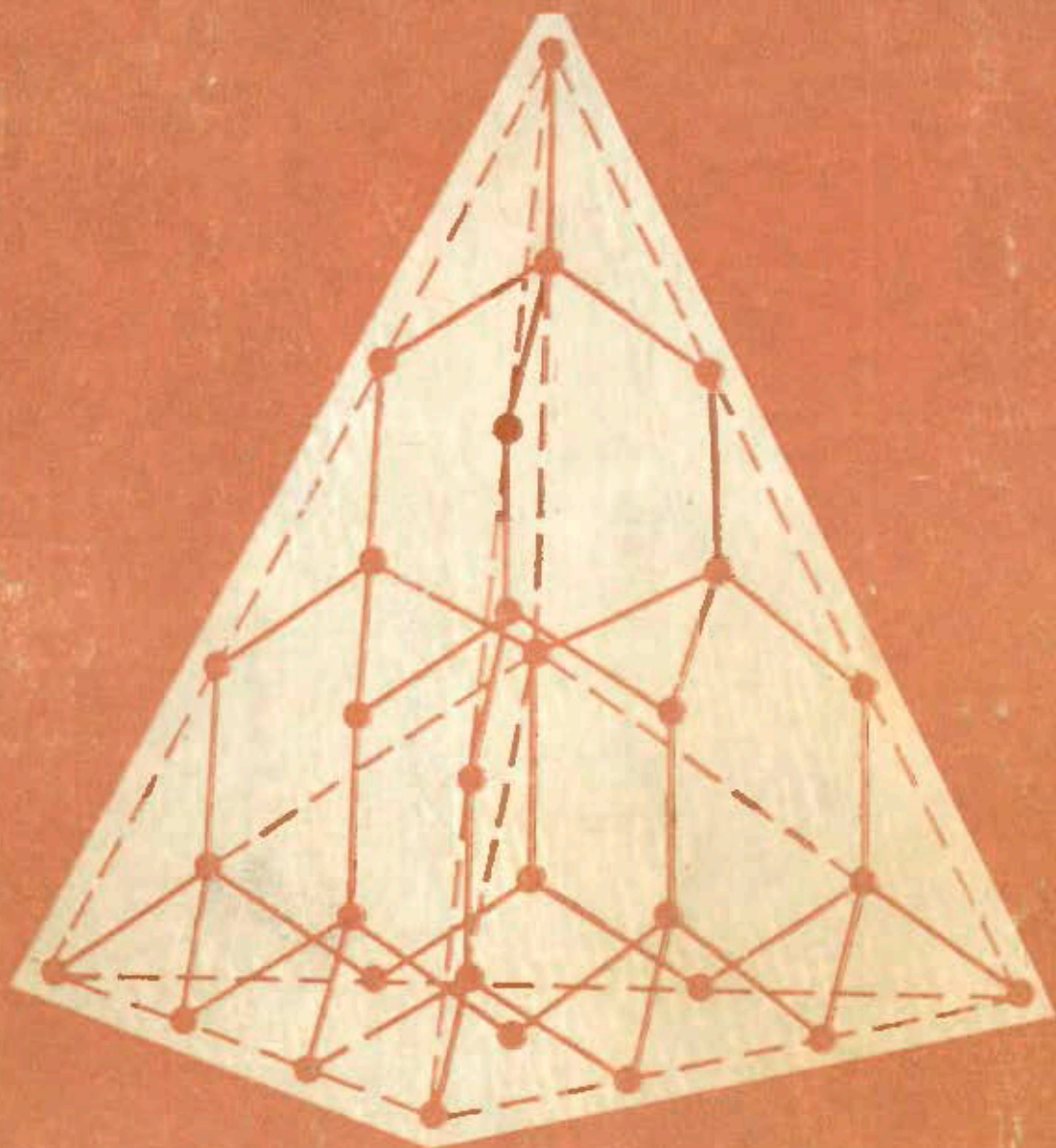




Օ.Ս. ԳԱՄԵԵՎԱ

**ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ
ԵՎ ԿՈԼՈՒԴԱՅԻՆ
ՔԻՄԻԱ**

Օ. Ս. ԳԱՄԵԵՎԱ

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԿՈԼՈՒԴԱՅԻՆ ՔԻՄԻԱ

Քույլատրված է ՍՍՀՄ բարձրագույն և միջնակարգ մասնագիտական կրթության մեթոդական կոմիտեի որպես ուսումնական ձեռնարկ տեխնիկումների ֆիզիատեխնոլոգիական մասնագիտությունների ուսանողների համար

ՆԱԽԱԲԱՆ

Տեխնիկումներում ֆիզիկական և կոլոիդային քիմիան ուսումնասիրվում է մաթեմատիկայից, ֆիզիկայից և քիմիայից աշակերտների ստացած գիտելիքների հիման վրա և մասնագիտական դասընթացների տեսական հիմք է հանդիսանում: Այս դասագրքում հեղինակի կողմից ընդհանրացված է քիմիական և մետալուրգիական տեխնիկումներում ֆիզիկական և կոլոիդային քիմիայի դասավանդման բազմամյա փորձը:

Գրքի հիմնական նպատակն է՝ տալ ֆիզիկաքիմիական օրինաչափությունների և երևույթների ճիշտ ըմբռնումը և կոնկրետ օրինակներով ցույց տալ նրանց գործնական կիրառումը:

Ծրրորդ հրատարակությունում հաշվի են առնված մի շարք տեխնիկումների ֆիզիկական և կոլոիդային քիմիայի դասատուների արտահայտած դիտողությունները և ցանկությունները, ինչպես նաև տվյալ առարկայի գծով ուսումնական պլանների և ծրագրերի փոփոխությունները:

Հեղինակն իր խորին շնորհակալությունն է հայտնում գրախոս Գ. Մ. Յաշինային և մեծապես երախտապարտ է քիմ. գիտ. դոկտոր Բ. Յա. Տեյտելբաումին՝ ձեռագրին ուշադիր ծանոթանալու և արտահայտած արժեքավոր դիտողությունների համար:

1. Ֆիզիկական քիմիայի առարկան:
Ֆիզիկական քիմիայի գիտական և
կիրառական նշանակությունը

Մատերիան անընդհատ կրում է փոփոխություն, նրան հատուկ է շարժումը: Մատերիայի շարժումը՝ աշխարհում տեղի ունեցող բոլոր փոփոխություններն ու պրոցեսներն են, տարածության մեջ մարմինների և մասնիկների տեղաշարժը, ալիքների տարածումը, էլեկտրամագնիսական և ջերմային երևույթները, քիմիական և միջուկային պրոցեսները, օրգանական կյանքը, մտածողությունը, մարդկային հասարակության դարգացումը:

* Ленин В. И., Полн. собр. соч., т. 18, ~~к~~ 149

Ֆիզիկական քիմիան ուսումնասիրում է քիմիական միացությունների մոլեկուլների կառուցվածքը, նրանց քիմիական հատկությունները և քիմիական փոխարկման պրոցեսները՝ նյութերի ֆիզիկական հատկությունների, քիմիական փոխարկումների ընթացքի ֆիզիկական պայմանների, այդ փոխարկումների ժամանակ տեղի ունեցող ֆիզիկական երևույթների հետ անխզելի կապի և փոխադարձ պայմանավորվածության մեջ: Հաստատված է, որ քիմիական ռեակցիաների ժամանակ միշտ կատարվում է ջերմության անջատում կամ կլանում. գալվանական էլեմենտների աշխատանքի ժամանակ էլեկտրական հոսանքը նրանցում ընթացող քիմիական պրոցեսների հետևանք է: Քիմիական փոխարկումների ուսումնասիրությունը զբաղվում են անօրգանական

կամ օրգանական քիմիան: Ֆիզիկայի ուսումնասիրության առարկան նյութական մարմինների կողմից ջերմության անջատման կամ կլանման, էլեկտրական հոսանքի առաջացման պրոցեսներն են: Իսկ նյութերի քիմիական և ֆիզիկական հատկությունների, երևույթների և պրոցեսների միջև եղած կապի փոխադարձ պայմանավորվածության ուսումնասիրությունը կազմում է ֆիզիկական քիմիայի յուրահատուկ առարկան:

Այսպիսով, ֆիզիկական քիմիան կառելի է բնորոշել իբրև մի գիտություն, որն ուսումնասիրում է մատերիայի շարժման քիմիական ձևի և ֆիզիկայի ուսումնասիրությանն առարկա հանդիսացող շարժման ձևերի (ջերմություն, էլեկտրականություն, ճառագայթում և այլն) միջև եղած կապերն ու փոխադարձ անցումները:

Ժամանակակից ֆիզիկական քիմիայի բնորոշ առանձնահատկությունն է հետազոտման քիմիական և ֆիզիկական մեթոդների համաչափ զուգակցումը, մասեմատիկայի և բլանտային մեխանիկայի տվյալների լայն օգտագործումը:

Ֆիզիկական քիմիան բոլոր քիմիական և քիմիային հարակից շատ գիտությունների տեսական հիմքն է: Պատահական չէ, որ նախկինում ֆիզիկական քիմիան կոչվում էր տեսական քիմիա: Այդ գիտության հետևություններից և մեթոդներից օգտվում են քիմիայի, բժշկության, կենսաբանության, երկրաբանության, մետալուրգիայի և այլ գիտությունների տարբեր բնագավառներում աշխատող գիտնականները: Հետևաբար, ֆիզիկական քիմիան ունի համագիտական նշանակություն:

Առանձնապես մեծ է այս գիտության կիրառական նշանակությունը: Այս կամ արն արտադրական պրոցեսների հիմքում ընկած ֆիզիկաքիմիական օրինաչափությունների մանրազնին ուսումնասիրությունը, ըսկըզբում լաբորատոր պայմաններում, ապա կիսագործարանային սարքավորումների վրա թույլ է տալիս մշակել ապագա արտադրությունների գիտական հիմքերը, գտնել պրոցեսների ամենաբարենսլաստ պայմանները, գիտակցորեն ղեկավարել այդ պրոցեսները արտադրական պայմաններում:

Տեխնիկայի զարգացումը և արտադրական պրոցեսների ինտենսիֆացումը պրակտիկայում պահանջում է վերահսկողության արագացված և ճշգրիտ մեթոդների ներդրում: Ներկայումս գործարանային և գիտահետազոտական լաբորատորիաներում քիմիական մեթոդների հետ մեկտեղ աշխատանքում ավելի հաճախ սկսում են կիրառվել անալիզի տարբեր ֆիզիկաքիմիական մեթոդներ (պոլյարոգրաֆիական, դուալափական, պոտենցիոմետրական, քրոմատոգրաֆիական և այլն): Այդ մեթոդների տեսական հիմքը ֆիզիկական քիմիան է: Կոլոիդային քիմիան,

ի հայտ գալով իբրև ֆիզիկական քիմիայի բաժիններից մեկը, ներկայումս առանձնացված է որպես ինքնուրույն գիտություն:

Ֆիզիկական քիմիայի ուղղությունը բնութագրող և նրա առարկան բնորոշող հիմնական բաժիններն են՝

1. Նյութի կառուցվածքը և զազանման, հեղուկ և բյուրեղային վիճակներում գտնվող նյութերի կարևորագույն հատկությունների մասին ուսմունքը:
2. Քիմիական թերմոդինամիկա (ուսումնասիրում է քիմիական և էներգիայի այլ ձևերի միջև եղած կապը):
3. Քիմիական կինետիկա (քննարկում է քիմիական ռեակցիաների արագությունը և մեխանիզմը, ինչպես նաև կատալիզի երևույթները):
4. Ռեակցիաների քիմիական հավասարակշռության և հավասարակշռության տեղաշարժի վրա ազդող ազդակների մասին ուսմունքը:
5. Լուծույթներ (այս բաժնում քննարկվում են լուծույթների բնույթը և նրանց կարևորագույն հատկությունները):
6. էլեկտրաքիմիա (ուսումնասիրում է էլեկտրոդային լուծույթների որոշ հատկությունները, էլեկտրոլիզը, լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը, զազանական էլեմենտների աշխատանքը, էլեկտրաքիմիական կոռոզիայի էությունը):

2. Մ. Վ. Լոմոնոսովը՝ ֆիզիկական քիմիայի հիմնադիր: Ֆիզիկական քիմիայի զարգացումը ռուս և արտասահմանյան գիտնականների աշխատություններում

Ֆիզիկական քիմիայի՝ իբրև գիտության, հիմնադիրն է Մ. Վ. Լոմոնոսովը: Նա առաջինն էր գիտնականներից, որ 1752—1754 թթ. ուսանողների համար կարդաց ֆիզիկական քիմիայի դասընթացը: Դասախոսությունը ուղեկցվում էր փորձերի ցուցադրումով և լաբորատոր աշխատանքների կատարմամբ: Լոմոնոսովն առաջինն առաջարկեց «ֆիզիկական քիմիա» տերմինը և տվեց այդ գիտական առարկային հետևյալ սահմանումը. «Ֆիզիկական քիմիան գիտություն է, որը ֆիզիկայի դրույթներին և փորձերի հիման վրա բացատրում է այն, ինչ կատարվում է իրար խառնված մարմիններում քիմիական գործողությունների ժամանակ»: Այսպիսով, Լոմոնոսովը ֆիզիկական քիմիան դիտում էր իբրև մի գիտություն, որը կոչված է քիմիական պրոցեսների էությունը տալու ֆիզիկական բացատրություն:

1752—1753 թթ. Լոմոնոսովի կողմից գրվեց աշխարհում առաջին

* Ломоносов М. В. Полн. собр. соч., т. 2, 1952, էջ 483.

Ֆիզիկական քիմիայի դասագիրքը՝ «Իսկական ֆիզիկական քիմիայի ներածություն»։ Գիտնականն իր աշխատություններում բազմիցս նշում էր քիմիկոսների համար ֆիզիկական իմանալու և մաթեմատիկական լալնորեն կիրառելու անհրաժեշտությունը։ Նա գրում էր. «Ֆիզիկա չիմացող քիմիկոսը նման է մի ամարդու, որն ամեն ինչ պետք է փնտրի խաբխափելիով։ Եվ այս երկու գիտությունները այնպես են կապված իրար, որ մեկըն առանց մյուսի լիարժեք չինել չի կարող»։ Լոմոնոսովի կողմից մատերիայի և էներգիայի պահպանման օրենքի հայտնագործումը, նրա կողմից մշակված քաղաքական դրույի գոյություն և նրա գործնականորեն անհասանելիության մասին ուսմունքը, գազերի կինետիկական տեսությունը, լուծույթների ուսումնասիրության գծով մի ջարդ աշխատությունները հիմք հանդիսացան սկզբնավորվող ֆիզիկական քիմիայի համար, նպաստեցին նրա ձևավորմանը իբրև ինքնուրույն գիտություն։ Որպես ինքնուրույն գիտության առանձնացման ժամանակաշրջանը տևեց շուրջ 100 տարի։ Այդ ընթացքում ֆիզիկական քիմիայի դասընթացը ոչ մի գիտնականի կողմից չի կարգացվել։

Միայն 1864 թ. Ն. Ն. Բեկետովը խաբկովի համալսարանին կից կազմակերպեց ֆիզիկաքիմիական բաժանմունք, որտեղ 1865 թ. գիտնականը սկսեց կարգալ ֆիզիկական քիմիայի դասընթացը։ Բեկետովը վերստին հիմնավորեց այն դրույթը, որ ֆիզիկական քիմիան ինքնուրույն գիտություն է, որի ճիմնական խնդիրը նյութերի բիմոլական և ֆիզիկական հատկությունների, բիմոլական և ֆիզիկական երևույթների և պրոցեսների կապի ուսումնասիրությունն է։

Բեկետովից հետո, 22 տարի անց, ֆիզիկական քիմիայի զասընթացն սկսեցին դասավանդել արտասահմանում (Վ. Օսովալդ, Լեյպցիգի համալսարան, 1887 թ.)։ Նույն թվականին Լեյպցիգում սկսեց հրատարակվել ֆիզիկական քիմիայի առաջին գիտական ամսագիրը։ Լեյպցիգը դառնում է բուն թափով զարգացող ֆիզիկական քիմիայի խոշոր կենտրոն։ Հրատարակվում են նշանավոր աշխատությունները նոսր լուծույթների տեսության գծով (Յա. Գ. Վանտ-Հոֆ), ձևակերպվում են էլեկտրոլիտիկ դիսոցիացիայի տեսության հիմնական դրույթները (Ս. Արենիուս), գալվանական էլեմենտների տեսության մեջ մշակվում են պատկերացումներ էլեկտրոդային պոտենցիալների վերաբերյալ (Վ. Ներնստ)։

Այդ ժամանակաշրջանում ավարտվում է ֆիզիկական քիմիայի կազմավորումը որպես ինքնուրույն գիտական և ուսումնական դիսցիպլինի. այն արժանանում է համընդհանուր ճանաչման։ Սակայն ֆիզիկական քիմիայի հայրենիքը պետք է համարել Ռուսաստանը, իսկ նրա հիմնադիրը՝ ռուս մեծ գիտնական Լոմոնոսովին։

Ֆիզիկական քիմիայի զարգացման գործում մեծ ներդրում ունեն ռուս և արտասահմանյան գիտնականները։ Համառոտ ակնարկում հնարա-

վոր չէ բնութագրել ֆիզիկական քիմիայի բնագավառում գիտնականների բազմաթիվ աշխատանքները։ Թվենք միայն նրանցից կարևորագույնները։

18-րդ դարի վերջին և 19-րդ դարի առաջին կեսին Վ. Վ. Պետրովի, Գ. Դեվիի, Տ. Գրոտգուսի, Մ. Ֆարադեյի կողմից կատարվեցին նշանավոր աշխատանքներ էլեկտրոլիզի և գալվանական էլեմենտներում կատարվող երևույթների ուսումնասիրության բնագավառում։ Ռուս ակադեմիկոս Բ. Ս. Յակոբին 1836 թ. իրականացրեց էլեկտրոլիզի գործնական կիրառությունը, մշակեց գալվանապլաստիկայի մեթոդը։ էլեկտրոդային պրոցեսների հետագա ուսումնասիրությունները շարունակվեցին գերմանացի ֆիզիկո-քիմիկոս Վ. Ներնստի և ալեկի. ուշ՝ սովետական գիտնական Ա. Ն. Ֆրումկինի կողմից։ Իր աշակերտների հետ միասին Ֆրումկինն զբաղվում էր էլեկտրակապիլյարային և էլեկտրակինետիկական երևույթների ուսումնասիրությամբ։ Նրա աշխատանքները նպաստեցին տեսական և կիրառական էլեկտրաքիմիայի զարգացմանը։ էլեկտրաքիմիական կոռոզիայի պատճառների, նրա մեխանիզմի պարզաբանմանը և քայքայումից մետաղների պաշտպանման միջոցների մշակմանն են նվիրված սովետական գիտնականներ Վ. Ա. Կիստյակովսկու, Գ. Վ. Ակիմովի, Ն. Դ. Տոմաշովի, Ն. Ա. Իզգարիշևի աշխատանքները։

Քիմիական փոխարկումների հետ կապված չեքմային էֆեկտների բանական ուսումնասիրությունը, որը սկսված էր Ֆրանսիայում Ա. Լավուազյեի և Պ. Լապլասի կողմից, ավարտվում է 1840 թ. ռուս գիտնական Գ. Ի. Հեսսի կողմից (Հեսսի օրենքը) ջերմաքիմիայի հիմնական օրենքի հայտնագործումով, ջերմաքիմիայի բնագավառում արտասահմանյան գիտնականներ Գ. Կիրխհոֆի, Մ. Բերտոլյի, Յու. Թոմսենի և ռուս գիտնականներ Ի. Ա. Կաբլուկովի, Ֆ. Վ. Լուգինինի և Ն. Ն. Բեկետովի կարևոր աշխատանքներով։

Ընդհանրապես քիմիայի և մասնավորապես ֆիզիկական քիմիայի զարգացման գործում բացառիկ մեծ դեր է պատկանում Գ. Ի. Մենդելեևին։ Նրա հետազոտությունները վերաբերում են ֆիզիկական քիմիայի գրեթե բոլոր բաժիններին։ Մենդելեևը հայտնագործեց տարրերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները կապող բնության կարևորագույն օրենքը՝ պարբերական օրենքը, որը քիմիայի հիմնական օրենքն է։ Նրա կողմից առաջարկվել է իդեալական գազերի վիճակի բանաձևը, զարգացվել կրիտիկական ջերմաստիճանի վերաբերյալ ուսմունքը, ձևակերպվել լուծույթների սովվատային տեսությունը, մշակվել է հետերոգեն (անհամասեռ) կատալիզի տեսությունը։

Դ. Ի. Մենդելեևի և Ն. Ն. Բեկետովի զաղափարների ազդեցության տակ Դ. Պ. Կոնովալովը կատարեց կլասիկ աշխատանք նվիրված լուծույթների վրայի գոլորշիների առաձգականության ուսումնասիրու-

Երկրագնդի վրա ընկնող երկնաքարերը պարունակում են ոչ թե առաջնային, այլ խիստ փոփոխված բաղադրանյութ: Նյութի փոփոխությունը պայմանավորված է տիեզերական ճառագայթումից առաջացած միջուկային պրոցեսներով:

Տիեզերաքիմիան շատ բաներում նմանվում է նյութերի և պրոցեսների վրա իոնիզացող ճառագայթումների ներգործության ուսումնասիրությանը՝ զբաղվող ֆիզիկական քիմիայի բաժնին՝ ճառագայթային ֆիզիային: Ճառագայթային քիմիան բացի հնարավորություններից է ստեղծում քիմիական տեխնոլոգիայի ասպարեզում: Իոնիզացնող ճառագայթումների ազդեցության տակ մոլեկուլներում ավելի հեշտ են խզվում կապերը ատոմների միջև, շատ պրոցեսներ (օրինակ՝ պոլիմերման պրոցեսները) ընթանում են արագ, չեն պահանջում բարձր ջերմաստիճաններ, ճնշումներ, կատալիզատորներ, մեծածավալ սարքավորումներ:

Պլազմաքիմիան՝ ֆիզիկաքիմիական գիտության և արդյունաբերության առավել առաջատար և խոստումնաքից ուղղություններից մեկն է: Իոններից, էլեկտրոններից և գրգռված մոլեկուլներից բաղկացած ցածր ջերմաստիճանային պլազմայում (ջերմաստիճանը մի քանի տասնյակ հազարների կարգի է) շատ ավելի հեշտ են զարգանում տարբեր քիմիական պրոցեսները, քան սովորական պայմաններում: Ներկայումս իրականացված են մի շարք պլազմաքիմիական ռեակցիաներ (օրինակ՝ ացետիլենի ստացումը մեթանի պլազմաքիմիական քայքայումով, ազոտից և թթվածնից ազոտի օքսիդի (II) ստացման ռեակցիան պլազմային շիթում և շատ ուրիշ ռեակցիաներ):

Արտասահմանյան գիտնականների հետ միասին սովետական ֆիզիկոս-քիմիկոսները մասնակցում են ժամանակակից մի շարք կարևորագույն խնդիրների լուծման գործին՝ սպիտակուցային մոլեկուլների հատկությունների ուսումնասիրությանը, դեկավարվող ջերմամիջուկային ռեակցիաների իրագործմանը, տիեզերքի և Երկրի ընդերքի յուրացմանը:

Առաջին մաս

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ

Գլուխ 1

ՆՅՈՒԹԻ ԱԳՐԵԳԱՏԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ

4. Նյութի ագրեգատային վիճակները:
Հասկացություն ջերմամիջուկային ռեակցիաների և
պլազմաքիմիայի մասին

Գրեթե բոլոր հայտնի նյութերը, կախված պայմաններից, կարող են լինել գազային, հեղուկ կամ պինդ վիճակում: Դրանք նյութի ագրեգատային վիճակներն են: Ագրեգատային վիճակը չի ազդում նույն նյութի քիմիական հատկությունների և բաղադրության վրա, սակայն նրա ֆիզիկական հատկությունները տարբեր են: Օրինակ՝ ջուր-սառույց, հեղուկ-ջուր և ջուր-գոլորշին ունեն միևնույն բաղադրությունը և քիմիական հատկությունները, սակայն նրանց ֆիզիկական հատկությունները տարբեր են (խտությունը և այլն): Ֆիզիկական հատկություններ տարբերությունները պայմանավորված են նրանով, որ գազային, հեղուկ և պինդ նյութերում մասնիկները գտնվում են մեկը մյուսից տալիս հեռավորությունների վրա, որի շնորհիվ նրանց միջև գործող ձգողական ուժերը արտահայտվում են տարբեր աստիճանով: Գազերում մոլեկուլները գտնվում են մեկը մյուսից համեմատաբար մեծ հեռավորությունների վրա, ձգողական ուժերը նրանց միջև փոքր են: Գազել ունեն փոքր խտություն, շունեն ոչ սեփական ձև, ոչ սեփական ծավալ:

և զբաղեցնում են իրենց տրամադրված ցանկացած ծավալը: Ընշումը մեծացնելիս գազերը հեշտությամբ փոխում են իրենց ծավալը:

Հեղուկներում մոլեկուլները ավելի են մոտեցված, ընդ որում միջմոլեկուլային ձգողական ուժերը խիստ մեծանում են: Հեղուկների խտությունը բազմակի անգամ գերազանցում է գազերի խտությանը: Հեղուկներն ունեն սեփական ծավալ, քանի որ անվիզիբիլ ձգողական ուժերը թույլ չեն տալիս մոլեկուլներին մեկը մյուսից շատ հեռանալ: Սակայն հեղուկներում մոլեկուլները դեռ ամրացված չեն տարածության որոշակի կետերում և, ինչպես գազերում, գտնվում են քառասյին-համընթաց շարժման մեջ: Այդ պատճառով հեղուկը շունի սեփական ձև և ընդունում է այն անոթի ձևը, որի մեջ նա լցված է: Ընշումը բարձրացնելիս հեղուկները աննշան են փոխում սեփական ծավալը: Դրան արգելք են հանդիսանում մոլեկուլների իրար մոտեցման ժամանակ առաջացող էլեկտրաստատիկ վանողական ուժերը:

Պինդ մարմիններում մասնիկներն արդեն այնքան են մոտեցած իրար, որ նրանց անվիզիբիլ ձգողական ուժերը հավասարակշռվում են վանողական ուժերով: Դրա հետևանքով մասնիկները երկրաչափորեն ճիշտ են դասավորվում տարածության որոշակի կետերում, կազմելով տարածական բյուրեղական ցանց: Պինդ մարմնի մասնիկները կորցնում են առաջընթաց շարժման հատկությունը և գտնվելով բյուրեղական ցանցի հանգույցներում կատարում են միայն տատանողական շարժումներ: Պինդ մարմինները ունեն ինչպես սեփական ծավալ, այնպես էլ սեփական ձև:

Փորձը ցույց է տալիս, որ աստիճանաբար փոխելով արտաքին պայմանները (ջերմաստիճանը, ճնշումը) կարելի է իրականացնել անցում մեկ ագրեգատային վիճակից մյուսին: Նյութի ագրեգատային վիճակներով կարելի է ակնհայտորեն հետևել բնության կարևորագույն օրենքներից մեկի՝ ֆանակից ուակի անցման օրենքի զրսևորմանը:

Ջերմաստիճանի և ճնշման փոփոխման հետ աստիճանաբար փոխվում են նյութի մասնիկների միջև եղած հեռավորությունները (քանակական կողմը) և որոշակի էտապում թռիչքաձև արտահայտվում է նոր որակը, այսինքն՝ նոր ագրեգատային վիճակ: Սկզբագատային վիճակները՝ հանգուցային կետեր են, որտեղ քանակական փոփոխությունը անցնում է որակականի:

Համեմատաբար վերջերս գիտնականները սկսեցին մանրակրկիտ ուսումնասիրել նյութի շորորող վիճակը՝ պլազմայինը կամ պլազման: Պլազման ցանկացած միջավայր է, որտեղ քառասյին կերպով շարժվում

են էլեկտրականորեն լիցքավորված մասնիկները՝ էլեկտրոնները և ատոմների դրական միջուկները կամ իոնները: Պլազմային վիճակը առաջանում է գազային վիճակում նյութի վրա որևէ իոնիզացնող գործոնների ազդելիս (բարձր ջերմաստիճան, էլեկտրական լիցք, էլեկտրամագնիսական ճառագայթների բարձր էներգիաներ):

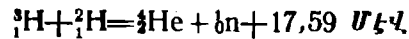
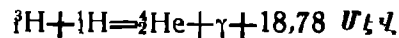
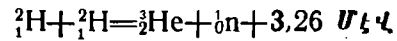
Տարբերում են պլազմայի երկու տեսակ՝ իզոթերմալին և գազա-պլազմային: Իզոթերմալին պլազման խառնանում է բարձր ջերմաստիճանների ազդեցության տակ (կատարվում է նյութի ատոմների ջերմային դիսոցում): Իզոթերմալին պլազման կայուն է և կարող է գոյություն ունենալ անսահման երկար ժամանակ: Նա էական դեր է կատարում տիեզերական պրոցեսներում: Օրինակ՝ բոլոր աստղերը բաղկացած են այդ տիպի պլազմայից: Գնդաձև կայծակը պլազմա է: Պլազմայի յուրահատուկ տարբերակ է Նրկրի իոնասֆերան: Այստեղ իոնիզացումը հիմնականում կատարվում է Արևի ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության տակ: Այսպիսով, տիեզերական մասշտաբներով նյութի գերիշխող վիճակը պլազմային վիճակն է: Մնացած երեք ագրեգատային վիճակները բացառություն են կազմում:

Գազապլազմային պլազման առաջանում է էլեկտրական պարպումների ժամանակ, օրինակ՝ գազալուսային խողովակներում: Նա կայուն է միայն էլեկտրական դաշտի առկայությամբ: Արտաքին դաշտի ազդեցությունը վերացնելիս գազապարապային պլազման արագ անհայտանում է (10^{-5} — 10^{-4} վրկ, ընթացքում) իոններից և էլեկտրոններից շեղոք ատոմների գոյացման հետևանքով: Պլազմայում ջերմաստիճանը կարող է հասնել մի քանի տասնյակ հազար և անգամ միլիոն աստիճանի, սակայն նյութի բարձրաստիճան նոսրացման պատճառով էներգիայի կոնցենտրացիան փոքր է, և անոթի պատերի տաքացումը պլազմայի մասնիկներից աննշան է: Այսպես, օրինակ՝ գազալուսային խողովակների պատերը թեթևակի են տաքանում: Պլազմայի սքանչելի հատկությունը նրա բարձր էլեկտրահաղորդականությունն է: Պլազմայի միջով կարելի է անցկացնել հարյուր հազար և ավելի ամպերների հասնող էլեկտրական հոսանք: Պլազմայի էլեկտրահաղորդականությունը աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ: Պլազման փոխազդում է էլեկտրական և մագնիսական դաշտերի հետ: Մագնիսական դաշտի ազդեցությամբ սղազման կարելի է ետ մղել անոթի պատերից, որի հետևանքով անոթի նյութի ջերմակայունության նկատմամբ պահանջները կտրուկ կերպով նվազում են:

Ղեկավարվող ջերմամիջուկային ռեակցիաների իրականացման փորձերի հետ կապված, ֆիզիկոսները ներկայումս ուժեղ թափով դրադվում են մի քանի տասնյակ և հարյուրավոր միլիոնների հասնող ջերմաստիճանի բարձրաստիճանային («տաք») պլազմայի հատկություն-

* Энгельс Ф., Диалектика природы. М., «Политическая литература», 1965, էջ 250.

