას ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციის სიდიდე ტოლია:

$$[H^+] = \sum_{m=1}^n x_m = [H_{n-1}A^-] + 2[H_{n-2}A^{2-}] + 3[H_{n-3}A^{3-}] + \dots + (n-1)[HA^{(n-1)-}] + n[A^{n-}] = \sum_{m=1}^n m[H_{n-m}A^{m-}] \quad (14)$$

მჟავას კონცენტრაცია ტოლია:

$$c = [H_nA] + x_1 = \sum_{m=0}^n [H_{n-m}A^{m-}] \quad (15)$$

ცალკეული საფეხურების დისოციაციის წარმოსახვითი კონსტანტების სიდიდეები შემდეგი განტოლებებით აისახება:

$$K_a^1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]} \quad (16)$$

$$K_a^2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]} \quad (17)$$



$$K_a^3 = \frac{[H^+][H_{n-3}A^{3-}]}{[H_{n-2}A^{2-}]} \quad (18)$$

.....

$$K_a^{n-1} = \frac{[H^+][HA^{(n-1)-}]}{[H_2A^{(n-2)-}]} \quad (19)$$

$$K_a^n = \frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]} \quad (20)$$

ზოგადი სახით:

$$K_a^m = \frac{[H^+][H_{n-m}A^{m-}]}{[H_{n-(m-1)}A^{(m-1)-}]} \quad (21)$$

განტოლებების (11) და (12) გათვალისწინებით შესაძლებელია განტოლების (20) შემდეგი სახით წარმოდგენა:

$$K_a^n = \frac{x_n[H^+]}{x_{n-1} - x_n} \quad (22)$$

ან

$$\frac{x_n}{x_{n-1}} = \frac{K_a^n}{[H^+] + K_a^n} \quad (23)$$

განტოლება (23) გვაძლევს საშუალებას შევაფასოთ დისოციაციის უკანასკნელი საფეხურის წვლილი  $[H^+]$ -ის სიდიდეში. იმ შემთხვევაში, როცა  $[H^+] \gg K_a^n$ ,  $x_n/x_{n-1}$  სიდიდე ძალიან მცირეა და შეიძლება უკანასკნელი საფეხურის წვლილის უგულებელყოფა. მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა  $[H^+]$  და  $K_a^n$ -ის მნიშვნელობები ახლოსაა ერთმანეთთან, უკანასკნელი საფეხურის წვლილი  $[H^+]$ -ის სიდიდეში შეიძლება შესამჩნევი იყოს.

თუ წარმოვიდგენთ განტოლებას (21) შემდეგი სახით:

$$K_a^m = \frac{[H^+](x_m - x_{m+1})}{x_{m-1} - x_m}, \quad (24)$$

შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\frac{K_a^m}{[H^+]} = \frac{[H_{n-m}A^{m-}]}{[H_{n-(m-1)}A^{(m-1)-}]} = \frac{x_m - x_{m+1}}{x_{m-1} - x_m} \quad (25)$$

ეს განტოლება გვაძლევს საშუალებას შევაფასოთ დისოციაციის გარკვეული საფეხურის მიერ  $[H^+]$ -ის სიდიდეში შეტანილი წვლილი ამ საფეხურის დისოციაციის კონსტანტას მნიშვნელობის მიხედვით.

არსებობენ აგრეთვე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები, რომლებსაც გააჩნია  $K_a'$ -ის შედარებით მაღალი მნიშვნელობები, რაც განაპირობებს პრაქტიკულად სრულ დისოციაციას პირველ საფეხურზე. ამ შემთხვევაში მართებულია განტოლება (7) და მჟავას განზავებულ ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაცია ტოლია:

$$[H^+] = c + \sum_{m=2}^n x_m = c + \sum_{m=2}^n (m-1)[H_{n-m}A^{m-}] \quad (26)$$

დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ყველაზე დიდ ჯგუფს ორფუძიანი მჟავები წარმოადგენენ. ზემოდ მოყვანილი ზოგადი განტოლებებიდან

გამომდინარე ამ მჟავების პირველი და მეორე საფეხურების დისოციაციის კონსტანტები შემდეგი განტოლებებით გამოისახება:

$$K_a' = \frac{[H^+](x-y)}{c-x} = \frac{x^2 - y^2}{c-x} \quad (27)$$

$$K_a'' = \frac{[H^+]y}{x-y} = \frac{y(x+y)}{x-y}, \quad (28)$$

სადაც  $x$  და  $y$  წარმოადგენენ შესაბამისად პირველი და მეორე საფეხურების წვლილებს  $[H^+]$ -ის სიდიდეში. ამ ორიგინალური განტოლებების დახმარებით შესაძლებელია აღნიშნული წვლილების რაოდენობრივი შეფასება  $K_a'$ -სა და  $K_a''$ -ის ცნობილი სიდიდეების მიხედვით (უნდა აღინიშნოს, რომ მათი ექსპერიმენტული განსაზღვრა შეუძლებელია) და აგრეთვე ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის განსაზღვრა pH-ის ექსპერიმენტული გაზომვის გარეშე. ოცდაათზე მეტი სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავასათვის ჩატარებულმა გათვლებმა აჩვენა, რომ  $y/x$  შეფარდება მილიმოლურ ხსნარებში, როგორც წესი, 0,01-0,2 ინტერვალშია მოქცეული. აღნიშნული მჟავებისათვის შემდეგი განტოლებების:

$$y = [A^{2-}] \quad (29)$$

$$x = [HA^-] + [A^{2-}] = [HA^-] + y \quad (30)$$

$$c = [H_2A] + x \quad (31)$$

დახმარებით გათვლილია აგრეთვე მონო- და დიანიონებისა და არადისოცირებული მჟავას კონცენტრაციები.

$K_a'$ -ის შედარებით მაღალი სიდიდის მქონე სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების შემთხვევაში მოცემულია განტოლება მეორე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტასათვის:

$$K_a'' = \frac{[H^+](c - [H^+])}{2c - [H^+]} = \frac{y(c+y)}{c-y} \quad (32)$$

ეს განტოლება გვაძლევს საშუალებას  $y$ -სა და  $[H^+]$ -ის სიდიდეების გათვლისა ( $[H^+] = c + y$ ), ხოლო განზავებული ხსნარის pH-ის ცნობილი სიდიდის პირობებში შესაძლებელია  $K_a''$ -ის განსაზღვრა.

სუსტი სამფუძიანი ორგანული მჟავების შემთხვევაში სამივე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტები შემდეგნაირად გამოისახება:

$$K_a' = \frac{(x+y+z)(x-y)}{c-x} \quad (33)$$

$$K_a'' = \frac{(x+y+z)(y-z)}{x-y} \quad (34)$$

$$K_a''' = \frac{z(x+y+z)}{y-z}, \quad (35)$$

სადაც  $z$  –  $[H^+]$ -ის სიდიდეში მესამე საფეხურის მიერ შეტანილი წვლილია. განტოლების (23) დახმარებით, რომელიც სამფუძიანი მჟავების შემთხვევაში შემდეგ სახეს ღებულობს:

$$\frac{z}{y} = \frac{K_a'''}{[H^+] + K_a'''} \quad (36)$$

შეფასებულია მესამე საფეხურის როლი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში ზოგიერთი სუსტი სამფუძიანი ორგანული მჟავას მილიმოლურ ხსნარებში (ტრიმეზინის, ტრიმელიტის, ლიმონისა და იზოლიმონის მჟავები).  $z/y$ -ის

სიდიდეები ყველა შემთხვევაში საკმაოდ დაბალია (0,00054-0,025), რაც მეტყველებს იმაზე, რომ აღნიშნული მჟავები წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირების თვალსაზრისით შეიძლება ჩაითვალოს ორფუძიან მჟავებად.

$K_a'$ -ის შედარებით მაღალი სიდიდის მქონე სუსტი სამფუძიანი ორგანული მჟავების შემთხვევაში (აქ ადგილი აქვს პრაქტიკულად სრულ დისოციაციას პირველ საფეხურზე) მეორე და მესამე საფეხურების დისოციაციის კონსტანტები შემდეგნაირად გამოისახება:

$$K_a'' = \frac{[H^+](y-z)}{c-y} = \frac{(c+y+z)(y-z)}{c-y} \quad (37)$$

$$K_a''' = \frac{[H^+]z}{y-z} = \frac{z(c+y+z)}{y-z} \quad (38)$$

თუ მხედველობაში მივიღებთ იმას, რომ  $x=\alpha_1c$  და  $y=\alpha_2c$  (სადაც  $\alpha_1$  და  $\alpha_2$  წარმოადგენენ სუსტი ორფუძიანი მჟავას პირველი და მეორე საფეხურების დისოციაციის ხარისხებს), შეიძლება განტოლებების (27) და (28) შემდეგნაირად წარმოდგენა:

$$K_a' = \frac{c(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1} \quad (39)$$

$$K_a'' = \frac{c(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2^2)}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (40)$$

ეს განტოლებები წარმოადგენენ განზავების კანონის სახესხვაობებს აღნიშნული მჟავების დისოციაციის ორივე საფეხურისათვის. იმ შემთხვევაში, როცა  $\alpha_1 \gg \alpha_2$ , განტოლება (39) დებულობს ოსტვალდის განზავების კანონის ცნობილ სახეს ერთფუძიანი მჟავასათვის. განტოლებების (39) და (40) დახმარებით რაოდენობრივად არის შეფასებული  $\alpha_1$ -სა და  $\alpha_2$ -ის სიდიდეები ოცდაათზე მეტი სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავასათვის. ნაჩვენებია, რომ მილიმოლურ ხსნარებში  $\alpha_1$ -ის სიდიდეები საკმაოდ ფართო ინტერვალში იცვლება: 0,13-0,89 ( $K_a'$ -ის მნიშვნელობებისაგან დამოკიდებულებით), ხოლო  $\alpha_2$ -ის სიდიდეები კი ტოლია 0,0016-0,055. სუსტი სამფუძიანი მჟავების შემთხვევაში განზავების კანონები შემდეგნაირად გამოიყურება:

$$K_a' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_1 - \alpha_2)c}{1 - \alpha_1} \quad (41)$$

$$K_a'' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)(\alpha_2 - \alpha_3)c}{\alpha_1 - \alpha_2} \quad (42)$$

$$K_a''' = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\alpha_3c}{\alpha_2 - \alpha_3} \quad (43)$$

ჩვენს მიერ შემოთავაზებული განტოლებები სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტებისათვის შეიცავენ არა აქტიურობებს, არამედ კონცენტრაციებს. მაგრამ ამ განტოლებების დახმარებით ჩატარებულ გათვლებში ვხმარობდით დისოციაციის საცნობარო (როგორც წესი, თერმოდინამიკურ) კონსტანტების მნიშვნელობებს. აქედან გამომდინარე, აუცილებელია ამ ფაქტიდან გამომდინარე შესაძლო ცდომილებების შეფასება. ეს უკანასკნელი ჩატარებულია დებაი-ჰიუკელის თეორიის დებულებებისა და, კერძოდ, სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევისათვის მათი გამოყენების დახმარებით. როგორც ცნობილია, აღნიშნული თეორია გვაძლევს

შემდეგ დამოკიდებულებას დისოციაციის წარმოსახვით და თერმოდინამიკურ კონსტანტებს შორის სუსტი ელექტროლიტისათვის (მოცემულ შემთხვევაში – მჟავასათვის):

$$(pK_a)_{\text{ფ}} = (pK_a)_{\text{თ}} - \sqrt{\alpha c} \quad (44)$$

ამ განტოლების დახმარებით შეფასებულია განსხვავება დისოციაციის წარმოსახვით და თერმოდინამიკურ კონსტანტებს შორის სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების განზავებული ხსნარებისათვის. ნაჩვენებია, რომ სხვადასხვა საფეხურების დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავებისათვის განსხვავება  $(K'_a)_{\text{ფ}}$ -სა და  $(K'_a)_{\text{თ}}$ -ს შორის შეადგენს 1,56-2,32%-ს  $10^{-4}\text{M}$  ხსნარის შემთხვევაში, ხოლო მილიმოლური ხსნარისათვის იგი ტოლია 2,85-7,13% ( $K'_a$ -ის სიდიდისაგან დამოკიდებულებაში). განსხვავება  $(K''_a)_{\text{ფ}}$ -სა და  $(K''_a)_{\text{თ}}$ -ს შორის,  $\alpha_2$ -ის ძალიან მცირე სიდიდეებიდან გამომდინარე, ბევრად უფრო მცირე უნდა იყოს. მაშასადამე, დისოციაციის თერმოდინამიკური კონსტანტების გამოყენება ჩვენს მიერ შემოთავაზებულ განტოლებებში არ არის დაკავშირებული რაიმე შესამჩნევ ცდომილებებთან სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა პარამეტრების რაოდენობრივი შეფასებისას.

**თავი IV. სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური აღდგენა.** მოცემულ თავში განხილულია როგორც ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროაღდგენის პროცესები, ასევე ისეთი მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა, რომელთა ხსნარებში ერთადერთ კათოდურ პროცესს წყალბადის იონთა განმუხტვა წარმოადგენს.

**უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ჰიდრირება.** სამუშაოში შესწავლილია ხუთი განსხვავებული აღნაგობისა და თვისებების მქონე უჯერი დიკარბონმჟავა: მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები და აცეტილენდიკარბონმჟავა. ყველა ამ მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილია სხვადასხვა ელექტროდებზე (Cu, Cd, Ta, Pt, ამაღვამირებული Cu და Cd-ის შენადნობები Sn, Cu, In, Ni, Hg, Ag-თან) და სხვადასხვა გარემოში (წყალხსნარები და წყლის ნარევები აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან, დიმეთილფორმამიდთან და პირიდინთან). პირველი ოთხი (ორმაგი C=C ბმის შემცველი) მჟავა ყველა გამოყენებულ ხსნარში და ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ნახ.1). იტაკონის მჟავა ყველა შემთხვევაში წარმოქმნის ერთ ტალღას, რომელიც წყალბადის იონთა განმუხტვას შეესაბამება. ერთი ტალღა დანარჩენი ოთხი მჟავასათვის შეიმჩნევა აგრეთვე Ta, Pt და Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში; ეს ტალღაც წყალბადის გამოყოფასთან არის დაკავშირებული. დანარჩენ ელექტროდებზე მალეინის, ფუმარისა და მეზაკონის მჟავები წარმოქმნიან ორ ტალღას: პირველი ორმაგი ბმის ჰიდრირებას შეესაბამება, ხოლო მეორე დაკავშირებულია წყალბადის იონთა განმუხტვასთან. კარგად გამოხატული დენის პიკები წარმოიქმნება აღნიშნული მჟავების ქრონოვოლტამპეროგრაფიებზე. განსაზღვრულია მჟავების ელექტროჰიდრირების პროცესების ძირითადი კინეტიკური პარამეტრები:  $E_{1/2}$ ,  $i_{\text{ზღვ}}$ ,  $\alpha n$ , სიჩქარის კონსტანტები  $k_0$  და  $k_s$ ,  $E_p$  სხვადასხვა ელექტროდებისა და გარემოსათვის. მიღებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალა გამოყენებულია

ორმაგი ბმის შემცველი დიკარბონმჟავების მოლეკულათა სტრუქტურული თავისებურებების მათ ელექტროჰიდრირებაზე გავლენის დახასიათებისათვის.

მალეინისა და ფუმარის მჟავების მოლეკულებში კარბოქსილის ჯგუფების განსხვავებული (ცის-ტრანს) სივრცობრივი განლაგება განაპირობებს შესამჩნევ განსხვავებას არა მარტო მათ ელექტროქიმიურ ქცევაში, არამედ ასევე მათ ელექტროლიტურ დისოციაციაში და მათ განზავებულ ხსნარებში მონო- და დიანიონებისა და არადისოცირებული მჟავას მოლეკულების შემცველობაში. ეს უკანასკნელი დაკავშირებულია მალეინის მჟავას (ცის-იზომერის) უფრო მაღალ მჟავიანობასთან (რაც გამოწვეულია ორი კარბოქსილის ჯგუფის უფრო ძლიერი ურთიერთგავლენით, ვიდრე ტრანს-იზომერში) და ფუმარის მჟავას მონოანიონის უფრო მაღალ მჟავიანობასთან მონომალეატთან შედარებით (რაც გამოწვეულია ამ უკანასკნელში იონიზირებულ და არაიონიზირებულ კარბოქსილის ჯგუფებს შორის ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის არსებობით). შესამჩნევი განსხვავება მალეინისა და ფუმარის მჟავების  $K_a'$ -ის სიდიდეებს შორის განაპირობებს წყალბადის იონთა უფრო მაღალ კონცენტრაციას მალეინის მჟავას ხსნარებში და, აქედან გამომდინარე, წყალბადის იონთა განმუხტვის უფრო მაღალ ტალღებს (Ta, Pt და Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში არსებული ტალღები). მონომალეატში ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის არსებობა (რომელიც ამცირებს მუხტს მის ანიონურ ცენტრზე) განაპირობებს ამ უკანასკნელის შედარებით სუსტ ჰიდრატაციას და დიფუზიის კოეფიციენტების უფრო მაღალ სიდიდეს, ვიდრე მონოფუმარატის შემთხვევაში (ჩვენს მიერ განსაზღვრული D-ს შესაბამისი მნიშვნელობები  $9,5 \cdot 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-სა და  $7,1 \cdot 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-ის ტოლია). კარბოქსილის ჯგუფების განსხვავებული სივრცობრივი განლაგება განაპირობებს აგრეთვე განსხვავებას მალეინისა და ფუმარის მჟავების  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებში (მაგალითად, ნეიტრალური ფონების ხსნარებში  $E_{1/2}$ -ის შესაბამისი მნიშვნელობები Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში -0,94ვ-სა და -0,98ვ-ის ტოლია, ხოლო 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ში - -0,82ვ-სა და -0,86ვ-ის ტოლი). ეს დაკავშირებულია აღნიშნული მჟავების ადსორბციულ ქცევასთან: მალეინის მჟავა ადსორბირდება ელექტროდზე ორივე კარბოქსილის ჯგუფით, ხოლო ფუმარის მჟავა – ერთით (რის გამო მოლეკულა ზედაპირის მიმართ პერპენდიკულარულად არის განლაგებული). ამის გამო მალეინის მჟავას მოლეკულის ორმაგი ბმა უფრო მისაწვდომია ჰიდრირების რეაქციისათვის. განსხვავება სივრცობრივ იზომერიაში განაპირობებს აგრეთვე ორივე მჟავას დიანიონების ელექტროჰიდრირების განსხვავებულ შესაძლებლობას. დიმალეატი ფუძურ წყალ-პირიდინის ნარევეში წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღას (ნახ.2), მაშინ როცა დიფუმარატი ასეთ ტალღებს არ წარმოქმნის (ნახ.3). ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ ორმაგი ბმა დიმალეატში უფრო მისაწვდომია არა მარტო ელექტრონების გადატანისათვის, არამედ აგრეთვე ფონის კათიონების ჰიდრატული შრის წყლის მოლეკულების პროტონდონორული მოქმედებისათვის. უნდა აღინიშნოს, რომ კიდევ ერთი ტრანს-იზომერის – მეზაკონის მჟავას ქცევა ფუძურ წყალ-პირიდინის გარემოში ანალოგიურია ნახ3-ზე წარმოდგენილი სურათისა.

უჯერი დიკარბონმჟავას მოლეკულაში ჩანაცვლებული ჯგუფის არსებობის გავლენა მის ელექტროჰიდრირებაზე დახასიათებულია ფუმარისა და მეზაკონის მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგების დახმარებით. მეზაკონის

მჟავას მოლეკულაში მეთილის ჩანაცვლებული ჯგუფის არსებობა არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას მის  $K_a'$ -სა და  $K_a''$ -ს მნიშვნელობებზე, რომლებიც ახლოსაა ფუმარის მჟავას შესაბამის პარამეტრებთან (რის გამო  $[H^+]$ ,  $[H_2A]$ ,  $[HA^-]$ -სა და  $[A^{2-}]$ -ის სიდიდეები ორივე მჟავას განსხვავებულ ხსნარებში ასევე ახლოსაა ერთმანეთთან). იდენტიურია ასევე ორივე მჟავას ვოლტამპეროგრამები. ახლო სიდიდეები გააჩნია აგრეთვე დიფუზიის კოეფიციენტებს (ჩვენს მიერ განსაზღვრული მეზაკონის მჟავას D-ს სიდიდე  $6,9 \cdot 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-ის ტოლია). ამავე დროს ადგილი აქვს  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა შორის შესამჩნევ განსხვავებას (მეზაკონის მჟავას შემთხვევაში ისინი 0,09-0,21ვ-ით უფრო უარყოფითია). მეზაკონის მჟავას ელექტროჰიდრირების ნაკლები სიჩქარე ახსნილია  $CH_3$  ჯგუფის დონორული ინდუქციური ეფექტით და აგრეთვე ჰიპერკონიუგაციის ეფექტით: ორივე ეს ეფექტი იწვევს მეზაკონის მჟავას მოლეკულის სტაბილიზებას.

უჯერი დიკარბონმჟავების მოლეკულებში ორმაგი ბმის განსხვავებული განლაგების გავლენა მათ ელექტროჰიდრირებაზე განხილულია იტაკონის მჟავას ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგების დახმარებით (ამ მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმა გვერდით ჯაჭვშია განლაგებული). როგორც უკვე იყო ნახსენები, აღნიშნული მჟავა წარმოქმნის მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს, მაშინ როცა მისი იზომერი – მეზაკონის მჟავა (და აგრეთვე მალეინისა და ფუმარის მჟავები) წარმოქმნის აგრეთვე ჰიდრირების პროცესის ტალღებს. ეს ფაქტი განპირობებულია გვერდით ჯაჭვში განლაგებული ორმაგი ბმის სუსტი პოლარიზაციით და, აქედან გამომდინარე, მისი გამწვანებული ჰიდრირებით ელექტრონულ-რადიკალური მექანიზმის მიხედვით. ორმაგი ბმის განსხვავებული განლაგება აღნიშნული იზომერული მჟავების მოლეკულებში განპირობებს აგრეთვე მათ განსხვავებულ დისოციაციას. იტაკონის მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმის გვერდით ჯაჭვში განლაგების გამო კარბოქსილის ჯგუფების ინდუქციური ურთიერთგავლენა არ არის ისეთი მნიშვნელოვანი, როგორც მეზაკონის მჟავას მოლეკულაში, რის გამო მას  $K_a'$ -ის ნაკლები სიდიდე გააჩნია. კარბოქსილის ჯგუფების განსხვავებული სივრცობრივი განლაგების გამო (ცის-პოზიცია იტაკონის მჟავასათვის და ტრანს-პოზიცია მეზაკონის მჟავას შემთხვევაში) ადგილი აქვს აგრეთვე  $K_a''$ -ის სიდიდეებს შორის არსებულ შესამჩნევ განსხვავებას (იტაკონის მჟავას შემთხვევაში  $K_a''$ -ის მნიშვნელობა საკმაოდ დაბალია). აღნიშნული ფაქტები განაპირობებენ იტაკონის მჟავას ხსნარების შედარებით დაბალ მჟავიანობას და წყალბადის განმუხტვის ტალღების  $i_{\text{ზღ}}$ -ის ნაკლებ სიდიდეებს.