ների ուսումնասիրությունները: Ապացուցվել է, որ ջրածնի իզոտոպներից բաղկացած պլազմայի միջով մեծ հզորությամբ էլեկտրական հոսանք անցկացնելիս, մագնիսական դաշտի առաջացման հետևանքով նկատվում է պլազմայի կարճատև կծկում՝ բարակ լարի տեսքով: Պլազմային լարում ջերմաստիճանը հասնում է 1 մլն. աստիճանի, իսկ ճնշումը՝ տասնյակ միլիարդ մթնոլորտի: Այդպիսի պայմանները բարենպաստ են ջրածնի իզոտոպներից հելիումի սինթեզի հետևյալ ջերմամիջուկային ռեակցիաների իրականացման համար՝



Ղեկավարվող ջերմամիջուկային ռեակցիաների իրականացման խնդիրը դեռ լուծված չէ, որովհետև գիտնականների կողմից գտնված չէ պլազմային բարակ լարի ավելի երկարատև պահպանման եղանակ: Լինելով անկայուն, պլազման, չնայած մագնիսական դաշտի ազդեցությանը «տարահոսվում է» տարածության մեջ և նոր սկսվելով՝ ջերմամիջուկային ռեակցիաները արագ վերջանում են: Ղեկավարվող ջերմամիջուկային ռեակցիաների իրագործումը (ջրածնական ռումբի պայթյունի ժամանակ ընթանում են շղեկավարվող ջերմամիջուկային ռեակցիաներ) ներկայիս կարևորագույն խնդիրներից մեկն է: Այդ խնդրի բարենհաջող լուծումը մարդկությանը կապահովի էներգիայի պրակտիկորեն անսպառ աղբյուրով:

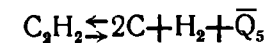
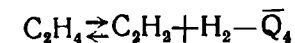
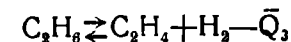
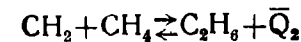
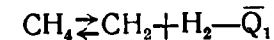
Ավելի հաջող և հեռանկարային եղավ 10 հազ. աստիճանից բարձր կարգի ջերմաստիճաններով ցածր ջերմաստիճանային («սառը») պլազմայի հատկությունների ուսումնասիրությունը: Ցածրաստիճանային պլազման համեմատաբար դժվար չէ ստանալ, պահպանել և որ ամենակարևորն է, տեխնիկապես օգտագործել: Գազապարպային ցածր ջերմաստիճանային պլազման ստանում են հատուկ սարքի՝ պլազմատրոնի մեջ, որտեղ նա գոյանում է էլեկտրոդների միջև լիցքաթափման սյան տեսքով: Էլեկտրոդներից մեկը պատրաստված է դժվարահալ մետաղից (W, Mo) կամ համաձուլվածքից, մյուսը՝ պղնձից: Այն սառեցնում են ջրով: Լիցքաթափման սյան հիմքը մեծ արագությամբ «վազում է» էլեկտրոդի վրայով, որի շնորհիվ էլեկտրոդը չի հալվում: Պլազմատրոնի պատերից պլազման հետ է ճնշվում մագնիսական դաշտով: Պլազման կարելի է «բռնել» հատուկ տեսք ունեցող մագնիսական ծուղակի մեջ: Այդպիսի ծուղակներում էլ զարգացվում են տարբեր բնույթի քիմիական պրոցեսները, որոնք շատ ավելի հեշտ են ընթանում, քան սովորական պայմաններում, քանի որ պլազմայում առկա են քիմիական տեսակետից ակտիվ

մասնիկներ՝ ատոմներ, իոններ, մոլեկուլների գրգռված («տաք») բեկորներ:

Պլազմայում տարբեր քիմիական փոխարկումների իրականացմամբ դբաղվում է պլազմաֆիմիան: Ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի պլազմայում գտնվելու ժամանակը շատ քիչ է (10^{-4} — 10^{-3} վրկ կարգի է) (կողմնակի, անցանկալի ռեակցիաներից խուսափելու համար): Այստեղից հետևում է, որ գազերի պլազմային շիթերի արագությունները պետք է լինեն բավական բարձր: Այսպիսով, տարբեր քիմիական միացությունների տրոհման, վերականգնման և սինթեզի բարդ պրոցեսները պլազմայում ընթանում են վայրկյանի աննշան մասերի ընթացքում: Մի քանի հազարի հասնող ջերմաստիճաններում ստացված նյութը պահում են («սառեցնում են») խառնուրդի արագ սառեցումով («կոփում»): Պլազմատրոնում հնարավորություն կա կատալիզի ալյումինի էներգիայի ռեակցիա, ինչպիսին է օքսիակ՝ ազոտի օքսիդացումը մթնոլորտի գազերից ըստ $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - Q$ ռեակցիայի: Այդ խնդրի լուծումը թույլ կտա հրաժարվել ամոնիակից ազոտական թթվի ստացման բարդ, բազմափուլ և թանկ եղանակից, զգալիորեն կէժանացնի ազոտային պարարտանյութերի արդյունաբերությունը:

Ժամանակակից օքսիդացման պիրոլիզի եղանակի նկատմամբ մեթանից ացետիլենի ստացման եղանակը ջրածնի պլազմային շիթում տնտեսապես առավել ձեռնտու է: Մեթանի քայքայումը պլազմաքիմիական եղանակով լիակատար է ընթանում. ացետիլենի պարունակությունը զազում ավելի բարձր է լինում: Ընդ որում պրոցեսի համար վնասակար CO և CO₂ գազերը չեն առաջանում:

Պրոցեսն ընթանում է 3000—4000 K-ում մի քանի փուլով՝



Ացետիլենի ստացման համար անհրաժեշտ է կանգ առնել (հավասարակշռությունը «սառեցնել») չորրորդ փուլի վրա և կանխել վերջին ռեակցիայի ընթացքը: Պլազմայում այդ բոլոր պրոցեսներով հեշտությամբ կարելի է ղեկավարվել:

Պլազմային պրոցեսները մեծ կիրառություն ունեն մետալուրգիայի մեջ: Օքսիակ՝ պլազման օգտագործում են հանքանյութի քայքայման, դժվարահալ մետաղների հալման (պլազմային հալման) ավելի էֆեկտիվ

է, քան էլեկտրոնա-վակուումայինը), մետաղների կտրման և զոդման, դժվարահալ նյութերի ստացման (մետաղների նիտրիդների, կարբիդների) և շատ ուրիշ դեպքերում: Պլազմաքիմիական ռեակցիաների յուրացումը էականապես կփոխի և կպարզեցնի ժողովրդական տնտեսության համար մի շարք կարևոր նյութերի ստացման քիմիական տեխնոլոգիան: Պլազմաքիմիական արդյունաբերությունը արդեն ոչ հեռու ապագայի գործ է:

Ա. ԳԱՋԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿ

5. Հասկացություն իդեալական և իրական գազերի մասին:

Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը: Գազային հաստատուն

Գազերը տարածված են բնության մեջ և լայն կիրառություն են գտնում տեխնիկայում: Նրանց օգտագործում են որպես վառելանյութ, ջերմության կրողներ, քիմիական արդյունաբերության հումք, մեխանիկական աշխատանք կատարող բանող մարմին (գազատուրբիններ): Գազերը ֆիզիկական միջավայր են խողովակներում գազային պարպումներն իրագործելու համար, նրանց օգտագործում են մետաղների ձուլման և կտրման ժամանակ, մետաղական մակերեսների գազային քիմիական-ջերմային մշակման ժամանակ, որոշ կենսաքիմիական պրոցեսներում և այլն:

Տեխնիկայում իրենց կիրառությունն են գտել 30-ից ավելի տարբեր գազեր: Առավել հաճախ օգտագործում են բնական գազը, որն իրենից ներկայացնում է գրեթե մաքուր մեթան, ինչպես նաև օդը, որը գազերի խառնուրդ է (հիմնականում ազոտի և թթվածնի): Վերջին տարիներին մետալուրգիական և քիմիական արդյունաբերություններում շատ օբսիդանցման պրոցեսներ ինտենսիվացնելու նպատակով հաջողությամբ կիրառում են թթվածին գազը:

Ֆիզիկայում, ֆիզիկական քիմիայում և թերմոդինամիկայում հաճախ օգտագործում են «իդեալական» և «իրական» գազեր տերմինները: Իդեալական է կոչվում այնպիսի պայմաններում գտնվող գազը, երբ միջմոլեկուլային փոխազդման ուժերը և մոլեկուլների սեփական ծավալը, որը գազի ընդհանուր ծավալի համեմատ չափազանց փոքր է, կարելի է արհամարհել: Իրականում բնության մեջ գոյություն ունեցող գազերում (իրական գազերում) միջմոլեկուլային ձգողական (հարակցական ուժերը) և վանողական ուժերը, սրունք համեմատաբար փոքր են, այս կամ այն չափով արտահայտվում են ջերմաստիճանից և ճնշումից կախված: Իրական գազերի մոլեկուլներն ունեն սեփական ծավալ (թեև շատ փոքր), որը զրոստորվող միջմոլեկուլային հարակցական և վանողական ուժերի

հետ մեկտեղ, անհրաժեշտ է հաշվի առնել տարբեր տեսակի հաշվարկներ կատարելու ժամանակ:

Ջերմաստիճանի բարձրացումից գազերն ընդարձակվում են, մոլեկուլների միջև տարածությունները մեծանում են, իսկ մոլեկուլային փոխազդման ուժերը՝ թուլանում: Բարձր ջերմաստիճանների և ցածր ճնշումների պայմաններում կարելի է անտեսել ձգողական և վանողական ուժերի աննշան մեծությունները և հաշվի չառնել մոլեկուլների չափազանց փոքր (գազի ընդհանուր ծավալի համեմատ) սեփական ծավալը: Իրական գազի նման վիճակը մոտենում է իդեալական գազին: Այսպիսով, իդեալական գազը բավականաչափ բարձր ջերմաստիճանում և ցածր ճնշման տակ ցանկացած նյութի (պինդ, հեղուկ և գազային) սահմանային վիճակն է:

Գազի ֆիզիկական վիճակը բնորոշվում է երեք պարամետրերով՝ p ճնշումով, v ծավալով և T ջերմաստիճանով: Այդ մեծությունները կապված են իդեալական գազի վիճակի հավասարում անվանումը ստացած հավասարումով: Այդ հավասարման մասնավոր տեսքը տրվել է ֆրանսիացի գիտնական Բ. Կլապեյրոնի (1834) կողմից՝

$$pv = RT,$$

որտեղ p -ն ճնշումն է, v -ն՝ 1 կգ գազի ծավալը, T -ն՝ ջերմաստիճանը ըստ բացարձակ սանդղակի, R -ը՝ յուրաքանչյուր գազի համար անհատական հաստատունը (Կլապեյրոնի հաստատուն):

Իդեալական գազի վիճակի հավասարման ավելի հարմար տեսքը առաջարկեց Դ. Ի. Մենդելեևը (1874)։

$$pv = nRT, \quad (1)$$

որտեղ v -ն՝ n մոլ գազի ծավալն է p ճնշման և T բացարձակ ջերմաստիճանում, R -ը գազային մոլային հաստատունն է (Մենդելեևի հաստատունը), վերաբերվում է մեկ կիլոմոլ (մոլ) գազին և բոլոր գազերի մոտ միատեսակ է:

Թերմոդինամիկական ջերմաստիճանային սանդղակի աստիճաններով արտահայտված ջերմաստիճանը կոչվում է բացարձակ: Այդ սանդղակի զրոն գտնվում է Միջազգային կիրառական սանդղակի զրոյից 273.15° -ով ցածր և կոչվում է բացարձակ զրո: Ջերմաստիճանները երկու կենսի (T, K) և Յելսիուսի (t, °C) աստիճաններով: Հաշվարկներում օգտվում են հետևյալ պարզ հարաբերակցությունից՝

$$T = t + 273.15, \quad (2)$$

Տեսականորեն ապացուցված է, որ բացարձակ զրոյին հասնել հնա-

բավոր չէ (տես § 8): Հետևաբար, թերմոդինամիկական ջերմաստիճանային սանդղակը չունի ջերմաստիճանի բացարձակ նշանակություններ: Եթե (1) հավասարման մեջ $n=1$, ապա

$$pV=RT, \quad (3)$$

որտեղ V -ն՝ 1 կմոլ գազի ծավալն է:

(3) հավասարումից

$$\frac{pV}{T}=R, \quad (4)$$

(4) հավասարումը կիրառենք նորմալ պայմաններում ($t_0=0^\circ\text{C}$, $P_0=101325 \text{ H/մ}^2$, $V_0=22,414 \text{ մ}^3$) գտնվող 1 կմոլ գազի համար և գտնենք միավորների ՍԻ համակարգում R հաստատունի թվային արժեքը.

$$R=\frac{101325 \text{ H/մ}^2 \cdot 22,414 \text{ մ}^3 / \text{կմոլ}}{273,15}=8,314 \cdot 10^3 \text{ Ջ/(կմոլ} \cdot \text{K)} \text{ կամ}$$

$$R=8,314 \text{ Ջ/(մոլ} \cdot \text{K)}$$

R մոլային գազային հաստատունը ունի էներգիայի (աշխատանքի) չափողականություն՝ հարաբերված 1 կմոլ իդեալական գազին՝ այն 1°-ով տաքացնելիս: R հաստատունի ֆիզիկական իմաստը կպարզաբանվի ավելի ուշ (տես § 23):

Մենդելեևի R հաստատունը մտնում է ժամանակակից ֆիզիկայի, քիմիայի, թերմոդինամիկայի և այլ գիտությունների շատ առնչությունների մեջ: Կիրառելով իդեալական գազի վիճակի հավասարումը (1) նորմալ պայմաններում՝ P_0 , V_0 , T_0 , իսկ հետո տրված պայմաններում՝ P , V , T , միևնույն քանակի գազի համար կստանանք գազի տվյալ զանգվածի ծավալը նորմալ պայմանների բերելու (5) բանաձևը՝

$$P_0V_0=nRT_0, \quad pV=nRT$$

կամ

$$\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{pV}{T}. \quad (5)$$

Համանմանորեն կարելի է արտածել (6) առնչությունը տրված որոշակի պայմաններից (P_1, V_1, T_1) այլ պայմանների (P_2, V_2, T_2) անցնելու համար՝

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}. \quad (6)$$

(5) և (6) բանաձևերը հաճախ օգտագործվում են տեխնոլոգիական հաշվարկներում, պայմանների փոփոխման ժամանակ, գազերի վիճակը բնութագրելու համար:

Գազի կիլոմոլերի թիվը կարելի է հաշվարկել գիտենալով նրա m (կգ) զանգվածը և կիլոգրամ մոլեկուլային զանգվածը՝

$$n=m/M.$$

(1) հավասարման մեջ փոխարինելով n -ը՝ կստանանք իդեալական գազի վիճակի հավասարման մանրամասն բանաձևը՝

$$pV=\frac{m}{M}RT, \quad (7)$$

Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը լայնորեն կիրառվում է գազերի վիճակի պարամետրերի հաշվարկման համար (p , V կամ T), ինչպես նաև գազի (կամ գոլորշու) m -ի, p -ի, V -ի և T -ի չափման հիման վրա՝ գազանման (գոլորշանման) նյութերի մոլեկուլային զանգվածների փորձնական որոշման ժամանակ:

$$M=\frac{mRT}{pV}, \quad (8)$$

6. Իդեալական գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը: Մոլեկուլների բաշխումը ըստ արագությունների

Իդեալական գազերի օրենքները չափազանց պարզ են: Սկզբնապես նրանք հաստատված են եղել փորձնական ճանապարհով: Այդ օրենքների տեսական մեկնաբանումը և հիմնավորումը տրված է եղել ավելի ուշ մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիման վրա:

Մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական դրույթները ձևակերպված են եղել XVIII դարի կեսին ռուս գիտնականներ Դ. Բեռնուլիի և Մ. Վ. Լոմոնոսովի կողմից: Տեսության առանձին հարցերը ճշգրտվել և զարգացվել են հետագա հարյուրամյակի ընթացքում Դալտոնի, Կլապեյրոնի, Մաքսվելի, Բուլցմանի, Կլաուզիուսի և այլ գիտնականների աշխատություններում: Ներկայումս մոլեկուլային-կինետիկական պատկերացումները լայնորեն օգտագործվում են բոլոր բնական գիտությունների կողմից: Գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմքում ընկած են հետևյալ ենթադրությունները՝

* Ներկայումս ճնշման միավոր ընդունում են պասկալը (Պա)՝ $1 \text{ H/մ}^2=1 \text{ Պա}$:

Թթվածնի մոլեկուլների բաշխումը ըստ շարժման արագությունների 0°C-ում

Արագությունների սահմանները, մ/վ	Տրված միջակայքում ընկած արագությամբ օժտված մոլեկուլների տոկոսը	Արագությունների սահմանները, մ/վ	Տրված միջակայքում ընկած արագությամբ օժտված մոլեկուլների տոկոսը
100-ից քիչ	1,4	400-ից մինչև 500	20,3
100-ից մինչև 200	8,1	500-ից մինչև 600	15,1
200-ից մինչև 300	16,7	600-ից մինչև 700	9,2
300-ից մինչև 400	21,5	700-ից ավելի	7,7

1) գազի մոլեկուլները փոքր առաձգական գնդիկներ են, որոնք գտնվում են անընդհատ համընթաց քառասային շարժման մեջ (չերմային շարժում),

2) մոլեկուլների սեփական ծավալը չափազանց փոքր է գազի ընդհանուր ծավալի համեմատ, այդ պատճառով մոլեկուլները դիտարկվում են իբրև m զանգվածով օժտված նյութական կետեր,

3) բախումից բախում գազի մոլեկուլները միմյանց վրա չեն ազդում և շարժվում են ուղղահայաց (նկատի է առնվում իդեալական գազը),

4) տվյալ ջերմաստիճանում բոլոր մոլեկուլները շարժվում են մի որոշ հաստատուն (միջին) արագությամբ: Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս մոլեկուլների շարժման միջին արագությունը մեծանում է,

5) մոլեկուլների իրար հետ բախումները ենթարկվում են առաձգական գնդերի բախումների օրենքին, այսինքն բախումից հետո (հաստատուն ջերմաստիճանում) փոխվում է մոլեկուլների շարժման ուղղությունը, իսկ նրանց արագության մեծությունը մնում է նույնը: Հետևաբար, մոլեկուլների առաձգական բախումների ժամանակ նրանց միջև էներգիայի փոխանակում չի կատարվում: Իրականում գազի մոլեկուլների շարժումը և բախումները իրար և անոթի պատերի հետ անհամեմատ ավելի բարդ են ընթանում: Այն պատճառով, որ մասնիկների բախումները լրիվ առաձգական չեն, առանձին մոլեկուլը ժամանակի տարբեր պահերին ունենում է ամենատարբեր արագություններ, ինչպես ըստ ուղղության, այնպես էլ ըստ մեծության: Այդ պատճառով անհնար է նկարագրել առանձին մոլեկուլի շարժումը: Սակայն գազի տվյալ ծավալում մոլեկուլների անսահման քանակության և նրանց շարժման անկանոնության շնորհիվ հնարավոր է դառնում հավանականության տեսության օրենքների կիրառումը:

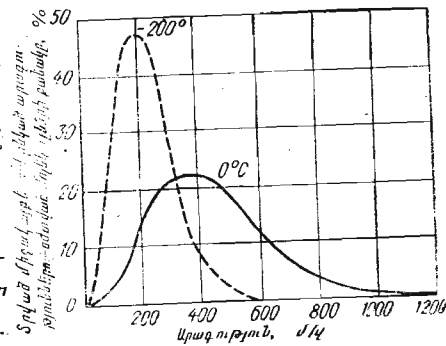
Պարզվում է, որ քառասայնորեն շարժվող մասնիկների (ատոմների կամ մոլեկուլների) բազմության դեպքում, որոշակի միջակայքում ընկած արագությամբ օժտված մասնիկների թիվը մնում է հաստատուն: 1860 թ. Մաքսվելի կողմից կատարված տեսական հաշվարկը ցույց տվեց, որ տվյալ ջերմաստիճանում գազի մոլեկուլները, ըստ իրենց շարժման արագության, բաշխվում են որոշակի կերպով: 1-ին աղյուսակում բերված են 0°C-ում, ըստ շարժման արագությունների, թթվածնի մոլեկուլների բաշխման տվյալները: Մոլեկուլների բաշխումը ըստ արագությունների կախված է միայն ջերմաստիճանից, այն չի փոխվում ժամանակի ընթացքում, չնայած նրան, որ յուրաքանչյուր առանձին մոլեկուլ անընդհատ փոխում է իր արագությունը:

1-ին աղյուսակի տվյալներից բխում է, որ բոլոր մոլեկուլների մոտավորապես կեսը օժտված են մի որոշակի (միջին) արագությամբ մոտ արագություններով: Սակայն գազի զանգվածում կան այնպիսի մոլեկուլներ, որոնց արագությունները փոքր են միջինից և կան միջինից բարձր արագություններով շարժվող մոլեկուլներ:

1-ին նկարում գրաֆիկորեն ներկայացված են 1-ին աղյուսակի տվյալները (հոծ գիծ): Հենց այստեղ կետագծով ցույց է տրված թթվածնի մոլեկուլների բաշխումը ըստ նրանց շարժման արագությունների — 200°C-ում: Երկու կորերն էլ անցնում են մաքսիմումով, սակայն ջերմաստիճանի բարձրացման հետ բաշխման կորի մաքսիմումը տեղաշարժվում է արագությունների ավելի մեծ նշանակությունների կողմը և շարժվում է արագությունների ավելի թեք («սղողվում է»): Բաշխման կորերի մաքսիմումներին համապատասխանող արագությունը կոչվում է տվյալ ջերմաստիճանում ամենահավանական արագություն:

Մաքսվելի՝ մոլեկուլների ըստ արագությունների բաշխման տեսությունը, հետագայում փորձնական ճանապարհով հաստատվել է ամերիկացի գիտնական Ջ. Էլդրիջի կողմից (1927):

Մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը բացատրեց գազերի շատ հատկություններ, օրինակ՝ հնարավորին չափ ավելի մեծ ծավալ գրավելու դազերի ձգտումը, անոթի պատերին ճնշման առաջացումը, առանձին մոլեկուլների շարժման



Նկ. 1. Թթվածնի մոլեկուլների բաշխման կորերը ըստ նրանց շարժման արագությունների

մեծ արագությունների և զազերում դիֆուզիայի փոքր արագություն միջև, անհամապատասխանությունը, չեղմաստիճանի բարձրացման հետ ճնշման աճը և այլն:

Գազի մոլեկուլները իրար հետ բազմաթիվ բախումների հետևանքով շարժվում են զիզազաձև, նորմալ ճնշման տակ յուրաքանչյուր անգամ մի ուղղությամբ անցնելով շատ փոքր ճանապարհահատված (մոտավորապես 10^{-7} մ), նրանցից մի քանիսը պոկվում են ընդհանուր կոտակումից և թռչում շրջապատող տարածություն (դա պայմանավորում է գազերի ձգտումը՝ դեպի ցենտր հնարավորին չափ ավելի մեծ ծավալ) կամ խփվում են անոթի պատերին՝ առաջացնելով ճնշում: Գազային ճնշման չափանիշ է 1 վրկ ընթացքում 1 մ² մակերեսին ընկնող շարժվող մոլեկուլների հարվածների ուժը:

Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ գազի մոլեկուլների շարժման արագությունն աճում է: Միաժամանակ մեծանում է անոթի պատերին խփվող մոլեկուլների թիվը, այսինքն՝ աճում է գազի ճնշումը: Գազերի կինետիկական տեսության հիման վրա փորձնականորեն ապացուցվել է ատոմների և մոլեկուլների գոյության ռեալությունը (Պերրեն, 1908):

Գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունում, բացի ամենահավանական արագությունից, հաշվարկներում հաճախ օգտագործում են միջին քվարանական և միջին քառակուսային արագությունների մեծությունները: Միջին թվաբանական արագությունը արտահայտվում է այսպիսի առնչությամբ.

$$u_p = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n}{n}$$

Միջին քառակուսային արագությունը՝

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}}$$

որտեղ $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ -ը առանձին մոլեկուլների շարժման արագություններն են, n -ը մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է:

7. Իդեալական գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական բանաձևը

Մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիման վրա հաշվարկենք անոթի պատերի հետ մոլեկուլների բախման հետևանքով առաջացող ճնշումը:

Դրա համար անհրաժեշտ է իմանալ հարվածների թիվը և նրանցից յուրաքանչյուրի ուժը: Ընդունենք, որ 1 մ կող ունեցող խորանարդի

ծավալում (նկ. 2) կան n մասնիկներ, որոնց զանգվածը m է, իսկ շարժման արագությունները՝ $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$:

Մեխանիկայի երկրորդ օրենքի համաձայն τ ժամանակամիջոցում ազդող F ուժը (ուժի իմպուլս) հավասար է m շարժման քանակին, այսինքն՝ $F\tau = mu$, եթե $\tau = 1$ վրկ, ապա $F = mu$:

1 մ³ ծավալում գտնվող մասնիկները մինչև պատերի հետ բախվելը ունեն $mu_1, mu_2, mu_3, \dots, mu_n$ շարժման քանակ: Քանի որ բախումները կատարվում են ըստ առաձգական զնդերի բախման օրենքների, ապա պատից ետ թռչելու ժամանակ մասնիկը փոխում է միայն ուղղությունը և նրա շարժման քանակը դառնում է $-mu$: Բախման հետևանքով կատարվում է շարժման քանակի փոփոխություն $mu - (-mu) = 2mu$ -ի չափով:

Եթե մասնիկի արագությունը հավասար լինել 1 մ/վրկ, ապա մեկ վայրկյանում նա կբախվեր պատին 1 անգամ: Իսկ u մ/վրկ արագության դեպքում բախումները կկատարվեն u անգամ: Հետևաբար, 1 վրկ-ում յուրաքանչյուր մասնիկի կողմից փոխանցվող շարժման քանակը կլինի $2mu_1 \cdot u_1 = 2mu_1^2, 2mu_2^2, 2mu_3^2, \dots, 2mu_n^2$:

Բոլոր մասնիկների ընդհանուր շարժման քանակը հավասար է հետևյալ գումարին՝

$$2mu_1^2 + 2mu_2^2 + 2mu_3^2 + \dots + 2mu_n^2 = 2m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2)$$

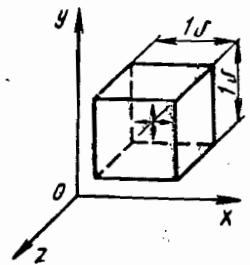
Քանի որ ցանկացած ուղղությամբ մասնիկների շարժման ցանկացած հավանականությունը նույնն է, ուստի և խորանարդի ցանկացած նիստին մոտենում է մոլեկուլների 1/6 մասը:

Այդ պատճառով խորանարդի մի պատին փոխանցվող շարժման քանակը կազմում է բոլոր մասնիկների ընդհանուր շարժման քանակի 1/6 մասը, այն է՝

$$\frac{2m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2)}{6} = \frac{1}{3}m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2)$$

Դա հավասար է 1 վրկ-ում 1 մ² մակերեսի վրա մոլեկուլների հարվածների ուժին, այսինքն՝ գազային p ճնշման մեծությունն է՝

$$F = p = \frac{1}{3}m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2)$$



Նկ. 2. Գազերի կինետիկական տեսության հիմնական հավասարումը արտածելու համար

Ստացված արտահայտությունը ձևափոխենք, նրա ձախ մասը բաղ-
մապատկերով և բաժանելով n-ի՝

$$p = \frac{1}{3} mn \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n},$$

բայց

$$\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n} = \bar{u}^2 \quad (\text{տես } § 6),$$

Այդ դեպքում

$$p = \frac{1}{3} mn \bar{u}^2, \quad (9)$$

որտեղ $\bar{u}$ -ն՝ մոլեկուլների շարժման միջին քառակուսային արագությունն է:

Ընդհանուր դեպքի համար, երբ գազի ծավալը V մ³ է, իսկ մասնիկ-
ների թիվը՝ N , փոխարինելով (9) արտահայտության մեջ $n = N/V$ -ով,
կստանանք՝

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \bar{u}^2$$

կամ

$$pV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2, \quad (10)$$

(10) հարաբերակցությունը մոլեկուլային-կինետիկական տեսու-
թյան հիմնական հավասարումն է, քանի որ նրանից կարելի է մաթեմա-
տիկորեն դուրս բերել և հիմնավորել իդեալական գազերի բոլոր օրենք-
ները: Նորմալ պայմանների ($t = 0^\circ\text{C}$, $p = 101325$ Պա) դեպքում 1 կմոլ
գազի համար (10) հավասարումը գրվում է այսպես՝

$$pV = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2, \quad (11)$$

որտեղ V -ն 1 կմոլ գազի ծավալն է, որը հավասար է $22,4$ մ³, N_A -ն՝
1 կմոլ գազում մոլեկուլների թիվն է (Ավոգադրոյի հաստատունը), որը
հավասար է $6,025 \cdot 10^{23}$ մոլեկուլների:

8. Իդեալական գազերի հիմնական օրենքները և մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը

Իդեալական գազերը ճշգրտորեն ենթարկվում են Բոյլ-Մարիոտի
(1662), Շարլի (1787), Գեյ-Լյուսակի (1802) և Ավոգադրոյի (1811)
օրենքներին:

Բոյլ-Մարիոտի օրենքը: Գազի տվյալ զանգվածի ծավալը հաստատու
ջերմաստիճանում փոխվում է հակադարձ համեմատական այն ճնշմանը
որի տակ այն գտնվում է:

$$V_1/V_2 = p_2/p_1 \quad \text{կամ} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad (12)$$

Այստեղից հետևում է, որ այդպիսի հավասարում կարելի է գրել նա
 p -ի և V -ի այլ արժեքների համար:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_3 V_3 = p_4 V_4 = \dots = \text{const},$$

Անտեսելով ինդեքսները $t = \text{const}$ -ի դեպքում, ունենք՝

$$pV = \text{const}, \quad (13)$$

այսինքն՝ հաստատուն ջերմաստիճանում, գազի տվյալ զանգվածի ճնշ-
ման և ծավալի արտադրյալը հաստատուն մեծություն է: (13) հավա-
սարման հաստատունը կախված է գազի բնույթից, քանակից և ջերմաս-
տիճանից, բայց անկախ է ծավալից և ճնշումից:

Բոյլ-Մարիոտի օրենքը մոլեկուլային-կինետիկական տեսությա
հիմնական հավասարման (10) անմիջական հետևությունն է:

$$pV = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2,$$

Քանի որ m -ը՝ գազի մոլեկուլի զանգվածը, հաստատուն մեծությու
ն է, տվյալ ծավալում եղած մոլեկուլների թիվը՝ N -ը, նույնպես հաստա-
տուն է, $\bar{u}$ -ն՝ մոլեկուլների միջին քառակուսային արագությունը, հա-
տատուն ջերմաստիճանում հաստատուն մեծություն է:

Ապացուցենք, որ $\bar{u}$ -ն կախված է միայն T -ից: Դրա համար օգտու
գործենք (11) հավասարումը՝ փոխարինելով pV -ն RT -ով 1 կմոլ գազ
համար՝ համաձայն (3)-ի՝

$$RT = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2,$$

բայց $m N_A = M$, որի մեջ և $RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2$, իսկ

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (14)$$

(14) Հավասարումից բխում է, որ մոլեկուլների շարժման միջին քառակուսային արագությունը կախված է միայն գազի բնույթից և ջերմաստիճանից: Տրված ջերմաստիճանում տվյալ գազի $\bar{u}$ -ն հաստատուն մեծություն է:

Գրաֆիկորեն Բոյլ-Մարիոտի օրենքը $p-v$ կոորդինատների համակարգում պատկերվում է հավասարակողմ հիպերբոլի տեսքով, որն ասիմպտոտորեն մոտենում է կոորդինատների առանցքներին (նկ. 3): Այդպիսի հիպերբոլի ցանկացած կետի համար աբսցիսների և օրդինատների մեծությունների արտադրյալները հավասար են իրար, այսինքն՝ $p_1 v_1 = p_2 v_2 = p_3 v_3$ և այլն: Յուրաքանչյուր A, B, C, D կետերի համար այդ արտադրյալները արտահայտվում են համապատասխան ուղղանկյունների հավասար մակերեսներով:

$p v - p(v)$ կոորդինատների համակարգում օրենքը պատկերվում է ուղիղ գծերի տեսքով, որոնք զուգահեռ են աբսցիսների առանցքին (նկ. 4): Գրաֆիկից հետևում է, որ անկախ գազի ճնշման (կամ ծավալի) փոփոխությունից տվյալ ջերմաստիճանի համար $p v$ արտադրյալը հաստատուն է: Այն գծերը, որոնք պատկերվում են հաստատուն ջերմաստիճանում ծավալի փոփոխության ազդեցությունը ճնշումից, կոչվում են իզոթերմներ: Իզոթերմներ են նաև, հաստատուն ջերմաստիճանում $p v$ արտադրյալի կախվածությունը p -ից (կամ v -ից) բնորոշող ուղիղները:

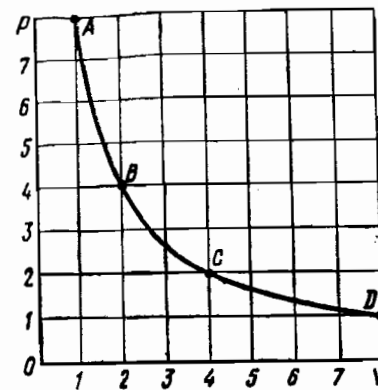
Բոյլ-Մարիոտի օրենքից բխում է հետևություն՝ գազի կոնցենտրացիան և խտությունը ուղիղ համեմատական են ճնշմանը (երբ $t = \text{const}$):

Այդ իսկ պատճառով էլ ելնելով (12). հավասարումից կարելի է գրել՝

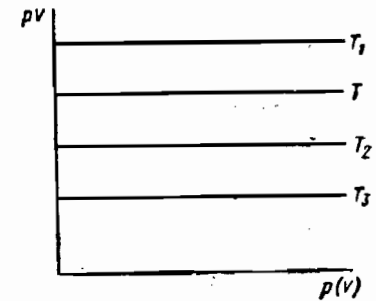
$$c_1/c_2 = p_1/p_2 \quad (15)$$

$$\rho_1/\rho_2 = p_1/p_2 \quad (16)$$

Գազի ծավալի կախվածությունը ջերմաստիճանից հաստատուն ճնշման դեպքում ապացուցվել է փորձնական ճանապարհով ֆրանսիացի գիտնական Գեյ-Լյուսակի կողմից, իսկ գազի ճնշման կախվածությունը ջերմաստիճանից հաստատուն ծավալի դեպքում՝ ֆրանսիացի գիտնական Շառլի կողմից: Երբեմն այդ երկու կախվածությունները միացնում են իբրև ընդհանուր՝ Շառլ-Գեյ-Լյուսակի օրենք: Գեյ-Լյուսակը հայտնաբերեց, որ գազի տվյալ զանգվածը 1° -ով տափաքանակի (հաստատուն ճնշման դեպքում) նրա ծավալը մեծանում է նրա 0°C -ում գրաված ծավալի $1/273,15$ -ով:



Նկ. 3. $p-v$ կոորդինատներում իզեալական գազի իզոթերմը



Նկ. 4. $p v - p(v)$ կոորդինատներում իզեալական գազի իզոթերմը

Ընդունենք, որ գազի ծավալը 0°C -ում եղել է v_0 , իսկ t աստիճանով տաքացնելիս՝ v_t , Δv -ն ծավալի աճն է: Այդ դեպքում

$$v_t = v_0 + \Delta v = v_0 + v_0 \frac{1}{273,15} t$$

կամ

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right) \quad (17)$$

$1/273,15 = \alpha$ մեծությունը կոչվում է ջերմային ընդարձակման գործակից. իզեալական գազերինը նույնն է և կախված չէ գազի բնույթից, ճնշումից, ծավալից և ջերմաստիճանից: Այսպիսով, երբ $p = \text{const}$

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \quad (18)$$

նթե գազի ծավալը մնում է հաստատուն, ապա ջերմաստիճանի բարձրացման հետ նկատվում է ճնշման մեծացման նմանատիպ օրինաչափություն, այն է՝ 1° -ով ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ (երբ ծավալը հաստատուն է) գազի տվյալ զանգվածի ճնշումը աճում է 0°C -ում եղած ճնշման $1/273,15$ -ով (Շառլի օրենք):

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t) \quad (19)$$

որտեղ α մեծությունը նույնպես հավասար է $1/273,15$ և կոչվում է գազի առաձգականության ջերմային գործակից:

Գեյ-Լյուսակի և Շառլի օրենքներն արտահայտող մաթեմատիկական

արտահայտությունը ավելի պարզ կդառնա, եթե մտցվի բացարձակ T ջերմաստիճանը:

(17) հավասարումը ձևափոխենք, օգտագործելով (2) հարաբերակցությունը.

$$v_t = v_0 \left(\frac{273,15+t}{273,15} \right) = \frac{v_0}{273,15} T,$$

Անտեսելով ինդեքսները և միավորելով բոլոր հաստատունները մեկ const' -ում, կստանանք՝

$$v = \text{const}' T \text{ (հաստատուն } p\text{-ի դեպքում)}, \quad (20)$$

նույն կերպ, (19) հարաբերակցությունից

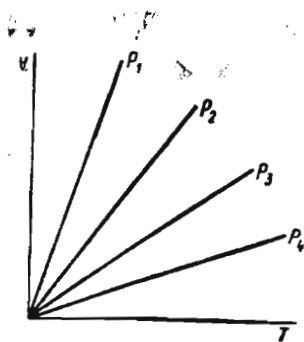
$$p = \text{const}'' T \text{ (հաստատուն } v\text{-ի դեպքում)}, \quad (21)$$

ներկու T_1 և T_2 ջերմաստիճանների համար կարելի է գրել՝

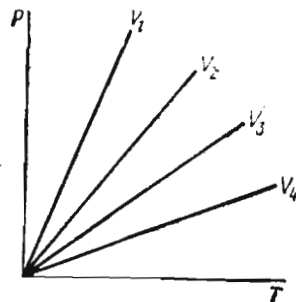
$$v_1/v_2 = T_1/T_2 \text{ (Գեյ-Լյուսակի օրենքը)} \quad (22)$$

$$p_1/p_2 = T_1/T_2 \text{ (Շարլի օրենքը)}, \quad (23)$$

այսինքն՝ իդեալական գազի տվյալ զանգվածի համար ճնշումը՝ հաստատուն ծավալի դեպքում և ծավալը՝ հաստատուն ճնշման դեպքում, ուղիղ համեմատական են բացարձակ ջերմաստիճանին (Շարլ-Գեյ-Լյուսակի օրենքը):



Նկ. 5. Իդեալական գազի իզոբարները ($v-T$)



Նկ. 6. Իդեալական գազի իզոխորները ($p-T$)

Գրաֆիկորեն այդ կախվածություններն արտահայտվում են կոորդինատների սկզբնականների դուրս եկող ուղիղների փնջով (նկ. նկ. 5 և 6, իդեալական գազի իզոբարներն ու իզոխորները):

■ Գեյ-Լյուսակի օրենքից հետևում է՝ հաստատուն ճնշման տակ գտնվող

գազի խտությունն ու կոնցենտրացիան հակադարձ համեմատական են բացարձակ ջերմաստիճաններին.

$$\rho_1/\rho_2 = T_2/T_1, \quad (24)$$

$$c_1/c_2 = T_2/T_1, \quad (25)$$

Կոնցենտրացիա և խտություն կոչվում են համապատասխանաբար՝ 1 մ³ ծավալում պարունակվող կիլոմոլերի թիվը և նյութի ընդհանուր (կգ).

$$c = n/v, \quad (26)$$

$$\rho = m/v, \quad (27)$$

Շարլի և Գեյ-Լյուսակի օրենքները արտածվում են մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական բանաձևից:

1811 թ. իտալացի գիտնական Ավոգադրոն հայտնագործեց օրենք, որը կոչվում է Ավոգադրոյի օրենք՝ միևնույն ջերմաստիճանի և ճնշման դեպքում տարբեր գազերի հավասար ծավալներում պարունակվում են միևնույն թվով մոլեկուլներ: Քանի որ ցանկացած գազի մեկ կիլոմոլում պարունակվում է $N_A = 6,025 \cdot 10^{23}$ միևնույն թվով մոլեկուլ, հետևաբար տարբեր գազերի 1 կմոլ-ը միևնույն ջերմաստիճաններում և ճնշման դեպքում կգրավի միևնույն ծավալը: Նորմալ պայմաններում $t = 0^\circ\text{C}$, $p = 101325$ Պա (760 մմ սն. սյան) ցանկացած գազի 1 կմոլը զբաղեցնում է 22,4 մ³ ծավալ: Այս մեծությունը հաճախ օգտագործում են հաշվարկների ժամանակ: Ավոգադրոյի օրենքը մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական հավասարման հետևությունն է: Այդ օրենքի արտածման համար նախօրոք գտնենք բացարձակ ջերմաստիճանի և մոլեկուլների համընթաց շարժման կինետիկ էներգիայի միջև եղած կապը: 1 կմոլ գազի համար օգտագործելով (11) և (3) հավասարումները, կստանանք.

$$RT = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2,$$

Քանի որ 1 կմոլ գազում պարունակվող բոլոր մոլեկուլների միջին $E_{\text{էէ}}$, կինետիկ էներգիան հավասար է՝

$$N_A \frac{m \bar{u}^2}{2}, \text{ ուստի } RT = \frac{1}{3} 2 E_{\text{էէ}},$$

Հետևաբար

$$T = \frac{2}{3R} E_{\text{էէ}} \quad (28)$$

կամ

$$E_{\text{էէ}} = \frac{3}{2} RT, \quad (29)$$

այսինքն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը համեմատական է գազի մոլեկուլ-ների համընթաց շարժման կինետիկ էներգիային: Ինչքան բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան ավելի արագ են շարժվում մոլեկուլները, նրանց կինետիկ էներգիան աճում է. ջերմաստիճանի իջեցման հետ նկատվում է մոլեկուլների կինետիկ էներգիայի նվազում: (29) հավասարումից հետևում է, որ երբ $T=0$, այսինքն $E_{\text{կին}}=0$: Հետևաբար, բացարձակ զրոն այնպիսի ջերմաստիճան է, որի դեպքում դադարում է մոլեկուլների համընթաց շարժումը (շարժման մյուս ձևերը այդ դեպքում դիտվում են): Սակայն հասնել այդպիսի ջերմաստիճանի անհնար է, քանի որ բացարձակ զրոյին շատ մոտ ջերմաստիճաններում անգամ նյութի մեջ դեռ նկատվում է մասնիկների թույլ արտահայտված ջերմային շարժում: Զերմություն այդ մնացորդները վերացնելու համար, պետք է ծախսել անսահմանորեն մեծ աշխատանք: Բացարձակ զրոյի անհասանելիության ավելի խիստ ապացույցը տրվում է թերմոդինամիկայի երկրորդ սկզբունքի հիման վրա (տես § 31):

Քի հիման վրա (տես § 31):

Բացարձակ զրոյի գոյության և գործնականում նրան հասնելու անհնարինությունը առաջինը փաստարկեց Լոմոնոսովը (1747): Նա հանդես եկավ այն ժամանակ գերիշխող ջերմածնի տեսություն քննադատությամբ, որը ջերմությունը դիտարկում էր իբր մատերիայի հատուկ տեսակ, Լոմոնոսովն ապացուցեց, որ ջերմությունը ոչ թե մատերիայի, այլ էներգիայի տեսակ է և կախված է շարժվող մասնիկների կինետիկ էներգիայից: Այդ ժամանակվանից ջերմության մասին ուսմունքը դրվեց ճիշտ գիտական հիմքի վրա:

Հիշտ գիտական հիմքի վրա:
Ընդունենք, որ կան երկու տարբեր գազեր: Առաջին գազի մոլեկուլի զանգվածը m_1 է, միջին քառակուսային արագությունը՝ $\overline{u_1}$, մոլեկուլների թիվը՝ N_1 : Երկրորդ գազի համար զանգվածը՝ m_2 , արագությունը՝ $\overline{u_2}$, մոլեկուլների թիվը՝ N_2 : v ծավալը, p ճնշումը և T շերմաստիճանը նույնն են: Պետք է ապացուցել, որ այդպիսի պայմաններում $N_1 = N_2$, նույնն են: Պետք է ապացուցել, որ համար երկուսն էլ (10) հավասարումը,

Առաջին և երկրորդ գաղերի համար կիրառենք (10) հավասարումը.

$$p_v = \frac{1}{3} m_1 N_1 \bar{u}_1^2; \quad p_v = \frac{1}{3} m_2 N_2 \bar{u}_2^2;$$

Քանի որ p -ն և v -ն միևնույնն են, ապա $m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = m_2 N_2 \bar{u}_2^2$: Բա-
ժանենք հապասարման երկու մասերը երկուսի.

$$\frac{m_1 \bar{u}_1^2}{2} N_1 = \frac{m_2 \bar{u}_2^2}{2} N_2,$$

Միևնույն ջերմաստիճանում մոլեկուլների կինետիկ էներգիան
միևնույնն է:

$$\frac{m_1 \bar{u}_1^2}{2} = \frac{m_2 \bar{u}_2^2}{2},$$

Հետևաբար՝ $N_1 = N_2$, այսինքն՝ Ավոգադրոյի օրենքը ճիշտ է:

Ավոգադրոյի օրենքը կարևոր դեր խաղաց քիմիայի զարգացման գործում: Այն հնարավորություն տվեց հաշվարկել տարբեր նյութերի ատոմային ատոմների և մոլեկուլների զանգվածների բացարձակ արժեքները: Քանի որ տվյալ նյութի կիլոգրամ-մոլեկուլային զանգվածը հավասար է նրա մեկ մոլեկուլի զանգվածին՝ բազմապատկած մոլեկուլների թվով, այսինքն՝ Ավոգադրոյի հաստատունով, $M = mN_A$, այսինքն մոլեկուլի զանգվածը հավասար է $m = M/N_A$: Գտնենք ^{12}C ատոմային իզոտոպի ատոմի զանգվածի բացարձակ արժեքը՝

$$m_c = \frac{12}{6,025 \cdot 10^{23}} = 1,992 \cdot 10^{-23} \text{ кг}$$

Այս եղանակով կարելի է հաշվարկել այլ տարրերի մոլեկուլների և ատոմների բացարձակ զանգվածները: Քանի որ այդ մեծությունները շատ փոքր են և հարմար չեն հաշվարկների համար, այդ պատճառով էլ գործածում են ատոմային (մոլեկուլային) զանգված հասկացությունը, որն էլ համապատասխանում է ատոմների (մոլեկուլների) զանգվածին, արտահայտված հարաբերական միավորներով: Զանգվածի ատոմական միավոր (զ. ա. մ.) ընդունված է ^{12}C ածխածնի իզոտոպի ատոմի զանգվածի $1/12$ -րդ մասը: Նրա մեծությունը կարելի է որոշել, բաժանելով $m_{\text{C-12}}$ -ի:

$$1 \text{ г. м. с.} = \frac{1,992 \cdot 10^{-23}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Պարզ և բարդ նյութերի, ինչպես նաև բոլոր հայտնի տարրերի ատոմային և մոլեկուլային զանգվածները արտահայտվում են պայմանական միավորներով: Քիմիական արտադրությունների տեխնոլոգիական հաշվարկներում լայնորեն օգտվում են գազային օրենքներից: Սակայն այդ օրենքների կիրառումը սահմանափակ է, նորմալ պայմաններում իդեալական գազերի օրենքները կիրառելի են բոլոր միատոմանի գազերի նկատմամբ (իններտ գազեր, մետաղների գոլորշիներ և այլն): Երկատոմանի գազերի համար (H_2 , N_2 , O_2 և այլն) այդ օրենքները կիրառելի են ավելի բարձր ջերմաստիճաններում ($100-200^\circ C$), իսկ երեք և չորսատոմանի գազերի համար (CO_2 , NH_3)՝ որոշ նոսրացման ժամանակ և բավական բարձր ջերմաստիճանում ($300-400^\circ C$ կարգի և ավելի բարձր):

Ապացուցված է, որ իդեալական գազերի օգտագործումը հաշվարկների ժամանակ տալիս է 1 %-ից ոչ ավելի սխալանք, եթե 1 կմոլ գազը ղբաղեցնում է 5 մ³-ից ոչ պակաս ծավալ (մեկ կ երկատոմանի գազերի համար), իսկ երեք կ բազմատոմանի գազերի համար՝ 20 մ³-ից ոչ պակաս:

9. Իրական գազեր: Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը

Իդեալական գազերի օրենքների արտաթման ժամանակ միջմոլեկուլային փոխազդման ուժերը և մոլեկուլների սեփական ծավալը անտեսվում էին: Քանի որ իրական գազերի մոլեկուլներն ունեն որոշակի սեփական ծավալ, իսկ նրանց միջև եղած փոխազդեցության բնույթը շատ ավելի բարդ է, քան առաձգական զնդերինը, ուստի իրական գազերը չեն կարող ճշտորեն ենթարկվել իդեալական գազերի օրենքներին: Ինչքան մեծ է գազի խտությունը (բարձր է ճնշումը և ցածր է ջերմաստիճանը) և նրա մասնիկների զանգվածը (ավելի ուժեղ է արտահայտվում գազի միջմասնիկային փոխազդեցությունը), այնքան ավելի շատ են լինում շեղումները:

Բոյլ-Մարիոտի օրենքից իրական գազերի շեղումները արտահայտվում են նրանում, որ հաստատուն ջերմաստիճանում pV արտադրյալը $\neq \text{const}$: Այդ լավ երևում է $pV - p$ կոորդինատային համակարգում ածխածնի դիօքսիդի իզոթերմներից (նկ. 7): Միայն բարձր ջերմաստիճաններում են իզոթերմները մոտենում

ուղիղ գծին, այսինքն՝ pV արտադրյալը դառնում է մոտավորապես հաստատուն (258°C իզոթերմը): Իրական գազերի ջերմային ընդարձակման գործակիցը $\alpha \neq 1/273,15$ և տարբեր գազերի համար այն տարբեր է (շեղումներ Գեյ-Լյուսակի օրենքից):

Նորմալ պայմաններում իրական գազերի մեծամասնության համար 1 կմոլի ծավալը հավասար չէ $22,4 \text{ մ}^3$ (շեղում Ավոգադրոյի օրենքից)*:

Իդեալական գազերի համար առական գազերի վարքի ճիշտ նկարագրման համար նույնպես չի կարող օգտագործվել:

Միջին ճնշումների համար իրական գազերի վիճակը բնորոշում է հոլանդացի գիտնական Վան-դեր-Վաալսի կողմից առաջարկած (1873 թ.) վիճակի հավասարումը: 1 կմոլ իդեալական գազի վիճակի հավասարման

մեջ (3) $pV = RT$, Վան-դեր-Վաալսը մտցրեց երկու ուղղում՝ p' (միջմոլեկուլային ձգողության ուժերը բնորոշող մեծություն) և b (ուղղում գազի մոլեկուլների սեփական ծավալի համար):

Քանի որ ձգողության ուժերը արտաքին ճնշման հետ գործում են միևնույն ուղղությամբ՝ ձգտելով կարծես լրացուցիչ կերպով սեղմել գազը, ապա p' (գազի ներքին ճնշում) ուղղումը հավասարման մեջ ունի «պլյուս» նշան: Մոլեկուլների սեփական ծավալի մեծությունը պետք է հանել գազի ընդհանուր ծավալից: Ինչպես ցույց տվեց Վան-դեր-Վաալսը, b ուղղումը հավասար է մոլեկուլների քառապատկած ծավալին և իրենից ներկայացնում է գազի սեղմման առավելագույն սահմանային ծավալը: Մոլեկուլների հետագա մոտեցումը անհնար է, քանի որ դրան սկսում են խանգարել էլեկտրաստատիկ վանման հսկայական ուժերի ի հայտ գալը: Այսպիսով, b -ն հաշվի է առնում ինչպես մոլեկուլների սեփական ծավալը, այնպես էլ փոքր տարածություններում նրանց միջև առաջացող վանողական ուժերը: 1 կմոլ գազի համար

$$b = 4 \frac{4}{3} \pi r^3 N_A,$$

որտեղ $4/3 \pi r^3$ -ը մեկ մոլեկուլի ծավալն է (գնդաձև է), N_A -ն Ավոգադրոյի հաստատունն է: Այսպիսով, հաշվի առնելով ուղղումները, իրական գազի վիճակի հավասարումը ունի հետևյալ տեսքը՝

$$(p + p')(V - b) = RT, \quad (30)$$

Վան-դեր-Վաալսը հայտնաբերեց, որ միջմոլեկուլային ձգողության ուժերը աճում են գազի խտության (ρ) քառակուսուն ուղիղ համեմատական կամ հակառակ համեմատական՝ նրա ծավալի քառակուսուն.

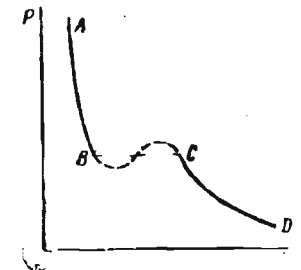
$$p' = a/V^2, \quad (31)$$

որտեղ a -ն համեմատականության գործակիցն է, որը հաշվի է առնում տվյալ նյութի մոլեկուլների փոխադարձ ձգողության ունակությունը (կախված է գազի բնույթից):

Տեղադրելով (31)-ը (30) հավասարման մեջ, կստանանք Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը՝

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (32)$$

Այն (V -ի համար) խորանարդային է և պարունակում է գազի բնույթից կախված a և b հաստատունները, որոնք կարելի է որոշել փորձնական ճանապարհով:



Նկ. 8. Իրական գազի իզոթերմը

* Իրական գազերի կիլոմոլային ծավալների ճշգրիտ արժեքները կարելի է գտնել աղյուսակներից:

Փոքր ճնշումների տիրույթում (գազի ծավալը մեծ է)՝ $a/\sqrt{2}$ և b ուղղումները աննշան մեծություններ են և կարելի է անտեսել: Այդ դեպքում մեծ սխալ թույլ չտալով, կարելի է օգտագործել իդեալական գազի ($n=1$) ավելի պարզ $pV=RT$ հավասարումը: Բարձր ճնշումների տիրույթում (32) հավասարումը տալիս է փորձնական տվյալների հետ չհամընկնող արդյունքներ, քանի որ առաջանում են միջմոլեկուլային վանողական ուժեր, որոնք վան-դեր-Վաալսի հավասարման մեջ քանակապես հաշվի չեն առնված: Միջին ճնշումների տիրույթում (32) հավասարումը ավելի ճշգրիտ է արտահայտում իրական գազի վիճակը, քան Մենդելևի հավասարումը (3):

(32) հավասարումով արտահայտվող p -ի և V -ի կախվածությունը, երբ $T=\text{const}$, կարելի է գրաֆիկորեն ներկայացնել իզոթերմի տեսքով: Ցածր ջերմաստիճաններում իզոթերմն ունի նկ. 8-ում պատկերված տեսքը: Նրա վրա կարելի է առանձնացնել երեք տիրույթներ՝ AB, BC, CD: AB-մասում V ծավալի փոքր փոփոխություններին համապատասխանում են p ճնշման ավելի մեծ փոփոխություններ: Այդ որակապես բնորոշում է հեղուկ վիճակը: CD մասում ծավալի և ճնշման միջև գոյություն ունի հակադարձ համեմատական կախում, որը բնորոշ է գազային վիճակին: BC տիրույթը համապատասխանում է գազի անցմանը հեղուկի կամ հեղուկին՝ գազի (գոլորշի): Փորձարարական իզոթերմների վրա այդ տիրույթը արտահայտվում է ծավալների առանցքին զուգահեռ գծով: Կորի S-աձև մասը (նկ. 8-ում ցույց է տրված կետագծով) հաշվարկված է ըստ (32) հավասարման և բնորոշում է մեծ մասամբ փորձով չիրականացվող նյութի վիճակները:

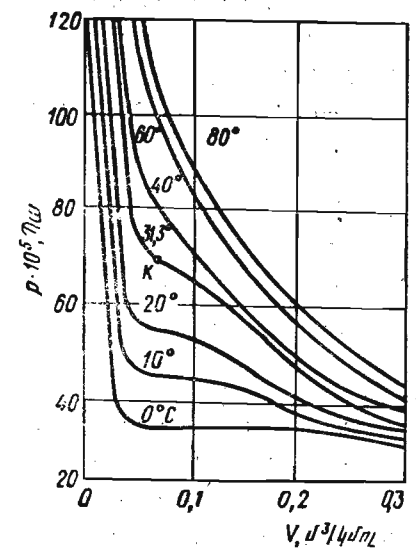
Փորձնական ճանապարհով ապացուցված է, որ գազը հեղուկի անցնելիս և հակառակը, չնայած համակարգի ծավալի փոփոխության, ճնշումը մնում է հաստատուն (երբ $t=\text{const}$): Դա տվյալ ջերմաստիճանում հագեցած գոլորշու ճնշումն է հեղուկի վրա: Այսպիսով, իրական գազի իզոթերմը բնութագրում է երկու ագրեգատային վիճակ՝ հեղուկ և գազային, ինչպես նաև նրանց անցումը մեկը մյուսին: Գազային հեղուկ վիճակի անցումը ուսումնասիրվել է ածխածնի դիօքսիդի օրինակով: Այդ գազը բավական հեշտ է հեղուկանում: Նկ. 9-ում պատկերված են աստիճանաբար բարձրացող ջերմաստիճանների իզոթերմները: Համեմատելով տարբեր ջերմաստիճանների իզոթերմները, կարելի է նկատել, որ ջերմաստիճանի բարձրացման հետ իզոթերմի հորիզոնական տիրույթը (8-րդ նկ-ի BC տիրույթը) կարճանում է, և վերջապես երբ $t=31,3^\circ\text{C}$ վերածվում է շրջման կետի (K կետը) (նկ. 9): Այդ ջերմաստիճանից բարձր իզոթերմները բնութագրում են գազի վիճակի փոփոխությունը: Իզոթերմի վրա BC հորիզոնական տիրույթի անհատացումը կարելի է ֆիզիկապես մեկնաբանել այսպես. տվյալ նյութի

համար գոյություն ունի ինչ-որ ջերմաստիճան, որից բարձր գազը ոչ մի պայմաններում չի վերածվում հեղուկի:

Այն ջերմաստիճանը, որից բարձր, անգամ շատ մեծ ճնշման տակ գազը չի կարող հեղուկացվել, կոչվում է կրիտիկական ջերմաստիճան: Ինչքան ցածր է ջերմաստիճանը կրիտիկականից, այնքան ավելի փոքր ճնշում է պետք գազը հեղուկացնելու համար: Կրիտիկական ջերմաստիճանում (T_{kr}) հեղուկացման համար անհրաժեշտ է ամենամեծ (կրիտիկական) ճնշում (P_{kr}): Այդ դեպքում համակարգի ծավալը կրիտիկական է (V_{kr}): Այսպիսով՝ T_{kr} , P_{kr} և V_{kr} մե-

մեծությունները բնութագրում են տվյալ նյութի կրիտիկական վիճակը և որոշվում են փորձարարական ճանապարհով: Կրիտիկական ջերմաստիճանի մասին ուսմունքը առաջին անգամ մտցվել է Մենդելևի կողմից (1860) և լայն կիրառություն է գտել գազերի հեղուկացման ժամանակ: Գազը հեղուկացնելու համար անհրաժեշտ է սառեցնել առնվազն մինչև T_{kr} (ավելի լավ է T_{kr} -ից էլ ցածր)՝ կիրառելով համապատասխան ճնշում: Ներկայումս բոլոր հայտնի գազերը որոշակի պայմաններում կարող են փոխարկվել հեղուկի: Հեղուկ գազերը հարմար է տեղափոխել: Դրանք օգտագործում են ցածր ջերմաստիճաններ ստանալու համար (հեղուկ հելիում, ազոտ և այլն):

Ցածր ջերմաստիճանների ստացումը և հեղուկացումը հիմնվում է Ջոուլ-Թոմսոնի էֆեկտի վրա: Դա հաստատուն ճնշումների միջակայքում (երբ բացակայում է ջերմափոխանակությունը շրջապատի հետ) ազատ ընդարձակման ժամանակ կատարվող ծավալի փոփոխմանը ուղեկցող ջերմաստիճանային էֆեկտն է: Ջերմաստիճանի զգալի իջեցում նկատվում է այն դեպքում, երբ ուժեղ կերպով սեղմված գազը բաց է թողնվում նոսրացված տարածության մեջ: Օրինակ՝ օդի ճնշումը 200 անգամ իջեցնելու ժամանակ (202,6-ից մինչև 1,013 բար*) սենյակային ջերմաստիճանում նկատվում է նրա սառեցումը 35°C աստիճանով: Եվ այսպես,



Նկ. 9. Ածխածնի դիօքսիդի իզոթերմները ($p-x$)

* 1 բար = 10^5 Պա

գազի ընդարձակման ժամանակ, երբ մոլեկուլները հեռացվում են միմյանցից, կատարվում է էներգիայի ծախս, որը հաղթահարում է մոլեկուլների փոխադարձ ձգողական ուժերը: Իդեալական գազերի դեպքում, որտեղ բացակայում են մասնիկների միջև եղած փոխազդեցության ուժերը, Ջոուլ-Թոմսոնի էֆեկտը ցանկացած պայմաններում հավասար է զրոյի: Այսպիսով, ազատ ընդարձակման ջերմային էֆեկտի ուսումնասիրությունը իդեալական գազերի օրենքներից իրական գազերի շեղման աստիճանը որոշող եղանակներից մեկն է՝ համակարգերի ոչ իդեալականության չափանիշը:

Ոչ բարձր ճնշումների դեպքում, Վան-դեր-Վաալսի հավասարման օգտագործումով կատարված հաշվարկները բոլոր գազերի համար տալիս են բավական ճշգրիտ արդյունքներ: Բայց այդ հաշվարկները բարդ են, պահանջում են յուրաքանչյուր գազի a և b յուրահատուկ հաստատունների իմանալը և գործնականում հազվադեպ են կիրառվում:

Բարձր ճնշումների ժամանակ (գազի խտությունը մեծ է, 1 կմոլի ծավալը 0,3 մ³-ից քիչ է) կամ երբ գազը գտնվում է հեղուկացման կետի մոտ, Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը հաշվարկների համար ընդհանրապես դառնում է ոչ կիրառելի: Այսպիսի դեպքերում օգտագործում են Մենդելեևի հավասարումը՝ նրա մեջ մտցնելով Z_c ուղղման գործակից, որը կոչվում է գազի սեղմելիության գործակից: Այն կարելի է որոշել

$$Z_c = \frac{pV}{RT} \quad (33)$$

հավասարումից:

Գազի սեղմելիության գործակիցը որոշում են փորձնական ճանապարհով: Գոյություն ունի գազերի Z_c -երի նշանակությունների աղյուսակ՝ բերված ճնշման π մեծությունից և $t_{բեզ}$ ջերմաստիճանից կախված, որոնք հաշվարկում են, օգտագործելով գազերի կրիտիկական պարամետրերը՝

$$\pi = p/p_{կր} \quad (34)$$

$$t_{բեզ} = T/T_{կր} \quad (35)$$

որտեղ p -ն գազի ճնշումն է, Պա, $p_{կր}$ -ը կրիտիկական ճնշումն է, Պա, T -ն՝ գազի ջերմաստիճանը, K, $T_{կր}$ -ը՝ գազի կրիտիկական ջերմաստիճանը, K: Իդեալական գազի համար pV/RT հարաբերությունը և Z_c -ն հավասար են 1,000: Իրական գազերի համար Z_c -ն այս կամ այն չափով տարբերվում է մեկից: Այսպիսով, Z_c սեղմելիության գործակիցը բնորոշում է իդեալական վիճակից իրական գազի շեղումները:

10. Գազային խառնուրդներ: Դալտոնի օրենքը

Տեխնիկայում հաճախ օգտագործվում են գազերի տարբեր խառնուրդներ: Նրանցից շատերը գազային լավ ժառանգություններ են (բնական, դոմնային, գեներատորային գազերը), մի քանիսը ծառայում են իբրև արժեքավոր քիմիական հումք և լայնորեն կիրառվում են մի շարք նյութերի սինթեզի ժամանակ (նավթային գազերը, օդը, կոքսային գազը և այլն): Եթե գազային խառնուրդը ենթարկվում է իդեալական գազերի օրենքներին, այն կոչվում է իդեալական գազային խառնուրդ: Իրական գազային խառնուրդները այնքան ավելի շատ են շեղվում իդեալական գազերից, ինչքան մեծ է նրանց խտությունը (ջերմաստիճանը ցածր է, իսկ ճնշումը՝ բարձր): Իդեալական գազային խառնուրդների հիմնական օրենքը Դալտոնի օրենքն է՝

Քիմիապես իրար հետ չփոխազդող գազերից բաղկացած խառնուրդի ընդհանուր ճնշումը՝ (p_{Σ}), հավասար է նրա մեջ մտնող բոլոր գազերի պարջիալ ճնշումների գումարին ($p_1, p_2, p_3, \dots$):

$$p_{\Sigma} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (36)$$

Պարջիալ ճնշումը հավասար է իդեալական գազի այն ճնշմանը, որը նա կունենար, եթե գրավեր նույն այն ծավալը, որ գրավում է իդեալական գազերի խառնուրդը, և ունենար նույն ջերմաստիճանը: Գազային խառնուրդների համար, բարձր ճնշումների և ցածր ջերմաստիճանների տիրույթում, Դալտոնի օրենքը դառնում է ոչ ճիշտ:

Գազերի խառնուրդում յուրաքանչյուր գազի համար կարող է կիրառվել վիճակի հավասարումը (1):

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V_{բեզ1}}, \quad (37)$$

$$p_2 = n_2 \frac{RT}{V_{բեզ2}}, \quad (38)$$

$$p_3 = n_3 \frac{RT}{V_{բեզ3}}, \quad (39)$$

և այլն, որտեղ $V_{բեզ}$ -ը գազային խառնուրդի ընդհանուր ծավալն է, $n_1, n_2, n_3, \dots$ -ը՝ խառնուրդում եղած առանձին գազերի մոլերի թիվը: Տեղադրելով այդ արտահայտությունները (36) հավասարման մեջ և կատարելով համապատասխան ձևափոխումներ, կստանանք իդեալական գազերի խառնուրդի համար վիճակի հավասարումը (40):

$$p_{\Sigma} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V_{\Sigma}}$$

կամ

$$p_{\Sigma} \cdot V_{\Sigma} = \sum nRT, \quad (40)$$

որտեղ Σn -ը խառնուրդում գազերի մոլերի ընդհանուր գումարն է:

Պարզիալ ճնշումից բացի գազային խառնուրդներում տարբերում են յուրաքանչյուր գազի պարզիալ ծավալը՝ V_1, V_2, V_3 և այլն:

Պարզիալ է կոչվում այն ծավալը, որը կգրադենցներ գազերի իդեալական խառնուրդի բաղադրության մեջ մտնող առանձին իդեալական գազը, եթե նույն քանակի դեպքում նա ունենար խառնուրդի ճնշումն ու ջերմաստիճանը: Խառնուրդի մեջ մտնող բոլոր իդեալական գազերի պարզիալ ծավալների գումարը հավասար է խառնուրդի ընդհանուր ծավալին՝

$$V_{\Sigma} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$$

Խառնուրդի որևէ գազի համար կիրառենք Բոյլ-Մարիոտի օրենքը՝

$$p_{\Sigma} V_1 = p_1 V_{\Sigma} \quad \text{կամ} \quad p_1 / V_1 = p_{\Sigma} / V_{\Sigma} \quad (41)$$

Նույն ձևով կարելի է գրել երկրորդ, երրորդ և այլն գազերի համար: Իդեալական գազային խառնուրդի ցանկացած բաղադրիչ գազի պարզիալ ճնշման հարաբերությունը այդ գազի պարզիալ ծավալին բոլոր գազերի համար նույնն է և հավասար է խառնուրդի ընդհանուր ճնշման հարաբերությանը նրա ընդհանուր ծավալին: (41) հավասարումից կարելի է որոշել խառնուրդներում գազերի պարզիալ ծավալները:

Սովորաբար պարզիալ ճնշումը գտնում են ընդհանուր ճնշումից, նկատի ունենալով գազային խառնուրդի բաղադրությունը: Գազային խառնուրդների բաղադրությունն արտահայտում են կոռային և ծավալային տոկոսներով, կիլոմոլային (մոլային) բաժիններով և կիլոմոլային (մոլային) տոկոսներով:

Ծավալային տոկոսն արտահայտվում է 100 մ³ (կամ 100 սմ³) խառնուրդում եղած տվյալ գազի խորանարդ մետրերի (կամ սմ³) թվով, խառնուրդի ջերմաստիճանին և ճնշմանը համապատասխան:

$$V_1, \% = \frac{V_1}{V_{\Sigma}} \cdot 100; \quad V_2, \% = \frac{V_2}{V_{\Sigma}} \cdot 100 \quad \text{և այլն}$$

$V_1 / V_{\Sigma} = r_1; V_2 / V_{\Sigma} = r_2$ և այլն հարաբերությունները կոչվում են, համապատասխանաբար, առաջին, երկրորդ և այլն գազերի ծավալային բաժիններ:

Գազային խառնուրդների բաղադրության արտահայտությունը ծավալային տոկոսներով լայնորեն կիրառվում է գազային անալիզում:

100 կգ (100 գ) գազային խառնուրդում եղած տվյալ գազի կիլոգրամների (գրամների) թիվը այդ գազի կոռային տոկոսն է՝

$$m_1, \% = \frac{m_1}{m} \cdot 100; \quad m_2, \% = \frac{m_2}{m} \cdot 100 \quad \text{և այլն,}$$

որտեղ m_1 -ը, m_2 -ը ... առանձին գազերի զանգվածներն են, m -ը՝ խառնուրդի ընդհանուր զանգվածը:

$m_1/m, m_2/m$ հարաբերությունները կոչվում են տվյալ գազի կոռային բաժին:

Տվյալ գազի կիլոմոլերի (մոլերի) թվի հարաբերությունը գազային խառնուրդը կազմող գազերի կիլոմոլերի (մոլերի) ընդհանուր թվին կոչվում է կիլոմոլային (մոլային) բաժին:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_1}{\sum n};$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_2}{\sum n};$$

$$N_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_3}{\sum n},$$

որտեղ N_1, N_2, N_3 -ը՝ առաջին, երկրորդ, երրորդ, ... գազերի, կիլոմոլային (մոլային) բաժիններն են, n_1, n_2, n_3 -ը՝ խառնուրդի առանձին գազերի կիլոմոլերի (մոլերի) թիվը, $\Sigma n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ -ը խառնուրդի բոլոր գազերի կիլոմոլերի (մոլերի) ընդհանուր գումարն է:

Կարելի է ապացուցել, որ իդեալական գազերի համար $r_1 = N_1, r_2 = N_2, r_3 = N_3$... և այլն, այսինքն՝ միևնույն խառնուրդի համար գազերից յուրաքանչյուրի ծավալային բաժինը հավասար է խառնուրդում նրա մոլային բաժնին:

Մոլային բաժինների գումարը հավասար է մեկի ($N_1 + N_2 + N_3 + \dots = 1$): 100 անգամ մեծացված մոլային (ծավալային) բաժինը կոչվում է մոլային տոկոս:

Գազային խառնուրդի ընդհանուր ճնշումը սովորաբար չափվում է գործիքների օգնությամբ: Խառնուրդում առանձին գազերի պարզիալ ճնշումները անմիջապես չափել հնարավոր չէ: Նրանց մեծությունները որոշում են Գալտոնի օրենքի օգնությամբ: Առանձին գազերի պարզիալ ճնշումների հավասարումները (37), (38), (39) բաժանելով անդամ առ անդամ. (40) հավանարման վրա, կստանանք.

$$p_{\Sigma} = \frac{p_1}{\sum n} \quad \text{կամ} \quad p_1 = \frac{n_1}{\sum n} p_{\Sigma}$$

նույն ձևով p_2 -ի և p_3 -ի համար՝

$$p_2 = \frac{n_2}{\sum n} p_{\Sigma q}; \quad p_3 = \frac{n_3}{\sum n} p_{\Sigma q}.$$

կամ

$$p_1 = N_1 p_{\Sigma q}; \quad p_2 = N_2 p_{\Sigma q}; \quad p_3 = N_3 p_{\Sigma q}, \quad (42)$$

այսինքն՝ գազային խառնուրդի ցանկացած գազի պարզիալ ննշումը հավասար է խառնուրդում այդ գազի մոլային (կիլոմոլային) բաժնին՝ բազմապատկած խառնուրդի ընդհանուր ննշմամբ:

Դալտոնի օրենքից բխում է շատ կարևոր հետևություն, որին հաճախ դիմում են տեխնոլոգիական հաշվարկների ծավալակ: Նթե հայտնի է գազերի խառնուրդի ծավալային (կամ մոլային) բաղադրությունը, ապա բոլոր ֆիզիկական հաստատունները (միջին մոլեկուլային զանգված, գազային խառնուրդի խտություն, տեսակարար կշիռ, ջերմունակություն և այլն) կարելի է հաշվել խառնման կաճոնի համաձայն (պայմանով, որ գազերի խառնումը չի ուղեկցվում ծավալի փոփոխությամբ):

Նշանակելով գազային խառնուրդի բաղադրիչ մասերի հաստատունները՝ $k_1, k_2, k_3 \dots$ խառնուրդում այդ նյութերի ծավալային (մոլային) բաժինները՝ $r_1, r_2, r_3 \dots$, գտնում են գազերի խառնուրդի ընդհանուր հաստատունը՝ K -ն, հետևյալ բանաձևով՝

$$K = k_1 r_1 + k_2 r_2 + k_3 r_3 + \dots \quad (43)$$

Գազային խառնուրդի գործնական հաշվարկներում հաճախ օգտագործում են (44) բանաձևը, որը թույլ է տալիս տվյալ գազային խառնուրդի բաղադրությունը արտահայտել կշռային տոկոսներով, ելնելով այդ նույն խառնուրդի՝ տվյալ բաղադրության ծավալային բաժիններից՝

$$m_k, \% = r_k 100 \frac{M_k}{M_{\Sigma}}, \quad (44)$$

որտեղ r_k -ն խառնուրդում առանձին գազի ծավալային բաժինն է, M_k -ն այդ գազի մոլեկուլային զանգվածն է, M_{Σ} -ը՝ գազային խառնուրդի միջին մոլեկուլային զանգվածը:

Բ. Հեղուկ վիճակ

11. Հեղուկ վիճակի բնորոշումը

Իրենց հատկություններով հեղուկները գազերի և պինդ մարմինների միջև գրավում են միջանկյալ դիրք: Կրիտիկական ջերմաստիճանին մոտ

նրանք ցուցաբերում են որոշ նմանություն գազերին (և գոլորշիներին): Կրիտիկական ջերմաստիճանում հեղուկ և գազային վիճակների հատկությունները լրիվ համընկնում են: Պնդացման ջերմաստիճաններին մոտ ջերմաստիճաններում հեղուկները դրսևորում են մեծ նմանություն պինդ մարմիններին (նրանցում ստեղծվում են բյուրեղային կառուցվածքի սաղմերը):

Ռենտգենյան ախտիզի կիրառումը ցույց տվեց, որ հեղուկների ներսում գոյություն ունի մասնիկների դասավորվածության որոշ կարգավորվածություն նաև պնդացման կետից հետո գտնվող ջերմաստիճաններում: Այն դեպքում, երբ պինդ նյութերում մասնիկների օրինաչափ հերթափոխվելը տեղի է ունենում բյուրեղի ամբողջ ծավալում («նեոավոր կարգ»), ապա հեղուկներում այն նկատվում է միայն ընտրած մասնիկի հետ հարևանության մեջ («մեոավոր կարգ»), այնուհետև կարգավորվածությունը խախտվում է մասնիկների քառասյին ջերմային շարժման հետևանքով: Այդ պատճառով հեղուկները չունենալով ձև, հոսուն են:

Ներկայումս գիտնականները գտնում են, որ հեղուկների ներքին կառուցվածքը ավելի նման է պինդ մարմիններին, քան գազերին: Ի տարբերություն գազերի, հեղուկներում մոլեկուլները գտնվում են ավելի մոտ տարածություններում (մոլեկուլների սեփական չափսերի կարգի): Հեղուկներում մոլեկուլների միջև եղած հարակցական ուժերը զգալի են և պայմանավորում են ներքին ճնշման մեծությունը: Այսպես, 373°K -ում ջրի ներքին ճնշումը հավասար է $2,05 \cdot 10^9$ Պա: Ներքին մեծ ճնշման պատճառով հեղուկները, ինչպես և պինդ մարմինները, գործնականորեն անսեղմելի են: Օրինակ՝ ճնշումը 500 անգամ (10^5 -ից մինչև $5 \cdot 10^7$ Պա) մեծացնելիս, ջրի ծավալը 20°C -ում փոքրանում է ընդամենը 1,022 անգամ:

Հեղուկները չեն ենթարկվում Բոյլ-Մարիոտի և իդեալական գազերի մյուս օրենքներին: Նրանց ջերմային ընդարձակման գործակիցները ղգալիորեն ավելի փոքր են, քան գազերինը և կախված են հեղուկների բնույթից: Հեղուկների կիլոմոլային ծավալները բնութագրվում են փոքր մեծություններով և, միևնույն պայմաններում, բոլոր հեղուկների մոտ տարբեր են: Այսպես, նորմալ մթնոլորտային ճնշման տակ և 20°C -ում ջրի, էթիլ սպիրտի և բենզոլի կիլոմոլային ծավալները համապատասխանաբար հավասար են՝ 0,018, 0,0583 և 0,0889 մ³/կմոլ:

Հեղուկների վիճակի տեսական հավասարումը դեռ դուրս բերված չէ: Վան-դեր-Վալսի հավասարումը (32) հեղուկների համար կիրառելի չէ, քանի որ նրանում հաշվի չեն առնված հեղուկների մոլեկուլների միջև ղգալի չափով արտահայտվող վանդալական ուժերը:

Յուրաքանչյուր հեղուկ բնութագրվում է մի շարք ֆիզիկական մեծություններով՝ ρ խտությամբ, t սառեցման, t_m եռման, T_{kr} կրիտիկական ջերմաստիճանով, ε դիէլեկտրիկական թափանցելիությամբ, η բեկման, σ մակերեսային լարվածության, η ներքին շփման գործակիցներով և այլն: Հեղուկների հատկությունների վրա մեծ ազդեցություն է գործում նրանց մոլեկուլների պոլյարությունը: Պոլյար մոլեկուլների միմյանց փոխազդման հետևանքով հեղուկների ներսում կարող են գոյանալ տարբեր ամրության մոլեկուլային կոմպլեքսներ (ասոցիատներ): Նշված երևույթը կոչվում է մոլեկուլների ասոցիացիա: Ուժեղ ասոցիացված հեղուկներ են ջուրը, սպիրտները, հեղուկ ամոնիակը, քացախաթթուն և այլն: Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ուժեղանում է մոլեկուլների շարժումը և մոլեկուլային կոմպլեքսները կարող են տրոհվել առանձին մոլեկուլների: Որոշ դեպքերում ասոցիատներն այնքան ամուր են, որ պահպանվում են անգամ գազային վիճակում: Մոլեկուլների ասոցիացիան առաջացնում է հեղուկների ջերմունակության, եռման ջերմաստիճանի, գոլորշազոյացման ջերմության և բեկման գործակցի մեծացում:

12. Հեղուկների մակերեսային լարվածությունը: Մակերեսային լարվածության չափումը

Այլ միջավայրի հետ սահմանակցող հեղուկի մակերեսային շերտը իր հատկություններով տարբերվում է ծավալի ներսում գտնվող շերտերից: Միջմոլեկուլային ձգողական ուժերի անհավասարակաշռության հետևանքով ցանկացած հեղուկի մակերեսային շերտում գործում են ուժեր, որոնք ձգտում են առավելագույն չափով (մինչև մինիմում) պակասեցնել նրա մակերեսը: Դրանք մակերեսային լարվածության ուժերն են:

Դիտարկենք երկու մոլեկուլներ, որոնցից մեկը գտնվում է հեղուկի ներսում (A մոլեկուլը), իսկ մյուսը՝ արտաքին շերտում (B մոլեկուլը) (նկ. 10):

Նշված մոլեկուլների շուրջը արտագծենք միջմոլեկուլային ձգողության ուժերի ազդեցության շրջանները (մոլեկուլային ազդեցության շրջանի շառավիղը 10^{-9} մ կարգի է):

Հեղուկի ներսում գտնվող A մոլեկուլը հավասար չափով շրջապատված է այդպիսի մոլեկուլների ահռելի քանակությամբ: Այդ պատճառով տվյալ մոլեկուլի վրա ազդող բոլոր մոլեկուլային ազդեցությունների արդյունքը հավասար կլինի զրոյի: Հետևաբար, ինչպես A մոլեկուլը, այնպես էլ ներքին շերտերի մյուս մոլեկուլները միջմոլեկուլային ձգո-

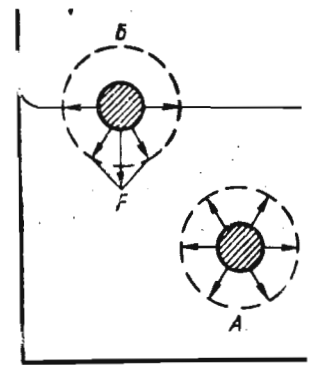
ղության ուժերի ազդման իմաստով գտնվում են հավասարակշռված վիճակում: B մոլեկուլը, գտնվելով մակերեսային շերտում, ձգվում է ինչպես գոլորշու մոլեկուլների, այնպես էլ հեղուկի մոլեկուլների կողմից: Սակայն հեղուկի մոլեկուլների կողմից ձգողական ուժերը գոլորշու մոլեկուլների համեմատ ավելի մեծ են: Տվյալ դեպքում համազոր F-ը ուղղված է դեպի ներքև և, կարծես, ձգտում է ներս քաշել մոլեկուլը դեպի հեղուկի ներսը: Այդպիսի ներգործությանը ենթակա են մակերեսային շերտի բոլոր մոլեկուլները, որի հետևանքով առաջանում է լարվածություն և հեղուկի մակերեսը ձգտում է հնարավորին չափ կրճատվել:

Դրանով էլ պայմանավորված է ցողի, սնդիկի կաթիլների սֆերիկ ձևը (տվյալ ծավալի դեպքում գնդի մակերեսը ամենափոքրն է): Հեղուկի մակերեսը մեծացնելու համար մակերեսային լարվածության ուժերի դեմ անհրաժեշտ է կատարել որոշ աշխատանք: Այդ աշխատանքը ձևափոխվում է մակերեսային շերտի պոտենցիալ էներգիայի: Այսպիսով, մակերեսային շերտում գտնվող յուրաքանչյուր մոլեկուլ հեղուկի խոր շերտերում գտնվող մոլեկուլների էներգիայի պաշարի համեմատ ունի էներգիայի որոշ ավելցուկ: Ինչքան մեծ է հեղուկի մակերեսը, այնքան մեծ է նրա մակերեսային էներգիան: Մակերեսային էներգիայի մեծությունը կախված է տվյալ հեղուկի և նրա հետ սահմանակցող միջավայրի բնույթից: Միջավայրերի տարբեր սահմանագծերում միևնույն հեղուկի համար F ուժի արդյունարար մեծությունը, ինչպես նաև մակերեսային էներգիայի պաշարը կլինեն տարբեր:

Հեղուկի մակերեսային էներգիան՝ նրա և տվյալ միջավայրի սահմանագծում, քանակապես բնութագրվում է տեսակաբար մակերեսային էներգիայի մեծությամբ կամ մակերեսային լարվածության σ գործակցով և արտահայտվում է այն աշխատանքի մեծությամբ (ջոուլներով), որն անհրաժեշտ է ծախսել միավոր (1 մ^2) մակերեսի առաջացման ժամանակ և կամ մակերեսի միավոր երկարության վրա ազդող այն ուժի միավորներով (H/մ), որը ձգտում է առավելագույն չափով կրճատել հեղուկի մակերեսը՝

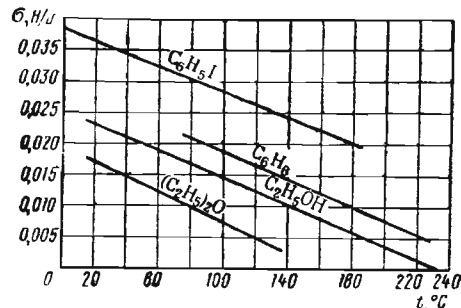
$$\sigma = A/\Delta = \Delta/\Delta^2 = H\Delta/\Delta^2 = H/\Delta, \quad (45)$$

Գործնականում հաճախ հարկ է լինում հաշվի առնել հեղուկների մակերեսային լարվածության մեծությունները: Այսպես, հեղուկի շերտի



Նկ. 10. Մակերեսային լարվածության առաջացման սխեմա

միջով անցնող գազի պղպջակների, ինչպես նաև կաթիլների շափսը, հեղուկի մակերեսի տեսքը (մենիսկ), պինդ նյութերի մակերեսների թրջելիությունը և ոչ թրջելիությունը, կայուն փոփոխի գոյացումը (սա մեծ նշանակություն ունի օգտակար հանածոների հարստացման պրոցեսներում) կախված են σ -ից: Ամենամեծ մակերեսային լարվածություն ունի սնդիկը ($\sigma = 472 \times 10^{-3}$ Ն/մ 20° C-ում): Բավականին մեծ է ջրի մակերեսային լարվածության գործակիցը ($\sigma = 72,75 \times 10^{-3}$ Ն/մ 20° C-ում):



Նկ. 11. Հեղուկների մակերեսային լարվածության փոփոխությունը ջերմաստիճանից

մակերեսային լարվածությանը ջուր-բենզոլ սահմանագծում: Այդ պատճառով էլ, երբ տալիս են որևէ հեղուկի մակերեսային լարվածության արժեքը, անպայման նշում են, թե ինչ սահմանագծում է այն չափված: Լուծույթների մակերեսային լարվածությունը կախված է լուծված նյութի բնույթից և լուծույթի կոնցենտրացիայից:

Տվյալ հեղուկի մակերեսային լարվածությունը զգալիորեն իջեցնող նյութերը կոչվում են մակերեսաորեն-ակտիվ: Ջրի համար մակերեսորեն ակտիվ են սպիրտները, օճառները, սպիտակուցային նյութերը: Այդպիսի նյութերի ավելացումը ջրին հեշտացնում է փոփոխումը, այսինքն հեղուկի մեծ քանակության նոր մակերեսային թաղանթների գոյացումը, որը բացատրվում է ջրի σ -ի փոքրացմամբ: Հեղուկի մակերեսային լարվածությունը մեծացնող նյութերը կոչվում են մակերեսաորեն ոչ ակտիվ: Օրինակ՝ ջրի մակերեսային լարվածությունը մեծանում է հանքային թթուների, հիմքերի, որոշ անօրգանական աղերի լուծման ժամանակ:

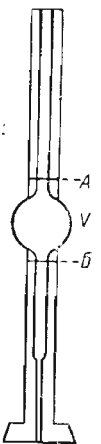
Հեղուկների մակերեսային լարվածությունը կախված է ջերմաստիճանից: Ինչպես ապացուցեց Մենդելևը (1860) հեղուկների մակերեսային լարվածությունը ջերմաստիճանի բարձրացման հետ գծայնորեն ընկնում է: Նկ. 11-ում ցույց է տրված որոշ հեղուկների համար σ -ի փոփոխությունը ջերմաստիճանից: Դիտարկելով σ -ի փոքրացումը ջեր-

մաստիճանի աճից, Մենդելևը եկավ այն եզրակացության, որ յուրաքանչյուր նյութի համար պետք է գոյություն ունենա մի ջերմաստիճան, որի ժամանակ σ -ն դառնում է զրոյին հավասար, այսինքն՝ մի ջերմաստիճան, որից բարձր նյութը արդեն չի կարող հեղուկ վիճակում գոյություն ունենալ: Այդ ջերմաստիճանը Մենդելևն անվանել է հեղուկների բացարձակ եռման կետ: Ավելի ուշ այն սկսեցին անվանել կրիտիկական ջերմաստիճան:

Կրիտիկական ջերմաստիճանը բավական հեշտ կարելի է որոշել եթերի համար՝ հեղուկի մենիսկի անհայտացումով (գոյացումով), երբ մի փոքր քանակի եթեր տաքացնում (սառեցնում) են հաստ պատերով զոդված ապակյա սրվակի մեջ: Տաքացմանը զուգընթաց գոլորշիների խտությունը եթերի վրա անընդհատ մեծանում է, իսկ հեղուկ եթերի խտությունը փոքրանում է: Վերջապես, երբ որոշ ջերմաստիճանում գոլորշու խտությունը կհավասարվի հեղուկի խտությանը ($\rho_{\text{գոլ}} = \rho_{\text{հ}}$), մենիսկը անհայտանում է, իսկ մակերեսային լարվածությունը հավասարվում է զրոյի: Ընդ որում սրվակը լցված կլինի համասեռ նյութով, որը միևնույն ժամանակ օժտված է ինչպես գոլորշու (գազի), այնպես էլ հեղուկի հատկություններով: Բոլոր այս երևույթները դիտվում են կրիտիկական ջերմաստիճանում: Կրիտիկական ջերմաստիճանից բարձր գոյություն ունի միայն նյութի գազային վիճակ: Եթե կրիտիկական ջերմաստիճանից աննշան անգամ ցածր սառեցնենք սրվակը, նորից երևան է գալիս միջավայրերի խտությունների տարբերություն և անմիջապես առաջանում է հեղուկի մենիսկը:

Հետևաբար, կրիտիկական ջերմաստիճանին կարելի է տալ և այսպիսի բնորոշում. դա մի ջերմաստիճան է, որի ժամանակ գազի (գոլորշու) և հեղուկի հատկությունները նույնն են, իսկ մակերեսային լարվածությունը հավասար է զրոյի:

Հեղուկների մակերեսային լարվածության չափումները կատարվում են տարբեր մեթոդներով: Ամենապարզը, թեպետև ոչ ամենճշգրիտը, ստալագմոմետրի օգտագործման վրա հիմնված մեթոդն է: Ստալագմոմետրը մազանոթով և ծայրում հղկված հարթակ ունեցող պիպետկա է (նկ. 12): Ստալագմոմետրի մեջ հեղուկը ներս է քաշվում մինչև A նիշը, որից հետո այն կաթիլներով բաց են թողնում ստալագմոմետրից մինչև B նիշը՝ միաժամանակ հաշվելով կաթիլները: Մեթոդի սկզբունքը մաշանոթից արտածորող կաթիլի զանգվածի որոշումն է նրա կտրման պահին: Կաթիլը կտրվում է այն ժամանակ, երբ նրա զանգվածը աննշան չափով կգերազանցի մակերեսային լար-



Նկ. 12. Ստալագմոմետր

վածություն ունի: Ենթադրենք, որ կաթիլի կտրման պահին նրա զանգվածը հավասարակշռվում է մակերեսային լարվածությամբ: Այդ դեպքում փորձի նպատակը հեղուկի մի կաթիլի զանգվածի որոշումն է:

Ա նիշից մինչև Ե նիշը արտահոսող հեղուկի ծավալը նշանակենք V -ով, կաթիլների թիվը այդ ծավալում՝ $n_{կ}$ -ով, հեղուկի խտությունը $\rho_{կ}$ -ով և ծանրության ուժի արագացումը՝ g -ով, այդ դեպքում մեկ կաթիլի զանգվածը՝ m -ը, կարելի է հաշվարկել հետևյալ բանաձևով՝

$$m = \frac{V \rho_{կ} g}{n_{կ}}$$

Մակերեսային լարվածությունը հավասար է $2\pi r \sigma_{կ}$, որտեղ r -ը մազանոթի շառավիղն է, $\sigma_{կ}$ -ը՝ մակերեսային լարվածության գործակիցը:

$$m = 2\pi r \sigma_{կ} \text{ կամ } \frac{V \rho_{կ} g}{n_{կ}} = 2\pi r \sigma_{կ}$$

Տվյալ ստալագմոմետրի համար $2\pi r$ հաստատուն մեծությունը նշանակենք k -ով: Այդ դեպքում՝

$$\frac{V \rho_{կ} g}{n_{կ}} = k \sigma_{կ}$$

որտեղից

$$\sigma_{կ} = \frac{V \rho_{կ} g}{n_{կ} k} \quad (46)$$

Որպեսզի հաշվարկներից բացառվի գործիքի V և k դժվար չափվող հաստատունների որոշումը, նմանատիպ փորձ կատարում են թորած ջրով: Հաշվի առնելով փորձով գտնված ջրի կաթիլների n_{H_2O} թիվը V ծավալում կարելի է գրել՝

$$\sigma_{H_2O} = \frac{V \rho_{H_2O} g}{n_{H_2O} k}$$

Ըստ անդամների (46)-ը բաժանենք այս հավասարման վրա՝

$$\frac{\sigma_{կ}}{\sigma_{H_2O}} = \frac{\rho_{կ} n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} n_{կ}}$$

որտեղից

$$\sigma_{կ} = \sigma_{H_2O} \frac{\rho_{կ} n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} n_{կ}} \quad (47)$$

ρ_{H_2O} -ը, $\rho_{կ}$ -ը և σ_{H_2O} -ը աղյուսակային մեծություններ են (փորձի 1° -ի համար); n_{H_2O} -ը և $n_{կ}$ -ը որոշում են փորձնականորեն: Ստալագմոմետրի օգնությամբ մակերեսային լարվածության չափումը այլ կերպ անվանում են կաթիլների հաշվման մեթոդ:

13. Հեղուկների և գազերի մածուցիկությունը:

Մածուցիկության չափումը

Հոսուն նյութերի (հեղուկների և գազերի) շերտերի՝ մեկը մյուսի նկատմամբ տեղափոխմանը դիմադրություն ցույց տալու հատկությունը կոչվում է մածուցիկություն կամ ներքին շփում:

Դիտարկենք խողովակով հեղուկի լամինար հոսման պարզագույն դեպքը, որտեղ հեղուկի բոլոր շերտերը հոսում են մեկը մյուսին զուգահեռ (նկ. 13): Խողովակով հոսող հեղուկը պայմանականորեն բաժանենք մի շարք շերտերի և դիտարկենք նրանց շարժումը: Խողովակի պատին հավող հեղուկի շերտը (1) թրջում է այն և անշարժ է: Հաջորդ (2) շերտը տեղաշարժվելով զգում է անշարժ շերտի (1) դիմադրությունը: Նրանց միջև գոյանում է շփում: Մոտենալով խողովակի առանցքին, շերտերի արագությունը մեծանում է (3): 4-րդ շերտը, որը հոսում է խողովակի առանցքով, ունի ամենամեծ արագությունը: Այսպիսով, խողովակով հոսելու ժամանակ հեղուկի շերտերի տեղաշարժման արագությունները բաշխվում են պարաբոլի տեսքով:

Մածուցիկ հոսանքի հիմնական օրենքը ապացուցվել է Ի. Նյուտոնի կողմից (1687)՝

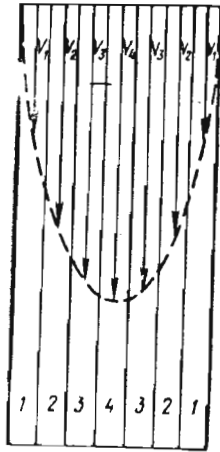
$$F = \eta \frac{dv}{dx} S, \quad (48)$$

որտեղ F -ը շփման ուժն է նյուտոններով, որն առաջանում է S մակերեսով հեղուկի երկու շերտերի միջև, $\frac{dv}{dx}$ -ը հոսքի արագության գրա-

դիենտն է (այսինքն՝ շերտից շերտ արագության փոփոխության արագությունը), η -ն համաչափության գործակիցն է, որը կոչվում է նաև դինամիկ մածուցիկության գործակից կամ ներքին շփման գործակից: Երբեմն նրան ուղղակի անվանում են մածուցիկություն: Եթե ընդունենք

$S = 1$ մ² և $\frac{dv}{dx} = 1$ մ/վ, երբ շերտերի միջև տարածությունը 1 մ է, ապա

$F = \eta$; Հետևաբար, η գործակիցը հավասար է շփման ուժին, արտահայտված նյութականությամբ, որն առաջանում է հեղուկի (գազի) շերտերի միջև 1 մ² մակերեսի վրա, երբ արագության գրադիենտը նրանց միջև 1 մ-ի վրա $\frac{dv}{dx} = 1$ մ/վ է:



(48) հավասարումից գտնենք η -ն և որոշենք նրա չափողականությունը ՄԻ միավորների չափման համակարգում՝

$$\eta = \frac{F dx}{dv S} = \frac{H \eta}{\eta / \eta \cdot \eta^2} = \frac{H \eta}{\eta^2} = \eta \cdot \eta^* (\text{պասկալ} \cdot \text{վայրկյան})$$

Հաճախ դիտարկվում է մածուցիկության հետ մեկտեղ հաշվարկներում օգտագործում են կինեմատիկ մածուցիկության ν -ի մեծությունները՝

$$\nu = \eta / \rho, \quad (49)$$

որտեղ ρ -ն հեղուկի կամ գազի խտությունն է: Կինեմատիկ մածուցիկության չափողականությունը՝

$$\nu = \frac{H \cdot \eta \cdot \eta^3}{\eta^2 \cdot \eta \eta} = \frac{\eta \eta \cdot \eta / \eta^2 \cdot \eta \cdot \eta^3}{\eta^2 \cdot \eta \eta} = \frac{\eta^2}{\eta}$$

Հեղուկների և գազերի մածուցիկությունը կախված է նրանց բնույթից, ջերմաստիճանից և ճնշումից: Գազերի մածուցիկությունը մեծ չէ: Գլիցերինը, գերլակի ձեթը, հալված ապակին ունեն մեծ մածուցիկություն: Զուրը, բենզոլը, մեթիլ սպիրտը, դիէթիլ եթերը ավելի փոքր մածուցիկությամբ հեղուկներ են: Ստորև բերված են որոշ հեղուկների մածուցիկությունները 20° C ջերմաստիճանում:

Հեղուկ	...	$\eta \cdot 10^3$, Պա.վ
Գլիցերին	...	1499
Գերլակի ձեթ	...	986
Զուր	...	1,005
Բենզոլ	...	0,65
Մեթիլ սպիրտ	...	0,584
Դիէթիլ եթեր	...	0,243

* ՍԳՄ միավորների համակարգում η -ի չափողականությունն է գ/սմ.վ (պուազ), $1 \text{ պզ} = 0,1 \text{ H.վ/մ}^2 = 0,1 \text{ Պա.վ}$, $0,01 \text{ պզ} = \text{սանտիպուազ (սպզ)}$:

Հալված մետաղներն ունեն սովորական հեղուկների կարգի մածուցիկություն:

Մածուցիկությունը հակառակ մեծությունը կոչվում է հոսունություն (Փ, Պա⁻¹·վ⁻¹):

$$\varphi = 1/\eta:$$

Մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը մածուցիկությունը բացատրում է մոլեկուլների շարժմամբ և փոխազդեցությամբ: Գազերում մոլեկուլների միջև եղած տարածությունները ղգալիորեն մեծ են մոլեկուլային ուժերի ազդման շառավիղից, այդ պատճառով գազերի մածուցիկությունը գլխավորապես որոշվում է մոլեկուլային շարժումով: Քառասային (ջերմային) շարժման հետևանքով միմյանց նկատմամբ շարժվող գազի շերտերի միջև նկատվում է մոլեկուլների անընդհատ փոխանակում: Մոլեկուլների անցումը մի շերտից այլ արագությամբ շարժվող հարևան շերտը, հանգեցնում է շարժման որոշ քանակի տեղափոխման շերտից շերտ: Արդյունքում դանդաղ շերտերը արագացվում են, իսկ ավելի արագները՝ դանդաղեցվում: Հաստատված հոսանքը հավասարակշռող արտաքին F ուժի աշխատանքը լրիվ փոխարկվում է ջերմության: Գազերի մածուցիկությունը կախված չէ նրանց խտությունից (ճնշումից), որովհետև գազի սեղմման ժամանակ շերտից շերտ անցնող մոլեկուլների ընդհանուր քանակը մեծանում է, բայց յուրաքանչյուր մոլեկուլ նվազ խորությամբ է թափանցում հարևան շերտի մեջ և շարժման ավելի քիչ քանակ է տեղափոխում: Տաքացնելիս գազերի մածուցիկությունը մեծանում է $\sqrt{T}$ -ին համաչափ (ուժեղանում է մոլեկուլների քառասային շարժումը): Շատ նոսր գազերի համար մածուցիկություն հասկացությունը կորցնում է իր իմաստը:

Հեղուկներում մոլեկուլների միջև եղած տարածությունները ղգալիորեն ավելի փոքր են, քան գազերում: Այդ իսկ պատճառով մածուցիկությունը առաջին հերթին պայմանավորված է միջմոլեկուլային փոխազդեցությամբ, որը սահմանափակում է մոլեկուլների շարժունակությունը: Այդ պատճառով էլ ջերմաստիճանի բարձրացման հետ հեղուկների մածուցիկությունը շեշտակիորեն ընկնում է, իսկ ճնշման բարձրացման հետ՝ մեծանում: Բացարձակ ջերմաստիճանին մոտ ջերմաստիճաններում հեղուկ հելիումը (^4He իզոտոպ) օժտված է յուրահատուկ հատկություններով: Այսպես՝ 2,172° K-ում այն անցնում է գերհոսուն վիճակի, որտեղ մածուցիկությունը հավասար է զրոյի: Հեղուկների մածուցիկությունը կախված է նրանց մոլեկուլների քիմիական կառուցվածքից: Հոմոլոգիական շարքերում (հագեցած ածխաջրածիններ, սպիրտներ, օրգանական թթուներ և այլն) մածուցիկությունը օրինաչափորեն մեծանում է մոլեկուլային զանգվածի աճի հետ: Տարբեր մածուցիկությամբ օժտված երկու, քիմիապես չփոխազդող հեղուկները

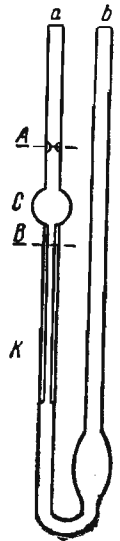
խառնվելիս ունենում են մածուցիկության միջին արժեք: Քիմիական փոխազդեցության դեպքում մածուցիկությունը կարող է շատ անգամ ավելի լինել, քան վերցված հեղուկներինն էր: Դրա վրա է հիմնված մածուցիկության չափված մեծությունների կիրառությունը ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդում:

Լուծույթների մածուցիկությունը կախված է լուծված նյութի կոնցենտրացիայից: Սովորական (նյութոսային) հեղուկներում մածուցիկությունը գծայնորեն մեծանում է կոնցենտրացիայից:

Լուծույթների և հեղուկների մածուցիկությունը որոշում են և երկարություն և τ շառավիղ ունեցող մազանոթի միջով ρ ճնշման տակ v ծավալի հեղուկի արտահոսման τ ժամանակով: Այդ մեծությունների միջև եղած կապը տրված է Գազեն-Պուազելլի բանաձևով՝

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho \tau}{8 v l} \quad (50)$$

Արտահոսման ժամանակը՝ τ (վ)-ն, գտնում են վիսկոզիմետրի օգնությամբ, որի ամենապարզ ձևը պատկերված է նկ. 14-ում: Այն ունի U-աձև խողովակի տեսք: Նրա a ծնկում կա երկու A և B նշանագծերով C լայնացում, որն անցնում է K մազանոթ, Հետազոտվող հեղուկի որոշ քանակ լցնում են b ծնկի մեջ և հետո այն ներս են քաշում a ծնկից՝ A նշանագծից վերև: Վայրկենաչափի օգնությամբ $3-4$ անգամ որոշում են A և B նշանագծերի միջակայքում պարունակվող



հեղուկի ծավալի արտահոսման ժամանակը: Գտնում են $\tau_{\text{հ}}$ -ի միջին մեծությունը և հաշվարկում հեղուկի $\eta_{\text{հ}}$ մածուցիկության գործակցի բացարձակ մեծությունը, (50) հավասարման մեջ տեղադրելով բոլոր փորձնական մեծությունները, տվյալ գործիքի τ , l , v հաստատունները, ինչպես նաև այն ճնշումը, որի տակ արտահոսել է հեղուկը:

Ավելի հեշտ է որոշել մածուցիկության գործակցից որևէ նմուշ հանդիսացող հեղուկի նկատմամբ, օրինակ՝ ջրի: Դրա համար $\tau_{\text{հ}}$ -ը չափելուց հետո, նույն եղանակով գտնում են նույն վիսկոզիմետրում թորած ջրի արտահոսման ժամանակը:

Կիրառելով (50) բանաձևը հետազոտվող հեղուկի և ջրի համար՝ կստանանք՝

$$\eta_{\text{հ}} = \frac{\pi r^4 \rho_{\text{հ}} \tau_{\text{հ}}}{8 v l} \quad (51)$$

Նկ. 14. Մազանոթային վիսկոզիմետր

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\pi r^4 \rho_{\text{H}_2\text{O}} \tau_{\text{H}_2\text{O}}}{8 v l} \quad (52)$$

Բաժանում են (51)-ը (52)-ի՝

$$\frac{\eta_{\text{հ}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho_{\text{հ}} \tau_{\text{հ}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \tau_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Քանի որ երկու հեղուկներն էլ հոսում են սեփական ծանրության ճնշման տակ, ապա $\rho_{\text{հ}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ հարաբերությունը կարելի է փոխարինել $\rho_{\text{հ}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ խտությունների հարաբերությամբ, այդ դեպքում

$$\frac{\eta_{\text{հ}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho_{\text{հ}} \tau_{\text{հ}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \tau_{\text{H}_2\text{O}}}$$

որտեղից

$$\eta_{\text{հ}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho_{\text{հ}} \tau_{\text{հ}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \tau_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (53)$$

Հաստատուն ջերմաստիճանում փորձնական ճանապարհով որոշում են $\tau_{\text{հ}}$ -ի, $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ -ի, $\rho_{\text{հ}}$ -ի մեծությունները: $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ -ն և $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ -ն նույն ջերմաստիճանի համար գտնում են աղյուսակներից:

Մեծ մածուցիկությամբ օժտված հեղուկների (գլիցերինի տիպի) η -ի չափումը կատարում են Ստոքսի մեթոդով (ընկնող գնդիկի մեթոդ): Այդ նպատակով հետազոտվող հեղուկը լցնում են բարձր գլանի մեջ, որն ունի իրարից l հեռավորության վրա գտնվող երկու նշանագիծ (վերին և ստորին) և տեղադրում են թերմոստատի մեջ: Ձգուշորեն հեղուկի մեջ իջեցնում են τ շառավիղ ունեցող փոքր մետաղական կամ ապակյա գնդիկ և վայրկենաչափով որոշում են մածուցիկ միջավայրում գնդիկի անկման (τ) ժամանակը, երբ նա անցնում է գլանի վրայի վերին և ստորին նշանագծերի միջև եղած l տարածությունը: Հաշվարկում են հեղուկում գնդիկի անկման արագությունը: $u = l / \tau$.