სხვადასხვა sp- და d-ლითონებისა და მათი შენადნობების ელექტროდებზე აღნიშნული მჟავების ჰიდრირების შესწავლის შედეგად ნაჩვენებია, რომ sp-ლითონების შემთხვევაში (ლითონის ბუნების მიუხედავად) ელექტროჰიდრირების ელექტრონულ-რადიკალური მექანიზმი პირველი ელექტრონის შექცევადი გადატანით უცვლელი რჩება. d-ლითონების (Ta, Pt) და Cu-ის შემთხვევაში, სადაც წყალბადის განმუხტვის ტალღები ნაკლებად უარყოფით უბანში ფორმირდება, მჟავათა ელექტროჰიდრირების ტალღები შეიძლება ამ უკანასკნელებით იყოს გადაფარული; ამ შემთხვევაში ორმაგი ბმის ჰიდრირება შეიძლება განხორციელდეს ქიმიური მექანიზმით (ადსორბირებული ატომარული წყალბადით).

როგორც სამუშაოში ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენეს, სამმაგი ბმის შემცველი აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირების პროცესი, ზემოდ

აღწერილ მჟავებთან შედარებით, ბევრად უფრო რთულია და უფრო მეტად არის დამოკიდებული ელექტროდისა და გარემოს ბუნებაზე. ამ შემთხვევაში ყველა გამოყენებული ელექტროდი შეიძლება 3 ჯგუფად იყოს დაყოფილი. პირველი ჯგუფი შეიცავს Cu-სა და Ta-ის ელექტროდებს (ნახ.4); აქ მჟავა წარმოქმნის ტალღებს  $i_{\text{ფლ}}$ -ის ყველაზე მაღალი სიდიდით (0,001M აცეტილენდიკარბონმჟავას შემცველი 0,1M NaClO<sub>4</sub>):  $(3,7-3,8) \cdot 10^{-3}$  ა/სმ<sup>2</sup> (ეს ტალღა წყალბადის გამოყოფის პოტენციალთა უბანშია განლაგებული, მაგრამ  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეები შესამჩნევად აღემატება ამ პროცესის  $i_d$ -ის მნიშვნელობას). მეორე ჯგუფი შეიცავს Cu-Cd ელექტროდებს (28-50% Cu); ამ შემთხვევაში მჟავა წარმოქმნის ორ ტალღას (ნახ.4): პირველი შეესაბამება ჰიდრირების პროცესს, ხოლო მეორე – წყალბადის იონთა განმუხტვას. პირველი ტალღის  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეები საკმაოდ მაღალია:  $(1,9-2) \cdot 10^{-3}$  ა/სმ<sup>2</sup>. მესამე ჯგუფში შედის დანარჩენი ელექტროდები. ამ შემთხვევაში მჟავა ასევე წარმოქმნის ორ ტალღას; პირველი ტალღის  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეები საკმაოდ დაბალია (მაქსიმალური სიდიდე  $1,7 \cdot 10^{-3}$  ა/სმ<sup>2</sup>-ს აღწევს). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის მცირე დანამატები იწვევენ  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეების მკვეთრ ზრდას. ყველა შემთხვევაში აცეტილენდიკარბონმჟავას აღდგენის ტალღები წარმოიქმნება მხოლოდ მჟავა ან ნეიტრალური ფონის ხსნარებში; დეპოლარიზატორებს შესაბამისად მჟავას მოლეკულები და მონოანონები წარმოადგენენ. ნაჩვენებია, რომ მეორე ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში ადგილი აქვს სრული ჰიდრირების რეაქციას (ქარვის მჟავამდე):



ხოლო მესამე ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში ჰიდრირება მალეინის მჟავამდე ხორციელდება:



ამ შემთხვევაში შესაძლებელია აგრეთვე რეაქციის (45) განხორციელება, მაგრამ  $i_d$ -ის სიდიდე არ მიიღწევა. პირველი ჯგუფის ელექტროდების შემთხვევაში აცეტილენდიკარბონმჟავას ჰიდრირება წარმოებს წყალბადის იონთა განმუხტვასთან ერთად (ატომარული წყალბადის დახმარებით).

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემები მეტყველებენ იმაზე, რომ აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირების განხორციელებაში არსებული სირთულეები დაკავშირებულია სამმაგი ბმის ჰიდრირების სტადიასთან, რაც აიხსნება ჯერადი ბმების ჰიდრირების ცნობილი მექანიზმით:



როგორც ცნობილია, სამმაგი ბმის ნახშირბადის ატომებს გააჩნია უფრო მაღალი ელექტროუარყოფითობა (ეს სიდიდე, მალიკენისა და ჯაფეს მიხედვით, 3,29-ს უდრის, მაშინ როცა ორმაგი ბმის ნახშირბადის ატომებისათვის იგი 2,75-ის ტოლია). აქედან გამომდინარე, სამმაგი ბმის  $\pi$ -ელექტრონები ნაკლები ფუძიანობით ხასიათდებიან, რის გამო რეაქციის (47) (სამმაგი ბმის  $\pi$ -ელექტრონებისა და პროტონის მჟავურ-ფუძური ურთიერთქმედების) სიჩქარე ნაკლები უნდა იყოს. რეაქციების (47) და (49) აუცილებლობასთან დაკავშირებულია აცეტილენდიკარბონმჟავას ელექტროჰიდრირების რეაქციის მკვეთრად გამოხატული დამოკიდებულება ხსნარის მჟავიანობისაგან.

უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას წყლისა და ორგანული გამხსნელების ნარევებში შეიმჩნეოდა დეპოლარიზატორის დიფუზიის კოეფიციენტების შემცირება ორგანული კომპონენტების შემცველობის გაზრდისას, რომელიც უფრო მკვეთრად არის გამოხატული წყლის ნარევებში ეთანოლთან და დიმეთილფორმამიდთან და შედარებით ნაკლებად – სისტემებში წყალი-აცეტონი და წყალი-აცეტონიტრილი. ეს გარემოება და აგრეთვე D-ს სიდიდეთა ზრდა წყლის ნარევებში აცეტონთან და აცეტონიტრილთან ამ უკანასკნელთა 50%-ზე მეტი შემცველობის პირობებში მეტყველებენ იმაზე, რომ აღნიშნული მოვლენები სიბლანტის ზრდასთან არის დაკავშირებული. მაღეინის მჟავას შემთხვევაში ეს მოვლენა შეიძლება იყოს აგრეთვე დაკავშირებული კონკურენციასთან წყალბადური ბმის წარმოქმნის მოლეკულათაშორის და შიდამოლეკულურ მექანიზმებს შორის.

**ელექტროქიმიურად ინერტული ანიონების შემცველი სუსტი მრავალფუძიანი ორგანული მჟავები.** როგორც უკვე იყო აღნიშნული, სამუშაოში შესწავლილია ნაჯერი დიკარბონმჟავების (მჟაუნმჟავა, მალონის, ქარვის, გლუტარისა და ადიპინის მჟავები), ჰიდროქსიკარბონმჟავების (D-ღვინისა და ლიმონის მჟავები) და ბენზოლპოლიკარბონმჟავების (ტრიმელიტის, ტრიმეზინის, პირომელიტისა და მელიტის მჟავები) ელექტროქიმიური ქცევა. ყველა შესწავლილ ელექტროდზე აღნიშნული მჟავები წარმოქმნიან კარგად გამოხატულ ტალღებს, რომელთა  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები წარმოდგენილია ცხრილში 1 (ფონი – 0,1M NaClO<sub>4</sub>) Cu, Ta და Cu-Hg-ის ელექტროდებისათვის.

ცხრილი 1

მჟავა	$-E_{1/2}, \text{ვ}$		
	Cu	Ta	Cu-Hg
მჟაუნმჟავა	0,97	1,06	1,41
მალონის მჟავა	0,96	1,07	1,42
ქარვის მჟავა	1,01	1,06	1,46
გლუტარის მჟავა	1,03	1,08	1,49
ადიპინის მჟავა	1,06	1,07	1,50
D-ღვინის მჟავა	0,96	1,06	1,65
ლიმონის მჟავა	0,96	1,06	1,64
ტრიმელიტის მჟავა	1,08	1,09	1,62
ტრიმეზინის მჟავა	1,09	1,08	1,69
პირომელიტის მჟავა	0,98	1,07	1,56
მელიტის მჟავა	0,99	1,07	1,50

სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში აღნიშნული მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგები მეტყველებენ იმაზე, რომ ყველა შემთხვევაში ერთადერთ ელექტროდულ პროცესს წყალბადის იონთა განმუხტვა წარმოადგენს. ამას შემდეგი ექსპერიმენტული ფაქტები ადასტურებენ: 1) მჟავების ტალღების  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა 0,0005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის შემცველ 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ში შესაბამის ელექტროდებზე დაფიქსირებული ტალღების  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეებთან (ან



ემთხვევა მათ); 2)  $H_2SO_4$ -ის მცირე დანამატები იწვევენ ტალღების სიმაღლის კანონზომიერ ზრდას; 3) მაღალფუძიანი პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ მჟავების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას (რაც დაკავშირებულია პროტონის რაოდენობრივ გადასოლვატაციასთან);  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ პირობებში უარყოფით მხარეს გადაიხრებიან; 4) ნაჯერი დიკარბონმჟავებისა და ბენზოლპოლიკარბონმჟავების ტალღების სიმაღლე იზრდება შესაბამისად ადიპინის მჟავიდან მჟაუნმჟავამდე და ტრიმეზინის მჟავიდან მელიტის მჟავამდე; ზუსტად ასევე იზრდება მოცემული მჟავების  $K_a'$ -ის მნიშვნელობები (სუსტი მრავალფუძიანი მჟავების განზავებულ ხსნარებში სწორედ დისოციაციის პირველ საფეხურს შეაქვს ძირითადი წვლილი წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში).

**თავი V. ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრის ზოგიერთი საკითხის შესახებ.** სამუშაოში სუსტი ორგანული მჟავების ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის შედეგად მიღებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალის საფუძველზე განხილულია აღნიშნული მჟავების (როგორც მრავალფუძიანის, ასევე ერთფუძიანის) დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისა თუ შეფასების საკითხი ვოლტამპერომეტრული მონაცემების დახმარებით. ამ უკანასკნელის უფრო საფუძვლიანი განხილვისათვის საჭირო იყო დამატებითი ექსპერიმენტული მასალა სუსტი ერთფუძიანი ორგანული და არაორგანული მჟავების ელექტროქიმიურ ქცევასთან დაკავშირებით. მოცემულ თავში წარმოდგენილია აღნიშნული მჟავების ვოლტამპერომეტრიის კვლევის შედეგები, რასაც მოყვება მათი და მრავალფუძიანი ორგანული მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სხვადასხვა ვოლტამპერომეტრული მეთოდებით განსაზღვრისა თუ შეფასების საკითხზე მსჯელობა.

**ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირება.** სამუშაოში შესწავლილია სამი ქლორმმარმჟავას (მონო-, დი- და ტრიქლორმმარმჟავები), ბრომმმარმჟავასა და იოდმმარმჟავას ვოლტამპერომეტრია სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში.

**ქლორმმარმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.** მონოქლორმმარმჟავა პრაქტიკულად ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს წარმოქმნის. მხოლოდ  $Cu$ ,  $Cu-Hg$ -სა და  $Cu-Cd$ -ის ელექტროდებზე შეიმჩნევა მჟავას დექლორირების პროცესის ცუდად გამოხატული ტალღები. დიქლორმმარმჟავა ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე ასევე წარმოქმნის წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს, მაგრამ ზოგიერთი ელექტროდის ( $Cu$ ,  $Cd$ -ის შენადნობები  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $In$ ,  $Ag$ -თან) შემთხვევაში წარმოიქმნება აგრეთვე დექლორირების პროცესის კარგად გამოხატული ტალღები. მათი  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია ( $0,1M NaClO_4$ ):  $-0,60V$  ( $Cu$ ),  $-0,68 - -0,69V$  ( $Cd-Cu$ ),  $-0,73 - -0,74V$  ( $Cd$ -ის შენადნობები  $Ni$ ,  $In$ ,  $Ag$ -თან). დიქლორმმარმჟავას დექლორირების პროცესის ყველაზე მაღალი და კარგად გამოხატული ტალღები  $0,1M NaClO_4$ -ში შეიმჩნევა  $Cu-Cd$ -ის შენადნობების ელექტროდებზე ( $28-50\% Cu$ ). მაგრამ ამ ელექტროდების შემთხვევაშიც აღნიშნული პროცესის ტალღები არ წარმოიქმნება  $0,1M KI$ -ში (აქ მხოლოდ წყალბადის განმუხტვის ტალღა შეიმჩნევა). პერქლორატულ ფონში  $H_2SO_4$ -ის მცირე დანამატების შეტანა იწვევს პირველი (დექლორირების) ტალღის სიმაღლის შემცირებას. ნაჩვენებია, რომ  $Cu-Cd$ -ის ელექტროდებზე არსებული მაღალი პირველი

ტალღები მჟავას სრულ დექლორირებას შეესაბამება, ხოლო აღნიშნული ტალღების  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდე წარმოადგენს რეაქციის:



$i_d$ -ის მნიშვნელობას. ამ უკანასკნელისა და ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია დექლორმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე, რომელიც  $1,0 \cdot 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{წმ}$ -ის ტოლია. სხვა ელექტროდების შემთხვევაში არსებული დაბალი პირველი ტალღები შეესაბამება მჟავას ნაწილობრივ დექლორირებას:



ამას ადასტურებს აგრეთვე ის გარემოება, რომ ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილი რეაქციაში მონაწილე ელექტრონთა რიცხვი (Cd-Ni-ის ელექტროდისათვის) ორის ტოლია.

ტრიქლორმმარმჟავა, სხვა ქლორმმარმჟავებთან შედარებით, ყველაზე მაღალ ვოლტამპერომეტრულ აქტიურობას ავლენს. გამოყენებული ელექტროდებიდან მხოლოდ Ta-სა და Pt-ის ელექტროდებზე წარმოიქმნება ერთი ტალღა, რომელიც წყალბადის განმუხტვას შეესაბამება; დანარჩენ ელექტროდებზე მჟავა წარმოქმნის დექლორირების პროცესის კარგად გამოხატულ პირველ ტალღებს (Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში ტალღა უკეთ არის გამოხატული შემჟავებულ ხსნარებში). მეორე ტალღები წყალბადის განმუხტვას შეესაბამება. პირველი ტალღების  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია (0,1M  $\text{NaClO}_4$ ): -0,60ვ (Cu), -1,05ვ (Cu-Hg 0,0025M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის შემცველ 0,1M  $\text{NaClO}_4$ -ში), -0,73 – -0,75ვ (Cd და მისი შენადნობები Ni, Sn, In, Hg, Pb, Ag-თან), -0,68 – -0,70ვ (Cu-Cd 28-50% Cu-ით). 0,1M KI-ში ყველა ელექტროდის შემთხვევაში მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღა წარმოიქმნება. პერქლორატულ ფონში  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის მცირე დანამატების შეტანა, რომელიც იწვევს დექლორირების პროცესის შესამჩნევ ინტენსიფიკაციას Cu-Hg-ის ელექტროდის შემთხვევაში, არ ახდენს რაიმე მნიშვნელოვან გავლენას მოცემული პროცესის  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეებზე სხვა ელექტროდების შემთხვევაში.

დექლორირების პროცესის ყველაზე მაღალი ტალღები შეიმჩნევა ამ შემთხვევაშიც Cu-Cd-ის ელექტროდზე (ნახ.5). ეს ფაქტი მეტყველებს იმაზე, რომ ამ ელექტროდებზე ადგილი აქვს ტრიქლორმმარმჟავას სრულ დექლორირებას:



ხოლო მოცემული ელექტროდების შემთხვევაში არსებული პირველი ტალღების  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდე რეაქციის (52)  $i_d$ -ის მნიშვნელობას წარმოადგენს. ამ უკანასკნელისა და ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია ტრიქლორმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე, რომელიც  $6,5 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{წმ}$ -ის ტოლია. დანარჩენ ელექტროდებზე ადგილი აქვს ტრიქლორმმარმჟავას ნაწილობრივ დექლორირებას. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილი რეაქციაში მონაწილე ელექტრონთა რიცხვი Cu, Cd-Sn, Cd-Hg, Cd-In, Cd-Pb-ის ელექტროდების შემთხვევაში ახლოსაა ორთან, რაც მეტყველებს რეაქციის:



განხორციელებაზე. Cd-Ni (2%Ni)-ის ელექტროდზე რეაქციაში მონაწილე ელექტრონთა რიცხვი 3,9-ის (~4) ტოლია, რაც მეტყველებს რეაქციის:



მიმდინარეობაზე.

**ბრომმმარმჟავას ელექტროქიმიური დებრომირება.** ბრომმმარმჟავა პერქლორატულ ფონებში მხოლოდ Ta-სა და Pt-ის ელექტროდებზე წარმოქმნის ერთ ტალღას, რომელიც წყალბადის განმუხტვას შეესაბამება; დანარჩენ ელექტროდებზე წარმოიქმნება ორ-ორი ტალღა (Cd-ის ელექტროდის შემთხვევაში მეორე ტალღა ცუდად არის გამოხატული), რომელთაგან პირველი დებრომირების, ხოლო მეორე – წყალბადის განმუხტვის პროცესებს შეესაბამება (ნახ.6). დებრომირების ტალღების  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია (0,1M NaClO<sub>4</sub>): -0,64ვ (Cu), -0,88ვ (Cu-Hg), -0,74 – -0,76ვ (Cd და მისი შენადნობები). 0,1M KI-ში Cu-ის ელექტროდზე მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღა შეიმჩნევა. პერქლორატულ ფონში H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის მცირე დანამატების შეტანა არ ახდენს რაიმე შესამჩნევ გავლენას პირველი ტალღის პარამეტრებზე. ლევიჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია ბრომმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა, რომელიც  $6,3 \cdot 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-ის ტოლია.

მჟავა ხსნარებში დებრომირების პროცესის  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები დიდად არ განსხვავდება შესაბამისი სიდიდეებისაგან ნეიტრალურ ხსნარებში. 0,1M NH<sub>4</sub>Cl-ში (რომელიც პროტონის აქტიურ დონორებს – NH<sub>4</sub><sup>+</sup> იონებს შეიცავს)  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ძალიან ახლოსაა ანალოგიურ სიდიდეებთან 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ში. პროტონთა დონორების კონცენტრაციასა და ბუნებისაგან კინეტიკური პარამეტრების ნათლად გამოხატული დამოკიდებულების არარსებობა მეტყველებს იმაზე, რომ დებრომირების რეაქციის მალიმიტირებელ სტადიაში არ მონაწილეობენ წყალბადის იონები და აქტივირებული კომპლექსის წარმოქმნა არ შეიცავს აღსადგენი ანიონისა და პროტონის დონორის ასოციატის შექმნის სტადიას. მაშინ როცა 0,1M KI-ში Cu-ის ელექტროდის შემთხვევაში ადგილი აქვს დებრომირების პროცესის ინჰიბირებას, Cd-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდებზე ბრომმმარმჟავა წარმოქმნის პირველ ტალღებს (რომელთა  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები შესამჩნევად არის გადახრილი უარყოფით მხარეს 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ის შემთხვევასთან შედარებით). ეს დაკავშირებულია იმ გარემოებასთან, რომ I<sup>-</sup> იონთა ადსორბცია სპილენძზე საგრძნობლად აღემატება მათ ადსორბციულ უნარს Cd-ზე და Hg-ზე (ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ სპილენძის ზედაპირზე ადგილი აქვს ადსორბირებული იოდიდ-იონებიდან უარყოფითი მუხტის ნაწილობრივ ლითონზე გადატანას და სპილენძის იოდიდური ნაერთების წარმოქმნას). აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ დებრომირების განხორციელებისას ბრომმმარმჟავა ბრომის ატომის მხრიდან არის მიზიდული ელექტროდის ზედაპირთან და იოდიდურ ფონში ელექტროდის ზედაპირზე არსებული მჭიდროდ ადსორბირებული I<sup>-</sup> იონების ფენა იწვევს პროცესის დამუხრუჭებას.

**იოდმმარმჟავას ელექტროქიმიური დეიოდირება.** იოდმმარმჟავა ნეიტრალურ ფონებში მხოლოდ Ta-სა და Pt-ის ელექტროდებზე წარმოქმნის წყალბადის იონთა განმუხტვის შესაბამის ერთ ტალღას; დანარჩენ ელექტროდებზე წარმოიქმნება ორი ტალღა: აქედან პირველი დეიოდირების, ხოლო მეორე – წყალბადის განმუხტვის პროცესებს შეესაბამება (ნახ.7). 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ში დეიოდირების ტალღების  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია: -0,52ვ (Cu), -0,35ვ (Cu-Hg), -0,75 – -0,80ვ (Cd და მისი შენადნობები). 0,1M KI-ში იოდმმარმჟავა წარმოქმნის დეიოდირების პროცესის ტალღებს, რომელთა  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები არის შესამჩნევად გადახრილი უარყოფით მხარეს 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ის შემთხვევასთან შედარებით. ლევიჩის განტოლების

დახმარებით გათვლილი იოდმმარმჟავას დიფუზიის კოეფიციენტი  $8,3 \cdot 10^{-6}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-ის ტოლია.

ისევე, როგორც დებრომირების პროცესის შემთხვევაში, იოდმმარმჟავას დეიოდირების კინეტიკური პარამეტრები მჟავა და ნეიტრალურ ფონებში დიდად არ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ეს ფაქტი გვიჩვენებს, რომ ამ შემთხვევაშიც პროცესის მაღალიმიტირებელ სტადიაში არ მონაწილეობენ წყალბადის იონები.