Ստոքսի բանաձևից՝

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_{\text{գ}} - \rho_{\text{հ}}) g}{\eta_{\text{հ}}} \quad (54)$$

գտնում են հեղուկի բացարձակ մածուցիկությունը՝ $\eta_{\text{հ}}$,

$$\eta_{\text{հ}} = \frac{2}{9} \frac{(\rho_{\text{գ}} - \rho_{\text{հ}}) g}{u} \quad (55)$$

որտեղ $\rho_{\text{գ}}$ -ը և $\rho_{\text{հ}}$ -ը համապատասխանաբար գնդիկի նյութի և

հետազոտվող հեղուկի խտություններն են, ց-ն ազատ անկման արագացումը:

Նշված հղանակով կարելի է չափել նաև հեղուկի հարաբերական մածուցիկությունը: Դրա համար կատարում են երկու հեղուկների τ_1 -ի և τ_2 -ի չափումները, նրանցից մեկի մածուցիկության բացարձակ նշանակությունը հայտնի է (օրինակ, η_2 -ը): (55) բանաձևից հետևում է՝

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_{\text{հեղ}} - \rho_1}{\rho_{\text{հեղ}} - \rho_2} \cdot \frac{U_2}{U_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

որտեղ ρ_1 -ը և ρ_2 -ը հետազոտվող և նմուշ հանդիսացող հեղուկների խտություններն են:

Հեղուկների և գազերի մածուցիկությունը հաշվի է առնվում շատ տեխնոլոգիական հաշվարկներում: Մածուցիկությունից է կախված հեղուկ և գազային միջավայրերում նյութերի դիֆուզիայի, հետևաբար և քիմիական ռեակցիաների արագությունները: Մածուցիկությամբ է պայմանավորված քսանյութերի որակը: Ապակյա արտադրանքների պատրաստումը կատարում են որոշակի մածուցիկությամբ ապակյա զանգվածից: Արհեստական և սինթետիկ մանրաթելերի ստացման, պլաստմասսաների վերամշակման ժամանակ մածուցիկությունը կարևոր տեխնոլոգիական ցուցանիշ է: Մետաղների և մետաղախարամի մածուցիկությունը հաշվի է առնվում մետալուրգիական պրոցեսների ժամանակ: Մետաղախարամների քիմիական բաղադրությունը ընտրում են այնպես, որ նրանք քիչ մածուցիկ լինեն, լինեն շարժուն և հեշտ հեռացվեն վառարաններից: Ինչքան փոքր է մետաղի մածուցիկությունը, այնքան հեշտ է նա ձուլման ժամանակ լցվում կաղապարների մեջ:

Ոչ մետաղական նյութերի երևան գալու և նրանց՝ պողպատից մետաղախարամի անցնելու արագությունը որոշող գործոններից մեկը հալված պողպատի մածուցիկությունն է: Այդ արագությունը որոշում են (54) բանաձևի օգնությամբ՝

$$u = \frac{2}{9} \tau^2 \frac{(\rho_{\text{հեղ}} - \rho_{\text{հեղ.թ}})g}{\eta_{\text{պողպ.}}}, \quad (56)$$

որտեղ τ -ը ոչ մետաղական նյութերի մակերես բարձրացող մասնիկների շառավիղն է, $\rho_{\text{հեղ}}$ -ը, $\rho_{\text{հեղ.թ.}}$ -ը համապատասխանաբար մետաղի և մետաղախարամի խտություններն են ($\rho_{\text{հեղ}} > \rho_{\text{հեղ.թ.}}$), ց-ն՝ ծանրության ուժի արագացումը, $\eta_{\text{պողպ.}}$ -ն հեղուկ պողպատի մածուցիկությունն է:

(56) բանաձևից երևում է, որ ոչ մետաղական նյութերի մակե-

րես բարձրանալու արագությունը մեծանում է մասնիկների չափսերի մեծացման, հեղուկ մետաղի մածուցիկության փոքրացման, ինչպես նաև հեղուկ մետաղի և մետաղախարամի խտությունների տարբերության մեծացման ժամանակ: Հեղուկ պողպատի մածուցիկությունը կախված է նրա մեջ եղած այլ նյութերի առկայությունից: Այսպես, քրոմը, մոլիբդենը, վանադիումը, ալյումինիումը բարձրացնում են պողպատի մածուցիկությունը, այն դեպքում, երբ ածխածինը, սիլիցիումը, մանգանը, ֆոսֆորը իջեցնում են այն: Ոչ մետաղական խառնուրդների մասնիկների մակերես բարձրանալու և նրանց մետաղախարամի անցնելու արագությունների մեծացման համար ցանկալի է ընտրել այնպիսի քայքայիչներ, որոնք կտան փոքր խտության պրոդուկտներ՝ ստեղծելով միացման մասնիկների խոշորացումը ապահովող պայմաններ:

14. Հեղուկների գոլորշացումը և եռալը

Գոլորշացումը նյութերի անցումն է հեղուկ վիճակից գոլորշանմանի (գազայինի): Գոլորշացումը նկատվում է ցանկացած ջերմաստիճաններում և կատարվում է հեղուկի մակերևույթից: Գոլորշացման պրոցեսը կարելի է բացատրել, ելնելով կինետիկական տեսությունից: Հեղուկի մոլեկուլները շարժվելով բոլոր հնարավոր ուղղություններով, ընկնում են մակերեսային շերտի մեջ: Նրանցից մի քանիսը, ունենալով բավականաչափ կինետիկ էներգիա, հաղթահարում են մակերեսային լարվածությունը պայմանավորող F ուժը (տես նկ. 10), պոկվում են հեղուկի մակերևույթից և անցնելով նրա վրա եղած տարածությունը, առաջացնում են գոլորշի: Միևնույն ժամանակ գոլորշու առանձին մոլեկուլները մոլեկուլային ձգողության ուժերի շնորհիվ (գոլորշու կոնդենսացման պրոցես): Երբ գոլորշացող և կոնդենսվող մոլեկուլների թիվը հավասարվում է, գոլորշու և հեղուկի միջև հաստատվում է դինամիկ հավասարակշռության վիճակ: Տվյալ (հաստատուն) ջերմաստիճանում հեղուկի հետ դինամիկ հավասարակշռության մեջ գտնվող գոլորշին կոչվում է հագեցած: Այդպիսի գոլորշիով ստեղծված ճնշումը կոչվում է հագեցած գոլորշու ճնշում կամ գոլորշու առաձգականություն: Եթե հեղուկը տեղավորենք փակ անոթի մեջ և պահենք հաստատուն ջերմաստիճանում, ապա որոշ ժամանակ անց հաստատվում է հագեցմանը համապատասխանող ճնշում:

Անկախ լինելով վերցված հեղուկի բանափից, հագեցած գոլորշու ճնշումը կախված է հեղուկի բնույթից և ջերմաստիճանից:

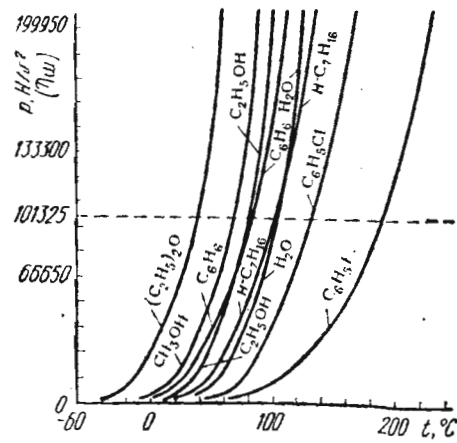
Դիէթիլ եթերը, ացետոնը, ծծմբածխածինը, մեթիլ սպիրտը, բեն-
զոլը և այլն հեշտ ցնդող հեղուկներ են:

Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց բոլոր հեղուկների հա-
գեցած գոլորշիների ճնշումը մեծանում է: Տարբեր հեղուկների հագեցած
գոլորշու ճնշման փոփոխությունը ջերմաստիճանի աճից, ներկայացված
է նկ. 15-ում: Ինչպես երևում է գրաֆիկից, ցածր ջերմաստիճաններում
հեղուկների գոլորշու առաձգականությունը մեծ չէ և այնքան էլ արագ
չի աճում ջերմաստիճանից կախված: Բարձր ջերմաստիճաններում
սակայն այն կտրուկ աճում է: Գոլորշին առաձգականության ամենամեծ
արժեքին հասնում է կրիտիկական ջերմաստիճանում: Կրիտիկականից
բարձր ջերմաստիճաններում անիմաստ է խոսել հեղուկի վրա եղած
գոլորշու առաձգականության մասին, քանի որ այդ պայմաններում
հեղուկ այլևս գոյություն չունի: Ուստի և հեղուկների կրիտիկական
ջերմաստիճաններում գոլորշու առաձգականության կորերը ավարտվում
են:

Բաց անոթում, երբ բշտիկում հագեցած գոլորշու ճնշումը հասնում
է արտաքին մթնոլորտային ճնշմանը, դիտվում է հեղուկի բոլոր շերտերի
բուռն գոլորշացում. հեղուկը եռում է: Ջերմաստիճանը, որում կատար-
վում է այդ, կոչվում է հեղուկի եռման ջերմաստիճան ($t_{\text{եռ}}$): Փակ
ծավալում հեղուկը սկսում է եռալ այն ժամանակ, երբ ճնշումը գոլորշու
բշտիկում հավասարվում է հեղուկի մակերևույթի վրա եղած ճնշմանը:
Արտաքին ճնշման իջեցումից հեղուկի եռման ջերմաստիճանը իջնում է,
իսկ ճնշման բարձրացումից՝ աճում: Եռման ջերմաստիճանը կոչվում է
նորմալ, երբ մթնոլորտային ճնշումը նորմալ է (101325 Պա): Այդպիսի

ջերմաստիճանները, սովորաբար,
տրվում են տեղեկատու աղյու-
սակներում:

Ցածր ճնշումներում (վակուու-
մում) կատարվող թորման պրո-
ցեսներում ընկած է հեղուկի
եռման ջերմաստիճանի՝ $t_{\text{եռ}}$ -ի
նվազման երևույթը: Ընդ որում
հեղուկը եռում և թորվում է ավե-
լի ցածր ջերմաստիճաններում.
գոլորշացման համար ջերմության
ծախսը նվազում է և թորվող
հեղուկի մոլեկուլների ջերմային
բայթայում չի կատարվում: Վա-
կուումում հեղուկների գոլորշաց-
ման պրոցեսը հաճախ է կիրառ-



Նկ. 15. Հեղուկների հագեցած գոլորշու
ճնշման կորերը

վում տեխնիկայում (շաքարի արդյունաբերության մեջ, կաուստիկ սո-
դայի արտադրության և այլ դեպքերում):

100° C-ից բարձր ջերմաստիճանով ջրային գոլորշի ստանում են
մթնոլորտային ճնշումից մեծ ճնշումներում միայն: Քանի որ հեղուկի
ներսում գտնվող մոլեկուլների համեմատ գոլորշիներում մոլեկուլներն
օժտված են կինետիկ էներգիայի ավելի մեծ պաշարով, գոլորշացման
պրոցեսը միշտ ընթանում է էներգիայի ծախսով, իսկ այդ նույն քանակի
գոլորշիների կոնդենսացումը, համաձայն էներգիայի պահպանման
օրենքի, ուղեկցվում է նույն քանակի էներգիայի անջատմամբ:

Հեղուկի և իր գոլորշու իզոթերմիկ ($t = \text{const}$) հավասարակշռու-
թյան պայմաններում մեկ մոլ (կիլոմոլ) հեղուկի գոլորշացման համար
անհրաժեշտ ջերմության քանակը կոչվում է գոլորշացման մոլային
(կիլոմոլային) ջերմություն՝ $L_{\text{գոլ}}$:

Գոլորշու հետ իզոթերմիկ հավասարակշռության պայմաններում
1 կգ հեղուկի գոլորշացման համար անհրաժեշտ ջերմության (Ջ, կջ)
քանակը կոչվում է գոլորշացման տեսակարար ջերմություն՝ $l_{\text{գոլ}}$:

Տրուտոնի կանոնի համաձայն հեղուկների մեծ մասի գոլորշացման
մոլային (կիլոմոլային) ջերմությունը, $L_{\text{գոլ}}$ -ը, եռման ջերմաստիճա-
նում՝ մթնոլորտային ճնշման տակ, լինում է նրանց $T_{\text{եռ}}$ եռման ջերմաս-
տիճանին (բացարձակ սանդղակի աստիճաններով) ուղիղ համեմատա-
կան՝

$$L_{\text{գոլ}} = K_{\text{եռ}} \cdot T_{\text{եռ}} \quad (57)$$

որտեղ $K_{\text{եռ}}$ -ը համեմատականության գործակիցն է, որը ոչ ասոցիացված
հեղուկների մեծամասնության մոտ հավասար է 88—94 Ջ/ (մոլ·K):
 $L_{\text{գոլ}}$ -ը՝ մեկ մոլին կամ կիլոմոլին բաժին ընկնող ջոուլներն ու կիլոջոուլ-
ներն են:

(57) հավասարումը թույլ է տալիս շատ պարզ ու մոտավոր
գնահատել հեղուկների եռման ջերմաստիճանում գոլորշացման մոլային
(կիլոմոլային) ջերմությունը:

Հեղուկների գոլորշացման ջերմությունը կախված է ջերմաստի-
ճանից: Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս գոլորշացման ջերմությունը
փոքրանում է, քանի որ այդ ժամանակ նվազում է միջմոլեկուլային
ձգողական ուժերի դրսևորումը: Կրիտիկական ջերմաստիճանում գոլոր-
շացման ջերմությունը հավասար է զրոյի: Հեղուկների գոլորշացման
և կոնդենսացման ջերմությունները հաշվի են առնվում արտադրական
սարքերի տաքացման և սառեցման հաշվարկների ժամանակ:

15. Պինդ վիճակի հատկանիշները

Պինդ նյութերն ունեն կայուն ձև և ձգտում են դեֆորմացնող ուժերի ազդեցության տակ պահպանել այն: Գազերը և հեղուկները այդպիսի հատկությամբ օժտված չեն:

Սակայն որոշակի ձևի առկայությունը դեռևս պինդ վիճակի հիմնական հատկանիշը չէ: Հայտնի են որոշակի ձև ունեցող շատ նյութեր, որոնք իրենց մի շարք հատկություններով նման են հեղուկներին: Այդպիսի նյութեր են օրինակ՝ ապակին, սաթը, մոմը, բեկկնախեժը, խեժերը և այլն: Հիշյալ նյութերը չունեն հալման հաստատուն ջերմաստիճան, որում հատկությունների մեծամասնությունը, այդ թվում և մածուցիկությունը, փոխվում են թուխքաձև: Ջերմաստիճանների որոշ միջակայքում նրանք փափկում և աստիճանաբար՝ նվազեցնելով սեփական մածուցիկությունը, անցնում են հոսուն վիճակի: Այդ հալույթների սառեցման ժամանակ կարելի է նկատել մածուցիկության աստիճանական աճ, որը վերջին հաշվով, հանգեցնում է հոսունության կորստի՝ շառաչացնելով սակայն բյուրեղական կառուցվածք: Պնդացված ապակին և նման նյութերը դիտարկվում են որպես գերսառեցված հեղուկներ:

Պինդ նյութերի բնորոշ հատկանիշը տարածության մեջ մասնիկների երկրաչափորեն ճիշտ հերթափոխումն է, այսինքն՝ տարածական կրիտիկական ցանցի (հեռավոր կապ) առկայությունը: Այս հիմնական հատկանիշով են պայմանավորված պինդ (բյուրեղական) նյութերի առանձնահատկությունները. 1) խիստ արտահայտված հալման կետերը, 2) արտաքին երկրաչափական ձևերի ճշտությունը, 3) հատկությունների անփոփոխությունը:

Բյուրեղներին յուրահատուկ անփոփոխական երևույթը ֆիզիկական հատկությունների (մեխանիկական, օպտիկական, էլեկտրական) տարբեր ուղղություններում նույնը չլինելն է: Գազերը և հեղուկները սովորական պայմաններում օժտված չեն այդպիսի հատկությամբ: Նրանք իզոտրոպ են: Ապակենման նյութերի նման նրանց հատկությունները ցանկացած ուղղությամբ միևնույնն են: Բյուրեղների շատ հատկություններ (ջերմահաղորդականություն, բեկման ցուցիչ, էլեկտրահաղորդականություն, մեխանիկական ամրություն, բյուրեղների աճի արագություն, լուծելիության արագություն և այլն) չափված տարբեր ուղղություններով՝ տարբեր են: Օրինակ՝ փայլարը հեշտությամբ բաժանվում է թիթեղիկների միայն մի ուղղությամբ (նրա մակերեսին զուգահեռ): Այլ ուղղություններով փայլարը կոտրելու համար պետք են ղգալի ջանքեր:

Ներկայումս բյուրեղների ներքին կառուցվածքը հաջողությամբ ուսումնասիրվում է ռենտգենյան և էլեկտրոնային անալիզների օգնությամբ:

Բնական և տեխնիկական պինդ մարմինների մեծամասնությունը բազմաբյուրեղական են: Նրանք բաղկացած են բաղմաթիվ անկանոն կողմնորոշված և մեկը մյուսի մեջ սերտաճած բյուրեղներից: Օպտիկական և էլեկտրական հիանալի հատկություններով են օժտված մաքուր կամ աննշան խառնուրդներով միաբյուրեղները (մոնոքրիստալները), որոնք ստանում և մաքրվում են հալույթից բազմապատիկ բյուրեղացման եղանակով: Դա կատարվում է բյուրեղը հաջորդաբար հալեցնելով և հալույթից նոր մոնոքրիստալ անջատելով:

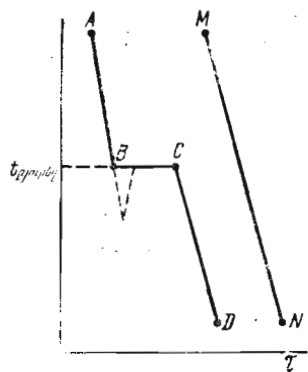
Նյութերի գերմաքրումը իրականացվում է զոնալ հալման եղանակով: Պյեզո- և սեզոնետաէլեկտրական բյուրեղները (կվարց, սեզոնետյան աղ) կիրառվում են ռադիոէլեկտրոնիկայում: Կիսահաղորդիչների բյուրեղները (սիլիցիումի, գերմանիումի և այլն) հաջողությամբ օգտագործվում են ռադիոտեխնիկական և հաշվիչ սարքավորումներում:

Քվանտային էլեկտրոնիկայի համար բացառիկ նշանակություն ունեն ռուբինի, իտտրիումային-ալյումինիումական նոնաբարի (լազերային սարքավորումներ) բյուրեղները: Կվարցից, քարաղից, ֆլուորիտից, լիթիումի ֆտորիդից և այլ նյութերից պատարստված պրիզմաները օգտագործվում են սպեկտրոսկոպիայում: Բնական թափանցիկ իսլանդասպաթի բյուրեղները օգտագործվում են հանքագիտական մանրադիտակների, պոլյարոմետրերի կարևոր բաղադրիչ մասը կաղմող պոլյարիզատորների պատրաստման համար:

16. Նյութերի հալումը և պնդացումը

Հեղուկների աստիճանական սառեցման ժամանակ մասնիկների շարժման արագությունը փոքրանում է: Ի վերջո, յուրաքանչյուր նյութի համար բնորոշ ինչ-որ ջերմաստիճանում մասնիկները ընդհանրապես կորցնում են տեղաշարժման ազատությունը, դասավորվում են որոշակի կարգով՝ առաջացնելով տարածական բյուրեղական ցանց: Հեղուկը պնդանում է: Պինդ նյութերում մասնիկները կոշտ ամրացված չեն իրար: Գտնվելով բյուրեղական ցանցի հանգույցներում, նրանք կրում են ջերմային տատանողական շարժման ազդեցությունը:

Հեղուկի սառեցմանը ղուգընթաց, հետևելով ջերմաստիճանի փոփոխությանը և ստացված տվյալները տեղադրելով ջերմաստիճան-ժամանակ կոորդինատային համակարգի գրաֆիկի վրա, կստանանք բյուրեղացվող նյութերին բնորոշ սառեցման կորը (նկ. 16):



Նկ. 16. Հեղուկների սառեցման ջերմաստիճանի համաչափ իջեցում (պինդ կորերը նյութի սառեցում՝ CD գիծը):

Բյուրեղացված նյութը տաքացնելիս կենկատվեն նույն երևույթները՝ հակառակ հաջորդականությամբ: C կետին համապատասխանող ջերմաստիճանին հասնելուն պես կսկսվի հալումը, այսինքն նյութի անցումը պինդ վիճակից հեղուկի: Տաքացումը շարունակելիս հալման ջերմաստիճանը պահպանվում է նույն մակարդակի վրա, քանի որ տրվող էներգիան ծախսվում է բյուրեղացանցի քայքայման վրա (հալման թաքսված ջերմություն):

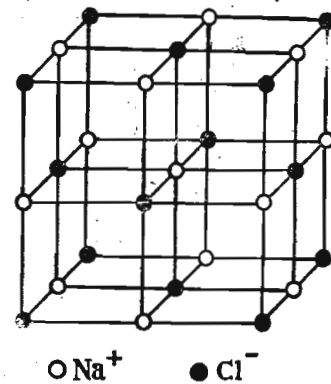
Հալման և բյուրեղացման ջերմաստիճանները նույն նյութի համար միևնույնն են, ուստի և սառեցման ու տաքացման կորերը համընկնում են իրենց միջին՝ BC մասում: Օրինակ՝ բյուրեղական նավթալինի $t_{\text{սառ.}}$ -ը 81°C է, իսկ հեղուկ հալույթից նավթալինի $t_{\text{բյուր.}}$ -ը 81°C : Նրբեմն սառեցման կորի տեսքը աղավաղվում է, որի պատճառը հեղուկի գերսառեցումն է: Սառեցումը արագ կատարվելիս, ջերմաստիճանը կարելի է B կետից մի փոքր ավելի ցած իջեցնել. ընդ որում հեղուկում բյուրեղներ չեն առաջանա և հեղուկը կգտնվի անկայուն գերսառեցված վիճակում: Բյուրեղացումը արագանում է տվյալ նյութի բյուրեղ ներս մտցնելուց («գրգռել») կամ մեխանիկական ուժեղ թափահարումից: Դրա հետևանքով ջերմաստիճանը կտրուկ բարձրանում է մինչև $t_{\text{բյուրեղ.}}$ -ը և որոշ ժամանակ գտնվում է այդ մակարդակի վրա մինչև բյուրեղացման պրոցեսի ավարտը, որից հետո նորից իջնում է: Նկ. 16-ում հեղուկի գերսառեցված վիճակը ցույց է տրված կետագծով: Ամորֆ (ապակենման) նյութերում, պնդացման ժամանակ բյուրեղային կառուցվածք չի առաջանում և սառեցման կորերի վրա բնորոշ ջերմաստիճանային BC կանգառը բացակայում է: Այդպիսի նյութերի մոտ սառեցմանը զուգընթաց դիտվում է ջերմաստիճանի համաչափ անկում (MN գիծը):

17. Բյուրեղացանցերի հիմնական տեսակները

Ուսումնասիրելով բյուրեղների երկրաչափական ձևերը, դիտնականները դեռ վաղուց այն միտքն էին հայտնում, որ բյուրեղների ճիշտ ձևը տարածության մեջ մասնիկների ճիշտ դասավորվածության արդյունք է: Սակայն փորձնականորեն այդ ապացույցը հաջողվեց համեմատաբար վերջերս, ռենտգենյան ճառագայթների հայտնագործումից հետո:

Ներկայումս լավ ուսումնասիրված են 230 տարբեր երկրաչափական տեսք ունեցող բյուրեղացանցեր և նրանց կոմբինացիաներ, որոնք բաժանվում են 32 դասերի և 7 համակարգերի: Ցուրաքանչյուր համակարգում ունենք տարբերակ բյուրեղաբյուրեղ, որի հաջորդական և բազմակի կրկնությունը ծավալում առաջացնում է տարածական բյուրեղացանց: Բյուրեղի ձևերը ամբողջությամբ կախված են տարրական բջջի կառուցման օրինաչափությունից:

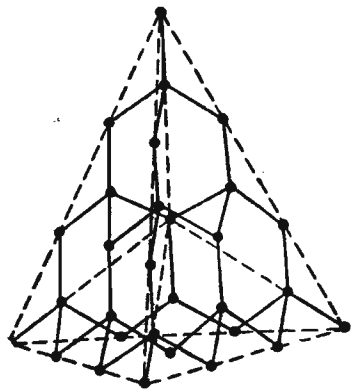
Կառուցվածքային մասնիկների, ինչպես նաև նրանց միջև գործող ուժերի բնույթից կախված՝ տարբերում են 4 տեսակ բյուրեղացանցեր. իոնական, ատոմային, մոլեկուլային և մետաղական: Իոնական ցանցերում տարածության մեջ օրինաչափ կերպով հերթափոխվում են տարանուն լիցքավորված իոնները: Այդպիսի ցանցի օրինակ է NaCl-ը (Նկ. 17): Այստեղ տարրական բջիջ է $4 \cdot \text{Na}^+$ և $4 \cdot \text{Cl}^-$ իոններ պարունակող խորանարդը: Ցանցում տարանուն լիցքավորված իոնների միջև գործում են էլեկտրաստատիկ ձգողության ուժերը: Բյուրեղի ծավալում նատրիումի յուրաքանչյուր իոն շրջապատված է քլորի վեց իոններով և, հակառակը, յուրաքանչյուր քլորի իոն՝ նատրիումի վեց իոններով: Այդ պատճառով էլ ձգողական ուժերը գերակշռում են վանողական ուժերին, որով և բացատրվում է իոնական ցանցերի ամրությունը: Նրանց ամրության մասին վկայում են հալման բարձր ջերմաստիճանները և իոնական միացությունների աննշան ցրնդելիությունը: KF, KCl, Na_2SO_4 , NaNO_3



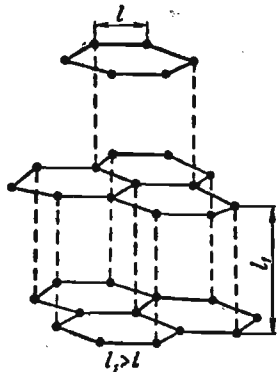
և այլ աղերն ունեն իոնական ցանցեր: Նկ. 17. NaCl-ի բյուրեղացանցի կառուցվածքի սխեման

Ատոմական բյուրեղացանցերում կոմբինացիայով միմյանց կապված ատոմները դասավորված են որոշակի ձևով: Այդպիսի բյուրեղացանցեր դիտարկվում են այնպիսի պարզ նյութերում, ինչպիսիք են ադամանդը, գրաֆիտը, ծծումբը, ֆոսֆորը և այլն: Ադամանդի բյուրեղացանցում

(նկ. 18) տարրական բջիջը տեստադրելու է, որի կենտրոնում գտնվում է տեստադրի անկյուններում տեղավորված շորս ածխածնային ատոմների հետ կապված ածխածնի ատոմը: Ադամանդի բյուրեղացանցում ածխածնային բոլոր ատոմների միջև եղած տարածությունները միևնույնն են, որով և բացատրվում է նրա կարծրությունը և ամրությունը:



Նկ. 18. Ադամանդի բյուրեղացանցի կառուցվածքի սխեման



Նկ. 19. Գրաֆիտի բյուրեղացանցի կառուցվածքի սխեման

ցով միացություններից ավելի բարձր: Այս ամենը խոսում է մոլեկուլային բյուրեղացանցների նվազ կայունության մասին:

Մետաղական բյուրեղացանցը կազմում են տարածության մեջ օրինաչափորեն դասավորված դրականորեն լիցքավորված իոնները:

Գրաֆիտի բյուրեղացանցը (նկ. 19) ունի շերտավոր կառուցվածք: Այստեղ ածխածնային ատոմների միջև եղած և տարածությունները զուգահեռ հարթություններում ավելի մեծ են, քան մի հարթության մեջ ածխածնի ատոմների միջև եղած և հեռավորությունը: Այդ պատճառով բյուրեղացանցի քայքայումը ավելի հեշտ կատարվում է զուգահեռ հարթություններով: Դրա հետ կապված են գրաֆիտի՝ թղթի վրա հետք թողնելու, հատկությունը (թեփուկիկների շերտաբաժանումը) և գրաֆիտի կիրառումը իբրև քսանյութ: Ինչպես երևում է ադամանդի և գրաֆիտի օրինակից, բյուրեղացանցի կառուցվածքի տարբերությունը ուժեղ ազդեցություն է թողնում միևնույն նյութի ֆիզիկական հատկությունների վրա:

Մոլեկուլային բյուրեղացանցերում տարածության մեջ օրինաչափորեն հերթափոխվում են նյութի չեզոք մոլեկուլները, որոնց միջև գործում են միջմոլեկուլային ձգողության, համեմատաբար, թույլ ուժերը: Այդպիսի բյուրեղացանցերը բնորոշ են օրգանական նյութերի մեծ մասի՝ բենզոլի, նափթալինի, սախարոզայի, գլյուկոզայի, միզանյութի և այլնի համար: Նման նյութերի հալման ջերմաստիճանները, որպես կանոն, ցածր են, իսկ ցնդելիությունը՝ իոնական բյուրեղացանցով միացություններից ավելի բարձր:

Բյուրեղացանցի դրական իոնների միջև, բազմապիսի ուղղություններով տեղաշարժվում են մետաղի իոնների հետ թույլ կապված էլեկտրոնները, առաջացնելով «էլեկտրոնային գազ»: Բյուրեղացանցերում ազատ կամ թույլ կապված էլեկտրոնների առկայությամբ պայմանավորված են մետաղների այնպիսի հատկություններ, ինչպիսիք են նրանց լավ էլեկտրահաղորդականությունը, ֆոտոէֆեկտի երևույթը, քիմիական ռեակցիաների ժամանակ մետաղների ատոմների կողմից էլեկտրոնների հեշտ կորցնելը և այլն: Մետաղական կապը իրականացվում է մետաղի դրականորեն լիցքավորված իոնների և, անընդհատ մեկ իոնից մյուսին անցնող էլեկտրոնների փոխազդեցությամբ: Մետաղական կապը ամուր է: Այդպիսի կապով օժտված նյութերը մեծ մասամբ ունեն բարձր հալման ջերմաստիճաններ և ցածր ցնդելիություն:

Բացի այս շորս նկարագրված բյուրեղացանցերի տեսակներից, հայտնի են բազմաթիվ միջանկյալ վիճակներ, որոնք չեն քննարկվելու:

18. Գոլորշու ճնշումը պինդ նյութերի վրա

Ինչպես արդեն նշվել է, բյուրեղացանցում մասնիկները մի որևէ միջին դիրքի շրջանում ենթարկվում են տատանողական (ջերմային) շարժման: Այդ շարժման հետևանքով առանձին մասնիկներ գոլորշու են գալիս պինդ մարմնի սահմաններից և նրա վրա գոյացնում գոլորշի: Պինդ մարմինների գոլորշացման երևույթը հաճախ կարելի է դիտել սենյակային և անգամ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, օրինակ՝ նավթալինի գոլորշացումը, ձմեռային պայմաններում սառույցի գոլորշացումը (սպիտակեղենի շորանալը սառնամանիքում): Պինդ նյութի անցումը գազանման վիճակի, առանց հեղուկ վիճակին անցնելու, կոչվում է սուբլիմացիա: Սուբլիմացիայի ջերմությունը այն էներգիան է, որն անհրաժեշտ է ծախսել տարածական բյուրեղացանցից մասնիկները անվերջ մեծ հեռավորության վրա հեռացնելու համար (արտահայտում են կիլոջոուլներով մեկ մոլում):

Գոլորշու ճնշումը պինդ նյութերի վրա աննշան է, քանի որ միայն քիչ թվով մասնիկներ ունեն այն անհրաժեշտ կինետիկ էներգիան, որը բավարար է բյուրեղացանցում գործող ուժերը հաղթահարելու համար: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեծանում է պինդ նյութերի վրա եղած գոլորշու ճնշումը, որը մասնիկների տատանողական շարժման էներգիայի մեծացման հետևանք է:

19. Հասկացություն միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի բնույթի մասին

Նյութերի լիցքավորված ատոմների և մոլեկուլների միջև գործում են աննշան մեծության փոխադարձ ձգողության ուժեր, որոնց անվանում են վան-դեր-Վալսյան ուժեր: Այդ անվանումը առաջացել է վան-դեր-Վալսի հավասարման մեջ (32) α հաստատունից, որն արտահայտում է գազում հավելյալ ներքին ճնշումը, որն իր հերթին բնորոշվում է միջմոլեկուլային ձգողության ուժերով: Այդ ուժերը, առավելագույն չափով, արտահայտվում են հեղուկ և պինդ նյութերում:

Միջմոլեկուլային (միջատոմական) ձգողության ուժերը գործում են շատ մոտ տարածություններում (10^{-10} — 10^{-9} մ կարգի) և շունեն հագեցման հատկություն, ինչպես դա բնորոշ է քիմիական (վալենտական) ուժերին: Այդ ուժերի դրսևորումը պետք է հաշվի առնել այնպիսի երևույթների ուսումնասիրության ժամանակ, ինչպիսիք են՝ հեղուկների մակերեսային լարվածության ի հայտ գալը, լուծելիությունը, լուծույթներում մոլեկուլների սովորատացիան, ադսորբցիան, կոագուլման պրոցեսը, գոլորշացումը, կոնդենսացումը և այլն: Ընդհանուր դեպքում միջմոլեկուլային ձգողության էներգիան բաղկացած է երեք գումարելիներից՝ օրիենտացիոն, ինդուկցիոն և դիսպերսիոն փոխազդեցություններից:

Այս կամ այն գումարելիի գերակշռող դերը կախված է մոլեկուլի (ատոմի) կառուցվածքից: Օրիենտացիոն փոխազդեցությունը առաջանում է էլեկտրական լիցքերի մշտական անհամաշափ բաշխումից, այսինքն, երբ ունենք պոլյար մոլեկուլներ (օրինակ՝ ջրի մոլեկուլները): Ընդ որում դիպոլները ձգում են իրար տարանուն լիցքավորված ծայրերով:

Մոլեկուլների այդպիսի փոխադարձ օրիենտացիային խանգարում է ջերմային շարժումը:

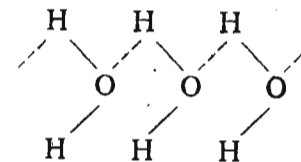
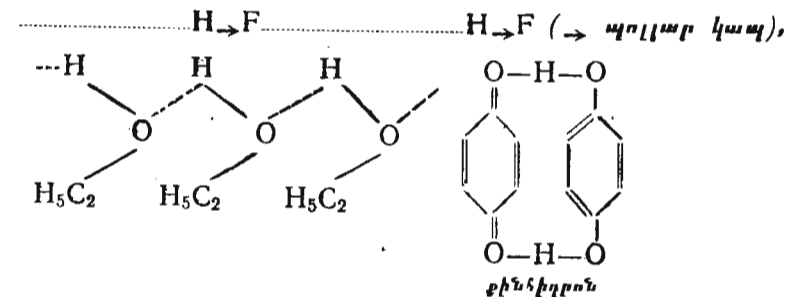
Պոլյար մոլեկուլները փոխադարձաբար ձգվում են նաև ինդուկցիոն փոխազդեցության հետևանքով: Մի մոլեկուլի մշտական դիպոլը հարեվան մոլեկուլում ստեղծում է ինդուցված դիպոլ և ձգում նրան: Այդպիսի ձգողության էներգիան կախված չէ ջերմաստիճանից: Սենյակային ջերմաստիճանում գերիշխում է օրիենտացիոն էֆեկտը, բարձր ջերմաստիճաններում՝ ինդուկցիոնը:

Փորձը ցույց է տալիս, որ կովալենտ կապեր ունեցող բոլոր մոլեկուլների, ինչպես նաև իներտ գազերի ատոմների մասնիկում գոյություն ունի էլեկտրական լիցքերի դասավորվածության որոշ մշտական ասիմետրիա: Այն առաջանում է ատոմներում էլեկտրոնների շարժման և միջուկների տատանողական շարժման հետևանքով, որը հանգեցնում է դիպոլների փոփոխակի հայտնվելուն և անհայտացմանը: Ատոմը կարծես

թե վայրկենական դիպոլ է, որն անընդհատ փոփոխվում է ինչպես մեծությամբ, այնպես էլ ուղղությամբ: Որպես վայրկենական դիպոլներ ատոմները մոտենալով, փոխազդում են միմյանց հետ:

Վայրկենական դիպոլների առաջացումով պայմանավորված ատոմների և մոլեկուլների միջև անընդհատ գործող ձգողական ուժերը կոչվում են դիսպերսիոն:

Փոքր ատոմական շառավիղ ունեցող ուժեղ էլեկտրաբացասական տարրերի (F, O, S, N և այլն) հետ կապված ջրածնի ատոմ պարունակող որոշ մոլեկուլներ ընդունակ են առաջացնելու, այսպես կոչված ջրածնաձև կապ: Ջրածնական կապի առաջացումը բացատրվում է ջրածնի ատոմի յուրահատուկ կառուցվածքով՝ նա ունի ընդամենը մեկ էլեկտրոն: Այն կորցնելիս ջրածնի ատոմի մոտ մնում է միայն միջուկը՝ պրոտոնը, որի շափսը հազարավոր անգամ փոքր է այլ տարրերի իոններից: Պրոտոնը ձգվում է հարևան մոլեկուլներում եղած էլեկտրաբացասական ատոմների էլեկտրոնային թաղանթների կողմից (երբեմն, նույնիսկ ներդրվում է նրանց մեջ): Դրա հետևանքով առաջանում է լրացուցիչ կապ, որն անվանվել է ջրածնական: Ջրածնական կապը դրսևորվում է նյութի բոլոր երեք ագրեգատային վիճակներում: Նա կարող է առաջանալ ինչպես միատեսակ, այնպես էլ տարատեսակ մոլեկուլների միջև: Պայմանականորեն ջրածնական կապը նշանակում են կետագծով: Օրինակ՝



Մեծ թվով ջրածնական կապեր կան սպիրտակուցային, օսլայի և այլ բարդ մոլեկուլներում: Ջրածնական կապը բոլոր տեսակի քիմիական կապերից առավել անկայունն է: Մոլեկուլների միջև ջրածնական կապերի առկայությունը նվազեցնում է քիմիական փոխազդեցության արագու-

թյունը, մեծացնում է գոլորշացման ջերմությունը և իջեցնում գոլորշու ճնշումը: Զրաժնական կապը մանրամասնորեն ուսումնասիրել է Մ. Ա. Իլյինսկին (1887):

Հարցեր կրկնադարյան համար

1. Ներկայումս նյութի ո՞ր ազդեցատային վիճակներն են լավ ուսումնասիրված: Բնութագրեք նրանց:
2. Ի՞նչ է պլազման: Ինչպիսի՞ն են նրա բնորոշ հատկությունները, կիրառությունը:
3. Որո՞նք են իդեալական և իրական գազերը: Ինչպիսի՞ պայմաններում իդեալական և իրական գազերի հատկությունները մոտ կլինեն:
4. Ձևակերպեք գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսության դրույթները և գրեք այդ տեսության հիմնական բանաձևեր:
5. Ի՞նչ օրենքների են ենթարկվում իդեալական գազերը և գազային խառնուրդները (տվեք նրանց ձևակերպումները, մաթեմատիկական տեսքը և օրենքների գրաֆիկական բացատրությունը):
6. Գրեք իդեալական և իրական գազերի վիճակի հավասարումները: Բացատրեք Վան-դեր-Վաալսի հավասարման մեջ մտցված ուղղումների ֆիզիկական իմաստը:
7. Բնութագրեք նյութի կրիտիկական վիճակը: Բերեք կրիտիկական ջերմաստիճանի բոլոր հայտնի սահմանումները:
8. Ինչպե՞ս է առաջանում հեղուկների մակերեսային լարվածությունը և ինչպիսի՞ գործոններ են ազդում նրա մեծության վրա:
9. Ինչպիսի՞ք են հեղուկներում ներքին շփման (մածուցիկության) առաջացման պատճառները: Հեղուկների մածուցիկության որոշման սկզբունքը:
10. Մոլեկուլային-կինետիկական տեսությամբ բացատրեք գոլորշացման, կոնդենսացման և հոման պրոցեսների էությունը:
11. Ի՞նչ երևույթներ են դիտվում հեղուկների սառեցման և պինդ մարմինների տաքացման ժամանակ:
12. Բնութագրեք բյուրեղացանցների հիմնական տեսակները:

Գ Լ Ի Խ II

ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԱՌԱՋԻՆ ՕՐԵՆՔԸ (ՍԿՁԲՈՒՆՔԸ) ԵՎ ԶԵՐՄԱՔԻՄԻԱ

20. Թերմոդինամիկա: Հիմնական հասկացություններ

Էներգիայի տարբեր ձևերի միմյանց փոխարկումներն ուսումնասիրող և այդ փոխարկումների օրենքները պարզաբանող գիտությունը կոչվում է թերմոդինամիկա: Իբրև ինքնուրույն գիտություն թերմոդինամիկան առաջացել է XIX դարի կեսերին, շոգեմեքենաների աշխատանքը ուսումնասիրելիս:

Հետագայում թերմոդինամիկայի ուսումնասիրման հարցերի շրջանակը զգալիորեն քնդլայնվել է: Ներկայումս թերմոդինամիկան քննարկում է մեծ թվով ֆիզիկական և քիմիական երևույթներ, որոնք ուղեկցվում են էներգետիկ էֆեկտներով: Այսպես, թերմոդինամիկայի օրենքների հիման վրա ուսումնասիրվում են սառնարանային մեքենաների աշխատանքը, այնպիսի պրոցեսներ, որոնք տեղի են ունենում կոմպրեսորներում, ներքին այրման շարժիչներում, ռեակտիվ շարժիչներում, էլեկտրոլիզի, գալվանական էլեմենտների աշխատանքի և տարբեր քիմիական ռեակցիաների ժամանակ: Ներկայումս լայնորեն կիրառվում են թերմոդինամիկայի մեթոդներով կատարվող հետազոտությունները, որոնք հնարավորություն են ստեղծում ոչ միայն հաշվարկել էներգետիկ հաշվեկշիռը, այլ նաև որոշել, թե ինչ ուղղությամբ և ինչ սահմաններում կարող են ընթանալ պրոցեսները տվյալ պայմաններում: Թերմոդինամիկան գլխավորապես դիտարկում է ջերմության և աշխատանքի միջև եղած հարաբերակցությունը: Զերմության և աշխատանքի հասկացությունը արդարացի է միայն մոլեկուլների բազմությունից բաղկացած մարմինների համար: Մեկ մոլեկուլի կամ ոչ մեծ թվով մոլեկուլների

համակցության համար ջերմության և աշխատանքի հասկացությունները կորցնում են իրենց իմաստը: Այդ պատճառով թերմոդինամիկան դիտարկում է միայն այն մարմինները, որոնք բաղկացած են մեծ թվով մոլեկուլներից, այսպես կոչված, մակրոսկոպիական համակարգերը, ընդ որում հաշվի չի առնվում առանձին մոլեկուլների վարքը և հատկությունները:

Հետազոտության թերմոդինամիկական մեթոդը հիմնվում է փորձնական տվյալների վրա, օգտվում է մակրոսկոպիական հասկացություններից և պատկերացումներից՝ չդիտարկելով նյութի մոլեկուլային կառուցվածքը: Այս պատճառով էլ ահա պրոցեսների և երևույթների ուսումնասիրման թերմոդինամիկական մոտեցումը ունի որոշ միակողմանիություն, քանի որ նրանց ֆիզիկական բնույթը շատ հաճախ մնում է չպարզաբանված:

Թերմոդինամիկայի հիմքում ընկած են երկու հիմնական օրենքներ, որոնց անվանում են թերմոդինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքներ (սկզբունքներ): Երկու օրենքներն էլ (սկզբունքները) մարդկության գործնականում կուտակած փորձի ընդհանրացման արդյունք են: Թերմոդինամիկական մեթոդներով կատարված ուսումնասիրության արդյունքները բացառիկ հավաստի են, քանի որ նրանք հիմնվում են բնության հիմնական՝ էներգիայի պահպանման և ձևափոխման օրենքների վրա: Թերմոդինամիկայի հիմնական բաժիններն են.

1) ընդհանուր՝ կամ ֆիզիկական թերմոդինամիկա, որն ուսումնասիրում է էներգիայի փոխարկման առավել ընդհանուր օրենքները,

2) տեխնիկական թերմոդինամիկա, որը դիտարկում է ջերմամեքենաներում կատարվող ջերմության և մեխանիկական աշխատանքի փոխադարձ փոխարկումները,

3) ֆիմիական թերմոդինամիկա, որն ուսումնասիրում է էներգիայի տարբեր տեսակների փոխարկումները քիմիական ռեակցիաների, ինչպես նաև լուծման, գոլորշացման, բյուրեղացման, ագսորեցիայի և այլ երևույթների ժամանակ: Քիմիական թերմոդինամիկան օգտվում է ընդհանուր թերմոդինամիկայի գրույթներից ու արտածումներից:

Թերմոդինամիկային վերաբերող հարցերը հաջողությամբ ուսումնասիրելու համար անհրաժեշտ է ճշտել որոշ հասկացություններ, տերմիններ և մեծություններ:

Համակարգը շրջապատող միջավայրից մտովին առանձնացված մարմին է կամ մարմինների խումբ, որը գտնվում է փախադարձ ներգործության մեջ:

Հոմոգեն (համասեռ) համակարգը իր ներսում չունի ֆիզիկաքիմիական հատկություններով տարբերվող առանձին մասերը (ֆազերը) անշատող բաժանման մակերեսներ:

Այն համակարգերը, որոնց ներսում կան այդպիսի բաժանման մակերեսներ, կոչվում են հետերոգեն (անհամասեռ): Համակարգը կոչվում է մեկուսացված, եթե նա դուրկ է շրջապատի հետ նյութի կամ էներգիայի փոխանակման հնարավորությունից և ունի հաստատուն ծավալ:

Ֆիզիկական և քիմիական բոլոր հատկությունների միասնությունը կոչվում է համակարգի վիճակ: Թերմոդինամիկական ֆունկցիաները, որոնց արժեքը կախված է միայն համակարգի վիճակից, կոչվում են վիճակի ֆունկցիաներ: Նրանց փոփոխությունը այս կամ այն պրոցեսում կախված է միայն համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակներից և կախված չի անցման ճանապարհից (օրինակ՝ ներքին Ս էներգիան, i էնթալպիան և այլն):

Պրոցեսը՝ համակարգի անցումն է մի վիճակից մյուսին: Այդ անցման ժամանակ տեղի է ունենում վիճակի թերմոդինամիկական բոլոր ֆունկցիաների փոփոխություն: Պրոցեսը՝ կոչվում է շրջանաձև պրոցես կամ ցիկլ, երբ թերմոդինամիկական համակարգը, դուրս գալով որոշակի սկզբնական վիճակից և կրելով մի շարք փոփոխություններ, այս կամ այն ճանապարհով վերադառնում է իր սկզբնական վիճակին: Ակնհայտ է, որ այդպիսի պրոցեսում վիճակի ֆունկցիաների փոփոխությունը զրո է: Ոչ բոլոր թերմոդինամիկական ֆունկցիաներն են վիճակի ֆունկցիաներ: Օրինակ՝ համակարգի կողմից անջատվող կամ կլանվող Q ջերմության և համակարգի կողմից կատարվող A աշխատանքի քանակը կախված են ինչպես համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակներից, այնպես էլ այն ճանապարհից, որով կատարվել է անցումը մի վիճակից մյուսին: Դրանք պրոցեսների ֆունկցիաներ են: Թերմոդինամիկայում համակարգի կողմից կլանվող ջերմությունը զրոն է, իսկ անջատվողը՝ բացասական նշանով (ջերմաքիմիայում ընդունված է նշանների հակառակ կարգը, տես § 24): Աշխատանքը՝ A -ն, էներգիայի փոխանցման ձևերից մեկն է աշխատանքը կատարող և այն համակարգի միջև, որի վրա կատարվում է այդ աշխատանքը: Այն արտահայտում են ջոուլներով (Ջ) կամ կիլոջոուլներով (կՋ) և համարվում է դրական, եթե այն կատարվում է շրջապատի կամ այլ համակարգի վրա, և բացասական՝ եթե արտաքին ուժերն են կատարում աշխատանք համակարգի վրա:

21. Նյութերի ջերմունակությունը

Ջերմունակությունը տաքացման ժամանակ նյութերի ջերմություն կլանելու հատկությունն է: Տարբեր նյութերի մոտ այն տարբեր է: Այս-

պես՝ փորձնական ճանապարհով կարելի է ապացուցել, որ պղնձի և ջրի հալմասար քանակները մինչև մի ինչ-որ ջերմաստիճան տաքացնելիս, ջուրը ավելի շատ ջերմություն կկլանի, քան՝ պղնձը: Հետևաբար, ջրի ջերմունակությունը ավելի մեծ է, քան պղնձինը:

Տարբերում են տեսակարար (զանգվածային)՝ c , կիլոատոմական C_A և կիլոմոլային C_M ջերմունակություններ:

Մեկ կգ նյութը 1° -ով տաքացնելու համար անհրաժեշտ ջերմության քանակությունը կոչվում է տեսակարար (զանգվածային) ջերմունակություն ը/ (կգ·K):

Նյութի 1 կմոլ-ը մեկ ատոմաճան տաքացնելու համար անհրաժեշտ ջերմությունը կոչվում է կիլոմոլային ջերմունակություն ը/ (կմոլ·K):

Կիլոատոմական ջերմունակությունը ջերմության այն քանակն է, որը ծախսվում է նյութի 1 կգ-ատոմը 1° -ով տաքացնելու համար, ը/ (կգ·ատոմ·K): Երբեմն գազերի ջերմունակությունը վերագրում են ծավալի միավորին (m^3)՝ ծավալային (c') ջերմունակությանը ը/ ($m^3 \cdot K$):

Ջերմունակության թվարկած բոլոր ձևերը միմյանց հետ կապված են հետևյալ հարաբերակցություններով՝

$$C_M = cM, \quad (58)$$

$$C_A = cA, \quad (59)$$

$$c' = C_M / 22,4, \quad (60)$$

$$c' = c\rho, \quad (61)$$

որտեղ M -ը և A -ն նյութի կիլոգրամ-մոլեկուլային և կիլոգրամ-ատոմական զանգվածն է, ρ -ն՝ գազի խտությունն է, կգ/մ³:

Ջերմունակությունների մեծությունները կախված են գազի ֆիզիկական հատկություններից, նրա մոլեկուլների կառուցվածքից, վիճակից, ջերմաստիճանից և վիճակի փոփոխության պրոցեսի բնույթից: Ցանկացած պրոցեսում գազերի ջերմունակությունները, անգամ միևնույն ջերմաստիճաններում, կլինեն տարբեր:

Դիտարկենք գազերի ջերմունակությունները հաստատուն ճնշման տակ՝ իզոբարային (C_p, c_p) և հաստատուն ծավալում՝ իզոխորային (C_v, c_v) ընթացող պրոցեսներում:

Ապացուցված է, որ $C_p > C_v$ և $c_p > c_v$, քանի որ գազի տաքացման ժամանակ, երբ $v = \text{const}$, էնեթիան ծախսվում է միայն ջերմաստիճանը 1° -ով բարձրացնելու համար, իսկ երբ $p = \text{const}$ ջերմաստիճանը 1° -ով բարձրացնելու և գազի ընդարձակման աշխատանքի վրա: Իզոբարային պայմաններում իզեալական գազի 1 կմոլ-ը 1° -ով տաքաց-

նելու ժամանակ աշխատանքը թվապես հավասար է մոլային գազային հաստատունին (տես § 23): Այսպիսով, $C_p = C_v + R$, իսկ՝

$$C_p - C_v = R \quad (62)$$

$$c_p - c_v = R', \quad (63)$$

որտեղ R' -ը տեսակարար գազային հաստատունի արժեքն է գազի 1 կգ-ին վերագրված.

$$R' = R/M, \quad (64)$$

ի տարբերություն R մոլային գազային հաստատունի R' -ը տարբեր գազերի մոտ հաստատուն մեծություն չէ, քանի որ ցանկացած գազ ունի իր մոլեկուլային զանգվածը:

(63) հարաբերակցությունը առաջին անգամ դուրս է բերվել գերմանացի դիտնական Մեյերի կողմից (Մեյերի հավասարում): Այն կարելի է կիրառել ինչպես կիլոմոլային (62), այնպես էլ ծավալային ջերմունակության համար՝

$$c'_p - c'_v = \frac{C_p - C_v}{22,4} = \frac{8,314}{22,4} = 0,371 \text{ Ջ/(մ}^3 \cdot \text{K)}:$$

Իզեալական գազերի համար $C_p - C_v$ տարբերությունը հավասար է 8,314,3 Ջ/ (կմոլ·K) $\approx 8,3$ կՋ/ (կմոլ·K), այսինքն բոլոր իզեալական գազերի համար նույնն է: Իրական գազերում այն փոքր-ինչ գերազանցում է R մեծությանը, որը մոտավոր հաշվարկներում կարելի է անտեսել:

Թերմոդինամիկական պրոցեսների ուսումնասիրության ժամանակ հաճախ հարկ է լինում նկատի ունենալ C_p/C_v հարաբերությունը՝

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{Mc_p}{Mc_v} = \frac{c_p}{c_v} = k, \quad (65)$$

k հաստատունը կոչվում է Պուասոնի գործակից կամ ադիաբատի ցուցիչ (տես § 23): k գործակիցը կախված է մոլեկուլների կառուցվածքից: Այսպես, միատոմանի գազերի $k=1,67$, երկատոմանիների համար՝ $k=1,4$, իսկ եռատոմանիների և բազմատոմանիների համար՝ $k=1,285$: Համաձայն (62)-ի $C_p = C_v + R$, իսկ

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \text{ և } k = 1 + \frac{R}{C_v}, \quad (66)$$

Քանի որ C_v -ն ջերմաստիճանի բարձրացման հետ աճում է, այդ իսկ պատճառով Պուասոնի գործակիցը այս դեպքում փոքրանում է:

Հեղուկների իզոխորային և իզոբարային ջերմունակությունները մոտավորապես նույնն են: Այսպիսով, հեղուկների ջերմունակությունը գործնականորեն կախված չէ ճնշումից: Ջերմային ընդարձակման փոքր գործակից ունեցող պինդ նյութերի մոտ նույնպես կարելի է ընդունել $C_p = C_v$:

Նյութերի ջերմունակությունը (հատկապես գազերինը) աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ (բացառություն են կազմում միայն միատոմանի գազերը, որոնց ջերմունակությունը չի փոխվում ջերմաստիճանի հետ):

Բացարձակ զրոյի մոտ, ցածր ջերմաստիճաններում պինդ նյութերի ջերմունակությունը կտրուկ կերպով ընկնում է և ձգտում զրոյի: Բարձր ջերմաստիճաններում պինդ նյութերի ջերմունակությունը գրեթե չի փոխվում: Հեղուկների ջերմունակությունը ջերմաստիճանի փոփոխումից գործնականորեն չի փոխվում (այն սահմաններում, երբ դեռ սովորական ճնշման տակ հեղուկը գոյություն ունի):

Տարբերում են իրական ջերմունակությունը (C), այսինքն նյութի ջերմունակությունը տվյալ ջերմաստիճանում, և միջին ջերմունակությունը ($\bar{C}$)՝ ջերմունակություն ջերմաստիճանների միջակայքում: Փորձնական ճանապարհով, սովորաբար, գտնում են T_1 -ից մինչև T_2 ջերմաստիճանային միջակայքում ջերմունակության միջին արժեքը: Դիցուք՝ 1 կմոլ նյութը T_1 -ից մինչև T_2 տաքացնելու համար պահանջվել է Q քանակությամբ ջերմություն: Այդ դեպքում միջին (կիլոմոլային) ջերմունակությունը հավասար է

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (67)$$

Գազերի միջին ջերմունակությունը շատ հաճախ օգտագործում են հաշվարկներում, հատկապես (C_p , C_v)-ի արժեքները, քանի որ տեխնոլոգիական պրոցեսների մեծ մասը ընթանում է հաստատուն ջերմաստիճանում: Աղյուսակներում այդ մեծությունները տրվում են ջերմաստիճանների որոշակի միջակայքի նշումով: Միջին ջերմունակությունների արժեքները պետք է վերցնել միայն աղյուսակում նշված ջերմաստիճանների սահմանի համար:

Իրական ջերմունակությունը (C , c) միջին ջերմունակության արժեքի սահմանն է, երբ $T_2 - T_1 = \Delta T$ ջերմաստիճանների տարբերությունը ձգտում է զրոյի, իսկ T_2 -ը մոտենում է T_1 -ին՝

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{\partial Q}{\partial T}, \quad (68)$$

Հետևաբար, տվյալ T_1 ջերմաստիճանում իրական ջերմունակության արժեքը առաջին ածանցյալն է ջերմության քանակությունից, ըստ ճերմաստիճանի:

Փորձնական ճանապարհով ապացուցված է, որ գազային և պինդ նյութերի համար ջերմունակության կախվածությունը ջերմաստիճանից սովորաբար նկարագրվում է հետևյալ հավասարումներից որևէ մեկով՝

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (69)$$

կամ

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + \dots \quad (70)$$

որտեղ C -ն իրական կիլոմոլային ջերմունակությունն է, T -ն ջերմաստիճանն է ըստ բացարձակ սանդղակի, K ; a_0 , a_1 , a_2 , a_2' -ը յուրաքանչյուր նյութի համար փորձով որոշվող հաստատուն գործակիցներ են:

(69) և (70) արտահայտությունները իրավացի են միայն ջերմաստիճանների որոշ միջակայքում: Ցածր ջերմաստիճաններում (273 K-ից զգալիորեն ցածր) նրանք դառնում են ոչ կիրառելի: Միջին և իրական ջերմունակությունների միջև եղած հարաբերակցությունը կարելի է պատկերել գրաֆիկորեն (նկ. 20): Նկ. 20-ում 1 կմոլ նյութի տաքացումը բնութագրվում է $Q = f(T)$ կորով: T_1 -ից մինչև T_2 -ը 1 կմոլ տաքացման համար ծախսվում է ΔQ ջերմություն:

ABC եռանկյունուց հետևում է, որ

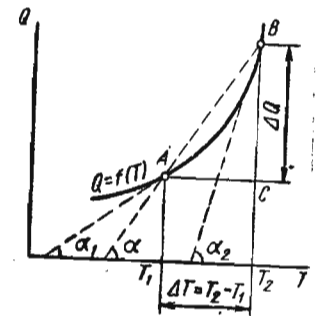
$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \operatorname{tg} \alpha,$$

որտեղ α -ն պրոցեսի կորի ծայրային կետերով տարված հատողի և աբսցիսների առանցքի միջև թեքության անկյունն է:

AB կորի վրա B կետը A-ին մոտեցնելիս (սառնեցման պրոցես) ABC եռանկյունը կդեֆորմացվի: Սահմանում կստանանք.

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T} = \operatorname{tg} \alpha_1 = C_1,$$

որտեղ C_1 -ը T_1 ջերմաստիճանում իրական (կիլոմոլային) ջերմունակությունն է, որն իրենից ներկայացնում է առաջին ածանցյալը ջերմության քանակից ըստ ջերմաստիճանի և գրաֆիկորեն համապատասխանում է A կետում կորին տարած շոշափողի և աբսցիսների առանցքի անկյան տանգենսին:



Նկ. 20. Իրական և միջին ջերմունակությունների միջև եղած հարաբերակցությունը

նույն ձևով A կետը տեղափոխելով դեպի B կետը AB կորով (տաքացման դեպք), կարելի է ստանալ մի այլ իրական (կիլոմետրային) C_2 ջերմունակություն T_2 -ի համար, գրաֆիկորեն բնորոշվող $\text{tg}\alpha_2$ -ով՝

$$C_2 = \frac{\delta Q}{dT} = \text{tg}\alpha_2,$$

Գրաֆիկից երևում է, որ $C_2 > \bar{C} > C_1$ և $\text{tg}\alpha_2 > \text{tg}\alpha > \text{tg}\alpha_1$ ջերմաստիճանի աննշան փոփոխության ժամանակ $Q = f(T)$ կախվածությունը գրեթե գծային է, և այդ դեպքում միջին ջերմունակությունը կարելի է հաշվարկել որպես $T_{\text{միջ}}$ -ում իրական ջերմունակություն՝

$$T_{\text{միջ}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

կամ իբրև, պրոցեսի սկզբի և վերջի իրական ջերմունակությունների միջին մեծություն:

Գտնենք կապ միջին և իրական ջերմունակությունների միջև T_1 -ից մինչև T_2 ջերմաստիճանային միջակայքում: Համաձայն (67)-ի 1 կմոլ նյութը T_1 -ից մինչև T_2 -ը տաքացնելու համար անհրաժեշտ ջերմության քանակությունը հավասար է՝

$$Q = \bar{C}(T_2 - T_1):$$

Այդ նույն ջերմության քանակը՝ Q -ն միևնույն ջերմաստիճանային սահմաններում կարելի է գտնել (68)-ի ինտեգրումով՝

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT:$$

Ընդունենք, որ իրական ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից արտահայտվում է (69) աստիճանային շարքով: Այդ դեպքում $Q = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT$: Քանի որ ջերմությունները այդ երկու դեպքում էլ նույնն են, ապա

$$\bar{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT,$$

Ուստի և

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2}(T_2 + T_1) + \frac{a_2}{3}(T_2^2 + T_2 T_1 + T_1^2), \quad (71)$$

ինտեգրման ժամանակ հաշվի առնելով (70)-ը, կստանանք՝

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2}(T_2 + T_1) + \frac{a_2'}{T_2 T_1}, \quad (72)$$

Միջին ջերմունակությունից իրականը գտնելու համար անհրաժեշտ է միջին ջերմունակությունը բազմապատկել T -ով և դիֆերենցել ըստ T -ի 0° -ից մինչև T ջերմաստիճանների միջակայքում՝

$$C = \frac{d}{dT}(\bar{C}T), \quad (73)$$

Ջերմաստիճանը կարելի է արտահայտել նաև Ցելսիուսի աստիճաններով՝

$$C = \frac{d}{dt}(\bar{C}t), \quad (74)$$

խառնուրդների ջերմունակությունը (պայմանով, որ նրանց բաղադրիչ մասերի միջև քիմիական փոխազդեցություն տեղի չի ունենում) հաշվում են ըստ խառնման կանոնի (43)՝

$$c = \frac{1}{100}(ac_1 + bc_2 + \dots) \quad (75)$$

$$C = \frac{1}{100}(a'C_1 + b'C_2 + \dots), \quad (76)$$

որտեղ $a, b, \dots$ -ն նյութերի պարունակությունն է խառնուրդում կշռային %; $a', b', \dots$ -ը՝ նյութերի պարունակությունը խառնուրդում մոլ % (զազերի համար ծավ. %); $c_1, c_2, \dots$ -ը նյութերի տեսակարար ջերմունակություններն են, $C_1, C_2, \dots$ -ը՝ խառնուրդում պարունակվող նյութերի մոլային ջերմունակությունները:

Օգտվելով (75) և (76) բանաձևերից կարելի է հաշվել զազային խառնուրդների, տեխնիկական պրոդուկտների, սուսպենդիանների, էմուլսիանների բոլոր տեսակների ջերմունակությունները: Լուծույթների ջերմունակությունը, որպես կանոն, փոքրանում է կոնցենտրացիայի մեծացումից: Գազային խառնուրդների նման, լուծույթների ջերմունակությունը, մինչև 40—50 % կոնցենտրացիայի դեպքում, կարելի է բավարար ճշտությամբ հաշվել ըստ խառնման կանոնի: Թթուների և հիմքերի ջրային լուծույթների համար ջերմունակությունների հաշվարկը ըստ խառնման կանոնի կատարում են միայն շատ փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում (չրոպ այդ նյութերը կրում են խորը ֆիզիկաքիմիական փոփոխություններ):

Պինդ նյութերի ջերմունակությունների արժեքները վերցնում են աղյուսակներից, որոնք կազմված են փորձնական տվյալների հիման

վրա: Ծրբեմն հաշվարկում են տեսականորեն՝ տվյալ միացությունը կազմող տարրերի ջերմունակությունների գումարով՝

$$C_p = \sum n C_m, \quad (77)$$

որտեղ n -ը միացության բաղադրության մեջ տարրի բաժինն է, C_m -ը՝ միացության բաղադրության մեջ մտնող համապատասխան տարրի ջերմունակությունը:

(77) բանաձևը օգտագործում են նաև համաձուլվածքների ջերմունակությունները հաշվելու համար:

22. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը (սկզբունքը): Համակարգի ներքին էներգիան

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը (սկզբունքը) էներգիայի պահպանման օրենքի քանակական ձևակերպումն է ջերմության և աշխատանքի փոխարկումների հետ կապված պրոցեսների նկատմամբ: էներգիայի պահպանման օրենքը, ամենաընդհանուր տեսքով, ձևակերպված է եղել դեռ Մ. Վ. Լոմոնոսովի կողմից (1748): Սակայն այդ օրենքը իր հետագա զարգացումը ապրեց XIX հարյուրամյակում Ռ. Մայերի, Գ. Հելմհոլցի և Դ. Ջոուլի աշխատանքներում: էներգիայի պահպանման օրենքը հաստատում է՝

«Բնության բոլոր երևույթներում էներգիան չի կորչում անհետ և չի առաջանում ոչնչից: Նա կարող է միայն խիստ համարժեք հարաբերություններով վերածվել մի ձևից մյուսին»:

Առաջին օրենքը ունի մի քանի ձևակերպումներ, որոնց էությունը սակայն միևնույնն է՝ էներգիայի տարբեր ձևերի մեկը մյուսին անցնելու ժամանակ նրանց անկորնչելիությունը և համարժեքությունը:

«Առաջին կարգի հավերժական շարժիչ ստեղծելը անհնար է, այսինքն անհնար է ստեղծել մի այնպիսի մեքենա, որը առանց դրսից էներգիա ստանալու կատարի որևէ աշխատանք»:

«Մեկուսացված համակարգում էներգիայի բոլոր տեսակների գումարը հաստատուն մեծություն է»:

Ցանկացած մարմնում թաքնված ձևով պարունակվում է էներգիա, որը կախված է նրա ներքին վիճակից: Դա ներքին U էներգիան է, որն ընդհանուր դեպքում իրենից ներկայացնում է մարմնի էներգիայի լրիվ պաշարը: Այդ էներգիան կարելի է պատկերել առանձին բաղադրիչների գումարի ձևով՝ 1) մոլեկուլների համընթաց շարժման, 2) մոլեկուլների պատտռական շարժումների, 3) ատոմների ներմոլեկուլային տատանումների, 4) միջուկի հետ էլեկտրոնների փոխազդման, 5) ներմիջուկա-

յին, 6) մոլեկուլների փոխազդման (պոտենցիալ էներգիա) էներգիաների:

Տեխնիկական թերմոդինամիկայում ներքին էներգիայի հասկացության տակ ընդգրկվում է մոլեկուլների շարժման էներգիաների գումարը (համընթաց և պատտռական), մոլեկուլների ներսում ատոմների տատանումների էներգիան և մոլեկուլների միջև եղած փոխազդման էներգիան: Մնացած բաղադրիչները, քանի որ թերմոդինամիկական հետազոտություններ կատարելիս մենք ենք անփոփոխ, ներքին էներգիայի կազմի մեջ չեն մտնում: Այդպիսի թողալովությունը չի անդրադառնում թերմոդինամիկական արտածումների խստություն վրա:

Մարմնի կինետիկ և պոտենցիալ էներգիաները (դիրքի էներգիա) ներքին էներգիայի բաղադրիչներ չեն: Մարմնի ներքին էներգիայի բացարձակ պաշարը անհնար է որոշել: Բավարար չափի ճշտությամբ կարելի է դատել միայն համակարգի ներքին էներգիայի փոփոխության $\Delta U = U_2 - U_1$ մասին, մի վիճակից մյուսին անցնելու ժամանակ համակարգի կողմից շրջապատին տրվող կամ համակարգի կողմից ընկալվող էներգիայի քանակով: Քննարկենք $2H_2 + O_2 = 2H_2O + Q$ էկզոթերմիկ ռեակցիայի ընթացքը փակ անոթում: Ելանյութերի (H_2 և O_2) ներքին էներգիայի պաշարը նշանակենք U_1 -ով, իսկ ստացվող նյութին (H_2O), U_2 -ով:

Քանի որ քիմիական պրոցեսի ընթացքում անջատվում է ջերմություն, ապա ակնհայտ է, որ $U_1 > U_2$: Սկզբնական և վերջնական վիճակների ներքին էներգիայի պաշարի $\Delta U = U_1 - U_2$ տարբերությունը ձևափոխվում է Q ջերմության: Ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը կարելի է չափել փորձնական ճանապարհով, որով և կորոշվի նաև համակարգի ներքին էներգիայի պաշարի փոփոխությունը՝ ΔU -ն: Սակայն որոշել ներքին էներգիայի բացարձակ պաշարը մինչև պրոցեսը (U_1) և քիմիական ռեակցիայի ավարտվելուց հետո (U_2) անհնար է: Եթե մի ինչ-որ համակարգի հաղորդենք որոշակի քանակով Q ջերմություն, ապա մասնավոր դեպքում, երբ համակարգի ծավալը չի փոխվում ($v = \text{const}$) հաղորդած ջերմությունը կծախսվի միայն ներքին էներգիայի մեծացման վրա՝

$$Q_v = \Delta U, \text{ կամ } Q_v = U_2 - U_1, \quad (78)$$

Դա կարող է դրսևորվել ջերմության բարձրացումով, ագրեգատային վիճակի համապատասխան փոփոխմամբ կամ քիմիական փոխարկումով: Ընդհանուր դեպքում համակարգին տրված ջերմությունը ծախսվում է ինչպես ներքին էներգիայի ΔU փոփոխության, այնպես էլ ընդարձակման A աշխատանք կատարելու վրա: Օրինակ՝ եթե գլանում միացի տակ գտնվող գազին հաղորդենք Q ջերմության ինչ-որ քանակ, ապա

գազը, նախ և առաջ կտաքանա (կաճի նրա ներքին էներգիան) և, երկրորդ, կընդարձակվի, այսինքն՝ կկատարի A աշխատանք միացը բարձրացնելու համար:

էներգիայի պահպանման օրենքի համաձայն կարելի է գրել՝

$$Q = \Delta U + A, \quad (79)$$

կամ

$$\Delta U = Q - A, \quad (79a)$$

Ցանկացած պրոցեսում որևէ համակարգի ներքին էներգիայի անք ($\Delta U = U_2 - U_1$) հավասար է համակարգին հաղորդած ջերմության Q փոխանցմանը՝ հանած համակարգի կողմից կատարվող A աշխատանքի փոխանցումը: Սա նույնպես թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի ձևակերպումներից մեկն է: Համակարգը կարող է կատարել նաև այլ տեսակի աշխատանքներ: Օրինակ՝ հեղուկի մակերեսի մեծացման ժամանակ կատարվում է մակերեսային լարվածության ուժերի դեմ ուղղված աշխատանք: Աշխատանքը կարող է պայմանավորված լինել պոտենցիալների տարբերության դեմ էլեկտրական լիցքի փոխանցումով:

ΔU -ն կախված է միայն համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակներից և որոշվում է P ճնշման, V ծավալի և T ջերմաստիճանի մեծություններով և կախված չէ համակարգի մի վիճակից մյուսին անցման ուղուց:

Ջերմությունը և աշխատանքը վիճակի ֆունկցիաներ չեն: Տարբեր անցման ուղիների համար նրանք ունեն տարբեր նշանակություններ: Ջերմությունը, աշխատանքը և ներքին էներգիայի փոփոխությունը արտահայտում են ջոուլներով: Տեխնիկական թերմոդինամիկայում Q -ն, A -ն և ΔU -ն արտահայտում են Ջ/կգ-ով կամ Ջ/մ³-ով (գազերի համար): (79) և (79 ա) հավասարումները թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի մաթեմատիկական արտահայտություններն են: Մեծությունների անսահման փոքր փոփոխությունների հետ կապված պրոցեսների համար (79) հավասարումը ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (80)$$

որտեղ δQ -ն և δA -ն վիճակի դիֆերենցիալ ֆունկցիաներ չեն, այլ ուղղակի իրենցից ներկայացնում են անսահման փոքր մեծություններ, որոնք կոչվում են տարրական ջերմություն և տարրական աշխատանք, dU -ն ներքին էներգիայի լրիվ դիֆերենցիալն է, որը վիճակի ֆունկցիա է:

Այսպիսով, ներքին էներգիայի դիֆերենցիալը տարբերվում է իր մաթեմատիկական հատկություններով տարրական δQ ջերմության և δA աշխատանքի մաթեմատիկական հատկություններից:

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը, հաստատելով էներգիայի անկորնչելիությունը, հիմնավորում է նաև մատերիայի անկորնչելիությունը, քանի որ էներգիան և մատերիան անխզելիորեն կապված են իրար հետ: Բոլոր պրոցեսներում մատերիայի փոխարկումները անխզելիորեն կապված են էներգիայի փոխարկումների հետ:

23. Թերմոդինամիկական պրոցեսներ: Համակարգի էնթալպիան

Տարբեր ջերմատեխնիկական սարքերում տեղի ունեցող գազի վիճակի փոփոխման բոլոր իրական պրոցեսները անհավասարակշիռ են, սակայն տեխնիկական թերմոդինամիկայում նրանց փոխարինում են համապատասխան հավասարակշիռ պրոցեսներով: Դրանք են՝ իզոխորային, իզոբարային, իզոթերմային և ադիաբատ պրոցեսները, ընդ որում նրանք բոլորը ընդգրկվում են ավելի ընդհանուր հասկացությունից, իբրև պոլիտրոպային պրոցեսների:

Դիտարկենք գլանում, միացի տակ գտնվող 1 կմոլ գազի ընդարձակումը (նկ. 21): Միացի մակերեսը S է, գազի ճնշումը՝ p : Գազի ճնշման ուժը միացի վրա հավասար է pS : Այն հավասարակշռված է P^* ծանրության ուժով:

$$P = pS:$$

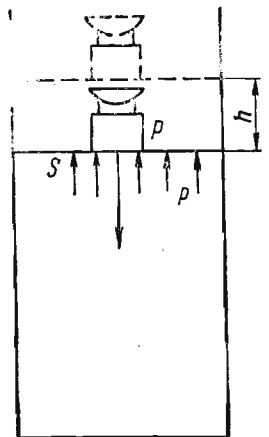
Գազը մի որոշ շափով տաքացնենք: Նա կընդարձակվի և միացը ծանրության հետ միասին կբարձրացնի h բարձրության վրա, այսինքն՝ կկատարի աշխատանք՝

$$\Delta A = Ph = pSh,$$

Բայց $Sh = \Delta v$ (ծավալի աճ) այդ դեպքում $\Delta A = p\Delta v$: Ծավալի անսահման փոքր աճի դեպքում կստանանք գազի ընդարձակման տարրական աշխատանքը՝

$$\delta A = p dv, \quad (81)$$

Իզոխորային պրոցես: Սա մի պրոցես է, որի ժամանակ համակարգի ծավալը չի փոխվում, այսինքն՝ $v = \text{const}$, $dv = 0$: Կիրառենք



Նկ. 21. Գազի ընդարձակման աշխատանքը

* Միացի զանգվածը և նրա շփումը շարժման ժամանակ հաշվի չեն առնվում:

(81) հավասարումը իզոխորային պրոցեսի համար: Այդ դեպքում $\delta A = 0$, Հետևաբար, իզոխորային պրոցեսի ժամանակ գազի ընդարձակման աշխատանքը հավասար է զրոյի և արտաքինից հաղորդված ամբողջ ջերմությանը ծախսվում է ներքին էներգիայի փոփոխության վրա: Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի հավասարումը (80) իզոխորային պրոցեսի համար կգրվի այսպես՝

$$\delta Q_v = dU, \text{ իսկ } Q_v = U_2 - U_1,$$

իզոխորային պրոցեսի ջերմունակության բնորոշման համաձայն

$$\delta Q_v = C_v dT, \quad Q_v = C_v (T_2 - T_1),$$

ուրեմն

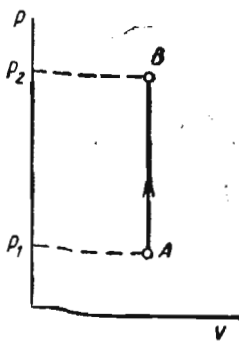
$$Q_v = U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1) = C_v (t_2 - t_1), \quad (82)$$