დეიოდირების პროცესის ინჰიბირება იოდიდურ ფონში ნაკლებად არის გამოხატული: აქ ადგილი აქვს მხოლოდ პირველი ტალღის  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეების გადახრას უარყოფით მხარეს, მაშინ როცა ქლორმმარმჟავებისა და ბრომმმარმჟავას (Cu-ის ელექტროდი) შემთხვევაში დეჰალოგენირების ტალღები საერთოდ არ წარმოიქმნება. ეს აიხსნება იმ გარემოებით, რომ იოდმმარმჟავას იოდის ატომს მეტი ადსორბირებული უნარი გააჩნია, ვიდრე ბრომმმარმჟავას ბრომისა და ქლორმმარმჟავების ქლორის ატომებს.

სამუშაოში მიღებული ვრცელი ექსპერიმენტული მასალა იძლევა საშუალებას ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების სიჩქარეზე ჰალოგენის ატომების ბუნებისა და რაოდენობის, ელექტროდისა და გარემოს ბუნების მკვეთრად გამოხატულ გავლენაზე მსჯელობისა.

ის გარემოება, რომ ჰალოგენის ატომის ბუნებაზე არის დამოკიდებული არა მარტო ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარე, არამედ მისი განხორციელების შესაძლებლობაც, ჩვენი აზრით, შემდეგ მიზეზებთან არის დაკავშირებული. დეჰალოგენირების რეაქცია შემდეგი მექანიზმის მიხედვით ხორციელდება:  $XCH_2COOH$  ხსნარში (საწყისი მდგომარეობა)  $\rightarrow$  ელექტროდზე ჰალოგენის ატომის მხრიდან ადსორბირებული მჟავა (გარდამავალი მდგომარეობა, სადაც უკვე არსებობს საბოლოო მდგომარეობის ფრაგმენტი: ჰალოგენ-ლითონის ბმა)  $\rightarrow$  ელექტროდზე ადსორბირებული ჰალოგენიდ-იონი (საბოლოო მდგომარეობა). იმის გამო, რომ ამ უკანასკნელის ადსორბციის ენერგია იზრდება მწკრივში:  $Cl^- < Br^- < I^-$ , ამავე მწკრივში გაიზრდება ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარე. მნიშვნელოვან როლს მოცემულ მოვლენაში თამაშობს აგრეთვე ჰალოგენ-ნახშირბადის ბმის ენერგიის შემცირება C-Cl-დან C-I-ზე გადასვლისას: 393კჯ/მოლი C-Cl-სათვის, 364კჯ/მოლი C-Br-სათვის და 209კჯ/მოლი C-I-სათვის. გარკვეული წვლილი ჰალოგენის ბუნებისაგან ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების პროცესების სიჩქარის დამოკიდებულებაში შეაქვს აგრეთვე იმ გარემოებას, რომ მჟავას ჰალოგენის ატომზე არსებული უარყოფითი მუხტის მნიშვნელობა მცირდება ქლორიდან იოდამდე (ჰალოგენების ელექტროუარყოფითობის სიდიდეების გათვალისწინებით).

ჰალოგენის ატომთა რაოდენობის გავლენა ჰალოგენმმარმჟავების დეჰალოგენირების სიჩქარეზე ნათლად ვლინდება ქლორმმარმჟავების მაგალითზე. როგორც უკვე იყო ნაჩვენები, დექლორირების პროცესის სიჩქარე იზრდება მწკრივში: ქლორმმარმჟავა < დიქლორმმარმჟავა < ტრიქლორმმარმჟავა. ამის ძირითად მიზეზს, ჩვენი აზრით, წარმოადგენს ის გარემოება, რომ მოცემულ მწკრივში მცირდება მჟავას მოლეკულიდან ქლორის ატომის მოწყვეტის ენერგია: 396კჯ/მოლი ( $ClCH_2COOH$ ), 339კჯ/მოლი ( $Cl_2CHCOOH$ ) და 260კჯ/მოლი ( $Cl_3CCOOH$ ). როგორც ვხედავთ, C-Cl ბმები საკმაოდ მაღალი ენერგიით ხასიათდებიან, რაც

განაპირობებს მათი შემცველი ნაერთების (კერძოდ, ქლორმმარმჟავების) ელექტროდექლორირებასთან დაკავშირებულ სირთულეებს.

სამუშაოს შედეგები გვიჩვენებენ, რომ 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ში დებრომირებისა და დეიოდირების ყველაზე მაღალი სიჩქარე შეიმჩნევა Cu-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდების შემთხვევაში. ამასთან ერთად Cd-Hg-ის შენადნობში Hg-ის შემცველობის გაზრდისას პროცესის სიჩქარე შესამჩნევად იზრდება, ხოლო Cd-Cu-ის შენადნობების შემთხვევაში E<sub>1/2</sub>-ის სიდიდეები ნაკლებად უარყოფითია, ვიდრე Cd-ის ელექტროდის შემთხვევაში. ამავე დროს d-ლითონთა (Pt, Ta) ელექტროდებზე ბრომმმარმჟავა და იოდმმარმჟავა არ წარმოქმნიან დეჰალოგენირების ტალღებს. ეს ფაქტები შეიძლება იყოს დაკავშირებული ვერცხლისწყლის ჰიდროფობურობასთან და d-ლითონების ჰიდროფილობასთან, რაც შესაბამისად ხელს უწყობს და ხელს უშლის ელექტროდის ზედაპირზე ჰალოგენმმარმჟავების ადსორბციას. დეჰალოგენირების პროცესებში სპილენძის ელექტროდის მაღალი აქტიურობა დაკავშირებულია, ჩვენი აზრით, არა მარტო მასზე ბრომ- და იოდმმარმჟავების ჰალოგენთა ატომების უფრო მაღალ ადსორბციულ აქტიურობასთან, არამედ აგრეთვე სპილენძის ჰიდროფობურობასთან.

საინტერესო ურთიერთკავშირია აღმოჩენილი სამუშაოში Cd-ის შენადნობების ელექტროდების სტრუქტურასა და CCl<sub>3</sub>COOH-ის დექლორირების პროცესში მათ აქტიურობას შორის. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული პროცესი მიმდინარეობს უფრო მაღალი სიჩქარით (უფრო ინტენსიურად, ვიდრე Cd-ის ელექტროდზე) იმ შენადნობებზე, რომელთა სტრუქტურა ქიმიურ ნაერთებს შეიცავს. ასე, მაგალითად, დექლორირების ყველაზე მაღალი სიჩქარე და სიღრმე შეიმჩნევა Cd-Cu-ის ელექტროდების შემთხვევაში (ამ შენადნობის სტრუქტურა, კომპონენტთა რაოდენობრივი შეფარდებისაგან დამოკიდებულებით, შეიცავს მთელ რიგ ქიმიურ ნაერთს: Cd<sub>3</sub>Cu, Cd<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>, Cd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, CdCu<sub>2</sub>). დექლორირების პროცესი აქტიურად მიმდინარეობს აგრეთვე Cd-Ni-სა (ევტექტიკური ნარევი Cd + Cd<sub>21</sub>Ni<sub>5</sub>) და Cd-Ag-ის (ნაერთ Cd<sub>3</sub>Ag-ის საფუძველზე წარმოქმნილი მყარი ხსნარი) ელექტროდებზე. ამავე დროს აღნიშნულ პროცესში საკმაოდ ინერტულია შენადნობები Cd-Hg, Cd-In, Cd-Sn, Cd-Pb, რომლებიც წარმოადგენენ კომპონენტებისა ან მათ მიერ წარმოქმნილი შეზღუდული მყარი ხსნარების ევტექტიკურ ნარევებს.

საინტერესო თავისებურებები ახასიათებს ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროდეჰალოგენირების პროცესებს შერეულ გარემოში და, კერძოდ, წყალ-პირიდინის ნარევებში მათი გამხორციელებისას. როგორც ჩვენს მიერ იყო ნაჩვენები, მაღლიმიტირებელ სტადიაში პროტონის დონორების მონაწილეობით მიმდინარე პროცესებისათვის დამახასიათებელია პირიდინის ძალიან მცირე (0,0005-0,001M) დანამატებით გამოწვეული i<sub>ფვ</sub>-ის სიდიდეთა მკვეთრი შემცირება და E<sub>1/2</sub>-ის მნიშვნელობათა ასევე მკვეთრი გადახრა უარყოფით მხარეს (რაც პროტონის დონორის ბუნების რაოდენობრივ შეცვლასთან არის დაკავშირებული). ჰალოგენმმარმჟავების ელექტროდეჰალოგენირების პროცესების მაღლიმიტირებელ სტადიაში, როგორც უკვე იყო აღნიშნული, პროტონთა დონორები არ მონაწილეობენ. ამის მიუხედავად, პირიდინის მცირე დანამატები იწვევენ ტრიქლორმმარმჟავასა და დიქლორმმარმჟავას დექლორირების ტალღების სიმაღლის მკვეთრ შემცირებას; ამავე დროს E<sub>1/2</sub>-ის სიდიდეები აღნიშნულ პირობებში პრაქტიკულად უცვლელი რჩება (ნახ.8). მაგრამ ბრომ- და იოდმმარმჟავების

ელექტროქიმიური ქცევა პირიდინის ძლიერ განზავებულ ხსნარებში მკვეთრად განსხვავდება ქლორმარმჟავების ქცევისაგან (ნახ.9): დეჰალოგენირების ტალღების  $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეები პირიდინის შემცველობის გაზრდისას პრაქტიკულად არ იცვლება, ხოლო  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები მკვეთრად გადაიხრება უარყოფით მხარეს. ეს განსხვავება დეჰლორირების, ერთი მხრივ, და დებრომირებისა და დეიოდირების პროცესებს შორის დაკავშირებულია შესაბამისი ჰალოგენიდ-იონების განსხვავებულ ადსორბციულ უნართან.  $\text{Br}^-$  და  $\text{I}^-$  იონთა ადსორბცია კონკურენტუნარიანია პირიდინის ადსორბციასთან შედარებით; ამის გამო შესაბამისი პროცესების მაღალი სიჩქარის განმსაზღვრელი ფაქტორი – რეაქციის პროდუქტების ( $\text{Br}^-$  და  $\text{I}^-$ ) ადსორბცია ელექტროდზე ამ შემთხვევაში არ „ზარალდება“ და პირიდინის ადსორბციის ფაქტორი მხოლოდ  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა უარყოფით მხარეს გადახრით გამოიხატება. დეჰლორირების პროცესის შემთხვევაში  $\text{Cl}^-$  იონების შედარებით სუსტი ადსორბცია ვერ უწევს კონკურენციას პირიდინის ადსორბციას, რაც იწვევს პროცესის სიჩქარის ვარდნას.

**ნაჯერი მონოკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.** ნაჯერი მონოკარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი სამი წარმომადგენელი – ჰიანჰელმჟავა, ძმარმჟავა და პროპიონის მჟავა ყველა შესწავლილ ელექტროდზე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს ( $\text{Cu-Hg}$ -ის ელექტროდის გარდა, რომელზეც ორი უკანასკნელი მჟავა ცუდად გამოხატულ ტალღებს წარმოქმნის), რომელთა  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ახლოსაა ერთმანეთთან:  $-0,47 - -0,50\text{ვ}$  ( $\text{Pt}$ ),  $-1,06 - -1,08\text{ვ}$  ( $\text{Ta}$ ),  $-0,93 - -1,01\text{ვ}$  ( $\text{Cu}$ ),  $-0,72 - -0,81\text{ვ}$  ( $\text{Ni}$ ). ყველა აღნიშნული ტალღა ამჟღავნებს წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესისათვის დამახასიათებელ თვისებებს: 1)  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა სიახლოვე (ან დამთხვევა) აღნიშნული პროცესის  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებთან ( $0,0005\text{M H}_2\text{SO}_4$ -ის შემცველ  $0,1\text{M NaClO}_4$ -ში); 2)  $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა კანონზომიერი ზრდა ხსნარში  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის მცირე დანამატების შეტანისას; 3) პირიდინის მცირე დანამატებით გამოწვეული ტალღების სიმაღლის მკვეთრი შემცირება და  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა უფრო უარყოფით მხარეს გადახრა; 4)  $\text{Cd-Sn}$ -ის ელექტროდებში  $\text{Sn}$ -ის შემცველობის გაზრდით გამოწვეული  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა შესამჩნევი გადახრა ნაკლებად უარყოფით მხარეს.

**აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური ქცევა.**  $\text{HNO}_2$  ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს;  $\text{Cu}$ -სა და  $\text{Ni}$ -ის ელექტროდების შემთხვევაში  $\text{HNO}_2$  წარმოქმნის ორ ტალღას, რომელთა  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები  $0,1\text{M NaClO}_4$ -ში ტოლია  $-0,59\text{ვ}$  და  $-1,11\text{ვ}$  ( $\text{Cu}$ ) და  $-0,34\text{ვ}$  და  $-0,78\text{ვ}$  ( $\text{Ni}$ ).  $\text{Cd}$ -ის,  $\text{Pt}$ -სა და  $\text{Cu-Hg}$ -ის ელექტროდებზე  $\text{HNO}_2$  წარმოქმნის თითო ტალღას;  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ტოლია შესაბამისად  $-0,84\text{ვ}$ ,  $-0,45\text{ვ}$ -სა და  $-1,14\text{ვ}$ -ის ( $0,1\text{M NaClO}_4$ ). ფონის ხსნარში  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის მცირე დანამატების შეტანისას  $\text{Cu}$ -ის,  $\text{Cd}$ -სა და  $\text{Ni}$ -ის ელექტროდების შემთხვევაში შეიმჩნევა პირველი ტალღის ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ) და  $\text{Cd}$ -ის ელექტროდის შემთხვევაში არსებული ტალღის  $i_{\text{ზღ}}$ -ის სიდიდეთა ზრდა  $\sim 10^{-3}\text{M H}_2\text{SO}_4$ -ის შემცველობამდე, რის შემდეგ ეს სიდიდეები მხოლოდ მცირედ იცვლება;  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები არ იცვლება.  $\text{Pt}$ -სა და  $\text{Cu-Hg}$ -ის ელექტროდების შემთხვევაში ხსნარის შემჟავება ასევე იწვევს ტალღის სიმაღლის ზრდას, მაგრამ ეს ზრდა გრძელდება  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის  $10^{-3}\text{M}$ -ზე უფრო მაღალი კონცენტრაციების პირობებშიც. ლიტერატურაში არსებული და ჩვენი ვოლტამპერომეტრული მონაცემების საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ  $\text{HNO}_2$ -ის პირველი ტალღები  $\text{Cu}$ -სა და  $\text{Ni}$ -ის

ელექტროდების შემთხვევაში და Cd-ის ელექტროდზე დაფიქსირებული ტალღა შეესაბამება  $\text{HNO}_2$ -ის  $\text{NH}_4^+$  იონამდე აღდგენის პროცესს, ხოლო Cu-Hg-სა და Pt-ის ელექტროდებზე მიღებული ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესს. Cu-ის, Cd-სა და Ni-ის ელექტროდების შემთხვევაში შემჩავებულ ხსნარებში მიღებული  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეებისა (რომლებიც  $\text{HNO}_2$ -ის მოლეკულათა აღდგენის  $i_d$ -ის მნიშვნელობებს წარმოადგენენ) და ლევჩის განტოლების დახმარებით გათვლილია  $\text{HNO}_2$ -ის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე, რომელიც  $1,53 \cdot 10^{-5}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-ის ტოლია.

$\text{HNO}_2$ -ის ვოლტამპერომეტრია შესწავლილია აგრეთვე შერეულ გარემოში. ნაჩვენებია მჟავას ანომალური ელექტროქიმიური ქცევა წყლისა და ეთანოლის ნარევებში, რაც გამოიხატება  $\text{HNO}_2$ -ის ტალღების სიმაღლის უჩვეულოდ მკვეთრ შემცირებაში ეთანოლის კონცენტრაციის გაზრდისას (წყლისა და დანარჩენი ორგანული გამხსნელების ნარევებში  $\text{HNO}_2$ -ის ქცევა ტიპურია მაღალიმიტირებელ სტადიაში პროტონთა დონორების მონაწილეობით მიმდინარე მჟავების აღდგენის პროცესებისათვის);  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ დროს არ გადაიხრება უფრო უარყოფით მხარეს. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ აღნიშნული ფაქტი დაკავშირებულია  $\text{HNO}_2$ -ის ეთერიფიკაციის რეაქციის განხორციელებასთან.

**მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების ელექტროქიმიური ქცევა.** სხვადასხვა საცნობარო და სასწავლო გამოცემებში მოტანილი მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები შესამჩნევად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ჩვენი ვარაუდით ამ მცირედხსნადი მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლა (რომელიც საკვლევი ნივთიერების ძალიან მცირე კონცენტრაციებს მოითხოვს) მოგვცემდა  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -სა და  $\text{H}_2\text{WO}_4$ -ის დისოციაციის კონსტანტების სწორი შეფასების საშუალებას.

მოლიბდენის მჟავა ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს (ძირითადი ფონის ელექტროლიტები – 0,1M  $\text{NaClO}_4$  და 0,1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). გაზომვების პროცესში ელექტროდების ზედაპირი მუქი აფსკით იფარება (ადრე ჩატარებული სამუშაოების მონაცემებით, იგი წარმოადგენს ე.წ. “მოლიბდენის სილურჯეს” – მოლიბდენის ოქსიდებისა და ჰიდროქსიდების რთულ ნარევს, რომელშიც Mo-ის დაჟანგულობის ხარისხი 5 ან 6-ს უდრის).  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის ელექტროქიმიური ქცევის ძირითადი დამახასიათებელი მომენტები შემდეგია: 1) 0,1M  $\text{NaClO}_4$ -ში ერთი ტალღის წარმოქმნა, რომლის  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის ძალიან მცირედ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან (Cu, Sn: -0,51ვ; Cu-Hg: -0,5ვ; Ni: -0,53ვ); 2) ორი ტალღის წარმოქმნა 0,1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში Sn-სა და Cu-Hg-ის ელექტროდებზე, რომელთა  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები შესაბამისად ტოლია -0,58ვ და -0,82ვ (Sn) და -0,52ვ და -0,79ვ (Cu-Hg); 3)  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის  $i_{\text{ფლ}}$ -ის მნიშვნელობათა ზრდა  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის დამატებისას ამ უკანასკნელის 0,0005M კონცენტრაციამდე და მათი შემცირება  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის შემცველობის შემდგომი გაზრდის პირობებში; 4)  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეთა თავდაპირველი შემცირება ხსნარში აცეტონის, აცეტონიტრილისა და დიმეთილფორმამიდის შემცველობის გაზრდისას და მათი ზრდა აღნიშნული გამხსნელების მაღალკონცენტრირებულ ( $\geq 90\%$ ) ხსნარებში.

აღწერილი ექსპერიმენტული მონაცემების ერთობლიობა გვიჩვენებს, რომ  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , როგორც ბევრი სხვა ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველი მჟავა, აღდგება პირველი ტალღის უბანში  $\text{H}_3\text{O}^+$  იონთა პროტონდონორული

მოქმედების პირობებში. 0,1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ში არსებული მეორე ტალღა შეესაბამება  $\text{NH}_4^+$  იონთა პროტონდონორულ აქციას.

$\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის ხსნარებში ძირითად დეპოლარიზატორს არადისოცირებული მჟავა წარმოადგენს, რაც გამოიხატება სხვადასხვა ელექტროდებისათვის  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეთა სიახლოვე ან დამთხვევა (იმ შემთხვევაში, როცა დეპოლარიზატორს ანიონი წარმოადგენს, ელექტროდის ბუნებასთან დაკავშირებული ფაქტორების: ორმაგი შრის აღნაგობის, ნულოვანი მუხტის პოტენციალის სიდიდის და ზოგიერთი სხვა ფაქტორის გავლენის გამო  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის საგრძნობლად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან; ეს გარემოება თავს იჩენს ძლიერი მჟავების –  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  და სხვ. აღდგენისას).

$\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის მცირე დანამატებით გამოწვეული  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის  $i_{\text{ფვ}}$ -ის სიდიდეთა თავდაპირველი ზრდა გამოწვეულია როგორც პროტონთა დონორების, ასევე დეპოლარიზატორის ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის მოლეკულების) კონცენტრაციის გაზრდით, ხოლო აღნიშნული სიდიდეების შემცირება  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის შემცველობის შემდგომი ზრდის პირობებში დაკავშირებულია დეპოლარიზატორის ბუნების ცვლილებასთან Mo-ის რთული კონდენსირებული იზოპოლიანიონების წარმოქმნის გამო.

ვოლფრამის მჟავა ასევე წარმოქმნის კარგად გამოხატულ ტალღებს ყველა გამოყენებულ ელექტროდზე, მაგრამ ამ შემთხვევაში  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები სხვადასხვა ელექტროდებისათვის შესამჩნევად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან და ახლოსაა შესაბამის მეტალებზე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის  $E_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებთან. ვოლტამპეროგრამების რეგისტრაციის პროცესში ელექტროდების ზედაპირი არ იფარება “ვოლფრამის სილურჯის” აფსკით. ხსნარში  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის მცირე დანამატების შეტანისას ტალღების სიმაღლე იზრდება დამატებული მჟავას კონცენტრაციის პროპორციულად;  $E_{1/2}$ -ის სიდიდეები ამ დროს მხოლოდ მცირედ იცვლება. ყველა ეს ექსპერიმენტული ფაქტი მოწმობს იმაზე, რომ ვოლფრამის მჟავას ვოლტამპეროგრამებზე არსებული ტალღები წყალბადის იონთა განმუხტვას შეესაბამება (ეს დასკვნა ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს W(VI)-ის ნაერთთა ელექტროქიმიური ინერტულობის შესახებ).

ვოლტამპერომეტრული მონაცემებით სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრისა თუ შეფასების ზოგიერთი საკითხის შესახებ. იმისათვის, რომ სუსტი მჟავების ვოლტამპერომეტრიის შესწავლის შედეგები გამოყენებული იყოს ამ მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეების განსაზღვრისა ან შეფასებისათვის, საჭიროა ამ შედეგების საფუძველზე ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ზუსტი მნიშვნელობის დადგენა. მბრუნავი დისკის მეთოდის გამოყენებისას ეს შესაძლებელია ზღვრული დიფუზიური დენების ექსპერიმენტულად განსაზღვრული სიდიდეებისა და ლევიჩის განტოლების დახმარებით. სხვადასხვა ელექტროდებზე 0,0005M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ის (ან 0,001M  $\text{HCl}$ -ის) შემცველ 0,1M  $\text{NaClO}_4$ -ში  $\text{H}_3\text{O}^+$  იონთა  $i_d$ -ის ექსპერიმენტული სიდიდე  $20^\circ\text{C}$ -ზე  $2,3 \cdot 10^{-3}$  ა/სმ<sup>2</sup>-ის ტოლია. ამ მნიშვნელობის მართებულობის შესამოწმებლად და  $\text{H}_3\text{O}^+$  იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის მისაღებად ეს უკანასკნელი გათვლილი იყო გრეგორი-რიდიფორდის განტოლების დახმარებით (რომელიც ლევიჩის განტოლებაზე უფრო ზუსტია); იგი აღმოჩნდა  $7,71 \cdot 10^{-5}$  სმ<sup>2</sup>/წმ-ის ტოლი და ახლოსაა სიდიდეებთან, რომლებიც მიიღეს შტაკელბერგმა, ფილშტიხმა და იანმა 1M  $\text{KCl}$ -ში მბრუნავი დისკის ელექტროდის მეთოდით ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  სმ<sup>2</sup>/წმ  $23^\circ\text{C}$ -



ზე) და კოტრელის მეთოდით ( $7,3 \cdot 10^{-5}$  სმ<sup>2</sup>/წმ 25°C-ზე). მოყვანილი  $H_3O^+$  იონთა  $i_d$ -ის სიდიდისა (რომელიც ამ იონების მილიმოლურ კონცენტრაციას შეესაბამება) და D-ს სიდიდის დახმარებით შესაძლებელია სხვადასხვა ვოლტამპერომეტრული მეთოდით სუსტი მჟავას განზავებულ ხსნარში არსებული წყალბადის იონთა კონცენტრაციისა და მჟავას დისოციაციის კონსტანტას (ან კონსტანტების) განსაზღვრა ან შეფასება.

სამუშაოში შესწავლილი მჟავებიდან ელექტროქიმიურად აქტიური ანიონების შემცველ მჟავებს წარმოადგენენ მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის მჟავები, აცეტილენდიკარბონმჟავა, ბრომ- და იოდმარმჟავები, დიქლორ- და ტრიქლორმარმჟავები, აზოტოვანი და მოლიბდენის მჟავები. ადრე ჩვენს მიერ ნაჩვენები იყო, რომ, თუ ანიონისა და  $H_3O^+$  იონის  $i_d$ -ის მნიშვნელობების შეფარდება ერთზე მეტია, მჟავას აღდგენის ვოლტამპეროგრამაზე არსებული პირველი ტალღის  $i_{ზვ}$ -ის სიდიდე წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის  $i_d$ -ს წარმოადგენს. მოცემულ პირობას ზემოდ ჩამოთვლილი მჟავებიდან აზოტოვანი და მოლიბდენის მჟავები აკმაყოფილებენ, რაც აღნიშნული მეთოდით მათი დისოციაციის კონსტანტების რაოდენობრივი შეფასების საშუალებას იძლევა. დანარჩენი მჟავების შემთხვევაში მათ განზავებულ ხსნარებში  $[H^+]$ -სა და დისოციაციის კონსტანტების გათვლა შესაძლებელია იმ ფაქტიდან გამომდინარე, რომ ზოგიერთ ელექტროდზე (Cu, Pt, Ta უჯერი დიკარბონმჟავების შემთხვევაში, Pt და Ta ბრომ- და იოდმარმჟავების შემთხვევაში) ისინი მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ტალღებს წარმოქმნიან.

ჩვენს მიერ შესწავლილი დანარჩენი სუსტი მჟავა ყველა ელექტროდზე მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს წარმოქმნის, რაც ამარტივებს მათი დისოციაციის კონსტანტების შეფასებას. მაგრამ მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის გარემოება, რომ წყალბადის გამოყოფის ზღვრული დენი ზოგიერთი სუსტი მჟავების ხსნარებში დიფუზიურ შემადგენელთან ერთად შეიცავს აგრეთვე კინეტიკურ მაჩვენებელს, რომელიც დაკავშირებულია ელექტროდის მიმდებარე რეაქციულ შრეში წონასწორობის დარღვევასთან და მჟავების მოლეკულების დამატებითი დისოციაციის სიჩქარესთან. ეს შემადგენელი მით უფრო მეტია, რაც უფრო მცირეა მჟავას დისოციაციის კონსტანტა, და შეიძლება გახდეს იმის მიზეზი, რომ გაზომილი ზღვრული დენი იქნება “სუფთა” დიფუზიური დენისაგან განსხვავებული. სამუშაოს ერთერთ მიზანს წარმოადგენდა შემდეგი საკითხის გარკვევა: დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეთა რომელ ინტერვალში გაზომილი ზღვრული დენი შეესაბამება (ან კინეტიკური შემადგენელის გამო არ შეესაბამება) ხსნარში არსებულ წყალბადის იონთა კონცენტრაციას?

## ცხრილი 2

მჟავა	$pK_a'$ (გათვ.)	$pK_a'$ (საცნ.)	$pK_a''$ (გათვ.)	$pK_a''$ (საცნ.)	$pK_a'''$ (გათვ.)	$pK_a'''$ (საცნ.)
აზოტოვანი	3,27	3,25				
მალეინის	2,09	1,92				
ფუმარის	2,91	3,02	4,28	4,38		
მეზაკონის	2,99	3,09	4,68	4,75		
იტაკონის	3,66	3,85	5,26	5,45		

D-ლვინის	2,90	3,03	4,22	4,37		
ლიმონის	2,93	3,13	4,55	4,76		
ტრიმელიტის	2,50	2,52				
ტრიმეზინის	3,01	3,12	3,77	3,89		
მალონის	2,78	2,85	5,63	5,70		
ქარვის	3,89	4,21	5,32	5,64		
გლუტარის	3,96	4,32	5,06	5,42		
ადიპინის	4,06	4,41	5,06	5,41		
მჟაუნმჟავა			3,90	3,81		
პირომელიტის			2,89	2,87	4,50	4,49
მელიტის			2,23	2,19	3,29	3,31
ქლორმმარმჟავა	2,83	2,87				
ბრომმმარმჟავა	2,97	2,90				
იოდმმარმჟავა	2,99	3,18				
ჰიანჰველმჟავა	3,16	3,75				
მმარმჟავა	4,15	4,756				
პროპიონის	4,08	4,87				

ცხრილში 2 წარმოდგენილია სამუშაოში შესწავლილი სუსტი მჟავების ჩვენს მიერ განსაზღვრული დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები (20°C) და შესაბამისი საცნობარო მნიშვნელობები. ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ყველა მჟავას შემთხვევაში განსხვავება ჩვენს მიერ გათვლილ და საცნობარო სიდიდეებს შორის ერთი რიგის ფარგლებშია მოქცეული (მაქსიმალური განსხვავება  $pK_a$ -ს სიდიდეებს შორის – 0,79 პროპიონის მჟავას შემთხვევაში შეინიშნება). აქედან გამომდინარე, ვოლტამპერომეტრული მონაცემების საფუძველზე გათვლილი სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების მნიშვნელობები შეიძლება იყოს გამოყენებული აღნიშნული კონსტანტების სიდიდეების პირველ მიახლოებაში შეფასებისას დენის კინეტიკური შემადგენლის გათვალისწინების გარეშე. უფრო შესამჩნევი განსხვავება გათვლილ და საცნობარო სიდიდეებს შორის არსებობს იმ მჟავების შემთხვევაში, რომელთა დისოციაციის კონსტანტები  $10^{-4}$ -ზე ნაკლებია. როცა მჟავას დისოციაციის კონსტანტას მნიშვნელობა  $10^{-3}$ -ზე მეტია, ვოლტამპერომეტრული მონაცემებიდან გათვლილი სიდიდეები ახლოსაა საცნობარო სიდიდეებთან. როცა  $K_a$ -ს სიდიდეები  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  ინტერვალშია, ვოლტამპერომეტრული მეთოდები ზოგიერთი მჟავასათვის:  $HNO_2$ , იოდმმარმჟავა, D-ლვინის, მეზაკონის, ფუმარის, ტრიმეზინის, მელიტის ( $pK_a'''$ ) მჟავები, მჟაუნმჟავა საკმაოდ კარგ შედეგებს გვაძლევს კინეტიკური შემადგენლის გათვალისწინების გარეშე.

მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავებისათვის ჩვენს მიერ გათვლილი  $K_a'$ -ს მნიშვნელობები ტოლია შესაბამისად  $3,29 \cdot 10^{-4}$ -სა და  $1,79 \cdot 10^{-4}$ -ის (სამწუხაროდ, ამ სიდიდეების საცნობარო მონაცემებთან შედარება შეუძლებელია ამ უკანასკნელთა შორის სხვადასხვა წყაროებში არსებული დიდი განსხვავების გამო).

ცხრილი 3

მჟავა, გამხსნელი	C <sub>ორგ</sub> ,%(მოც.) და pK <sub>a</sub>					
	10	20	30	40	50	60
<u>HNO<sub>2</sub></u>						
აცეტონი	3,24	3,34	3,48	3,41	3,48	3,48
აცეტონიტრილი	3,32	3,30	3,35	3,42	3,31	3,34
დიმეთილფორმამიდი	3,02	3,07	3,17	3,23	3,20	3,03
<u>ქლორმმარმჟავა</u>						
აცეტონი	3,03	3,18	3,33	3,42	3,43	3,52
ეთანოლი	3,11	3,21	3,20	3,23	3,14	3,13
დიმეთილფორმამიდი	3,11	-	3,02	3,08	3,22	2,97
<u>ბრომმმარმჟავა</u>						
აცეტონი	-	3,09	3,54	3,43	3,56	-
ეთანოლი	3,02	3,12	3,12	3,22	3,31	3,29
დიმეთილფორმამიდი	2,94	3,10	-	3,13	3,17	3,05
<u>მჟაუნმჟავა (pK<sub>a</sub>'')</u>						
აცეტონიტრილი	3,66	3,76	3,88	3,79	3,49	3,56
ეთანოლი	3,58	3,59	3,84	3,97	3,65	3,33
დიმეთილფორმამიდი	3,72	3,93	4,25	4,09	3,86	3,45
<u>D-ღვინის მჟავა (pK<sub>a</sub>')</u>						
აცეტონი	3,07	3,31	3,46	3,46	3,57	3,50
ეთანოლი	3,03	3,29	3,32	3,36	3,27	3,20
დიმეთილფორმამიდი	3,04	3,13	3,13	3,26	3,16	2,95
<u>D-ღვინის მჟავა (pK<sub>a</sub>'')</u>						
აცეტონი	4,37	4,44	4,48	4,48	4,53	4,50
ეთანოლი	4,36	4,43	4,44	4,46	4,42	4,40
დიმეთილფორმამიდი	4,36	4,38	4,38	4,42	4,39	4,34

შერეულ გარემოში ზოგიერთი სუსტი მჟავას დისოციაციის კონსტანტების განსაზღვრა. რადგანაც ჩვენს მიერ შესწავლილი მთელი რიგი სუსტი მჟავასათვის ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით გათვლილი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები საკმაოდ სანდო აღმოჩნდა, მოცემული მჟავების K<sub>a</sub>-ს მნიშვნელობები განსაზღვრულია აგრეთვე შერეულ გარემოში. გათვლებისათვის საჭირო წყალბადის იონთა დიფუზიის კოეფიციენტების სიდიდეები განსაზღვრული იყო 0,0005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის (ან 0,001 M HCl-ის) შემცველ 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ში წყლის ნარეველში ეთანოლთან, აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, დიმეთილფორმამიდთან. უნდა აღინიშნოს, რომ ჩვენს მიერ არჩეულია ნარეველის შემადგენლობათა ინტერვალი ორგანული კომპონენტის 60%-იან (მოც.) შემცველობამდე, სადაც სოლვატირებული პროტონის ძირითად ფორმას H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> იონი წარმოადგენს. მოცემულ ინტერვალში ნარეველის დიელექტრიკული შეღწევადობის სიდიდეები საკმაოდ მაღალია (43-53); ამიტომ შეიძლება ჩაითვალოს, რომ 0,0005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის ან 0,001 M HCl-ის შემცველ 0,1M NaClO<sub>4</sub>-ში მჟავა სრულად არის დისოცირებული. უნდა აღინიშნოს, რომ ბევრი

სუსტი მჟავას დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები წყლის ნარევებში ორგანულ გამხსნელებთან საკმაოდ მწელი მისაწვდომია ლიტერატურაში.