Քանի որ ներքին էներգիան վիճակի ֆունկցիա է և նրա փոփոխությունը կախված չէ պրոցեսի բնույթից, ապա (82) հարաբերակցությունը արդարացի է ցանկացած պրոցեսի համար:

Ջերմատեխնիկական հաշվարկներում անհրաժեշտ է հաշվի առնել գազի ջերմունակության կախվածությունը ջերմաստիճանից, այդ պատճառով իզոխորային պրոցեսի ջերմությունը պետք է որոշել հետևյալ բանաձևով.

$$Q_v = C_{v0} \frac{t_2}{0} - \frac{t_1}{0} t_1, \quad (83)$$

որտեղ $\frac{t_2}{C_{v0}}$ և $\frac{t_1}{C_{v0}}$ գազի միջին տեսակարար կամ մոլային ջերմունակություններն են 0° -ից մինչև t_2 և 0° -ից մինչև t_1 : Նրանց արժեքները վերցնում են աղյուսակներից:



Դիագրամի վրա $p-v$ համակարգում իզոխորը AB ուղղահայաց գծի մի հատված է, որը միացնում է գազի սկզբնական p_1 և վերջնական p_2 վիճակների կետերը (նկ. 22):

Ըստ Շառլի օրենքի $p_1/p_2 = T_1/T_2$: Այդ պատճառով տաքացման իզոխորները ուղղված են ներքևից վերև, իսկ սառեցման իզոխորները՝ վերևից ներքև:

Իզոբարային պրոցես: Համակարգի էնթալպիան: Հաստատուն ճնշման ($p = \text{const}$) տակ ընթացող հավասարակշիռ պրոցեսը կոչվում է իզոբարային: Այդպիսի պրոցեսը ընթանում է

ջերմափոխանակիչների, սառնարանների և այլ ջերմատեխնիկական սարքերի աշխատանքի ժամանակ:

v_1 -ից մինչև v_2 ծավալների սահմաններում ինտեգրելով (81)-ը կստանանք՝

$$A = p(v_2 - v_1), \quad (84)$$

Հետևաբար, իզոբարային պրոցեսի ժամանակ արտաքին ճնշման դեմ ուղղված գազի աշխատանքը հավասար է p ճնշման և $(v_2 - v_1)$ ծավալի աճի արտադրյալին: Բացենք (84) հավասարման փակագծերը.

$$A = p v_2 - p v_1, \quad (85)$$

կիրառենք վիճակի հավասարումը 1 կմոլ իդեալական գազի համար, երբ $p = \text{const}$

$$p v_2 = R T_2, \quad p v_1 = R T_1,$$

Տեղադրելով այդ արժեքները (85) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$A = R T_2 - R T_1 = R (T_2 - T_1), \quad (86)$$

այսինքն՝ 1 կմոլ գազի ընդարձակման աշխատանքը, երբ $p = \text{const}$, կարելի է գտնել նաև բազմապատկելով $R [2 / (\text{կմոլ} \cdot \text{K})]$ -ի արժեքը ջերմաստիճանների տարբերությամբ: (86) հավասարումը կարելի է կիրառել և 1 կգ գազի համար, վերցնելով տվյալ գազի համար $R' [2 / (\text{կգ} \cdot \text{K})]$ -ի համապատասխան արժեքը (տես § 21, 64):

(86) հավասարումը թույլ է տալիս պարզաբանել R մոլային գազային հաստատունի ֆիզիկական իմաստը, որը 1 կմոլ իդեալական գազի ընդարձակման աշխատանքն է մեկ աստիճանով իզոբարային տաքացման ժամանակ:

Իզոբարային պրոցեսը $p-v$ կոորդինատային համակարգում արտահայտվում է գազի սկզբնական և վերջնական վիճակների կետերը միացնող AB հորիզոնական ուղիղ գծի հատվածով (նկ. 23): Գեյ-Լյուսակի օրենքի համաձայն՝

$$v_1/v_2 = T_1/T_2,$$

հետևաբար, տաքացման իզոբարը ուղղված է ձախից աջ, իսկ սառեցման իզոբարը՝ աջից ձախ:

Հաշվի առնելով (84)-ը՝ իզոբարային պրոցեսի համար Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի անալիտիկ արտահայտությունը գրվում է այսպես՝

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(v_2 - v_1), \quad (87)$$

նկ. 22. Իդեալական գազի իզոխորը ($p-v$)

Թերմոդինամիկայում ներքին էներգիայի հետ մեկտեղ կարևոր դեր է խաղում գազի i^* էնթալպիայի մեծությունը ($\mathcal{H}/4q$): Ներքին էներգիայի հետ այն կապված է հետևյալ հարաբերակցությամբ.

$$i = U + pV, \quad (88)$$

Կազմված լինելով վիճակի ֆունկցիաներից, էնթալպիան ինքն էլ վիճակի ֆունկցիա է և օժտված է այդ ֆունկցիաներին յուրահատուկ բոլոր հատկություններով: Այսպես, էնթալպիայի դիֆերենցիալը՝ լրիվ դիֆերենցիալ է:

Յիկլի համար $\Delta i = \oint di = 0$, իսկ ոչ փակ պրոցեսի համար $1-2 \Delta i = i_2 - i_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$, անկախ պրոցեսի ընթացքի ճանապարհից: Ձևափոխենք (87)-ը՝

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

Հաշվի առնելով (88)-ը, կարելի է գրել՝

$$Q_p = i_2 - i_1, \quad (89)$$

Այսպիսով, իզոբարային պրոցեսում տրվող ջերմությունը ամբողջովին ծախսվում է գազի էնթալպիայի աճի վրա:

Ջերմունակության բնորոշման համաձայն (68)՝

$$\delta Q_p = C_p dT \quad \text{կամ} \quad Q_p = C_p (T_2 - T_1) = C_p (t_2 - t_1), \quad (90)$$

Այդ պատճառով

$$di = C_p dT = C_p dt \quad \text{և} \quad i_2 - i_1 = C_p (t_2 - t_1), \quad (91)$$

Նկ. 23. Իզոբարային գազի իզոբարը ($p-v$)

էնթալպիայի փոփոխությունը կախված չէ պրոցեսի բնույթից: Այստեղից հետևում է բերված բանաձևերի ճիշտ լինելը ցանկացած պրոցեսի համար:

Հաշվի առնելով ջերմունակության կախումը ջերմաստիճանից, իզոբարային պրոցեսի ջերմությունը պետք է հաշվարկել հետևյալ բանաձևով՝

$$Q_p = C_p \left(\frac{t_2}{\theta} - \frac{t_1}{\theta} \right),$$

* Ֆիզիկական քիմիայի որոշ ձեռնարկներում և տեղեկատվություն էնթալպիան նշանակում են H -ով:

որտեղ միջին տեսակարար ջերմունակությունների արժեքները համապատասխան ջերմաստիճանների և նյութերի համար գտնում են աղյուսակներից:

Իզոթերմային պրոցես: Սա հաստատուն ջերմաստիճանում ($i = \text{const}$) ընթացող հավասարակշիռ պրոցես է: § 8-ում նշվել է որ բոլլ-Մարիոտի օրենքի համաձայն $pV = \text{const}$ և $p-v$ դիագրամի վրա իզոթերմը գազի սկզբնական և վերջնական վիճակների կետերը միացնող հիպերբոլ է (տես նկ. 3): Քանի որ իզոթերմային պրոցեսում ներքին էներգիան չի փոխվում՝ $\Delta U = 0$ և $U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1) = 0$, թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի անալիտիկ արտահայտությունը ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

$$Q_T = A = \int_{V_1}^{V_2} p dv,$$

այսինքն, պրոցեսին անցնող ամբողջ ջերմությունը ծախսվում է գազի ծավալը փոխելու աշխատանքի վրա: Իդեալական գազի 1 կմոլ-ի համար $p = RT/V$: Հետևաբար,

$$Q_T = A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

կամ

$$Q_T = A = 2.303 RT \lg \frac{V_2}{V_1}, \quad (92)$$

եթե $V_2 > V_1$, ապա $Q_T > 0$ և $A > 0$, այսինքն ջերմություն տալու ժամանակ գազը ընդարձակվում է, իզոթերմը ուղղված է ձախից աջ և աշխատանքը դրական է: Իսկ եթե $V_2 < V_1$, ապա $Q_T < 0$ և $A < 0$, այսինքն՝ ջերմությունը հեռացնելիս գազը սեղմվում է, իզոթերմը ուղղված է աջից ձախ և աշխատանքը բացասական է:

Ադիաբատ պրոցես: Սա աշխատող մարմնի և շրջապատի միջև առանց ջերմափոխանակման ընթացող հավասարակշիռ պրոցես է: Այդ ընթացքում $Q = \text{const}$, իսկ $\delta Q = 0$: Ադիաբատ պրոցեսի ժամանակ բոլոր երեք պարամետրերը (p , v , T) փոփոխական մեծություններ են: Ադիաբատի հավասարումը ($p-v$ դիագրամի վրա ադիաբատ պրոցեսը ցրաֆիկորեն ներկայացնող գծի) կարող է դուրս բերվել թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի անալիտիկ արտահայտություններից՝

$$\delta Q = dU + p dv = C_v dT + p dv = 0, \quad (93)$$

Համաձայն (88)-ի $di = U + pv$: Դիֆերենցիով այս արտահայտությունը, կստանանք՝

$$di = dU + pdv + vdp,$$

այստեղից՝

$$dU = di - pdv - vdp,$$

dU -ի արժեքը տեղադրենք (93) հավասարման մեջ՝

$$\delta Q = di - vdp = C_p dT - vdp = 0. \quad (94)$$

(93) և (94) հավասարումից ունենք՝

$$C_v dT = -pdv \text{ և } C_p dT = vdp,$$

բաժանելով երկրորդ հավասարումը առաջինի վրա, կստանանք՝

$$\frac{C_p}{C_v} = -\frac{vdp}{pdv}$$

Համաձայն (65)-ի $C_p/C_v = k$, ուրեմն՝

$$k = -\frac{vdp}{pdv} \text{ կամ } \frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0,$$

ինտեգրելով այս դիֆերենցիալ հավասարումը, կստանանք՝

$$\ln p + k \ln v = \text{const}$$

կամ

$$pv^k = \text{const}, \quad (95)$$

երկու վիճակի համար կարելի է գրել, որ

$$p_1/p_2 = (v_2/v_1)^k, \quad (95a)$$

Ստացված հարաբերակցությունը կոչվում է Պուասսոնի հավասարում: Այն արտահայտում է ադիաբատ պրոցեսում p և v պարամետրերի միջև անալիտիկ կապը, և $p-v$ դիագրամի վրա ադիաբատի հավասարումն է: Նրա մեջ մտնող k մեծությունը կոչվում է ադիաբատի ցուցիչ: Գրաֆիկորեն ադիաբատն ($pv^k = \text{const}$) արտահայտվում է հիպերբոլի ($pv = \text{const}$) նման, բայց ավելի կտրուկ իջնող գծով:

Օգտագործելով թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի հավասարումը, կարելի է դուրս բերել ադիաբատ պրոցեսի ուրիշ հավասարում՝ ևս, որը արտահայտում է անալիտիկ կապը v և T պարամետրերի միջև՝

$$Tv^{k-1} = \text{const},$$

(96)-ի մեջ տեղադրելով ջերմաստիճանի արժեքը Մենդելեև-Կլապեյրոնի հավասարումից, կստանանք (95) հարաբերակցությունը:

Ադիաբատ պրոցեսի համար թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի անալիտիկ արտահայտությունը կարելի է գրել այսպես՝

$$Q = U_2 - U_1 + A = 0 \text{ կամ } A = U_1 - U_2,$$

Հետևաբար, ադիաբատ պրոցեսում ծավալի փոփոխման աշխատանքը կատարվում է ներքին էներգիայի փոփոխման հաշվին: Գազի ընդարձակման ժամանակ աշխատանքը դրական է, իսկ ներքին էներգիան փոքրանում է: Երբ կատարվում է գազի սեղմում, աշխատանքը բացասական է, իսկ ներքին էներգիան աճում է: Այսպիսով, ադիաբատ ընդարձակումը ուղեկցվում է ջերմաստիճանի նվազմամբ, իսկ ադիաբատ սեղմումը՝ ջերմաստիճանի բարձրացմամբ:

Ցանկացած պրոցեսի, այդ թվում և ադիաբատի, համար $U_1 - U_2 = C_v(T_1 - T_2)$, այդ դեպքում աշխատանքը կարելի է գտնել (97) բանաձևից՝

$$A = C_v(T_1 - T_2), \quad (97)$$

բայց

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \text{ կամ } C_v = \frac{R}{k-1},$$

Ուրեմն

$$A = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1}(RT_1 - RT_2),$$

Վիճակի հավասարումը հաշվի առնելով, կստանանք՝

$$A = \frac{1}{k-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2), \quad (97a)$$

Բոլոր բերված բանաձևերը ստացված են առանց հաշվի առնելու ջերմաստիճանի ադիեցությունը C_v -ի, C_p -ի և k -ի վրա և ադիաբատ պրոցեսների պրակտիկ հաշվարկների համար, երբ առկա են ջերմաստիճանների մեծ տարբերություններ, նրանք իրենց անճշգրտության պատճառով կիրառելի չեն:

Պոլիտրոպ պրոցեսներ: Գործնական աշխատանքում հարկ է լինում հանդիպել պրոցեսների, որոնք այս կամ այն չափով, տարբեր պատճառներով, շեղվում են նախօրոք ուսումնասիրված պրոցեսների տիպերից՝ իզոխորայինից, իզոբարայինից, իզոթերմականից և ադիաբատից: Գազերում իրական պրոցեսները հաճախ ընթանում են նշված ուղիների միջանկյալ մասով: Այդ պրոցեսները ստացել են ընդհանուր պոլիտրոպ պրոցեսներ* անվանումը: Հետևաբար, իզոխորային, իզոբարային, իզոթերմային և ադիաբատ պրոցեսները կարելի է դիտարկել

* Պոլիտրոպ (հուն.) — բազմազան, բազմակողմանի: Պոլի — շատ, տրոպոս — ուղի, ճանապարհ:

իբրև իրական պրոցեսների սահմանային դեպքեր, իսկ նրանց համապատասխան ջերմունակությունները՝ իբրև ջերմունակության մասնավոր դեպքեր:

Ցանկացած պոլիտրոպ պրոցեսում տրված ջերմության բաշխումը ներքին էներգիայի և գազի աշխատանքի միջև բնութագրվում է α մեծությամբ, որը ամբողջ պրոցեսի ընթացքում մնում է անփոփոխ՝

$$\alpha = \frac{\Delta U}{Q} = \frac{dU}{\delta Q};$$

Քանի որ $\delta Q = C_d T$, իսկ $dU = C_v dT$, ուստի և

$$\alpha = \frac{C_v dT}{C_d T} = \frac{C_v}{C} = \text{const},$$

որտեղ C -ն տվյալ պրոցեսի համար գազի հաստատուն ջերմունակությունն է (պոլիտրոպ պրոցեսի ջերմունակություն):

Պոլիտրոպի հավասարումը կարող է դուրս բերվել թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի անալիտիկ արտահայտություններից (93)՝ $\delta Q = C_d T = C_v dT + p dv$: Համաձայն (94)-ի $\delta Q = C_d T = C_p dT - v dp$, որտեղից կստանանք, որ՝

$$(C - C_v) dT = p dv \text{ և } (C - C_p) dT = -v dp:$$

Բաժանենք երկրորդ հավասարումը առաջինի վրա՝

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} = - \frac{v dp}{p dv},$$

Տվյալ պրոցեսի համար $\frac{C - C_p}{C - C_v}$ -ի հաստատուն մեծությունը նշանակենք n -ով: Այդ դեպքում՝

$$n = - \frac{v dp}{p dv},$$

իսկ փոփոխականների բաժանումից հետո՝

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dv}{v} = 0,$$

Ինտեգրենք ստացված դիֆերենցիալ հավասարումը՝

$$\ln p + n \ln v = \text{const}':$$

Եվ վերջնականորեն՝

$$pv^n = \text{const},$$

(98).

Այս հավասարման մեջ n -ը կոչվում է պոլիտրոպի ցուցիչ, որը հաստատուն է ցանկացած կոնկրետ պրոցեսի համար: n -ի թվական արժեքը որոշում է պրոցեսի բնույթը: Այսպես, երբ $n=0$, պոլիտրոպի հավասարումը (98) ընդունում է $p = \text{const}$ տեսքը, այսինքն վեր է ածվում իզոբարի հավասարման: Հետևաբար, իզոբարը իրենից ներկայացնում է $n=0$ -ով պոլիտրոպ:

Եթե $n=1$, ապա (98) հավասարումը վեր է ածվում իզոթերմի հավասարման՝ $pv = \text{const}$, երբ $T = \text{const}$, այսինքն իզոթերմը պոլիտրոպն է $n=1$ -ի ցուցիչով:

Ադիաբատը պոլիտրոպն է $n=k$ -ի ցուցիչով ($pv^k = \text{const}$, երբ $\delta Q=0$):

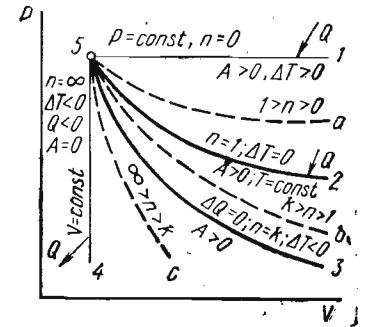
Եթե $n=\infty$, ապա այդ դեպքում $v = \text{const}$ (իզոխորային պրոցես): (98) հավասարման երկու մասերից հանենք n -րդ կարգի արմատ՝

$$\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{\text{const}}; \quad p^{1/n} v = \text{const}; \quad 1/n = 1/\infty = 0, \text{ երբ } n = \infty \text{ և}$$

այդ դեպքում $p^{1/n} = p^0 = 1$: Հետևաբար, $v = \text{const}$: Այսպիսով, իզոխորային պրոցեսը պոլիտրոպ պրոցես է $n=\infty$ պոլիտրոպի ցուցիչով:

Եթե մեզ հայտնի բոլոր պրոցեսները պատկերենք $p-v$ դիագրամի վրա (նկ. 24), ապա կարելի է նկատել նրանց դասավորվածության մեջ որոշակի օրինաչափություն: Սահմանափակվենք միայն ընդարձակման պրոցեսների քննարկմամբ: Այդպիսի պրոցեսների բոլոր գծերը դասավորված են պոլիտրոպի ցուցիչի մեծացման ուղղությամբ: Դիագրամի վրա 5-1 գիծը իզոբար է ($p = \text{const}$, $n=0$, Q ջերմություն տալուց գազը ընդարձակվում է $\Delta T > 0$), 5-2 գիծը՝ իզոթերմ ($T = \text{const}$, $n=1$, $\Delta T=0$, Q ջերմություն հաղորդելիս գազը ընդարձակվում է $A > 0$): Իզոբարի և իզոթերմի (5-a) միջակայքում ընկած գծերով բնորոշվող պոլիտրոպ պրոցեսները բավարարում են $1 > n > 0$ պայմանին: 5-3 գիծը ադիաբատ է ($\Delta Q=0$, $n=k$, $\Delta T < 0$, $A > 0$): 5-2 իզոթերմի և 5-3 ադիաբատի միջև ընկած տիրույթը $k > n > 1$ պայմանին բավարարող պոլիտրոպ պրոցեսների տիրույթն է (5-b): 5-4 գիծը իզոխոր է ($v = \text{const}$, $A=0$, $Q < 0$, $\Delta T < 0$, $n=\infty$): 5-3 ադիաբատի և 5-4 իզոխորի միջակա մարզը համապատասխանում է $\infty > n > k$ պայմանին բավարարող պոլիտրոպ պրոցեսներին՝ 5-с:

Ինչպես հայտնի է, իզոթերմական պրոցեսը (դիագրամում 5-2)



Նկ. 24. Պոլիտրոպ պրոցեսներ ($p-v$)

ընթանում է անփոփոխ ջերմաստիճանում և առանց ներքին էներգիայի փոփոխման: Իզոթերմից բարձր գտնվող գծերով բնութագրվող բոլոր պրոցեսները ընթանում են ջերմաստիճանի բարձրացմամբ և ներքին էներգիայի աճով, իսկ իզոթերմից ներքև գտնվող գծերը բնորոշում են ջերմաստիճանի իջեցմամբ և ներքին էներգիայի նվազեցմամբ ընթացող պրոցեսները: Այսպիսով, իզոթերմային պրոցեսը բոլոր պոլիտրոպ պրոցեսները երկու տիրույթի բաժանող սահմանագիծն է:

Նույն ձևով 5—3 ադիաբատ պրոցեսը բոլոր պոլիտրոպները երկու տիրույթի բաժանող սահմանագիծ է, այսինքն՝ ադիաբատից բարձր գտնվում են շրջապատից ջերմություն ստանալով ընթացող պրոցեսները, ադիաբատից ցածր՝ շրջապատին ջերմություն տալով ընթացող պրոցեսները, ինքը՝ ադիաբատ պրոցեսը ընթանում է $\Delta Q = 0$ -ի պայմանում:

Այսպիսով, իմանալով պոլիտրոպի դիրքորոշումը, կարելի է պրոցեսին տալ լիարժեք բնութագիր, նրա հիմնական թերմոդինամիկական պարամետրերի վարքի և այլ ջերմային ու մեխանիկական հատկությունների տեսանկյուններից: Սակայն որպեսզի որոշենք և գտնենք մեզ հետաքրքրող պրոցեսի դիրքը և տեղը պոլիտրոպների բազմության մեջ, անհրաժեշտ է իմանալ պոլիտրոպի n ցուցիչը:

Անայիտիկորեն n -ի արժեքը կարելի է գտնել հետևյալ արտահայտություններից՝

$$\begin{aligned} p_1 v_1^n &= p_2 v_2^n, \\ \lg p_1 + n \lg v_1 &= \lg p_2 + n \lg v_2; \quad n \lg v_1 - n \lg v_2 = \lg p_2 - \lg p_1 \\ \text{կամ} \quad n \lg \frac{v_1}{v_2} &= \lg \frac{p_2}{p_1}, \\ \text{որտեղից} \quad n &= \frac{\lg(p_2/p_1)}{\lg(v_1/v_2)}, \end{aligned} \quad (99)$$

Այսպիսով, պոլիտրոպի ցուցիչը որոշելու համար բավական է իմանալ պրոցեսի պարամետրերի սկզբնական և վերջնական աթեքները:

24. Ռեակցիաների ջերմային էֆեկտները: Ջերմաքիմիա

Բոլոր քիմիական պրոցեսները, ինչպես նաև նյութերի մի շարք ֆիզիկական փոխարկումները (գոլորշացում, խտացում, հալում, պոլիմերի փոխարկումներ և այլն) միշտ ուղեկցվում են համակարգերի

ներքին էներգիայի պաշարի փոփոխմամբ: Հետևանքը լինում է էներգիայի՝ ջերմության, այլ ձևերով անջատումը կամ կլանումը:

Էկզոթերմիկ ռեակցիաների ժամանակ ելանյութերի ներքին էներգիայի պաշարը (U_1) ավելին է, քան ստացվող պրոդուկտներինը (U_2), որի հետևանքով էլ $\Delta U = U_1 - U_2$ տարբերությունը փոխարկվում է ջերմության: Էնդոթերմիկ պրոցեսների ժամանակ, ընդհակառակը, ջերմության որոշ քանակի կլանման հետևանքով, նյութերի ներքին էներգիան մեծանում է ($U_2 - U_1$):

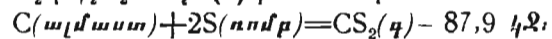
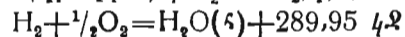
Բոլոր դեպքերում ներքին (քիմիական) էներգիայի մի մասի փոխարկումը ջերմայինի (կամ այլ ձևերի) և հակառակը՝ ջերմայինի փոխարկումը քիմիականի, կատարվում է էներգիայի պահպանման և թերմոդինամիկայի առաջին օրենքներին խիստ համապատասխան: Տարբեր պրոցեսների ժամանակ էներգիայի փոփոխությունը համեմատելու համար օգտվում են ջերմային էֆեկտի արժեքից, այսինքն՝ ջերմության այն քանակից, որն անջատվում կամ կլանվում է որևէ պրոցեսում, սկզբնական և վերջնական ջերմաստիճանի հավասարության դեպքում! Քիմիական ռեակցիաների ջերմային էֆեկտները արտահայտում են մեկ մոլին ընկնող կիլոջոուլներով: Տեխնիկական հաշվարկների ժամանակ նրանց վերագրում են 1 կգ նյութին, իսկ գազերի դեպքում՝ 1 մ³-ին:

Քիմիական ռեակցիաների ջերմային էֆեկտների, ինչպես նաև նյութերի, մի ագրեգատային վիճակից մյուսին կամ մի բյուրեղական ձևից մյուսին անցման պրոցեսների էներգետիկ էֆեկտների ուսումնասիրությամբ զբաղվում է ֆիզիկական քիմիայի և քիմիական թերմոդինամիկայի բաժիններից մեկը՝ ջերմաֆիզիկան: Ջերմաքիմիան ուսումնասիրում է նաև նյութերի և ֆիզիկա-քիմիական համակարգերի ջերմունակությունները և նրանց կախվածությունը ջերմաստիճանից: Ջերմաքիմիան կիրառական մեծ նշանակություն ունի: Ջերմաքիմիական տվյալներն օգտագործում են տարբեր տեխնոլոգիական պրոցեսների ջերմային հաշվեկշիռները կազմելու ժամանակ: Որևէ արտադրության հիմքում ընկած ֆիզիկական և քիմիական պրոցեսների ջերմային էֆեկտների գիտնալը թույլ է տալիս կատարելու արտադրական սարքավորումների տաքացման կամ սառեցման հաշվարկներ:

Ջերմաքիմիայի հիմնադիրներից մեկը ռուս գիտնական Գ. Ի. Հեսսն է: Ջերմաքիմիայի բնագավառում դասական հետազոտությունները պատկանում են արտասահմանյան գիտնական Մ. Բերտոլյին և ռուս գիտնականներ Վ. Ֆ. Լուգինին և Ի. Ա. Կաբլոկովին:

Ի տարբերություն թերմոդինամիկայի՝ ջերմաքիմիայում անջատվող ջերմությունը համարում են դրական, իսկ կլանվողը՝ բացասական: Ջերմաքիմիական առումով ջերմությունը նշանակվում է $\bar{Q}$ -ով: Աշխա-

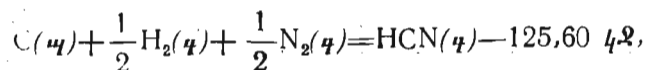
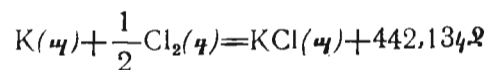
տանքի նշանակման համար ընդունված են նույն նշանները, ինչ և թերմոդինամիկայում: Քիմիական ռեակցիաների այն հավասարումները, որոնցում հավասարության նշանից ձախ բերված են ելանյութերը, իսկ աջում՝ ռեակցիայի արգասիքները՝ գումարած (կամ հանած) ջերմային էֆեկտը, կոչվում են ջերմաֆիմիական հավասարումներ: Քիմիական ռեակցիաների բոլոր հավասարումները պետք է գրել ջերմաֆիմիական հավասարումների տեսքով, նշելով ջերմային էֆեկտի արժեքները (կՋ/մոլ), նյութերի ագրեգատային վիճակը և նրանց բյուրեղական ձևերը: Օրինակ՝



Ջերմաֆիմիական հավասարումների հետ կարելի է կատարել բոլոր հանրահաշվական գործողությունները՝ գումարում, հանում, բազմապատկում, անդամների տեղափոխում և այլն:

Քիմիական և ֆիզիկական շատ պրոցեսների ջերմային էֆեկտները որոշում են փորձնական ճանապարհով (կալորիմետրիա) կամ տեսականորեն հաշվարկում են, օգտագործելով այս կամ այն քիմիական միացությունների գոյացման (քայքայման) ջերմությունների և այրման ջերմությունների արժեքները:

Տվյալ միացության գոյացման ջերմությունը կոչվում է այն ջերմությունը (արտահայտված կիլոջոուլներով), որն անջատվում կամ կլանվում է պարզ նյութերից 1 մոլ այդ միացության ստացման ժամանակ: Ստանդարտ պայմաններում գտնվող (25°C , նորմալ ճնշում) պարզ նյութերի գոյացման ջերմությունները, կայուն վիճակում, ընդունվում են զրո: Այս ռեակցիաներում՝



442,13 կՋ և $-125,60 \text{ կՋ}$ ջերմային էֆեկտները համապատասխանաբար KCl-ի և HCN-ի առաջացման ջերմություններն են: Նշված միացություններին՝ պարզ նյութերի քայքայման ջերմությունները, համաձայն էներգիայի պահպանման օրենքի, իրենց բացարձակ արժեքներով հավասար են, բայց հակառակ են ըստ նշանի, այսինքն՝ KCl-ի համար քայքայման ջերմությունը հավասար է $-442,13 \text{ կՋ}$, իսկ HCN-ի համար այն կազմում է $+125,60 \text{ կՋ}$:

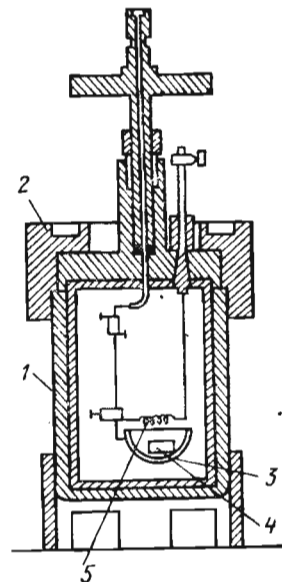
Ինչքան շատ ջերմություն է անջատվում միացության առաջացման ժամանակ, այնքան ավելի շատ ջերմություն է անհրաժեշտ ծախսել

նրա քայքայմանը և այնքանով ավելի կայուն է տվյալ միացությունը սովորական պայմաններում: Քիմիապես կայուն և ամուր նյութեր են SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , KCl , NaCl և այլն: Ջերմության կլանումով առաջացող նյութերը քիչ կայուն են (օրինակ՝ NO , CS_2 , C_2H_2 , HCN և բոլոր պայթուցիկ նյութերը): Օրգանական միացությունների առաջացման ջերմությունները փորձով անհնար է որոշել: Այն հաշվարկում են տեսականորեն՝ փորձնական ճանապարհով գտնված այդ միացությունների այրման ջերմությունների արժեքներից:

Այրման ջերմությունը այն ջերմությունն է, որն անջատվում է թթվածնի հոսանքում 1 մոլ նյութի լրիվ այրման ժամանակ:

Օրգանական նյութերի այրման ջերմությունները որոշում են կալորիմետրական սարքով, որի հիմնական մասերն են՝ թթվածնով բաղնիք, կալորիմետրական «ռումբը», կշռված ջրով կալորիմետրը խառնիչով և հրձիգ էլեկտրական սարքը: Կալորիմետրական «ռումբը» (նկ. 25) հաստ պատերով պողպատյա 1 գլանն է, որի վրա քիփ պտուտակվում է 2 կափարիչը: «Ռումբի» ներսում գտնվող 3 թասի մեջ տեղավորում են ճիշտ կշռված քանակությամբ 4 նյութը (հաբի ձևով), որից հետո ճնշման տակ «ռումբը» լցնում են թթվածնով: էլեկտրական սարքի օգնությամբ բարակ լարից պատրաստված 5 պարույրը շիկանում է: Պարույրը թթվածնի միջավայրում այրվում է՝ այրելով նյութը: Նյութի այրումից անջատված ջերմությունը հաղորդվում է «ռումբի» պատերին և տաքացնում կալորիմետրի ջուրը: Իմանալով կալորիմետրում ջրի քանակը, կալորիմետրի բոլոր մասերի ջերմունակությունը և որոշելով ջրի ջերմաստիճանի ΔT բարձրացումը, հաշվարկում են վերցրած նյութի այրումից անջատված ջերմությունը, որից հետո վերահաշվարկում են այն 1 մոլ նյութի համար (կՋ/մոլ):

Նույն ձևով որոշում են վառելանյութի ջերմարարությունը (կՋ/կգ): Այդ դեպքում ջերմության հաշվարկը կատարում են 1 կգ վառելանյութի համար, քանի որ վառելանյութի բոլոր տեսակների բաղադրությունը չի համապատասխանում որոշակի քիմիական բանաձևերի: Առաջացման ջերմությունները և այրման ջերմությունները ներկայումս որոշված են շատ նյութերի համար $18,20 \text{ կամ } 25^\circ \text{C}$ -ի և 101325 H/մ^2 (Պա)



Նկ. 25. Կալորիմետրական ռումբի կառուցվածքի սխեման

ճնշման տակ: Այդ տվյալները բերվում են համապատասխան տեղեկատու աղյուսակներում: Աղյուսակային տվյալների բացակայության դեպքում այրման ջերմությունների մոտավոր արժեքները գտնում են հաշվարկային ճանապարհով:

Դ. Պ. Կոնովալովի կողմից առաջարկած մեթոդով այրման ջերմությունների արժեքները Q_v հաստատուն ծավալում որոշում են հետևյալ հարաբերակցությունից՝

$$\overline{Q}_v^{m'} = 204,2n + 44,4m + \Sigma x \quad \text{կՋ/մոլ,} \quad (100)$$

որտեղ n -ը 1 մոլ տվյալ նյութի լրիվ այրման համար անհրաժեշտ թթվածնի գրամ-ատոմների թիվն է (գտնում են քիմիական ռեակցիայի հավասարումից), m -ը՝ 1 մոլ նյութի այրման ժամանակ առաջացող ջրի մոլերի թիվն է (ռեակցիայի հավասարումից), Σx ուղղումը (ջերմային բնութագիր) տվյալ հոմոլոգիական շարքի սահմաններում հաստատուն է:

Ինչքան մեծ է չհագեցվածությունը, այնքան մեծ է Σx -ը: Ացետիլենային շարքի ածխաջրածինների համար $\Sigma x = 213,4$ կՋ/մոլ: էթիլենային ածխաջրածինների համար $\Sigma x = 87,9$ կՋ/մոլ: Սահմանային ածխաջրածինների համար $\Sigma x = 0$: Եթե միացության մոլեկուլում առկա են տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր և՛ կապերի տեսակներ, ապա ջերմային բնութագիրը գտնում են գումարումով:

25. Հեսսի օրենքը

1840 թ. ռուս ակադեմիկոս Գ. Ի. Հեսսը, բազմաթիվ փորձնական հետազոտությունների հիման վրա հայտնագործեց ջերմաքիմիայի հիմնական օրենքը՝ ռեակցիաների ջերմությունների գումարների հաստատունության օրենքը (Հեսսի օրենքը):

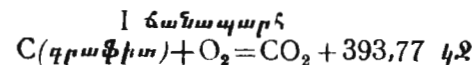
Համաձայն այդ օրենքի, ռեակցիայի գումարային ջերմային էֆեկտը կախված չէ միջանկյալ վիճակներից և անցման ճանապարհից, այլ կախված է միայն համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակներից:

Այս օրենքի ճշտությունը կարելի է պարզաբանել ածխածնի դիօքսիդի ստացման օրինակով: Ածխածնից և թթվածնից դիօքսիդ կարելի է ստանալ երկու տարբեր ճանապարհներով՝ ա) ածխածնի անմիջապես այրմամբ մինչև CO_2 , բ) ածխածնի օքսիդի՝ CO -ի միջանկյալ ստացմամբ, որից հետո ստացված գազի այրմամբ մինչև CO_2 :