ცხრილში 3 წარმოდგენილია ზოგიერთი სუსტი მჟავას  $pK_a$ -ს სიდიდეები ჩვენს მიერ გამოყენებულ შერეულ სისტემებში ( $20^{\circ}C$ ). ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ბინარული ნარევების შედგენილობის საკმაოდ ფართო ინტერვალში შესწავლილი სუსტი მჟავების დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები არ განიცდიან მკვეთრ ცვლილებებს და ერთი რიგის ფარგლებში არიან ლოკალიზებული. ეს დაკავშირებულია, ძირითადად, წყლისა და გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ფუძიანობებს შორის არსებულ შედარებით მცირე განსხვავებებთან და აგრეთვე იმ გარემოებასთან, რომ ნარევების შედგენილობის მთელ შესწავლილ ინტერვალში ამ უკანასკნელთა დიელექტრიკული შეღწევადობა საკმარისად მაღალი რჩება. დისოციაციის კონსტანტების რამდენადმე უფრო მაღალი მნიშვნელობები წყლისა და დიმეთილფორმამიდის კონცენტრირებულ ნარევებში შეიძლება იყოს განპირობებული დიმეთილფორმამიდის უფრო მაღალი ფუძიანობით.

### საერთო დასკვნები

1. დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურების კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორ- და მეტფუძიანი ორგანული მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესების კანონზომიერებათა თეორიული ანალიზის საფუძველზე გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც გვაძლევენ აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში წყალბადის იონთა კონცენტრაციის ფორმირებაში დისოციაციის ცალკეული საფეხურის მონაწილეობის რაოდენობრივი შეფასების, არადისოცირებული მჟავას, სხვადასხვა მუხტის მქონე ანიონებისა და წყალბადის იონთა კონცენტრაციების გათვლის, მოცემული საფეხურის კონსტანტას სიდიდესა და წყალბადის იონთა საერთო კონცენტრაციაში ამ საფეხურის წვლილს შორის არსებული კავშირის დადგენის, აღნიშნული მჟავების განზავებულ ხსნარებში მათი დისოციაციის პროცესების პარამეტრების კონცენტრაციული დამოკიდებულების დახასიათების საშუალებას. შემოთავაზებულია აგრეთვე განტოლებები, რომელთა საშუალებით შესაძლებელია აღნიშნული მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურისათვის დისოციაციის ხარისხების გათვლა, და აგრეთვე განზავების კანონის ამსახველი განტოლებები მრავალფუძიანი მჟავების დისოციაციის სხვადასხვა საფეხურისათვის.

2. სხვადასხვა ინდივიდუალურ ლითონსა და შენადნობებისაგან დამზადებულ ელექტროდებზე ხუთი ნათესაური სტრუქტურის მქონე უჯერი დიკარბონმჟავას (მალეინის, ფუმარის, მეზაკონის, იტაკონის მჟავები და აცეტილენდიკარბონმჟავა) ელექტროქიმიური ჰიდრირების შესწავლისას სხვადასხვა ფონის ელექტროლიტის წყალხსნარებში და შერეულ გარემოში ნაჩვენებია აღნიშნული მჟავების სტრუქტურულ თავისებურებათა გავლენა მათი ელექტროჰიდრირების კინეტიკასა და მექანიზმზე. მალეინისა და ფუმარის მჟავებს შორის არსებული განსხვავება სივრცობრივ (ცის-ტრანს) იზომერიაში განაპირობებს როგორც ჰიდრირების, ასევე წყალბადის იონთა განმუხტვის უფრო მაღალ სიჩქარეს

მალეინის მჟავას შემთხვევაში (სამუშაოში პირველად არის ახსნილი მონომალეატში არსებული ძლიერი შიდამოლეკულური წყალბადური ბმის შესამჩნევი როლი ელექტროჰიდრირების პროცესში). ნაჩვენებია და ახსნილია მეზაკონის მჟავას მოლეკულის გვერდით ჯაჭვში ჩანაცვლებული  $\text{CH}_3$  ჯგუფის, იტაკონის მჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმის განსხვავებული (გვერდით ჯაჭვში) განლაგების (აღნიშნული მჟავა არ წარმოქმნის ჰიდრირების ტალღებს), აცეტილენდიკარბონმჟავას მოლეკულაში არსებული სამმაგი ბმის შესამჩნევი გავლენა უჯერი დიკარბონმჟავების ელექტროქიმიური ჰიდრირების მსვლელობაზე.

3. სხვადასხვა ელექტროდზე და სხვადასხვა გარემოში მთელი რიგი ერთ-, ორ- და მეტფუძიანი სუსტი ორგანული მჟავების: ნაჯერი მონოკარბონმჟავების (ჰიანჰველმჟავა, ძმარმჟავა, პროპიონის მჟავა), ნაჯერი დიკარბონმჟავების (მჟაუნმჟავა, მალონის, ქარვის, გლუტარის, ადიპინის მჟავები), ჰიდროქსიკარბონმჟავების (D-ღვინისა და ლიმონის მჟავები), ბენზოლპოლიკარბონმჟავების (ტრიმელიტის, ტრიმეზინის, პირომელიტისა და მელიტის მჟავები) ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას ნაჩვენებია, რომ კათოდზე ხორციელდება მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესი.

4. სხვადასხვა ჰალოგენძმარმჟავების (მონო-, დი- და ტრიქლორძმარმჟავები, ბრომ- და იოდძმარმჟავები) ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას ინდივიდუალურ ლითონებსა და შენადნობებისაგან დამზადებულ ელექტროდებზე წყალხსნარებში და შერეულ გარემოში ნაჩვენებია და ახსნილია ჰალოგენის ბუნების, მისი ატომების რაოდენობის, ელექტროდისა და გარემოს ბუნების გავლენა ჰალოგენძმარმჟავების ელექტროქიმიური დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარეზე. ნაჩვენებია, რომ აღნიშნული პროცესის ინტენსიფიკაცია მწკრივში:  $\text{ClCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{BrCH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{ICH}_2\text{COOH}$  დაკავშირებულია საბოლოო პროდუქტის – ჰალოგენის იონის ადსორბციის ენერგიის ზრდასთან  $\text{Cl}^-$ -დან  $\text{I}^-$ -მდე, ნახშირბად-ჰალოგენის ბმის ენერგიის შემცირებასთან  $\text{C-Cl}$ -დან  $\text{C-I}$ -მდე და ჰალოგენის ატომზე არსებული ნაწილობრივი უარყოფითი მუხტის შემცირებასთან  $\text{Cl}$ -დან  $\text{I}$ -მდე. ჰალოგენის ატომთა რაოდენობის ზრდასთან დაკავშირებული დეჰალოგენირების პროცესის სიჩქარის გაზრდა აიხსნება მჟავას მოლეკულიდან ჰალოგენის ატომის მოწყვეტის ენერგიის შესაბამის შემცირებასთან. პირველად არის ნაჩვენები, რომ დეჰალოგენირების პროცესი ხორციელდება, ძირითადად, ჰიდროფობურ ლითონებზე, სადაც უფრო ადვილია ელექტროდის ზედაპირზე ჰალოგენძმარმჟავების ადსორბცია. ასევე პირველად არის ნაჩვენები, რომ ტრიქლორძმარმჟავა უფრო ადვილად აღდგება კადმიუმის შენადნობებზე, რომელთა სტრუქტურა ქიმიურ ნაერთებს შეიცავს.

5. აზოტოვანი მჟავას ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლისას სხვადასხვა ელექტროდებზე და სხვადასხვა გარემოში ნაჩვენებია, რომ  $\text{Cu}$ -ის,  $\text{Cd}$ -სა და  $\text{Ni}$ -ის ელექტროდებზე  $\text{HNO}_2$   $\text{NH}_4^+$ -იონამდე აღდგება, ხოლო  $\text{Cu-Hg}$ -სა და  $\text{Pt}$ -ის ელექტროდებზე იგი მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის პროცესის ტალღებს წარმოქმნის. ნაჩვენებია  $\text{HNO}_2$ -ის ელექტროქიმიური ქცევის თავისებურება სისტემაში წყალი-ეთანოლი, რომელიც ახსნილია მოცემულ სისტემაში  $\text{HNO}_2$ -ის ეთერიფიკაციის რეაქციის განხორციელების შესაძლებლობით.

6. მოლიბდენისა და ვოლფრამის მჟავების სხვადასხვა ელექტროდზე და სხვადასხვა გარემოში ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლის შედეგად ნაჩვენებია,

რომ მოლიბდენის მჟავა აღდგება მთელ რიგ ელექტროდზე (Cu, Sn, Ni, Cu-Hg) “მოლიბდენის სილურჯის” წარმოქმნით, ხოლო ვოლფრამის მჟავა ყველა შესწავლილ ელექტროდზე მხოლოდ წყალბადის იონთა განმუხტვის ტალღებს წარმოქმნის. სამუშაოში პირველად არის ნაჩვენები Mo(VI)-ის  $i_{\text{ფლ}}$ -ის სიდიდეთა ცვლილების თავისებურება ხსნარის მჟავიანობის გაზრდის პირობებში; იგი ახსნილია დეპოლარიზატორის ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ -ის მოლეკულების) კონცენტრაციის თავდაპირველი ზრდით და უფრო მაღალი მჟავიანობის პირობებში მოლიბდენის რთული კონდენსირებული იზოპოლიანიონების შემცველ მჟავათა წარმოქმნით.

7. სამუშაოში შესწავლილი სუსტი ორგანული და არაორგანული მჟავების ვოლტამპერომეტრული კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემების გამოყენებით მათი დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეთა შეფასებისა თუ გათვლის შესაძლებლობის ანალიზის შედეგად ნაჩვენებია, რომ ყველა შემთხვევაში შესაძლებელია სხვადასხვა ვოლტამპერომეტრული მეთოდით აღნიშნული კონსტანტების მნიშვნელობების პირველ მიახლოებაში შეფასება დენის კინეტიკური შემადგენლის გათვალისწინების გარეშე. იმ მჟავების შემთხვევაში, რომელთა დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები  $10^{-3}$ -ზე მეტია, ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით გათვლილი  $K_a$ -ს მნიშვნელობები ძალიან ახლოსაა შესაბამის საცნობარო სიდიდეებთან.

8. ვოლტამპერომეტრული მონაცემების გამოყენებით გათვლილია დისოციაციის კონსტანტების სიდიდეები შერეულ გარემოში (წყლის ნარევეები აცეტონთან, აცეტონიტრილთან, ეთანოლთან, დიმეთილფორმამიდთან) ზოგიერთი სუსტი მჟავასათვის, რომელთა  $K_a$ -ს სიდიდეები წყალში  $10^{-3}$ -ზე მეტია (ან ახლოსაა ამ სიდიდეებთან) (ქლორმმარმჟავა, ბრომმმარმჟავა, აზოტოვანი მჟავა, მჟაუნმჟავა, D-ლვინის მჟავა).