Քանի որ համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակները ա) և բ) դեպքերում նույնն են, ապա պետք է նույնը լինեն նաև գումարային ջերմային էֆեկտները:

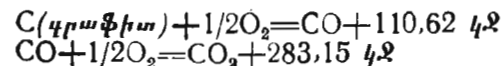
Ջերմային էֆեկտների գումարումը երկու ճանապարհներով հաս-

տատում է Հեսսի օրենքը (ջերմաէֆեկտները բերված են 25°C -ի և նորմալ ճնշման համար):



ընդամենը 393,77 կՋ

II ճանապարհ

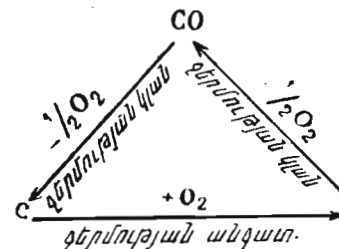


ընդամենը 393,77 կՋ

Հեսսի օրենքը ճշգրիտ է այն դեպքում, երբ բոլոր պրոցեսները ընթանում են կամ հաստատուն ծավալում, կամ հաստատուն ճնշման տակ: Հեսսի օրենքը քիմիական պրոցեսների վերաբերյալ էներգիայի պահպանման օրենքի և թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի մասնավոր ձևակերպումն է:

Եթե միևնույն սկզբնական և վերջնական վիճակների համար ջերմության քանակը տարբեր ճանապարհներով լինեի տարբեր, ապա ուղղելով ռեակցիան առաջին ճանապարհով, իսկ հետո հակառակ ուղղությամբ՝ երկրորդով, հնարավոր կլինեի ոչնչից ստանալ էներգիա, այսինքն՝ իրականացնել «I կարգի հավերժական շարժիչ»:

Իրականում նշված պրոցեսների ընթացքի ժամանակ էներգիայի ոչ մի շահ չի դիտվում, քանի որ ինչքան էներգիա անջատվում է մի ուղղությամբ, այնքան էլ կլանվում է (ետադարձ պրոցեսների կատարման ժամանակ) մյուս ուղղությամբ: (Ետադարձ պրոցեսների կատարման ժամանակ ջերմաէֆեկտների նշանները փոխվում են հակադարձ արժեքների): Դրանում կարելի է ականջատորեն համոզվել, եթե բոլոր պրոցեսները պատկերացնենք ցիկլի տեսքով (ռեակցիաների կատարման ուղղությունը ցույց է տրված սլաքներով):



Համակարգը այդ ընթացքում կկատարի շրջանաձև պրոցես, և այդ պրոցեսի գումարային էներգիան հավասար կլինի զրոյի:

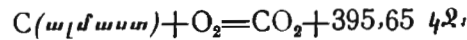
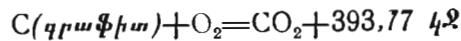
Հետևի օրենքից հետևում է՝

1. Որևէ քիմիական միացության քայքայման ջերմաէֆեկտը իր բացարձակ արժեքով հավասար է նրա առաջացման ջերմաէֆեկտին և ըստ նշանի հակառակ է նրան՝

$$\bar{Q}_{քայք} = -\bar{Q}_{առաջացմ} ; \quad \bar{Q}_{քայք} + \bar{Q}_{առաջացմ} = 0 ;$$

Եթե դա այդպես չլիներ, ապա կարելի կլիներ, քայքայելով և ստանալով միևնույն միացությունը, ոչնչից ստանալ էներգիա:

2. Եթե կատարվում են երկու ռեակցիաներ, որոնք տարբեր սկզբնավիճակներից բերում են միևնույն վերջնավիճակների, ապա այդ ռեակցիաների ջերմաէֆեկտների տարբերությունը մի սկզբնավիճակից մյուսի անցման ջերմաէֆեկտն է: Օրինակ՝

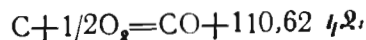
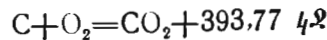


Հանելով առաջին հավասարումը երկրորդից, կստանանք՝

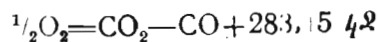
$$C(ալմաստ) - C(գրաֆիտ) = 1,88 \text{ կՋ} ;$$

Այսպիսով, 1,88 կՋ-ն 1 գ-ապոմ ածխածնի համար մի սկզբնական վիճակից (ալմաստ) մյուս սկզբնական վիճակի անցման ջերմաէֆեկտն է (գրաֆիտ): Փորձնական ճանապարհով ջերմաէֆեկտի այդ արժեքը որոշել դժվար է: Հետևի օրենքը թույլ է տալիս այն հեշտությամբ հաշվարկել:

3. Եթե կատարվում են երկու ռեակցիաներ, որոնք միևնույն սկզբնավիճակներից բերում են տարբեր վերջնավիճակների, ապա նրանց ջերմաէֆեկտների տարբերությունը մի վերջնավիճակից մյուս վերջնավիճակի անցման ջերմաէֆեկտն է: Օրինակ՝



Հանելով երկրորդ հավասարումը առաջինից, կստանանք՝

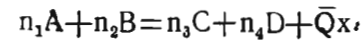


կամ



283,15 կՋ-ը մի վերջնավիճակից (CO) մյուս վերջնավիճակի (CO₂) անցման ջերմաէֆեկտն է:

4. Ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը հավասար է պրոդուկտների առաջացման ջերմությունների գումարին՝ հանած ելանյութերի առաջացման ջերմությունների գումարը, հաշվի առնելով ռեակցիային մասնակցող բոլոր նյութերի մոլերի թիվը: Օրինակ՝ ընդհանուր տեսք ունեցող ռեակցիայի համար.



$\bar{Q}_x$ ջերմաէֆեկտը հավասար է՝

$$\bar{Q}_x = (n_3 \bar{Q}_C^{\text{առ}} + n_4 \bar{Q}_D^{\text{առ}}) - (n_1 \bar{Q}_A^{\text{առ}} + n_2 \bar{Q}_B^{\text{առ}}) ;$$

5. Ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը հավասար է ելանյութերի այրման ջերմությունների գումարին՝ հանած ռեակցիայի պրոդուկտների այրման ջերմությունների գումարը, հաշվի առնելով բոլոր ռեագիրող նյութերի մոլերի քանակը: Ընդհանուր տեսքով բերված ռեակցիայի համար՝

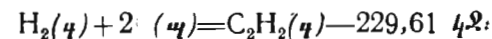
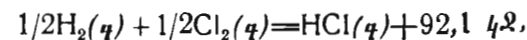
$$\bar{Q}_x = (n_1 \bar{Q}_A^{\text{այր}} + n_2 \bar{Q}_B^{\text{այր}}) - (n_3 \bar{Q}_C^{\text{այր}} + n_4 \bar{Q}_D^{\text{այր}}) ;$$

Օգտագործելով Հետևի օրենքը և այդ օրենքից բխող հետևությունները, կարելի է տեսականորեն հաշվարկել այն ռեակցիաների ջերմաէֆեկտները, որոնց համար բացակայում են փորձնական տվյալները:

26. Ռեակցիաների ջերմային էֆեկտների վրա ազդող գործոնները

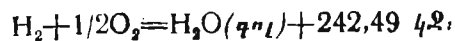
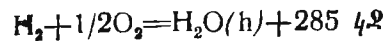
Քիմիական ռեակցիաների ջերմաէֆեկտների արժեքները կախված են շատ գործոններից՝ ռեակցող նյութերի բնույթից, սկզբնական և վերջնական նյութերի ագրեգատային վիճակից, ռեակցիայի իրականացման պայմաններից (ջերմաստիճանից, ճնշումից, համակարգերի ծավալից, կոնցենտրացիայից):

Քիմիական ռեակցիաների ժամանակ տարբեր նյութերի (մնացած հավասար պայմանների դեպքում) ներքին էներգիայի պաշարը նույն ձևով չի փոխվում: Արդյունքում դիտվում են բացարձակ մեծությամբ և ըստ նշանի տարբեր ջերմաէֆեկտներ: Օրինակ՝ այն ռեակցիաներում, որտեղ այլ է միայն մի նյութի բնույթը, ջերմաէֆեկտները զգալիորեն տարբերվում են ինչպես իրենց արժեքով, այնպես էլ նշանով՝



Հայտնի է, որ նյութերի մի ագրեգատային վիճակից մյուսին անցման ժամանակ ծախսվում կամ կլանվում է ջերմության որոշ քանակ:

Այդ պատճառով էլ միևնույն բնույթի, բայց տարբեր ազդեցատային վիճակներում գտնվող նյութերի փոխազդեցության ժամանակ կդիտվեն տարբեր արժեքի ջերմային էֆեկտներ: Դրանում կարելի է համոզվել հետևյալ ռեակցիաների օրինակով՝



Այս ռեակցիաների ջերմաէֆեկտների տարբերությունը, Հեսսի օրենքի երրորդ հետևության համաձայն (տես § 25) 1 մոլ հեղուկ ջրի՝ գազային վիճակի անցման ջերմությունն է:

Գազային նյութերի մասնակցությամբ միևնույն ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը կարող է իր արժեքով լինել տարբեր, կախված այն բանից, թե տվյալ ռեակցիան տարվում է հաստատուն ծավալում, թե հաստատուն ճնշման տակ:

Քննարկենք այն դեպքը, երբ $v = \text{const}$: Այդ դեպքում ընդարձակման աշխատանքը հավասար է զրոյի: Իզոխորային թերմոդինամիկական պրոցեսը բնութագրվում է հետևյալ հավասարումներով (78)՝

$$Q_v = \Delta U; \quad Q_v = U_2 - U_1,$$

Ջերմաքիմիական նշանակումներով այդ հավասարումները պետք է գրել այսպես՝

$$\bar{Q}_v = -\Delta U \text{ և } \bar{Q}_v = U_1 - U_2, \quad (101)$$

այսինքն, հաստատուն ծավալում ընթացող քիմիական ռեակցիայի արդյունքում անջատվող ջերմությունը կամ իզոխորային ջերմաէֆեկտը հավասար է ներքին էներգիայի նվազմանը:

Իզոբարային պրոցեսի համար ($p = \text{const}$) կիրառենք (89) թերմոդինամիկական հավասարումը, որը ջերմաքիմիայում կգրվի այսպես՝

$$\bar{Q}_p = -\Delta_i \text{ կամ } \bar{Q}_p = i_1 - i_2, \quad (102)$$

այսինքն, քիմիական ռեակցիայի իզոբարային ջերմաէֆեկտը հավասար է ռեակցող համակարգի էնթալպիայի անկմանը: Քանի որ ΔU -ն և Δi -ն կախված չեն համակարգի մի վիճակից մյուսին անցնելու ուղուց, հետևաբար $\bar{Q}_p$ -ն և $\bar{Q}_v$ -ն նույնպես կախված չեն այն միջանկյալ փուլերից, որոնցով անցնում է քիմիական պրոցեսը: Քանի որ արտադրական պայմաններում իրագործվող ռեակցիաների մեծ մասը ընթանում է հաստատուն ճնշման տակ և ոչ թե հաստատուն ծավալում, հաշվարկներում գլխավորապես օգտագործում են $\bar{Q}_p$ -ի արժեքները:

Դոյություն ունեն Δi_{298}^0 -ի արժեքների աղյուսակներ: Սրանք էնթալպիայի փոփոխության աղյուսակներ են ստանդարտ պայման-

ներում ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Պա}$), պարզ նյութերից միացությունների առաջացման ժամանակ, որոնք (102)-ի համաձայն թվական արժեքներով հավասար են միացությունների առաջացման իզոբարային ջերմաէֆեկտներին հակառակ նշանով՝

$$\Delta i_{298}^0 = -\bar{Q}^{\text{առաջացմ}}.$$

Կիրառելով i_{298}^0 -ի աղյուսակային տվյալները և առաջնորդվելով Հեսսի օրենքով և այդ օրենքի հետևություններով, կարելի է հեշտությամբ հաշվել ստանդարտ պայմաններում ընթացող տարբեր ռեակցիաների $\bar{Q}_p$ -ն: Ընդ որում ելանյութերի Δi_{298}^0 -ի արժեքները վերցնում են բացասական, իսկ պրոդուկտներինը՝ դրական նշանով (հաշվի առնելով համապատասխան նյութերի մոլերի թվի ըստ քիմիական ռեակցիայի հավասարման): Պարզ նյութերի համար պայմանականորեն Δi_{298}^0 -ի արժեքը ընդունում են զրոյի հավասար:

Գտնենք $\bar{Q}_p$ -ի և $\bar{Q}_v$ -ի միջև եղած կապը: Օգտվենք իզոբարային պրոցեսի համար թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի (87) անալիտիկ արտահայտությունից՝

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(v_2 - v_1) = \Delta U + p\Delta v,$$

Ջերմաքիմիական պրոցեսների համար այդ արտահայտությունը պետք է գրել այսպես՝

$$\bar{Q}_p = -\Delta U - p\Delta v = U_1 - U_2 - p\Delta v,$$

Համաձայն (101)-ի $U_1 - U_2 = \bar{Q}_v$, այդ դեպքում $\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - p\Delta v$: Հետևաբար, ռեակցիայի իզոբարային ջերմաէֆեկտը կախված է ոչ միայն ներքին էներգիայի նվազումից, այլև համակարգի ծավալի փոփոխությունից և դրա հետ կապված ընդարձակման աշխատանքից: Եթե քիմիական ռեակցիայում մասնակցում են իդեալական գազեր և պրոցեսը իրագործվում է հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի տակ, ապա համակարգի ծավալի փոփոխությունը այդ դեպքում կապված կլինի միայն ռեակցիայի հետևանքով գազի մոլերի թվի փոփոխության հետ: Այդպիսի (իզոբարային-իզոթերմային) պրոցեսների համար վիճակի հավասարումը (1) կարելի է գրել՝

$$p\Delta v = \Delta nRT,$$

Տեղադրելով այս արտահայտությունը $\bar{Q}_p$ -ի արտահայտության մեջ, կստանանք՝

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - \Delta nRT, \quad (103)$$

որտեղ Δn -ը՝ ռեակցիոն համակարգում գազերի մոլերի թվի փոփոխությունն է,

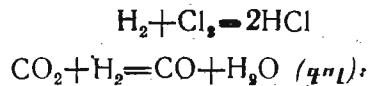
որն էլ. ռեակցիային մասնակցող գազերի մոլերի թվի հանրահաշվական գումարն է (Δn -ի արժեքը գտնելու համար ռեակցիայի ժամանակ առաջացող գազերի մոլերի թիվը գրում են դրական, իսկ ռեակցիայի մեջ մտնող մոլերի թիվը՝ բացասական նշանով): Օրինակ՝ $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ռեակցիայի համար

$$\Delta n = 2 - 4 = -2, \text{ իսկ } \bar{Q}_p = \bar{Q}_v + 2RT,$$

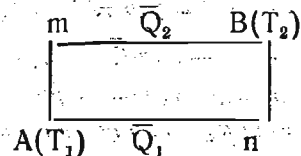
նթե գազերի մոլերի թիվը չի փոխվում, ապա՝

$$\Delta n = 0 \text{ և } \bar{Q}_p = \bar{Q}_v.$$

Նման դեպքի օրինակներ են՝



Այն համակարգերում, որտեղ մասնակցում են միայն պինդ և նեղուկ նյութեր, ժամաչի փոփոխությունը փոքր է և կարելի է ընդունել, որ $\bar{Q}_p \approx \bar{Q}_v$: Ռեակցիաների ջերմաէֆեկտները կախված են ջերմաստիճանից, այդ պատճառով ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը գրելիս պետք է նշել, թե ինչ ջերմաստիճանում է այն չափված: Ջերմաէֆեկտի կախվածությունը ջերմաստիճանից արտահայտվում է Կիրխոֆի օրենքով: Կիրխոֆի օրենքը ապացուցելու համար օգտվենք հետևյալ ցիկլից՝



Դիցուք A-ն բնութագրում է համակարգի սկզբնական վիճակը փոխազդող նյութերը T_1 ջերմաստիճանում են), B կետը՝ վերջնական վիճակը (ռեակցիայի պրոդուկտները T_2 ջերմաստիճանում են): A-ից B կարելի է անցնել երկու անկախ ճանապարհներով՝ AnB-ով և AmB-ով:

AnB ճանապարհի վրա սկզբից կատարվում է քիմիական ռեակցիա (նրա ջերմաէֆեկտը T_1 ջերմաստիճանում հավասար է Q_1 -ի), որից հետո ստացված պրոդուկտները տաքացվում են T_1 -ից մինչև T_2 (nB): Այս դեպքում ջերմությունը ծախսվում է հետևյալ քանակությամբ՝

$$-\Sigma C_{p, \text{prod}} (T_2 - T_1),$$

որտեղ $\Sigma C_{p, \text{prod}}$ -ը ստացված նյութերի գումարային մոլային ջերմունակությունն է, հաշվի առնելով նրանց մոլերի քանակը՝ համաձայն

քիմիական ռեակցիայի հավասարման: AnB ճանապարհով գումարային ջերմությունը հավասար է՝

$$Q_1 - \Sigma C_{p, \text{re}} (T_2 - T_1),$$

AmB ճանապարհով սկզբում տաքացնում են ռեակցող նյութերը T_1 -ից մինչև T_2 (Am), որից հետո իրականացնում են քիմիական պրոցեսը T_2 ջերմաստիճանում: Ջերմաէֆեկտը այդ դեպքում կլինի Q_2 : Ջերմության գումարային քանակը AmB ուղու վրա հավասար է՝

$$-\Sigma C_{\text{re}} (T_2 - T_1) + \bar{Q}_2,$$

որտեղ ΣC_{re} -ը ռեակցող նյութերի գումարային մոլային ջերմունակությունն է՝ ըստ նրանց մոլերի թվի: Քանի որ համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակները նույնն են, ապա, համաձայն Հեսսի օրենքի, տարբեր ճանապարհներով անջատված ջերմության քանակը նույնպես կլինի նույնը՝

$$\bar{Q}_1 - \Sigma C_{p, \text{re}} (T_2 - T_1) = -\Sigma C_{\text{re}} (T_2 - T_1) + \bar{Q}_2,$$

Ձևափոխենք ստացված հավասարությունը՝

$$\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1 = (\Sigma C_{\text{re}} - \Sigma C_{p, \text{re}}) (T_2 - T_1), \text{ որտեղից}$$

$$\frac{\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1}{T_2 - T_1} = \Sigma C_{\text{re}} - \Sigma C_{p, \text{re}}.$$

Եթե T_1 և T_2 ջերմաստիճանների արժեքները մոտ են, ապա $T_2 - T_1 = \Delta T$ -ն փոքր մեծություն է: Համապատասխանաբար ջերմաէֆեկտների միջև եղած տարբերությունն էլ կլինի փոքր՝ $\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1 = \Delta \bar{Q}$: Հետևաբար, $\Delta \bar{Q} / \Delta T = \Sigma C_{\text{re}} - \Sigma C_{p, \text{re}}$: Սահմանում, երբ $\Delta T \rightarrow 0$, կստանանք՝

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta T} = \frac{d\bar{Q}}{dT} \text{ և } \frac{d\bar{Q}}{dT} = \Sigma C_{\text{re}} - \Sigma C_{p, \text{re}}. \quad (104)$$

Հետևաբար, $\frac{d\bar{Q}}{dT}$ -ն կոչվում է ջերմաէֆեկտի ջերմաստիճանային գործակից: Այն բնութագրում է ռեակցիայի ջերմաէֆեկտի կախվածությունը ջերմաստիճանից:

(104) բանաձևը դիֆերենցիալ ձևով Կիրխոֆի օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է: Այդ օրենքը հաստատում է, որ ռեակցիայի ջերմաէֆեկտի ջերմաստիճանային գործակիցը հավասար է ռեակցող նյութերի և ռեակցիայի պրոդուկտների գումարային մոլային ջերմունակությունների տարբերությանը:

Կիրառելի օրենքը արդարացի է ինչպես իզոթերմային ($\overline{Q}_p$) այն-
պես էլ իզոխորային ($\overline{Q}_v$) ջերմաէֆեկտների համար, այսինքն՝

$$\frac{d\overline{Q}_v}{dT} = \Sigma C_v^{պակց} - \Sigma C_v^{պրոդ} \quad (105)$$

$$\frac{d\overline{Q}_p}{dT} = \Sigma C_p^{պակց} - \Sigma C_p^{պրոդ} \quad (106)$$

Ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը, որպես կանոն, կախված է ջերմաստի-
անից, քանի որ $\Sigma C_{պակց} \neq \Sigma C_{պրոդ}$: Այդ ջերմունակությունների հավա-
արության դեպքում (մասնավոր դեպք) $\frac{d\overline{Q}}{dT} = 0$, այսինքն՝ ջերմա-
ֆեկտը կախված չէ ջերմաստիճանից:

Գումարելիս՝ հավասարության ձախ մասում գտնվող նյութերի
երմունակությունները գրում են բացասական, իսկ աջ կողմում գտնվող-
երինը՝ դրական նշանով: Տվյալ ջերմաստիճանում ջերմաէֆեկտի
աշխարհման համար (105) և (106) դիֆերենցիալ հավասարումները
նտեգրում են, նկատի ունենալով ռեակցող նյութերի և ռեակցիաների
լրոգությունների ջերմունակությունների ջերմաստիճանային կախվածու-
թյունը: Ինտեգրումը սովորաբար կատարում են 298°K (25°C)-ի և
ովյալ T ջերմաստիճանի սահմաններում:

Այնպիսի ռեակցիաների համար, որոնց մասնակցում են ջերմաս-
տիճանից ջերմունակության կախվածությունը աստիճանային շարքով
լրտահայտված նյութեր՝

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$$

(105)-ի կամ (106)-ի ինտեգրումից հետո կստանանք՝

$$T = \overline{Q}_{298} - \left[\Delta a_0 (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2 (T^3 - 298^3) \right], \quad (107)$$

որտեղ Δa_0 -ն, Δa_1 -ը, Δa_2 -ը՝ a_0 , a_1 , a_2 հաստատունների հանրահաշվա-
ան տարբերություններն են անհատական նյութերի ջերմունակություն-
ների համապատասխան հավասարումներում, իսկ $\overline{Q}_{298}$ -ը՝ տվյալ ռեակ-
իայի ջերմաէֆեկտն է 298K (25°C)-ում:

Եթե ռեակցող նյութերի և ռեակցիայի արոգությունների ջերմաստի-
անային կախվածությունը արտահայտվում է աստիճանային շարքով՝

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + \dots,$$

ապա (105)-ի կամ (106)-ի ինտեգրումից հետո կստանանք՝

$$\overline{Q}_T = \overline{Q}_{298} - \left[\Delta a_0 (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - 298^2) - \Delta a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right], \quad (108)$$

27. Լուծման ջերմություն և չեզոքացման ջերմություն

Արտադրությունում հաճախ հարկ է լինում գազերը և պինդ նյու-
թերը լուծել այս կամ այն հեղուկ լուծիչներում: Նյութերի լուծման պրո-
ցեսը միշտ ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ կամ կլանմամբ:
Մծմբական թթուն, չհանգած կիրը, անջուր սոդան, կծու նատրիումը,
սպիրտը և բոլոր գազերը լուծվելիս անջատում են զգալի քանակությամբ
ջերմություն: Աղերի մեծ մասի լուծումը ջրում ուղեկցվում է ջերմության
կլանմամբ և լուծույթի սառեցմամբ:

Լուծման ջերմաէֆեկտը կախված է ոչ միայն վերցրած նյութի և
լուծիչի բնույթից, այլ նաև վերցրած լուծիչի քանակից և սկզբնական
լուծույթի կոնցենտրացիայից: Զերմաքիմիայում լուծման ջերմության
տակ ($\overline{Q}_{լուծմ.}$) հասկանում են մեծ քանակությամբ լուծիչում 1 մոլ նյութի
լուծման ժամանակ անջատված կամ կլանված ջերմության քանակու-
թյունը, այսինքն՝ այնպիսի քանակություն, երբ լուծույթի հետագա
նոսրացումը էլ չի ազդում լուծման ջերմաէֆեկտի արժեքի վրա:

Սովորաբար, լուծման ջերմությունը չի փոխվում, եթե լուծված
նյութի 1 մոլին ընկնում է 300 և ավելի մոլ լուծիչ: Լուծման ջերմու-
թյունը հավասար է երկու գումարելիների գումարին՝

$$\overline{Q}_{լուծմ.} = \overline{Q}_1 + \overline{Q}_2,$$

որտեղ $\overline{Q}_1$ -ը պինդ կամ գազային նյութի անցման ջերմությունն է այն
վիճակին, որով նա գոյություն ունի լուծույթում: $\overline{Q}_2$ -ը լուծվող նյութի և
լուծիչի փոխազդման ջերմությունն է, որը կոչվում է սովվատացիայի
ջերմություն կամ երբ լուծիչը ջուրն է՝ հիդրատացիայի ջերմություն:

Սովվատացիայի (հիդրատացիայի) ժամանակ միշտ անջատվում է
ջերմություն, այսինքն $\overline{Q}_2 > 0$: $\overline{Q}_1$ -ի արժեքը կարող է լինել ինչպես
դրական, այնպես էլ բացասական: Գազերի $\overline{Q}_1 > 0$, որը և հեղուկացման
ջերմությունն է, երբ գազի ծավալը փոխվում է մինչև հեղուկ լուծույթի

* Եթե $\overline{Q}_{298}$ -ը այրման կամ գոյացման ջերմություն է, ապա նրանց արժեքները
գտնում են տեղեկատու աղյուսակներից: Մնացած դեպքերում $\overline{Q}_{298}$ -ը հաշվարկում են
տվյալ ռեակցիային մասնակցող նյութերի էնթալպիաներով, գոյացման ջերմություն-
ներով, այրման ջերմություններով կամ կապերի էներգիաներով:

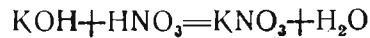
ծավալը: Այդ պատճառով գազերի լուծվելու ժամանակ անջատվում է ջերմություն, այսինքն՝ $\overline{Q}_{լուծ.} > 0$:

Պինդ մարմինների $\overline{Q}_1 < 0$ -ից, քանի որ լուծման ժամանակ բյուրեղավանդակի քայքայման վրա ջերմություն է ծախսվում:

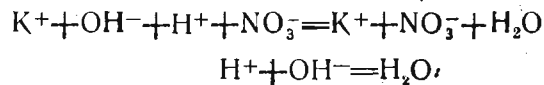
Ամուր բյուրեղավանդակներ ունեցող և հիդրատներ կամ սուլֆատներ չգոյացնող միացությունների, ինչպես նաև բյուրեղահիդրատների $\overline{Q}_{լուծ.} < 0$, այսինքն այդպիսի նյութերի լուծումը ուղեկցվում է սառեցմամբ (օրինակ՝ NaNO_3 , NH_4NO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ և այլն): Սուլֆատացիայի կամ բյուրեղահիդրատներ առաջացնելու հակված նյութերի դեպքում $\overline{Q}_2 > \overline{Q}_1$, իսկ $\overline{Q}_{լուծ.} > 0$: Օրինակ՝ անջուր պղնձի սուլֆատի լուծման ժամանակ անջատվում է զգալի քանակությամբ ջերմություն, քանի որ հիդրատացիայի ջերմությունը (այսինքն, անջուր աղը բյուրեղահիդրատի՝ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ի փոխարկման հետևանքով անջատվող ջերմությունը) ավելի է գերազանցում հետագայում $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ աղի բյուրեղավանդակի քայքայման վրա ծախսվող ջերմությանը:

Թթուների և հիմքերի փոխազդման ժամանակ անջատվում է չեզոքացման ջերմություն, որը հավասար է մեկ գրամ-էկվիվալենտ հիմքով մեկ գրամ-էկվիվալենտ թթուն չեզոքացման ժամանակ անջատվող ջերմության քանակին:

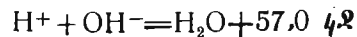
Նոսրացված լուծույթներում ուժեղ թթուները ուժեղ հիմքերով չեզոքացնելիս չեզոքացման ջերմությունը, անկախ նրանց բնույթից, նույնն է՝ մոտավորապես 57,0 կՋ-ի հավասար: Դա բացատրվում է նրանով, որ չեզոքացման պրոցեսի հիմքում ընկած է միևնույն ռեակցիան՝ թթուների ջրածին իոնների կապումը հիմքերի հիդրօքսիլ իոններով, որի հետևանքով գոյանում են չդիսոցված ջրի մոլեկուլներ: Օրինակ՝



կամ իոնական տեսքով՝



57,0 կՋ ջերմությունը նույնն է բոլոր ուժեղ թթուների և հիմքերի լուծույթներում և՛



ռեակցիայի ջերմաէֆեկտն է:

Թույլ թթուները թույլ հիմքերով չեզոքացնելիս չեզոքացման ջերմու-

թյունները տարբեր են իրենց արժեքներով և ավելի փոքր են, քան ուժեղ թթուների և հիմքերի դեպքում է, քանի որ դրանքում են դիսոցման ջերմությունների տարբեր արժեքներ:

28. Նյութերի ագրեգատային վիճակի փոփոխման ջերմությունը

Նյութերի անցումը մի ագրեգատային վիճակից մյուսին (գոլորշացում, հալում, սուբլիմացիա), ինչպես նաև նյութի մի բյուրեղաձևի փոխարկումը մյուսով (պոլիմորֆ փոխարկումներ) միշտ ուղեկցվում են համակարգի ներքին էներգիայի պաշարի փոփոխությամբ: Այդ պատճառով նշված պրոցեսների ժամանակ դիտվում են որոշակի մեծության ջերմային էֆեկտներ: Նրանց համապատասխանաբար անվանում են գոլորշացման ջերմություն, հալման ջերմություն, սուբլիմացիայի ջերմություն, պոլիմորֆ փոխարկումների ջերմություն:

Նյութի ագրեգատային վիճակների փոփոխության ջերմային էֆեկտները մտնում են Կլապեյրոնի և Կլաուզիուսի կողմից դուրս բերված թերմոդինամիկական հարաբերակցության մեջ՝

$$L = T \frac{dp}{dT} \Delta v, \quad (109)$$

որտեղ T -ն ջերմաստիճանն է, որի տակ իրագործվում է պրոցեսը, Δv -ն տվյալ պրոցեսի ընթացքում համակարգի ծավալի փոփոխությունն է; $\frac{dp}{dT}$ -ն դինամիկ հավասարակշռությանը համապատասխանող ճնշման ածանցյալն է, ըստ ջերմաստիճանի:

Գոլորշացման և սուբլիմացիայի պրոցեսների համար $\frac{dp}{dT}$ -ն արտահայտում է հագեցած գոլորշու p ճնշման փոփոխությունը T ջերմաստիճանից, իսկ հալման և պոլիմորֆ փոխարկումների պրոցեսների համար $\frac{dT}{dp}$ հակադարձ մեծությունը բնութագրում է անցման ջերմաստիճանի փոփոխությունը ճնշումից: $\frac{dp}{dT}$, $\frac{dT}{dp}$ և L արժեքների նշանները որոշվում են Δv -ի նշանով: Կիրառենք (109) հավասարումը՝ հալման պրոցեսների նկատմամբ՝

$$L = T \frac{dp}{dT} (v_{սառ} - v_{հալ}),$$

Որոշենք $\frac{dT}{dp}$ -ի արժեքը, այսինքն՝ հալման ջերմաստիճանի փոփոխությունը՝ կախված ճնշման աճից.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_{\text{հալ}} - v_{\text{պ}})}{L},$$

Քանի որ նյութերի հալման և պոլիմորֆ փոխարկումների ժամանակ ծավալների փոփոխությունները աննշան են, ուստի $\frac{dT}{dp}$ -ի արժեքը նույնպես կլինի աննշան: Նյութերի մեծամասնության համար $v_{\text{հալ}} > v_{\text{պ}}$ և $v_{\text{հալ}} - v_{\text{պ}} > 0$: Ուստի $\frac{dT}{dp} > 0$, այսինքն՝ այդպիսի նյութերի հալման (կամ պոլիմորֆ փոխարկման) ջերմաստիճանը, ճնշման աճի հետ մեծանում է (ծծումբի նման նյութեր):

Որոշ նյութերի հալումը ուղեկցվում է ծավալի փոքրացումով (սառույց, բիսմութ, չուգունի որոշ տեսակներ), այդ դեպքում

$$v_{\text{հալ}} < v_{\text{պ}} \text{ և } v_{\text{հալ}} - v_{\text{պ}} < 0:$$

Այդպիսի նյութերի հալման (անցման) ջերմաստիճանը ճնշման աճի հետ նվազում է (ջրի նման նյութեր):

Փորձնական ճանապարհով գտնելով $\frac{dT}{dp}$ կախվածությունը և գիտենալով հեղուկ և պինդ վիճակներում նյութերի մոլային ծավալների արժեքները, (109) հավասարումից կարելի է հաշվարկել հալման ջերմաստիճանը: Պոլիմորֆ փոխարկման ջերմությունը գտնելու համար անհրաժեշտ է գիտենալ տվյալ նյութի երկու բյուրեղաձևերի մոլային ծավալների կամ նրանց խտությունների տարբերությունը: Հալման և պոլիմորֆ փոխարկումների ջերմությունները ավելի հաճախ որոշում են կալորիմետրական եղանակով:

Հարցեր Կրկնողության համար

1. Ի՞նչ է ուսումնասիրում թերմոդինամիկան: Ո՞րն է նրա նշանակությունը:
2. Ի՞նչ է ջերմունակությունը և ի՞նչ գործոններ են ազդում նրա արժեքների վրա:
3. Բերե՛ք թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի ձևակերպումները և մաթեմատիկական արտահայտությունը:
4. Բնութագրե՛ք իզոխորային պրոցեսը:
5. Ի՞նչ է իզոթերմային պրոցեսը: Ինչպե՞ս է որոշվում ընդարձակման աշխատանքը այդպիսի պրոցեսի ժամանակ:
6. Ո՞րն է R մոլային գազային հաստատունի ֆիզիկական իմաստը:
7. Ի՞նչ է համակարգի էնթալպիան:

8. Ո՞ր պրոցեսն է կոչվում իզոթերմական: Ի՞նչի է հավասար գազի ընդարձակման աշխատանքը այդպիսի պրոցեսի ժամանակ:

9. Բնութագրե՛ք ադիաբատ պրոցեսը:

10. Ի՞նչ է պոլիտրոպ պրոցեսը: Գրե՛ք պոլիտրոպ պրոցեսի հավասարումը:

11. Ի՞նչ է ուսումնասիրում ջերմաքիմիան: Ո՞րն է նրա կիրառական նշանակությունը:

12. Ի՞նչ է ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը:

13. Ինչպե՞ս են փորձով որոշում և հաշվարկում տեսականորեն նյութերի ալրման ջերմությունները:

14. Ձևակերպե՛ք Հեսսի օրենքը և այդ օրենքից բխող հետևությունները:

15. Ի՞նչ գործոններ են ազդում ռեակցիայի ջերմային էֆեկտի արժեքի վրա:

16. Ձևակերպե՛ք Կիրխհոֆի օրենքը և գրե՛ք այդ օրենքի դիֆերենցիալ և ինտեգրալ հավասարումները:

17. Ո՞րն է կոչվում շեղթացման ջերմություն և լուծման ջերմություն: Ի՞նչ գործոններից են կախված այդ ջերմությունների մեծությունները:

18. Գրե՛ք Կյաուզիուս-Կլապեյրոնի բանաձևը: Ո՞ր պրոցեսների բնութագրման համար է այն օգտագործվում:

Գլուխ III

ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ՕՐԵՆՔԸ (ՍԿԶԲՈՒՆՔԸ)

29. Դարձելի և ոչ դարձելի պրոցեսներ

Թերմոդինամիկայում լայնորեն օգտվում են այս կամ այն պրոցեսի դարձելիություն և ոչ դարձելիություն հասկացություններից: Դարձելի է կոչվում այն պրոցեսը, որը կարելի է իրագործել ինչպես ուղիղ, այնպես էլ հակադարձ ուղղություններով, ընդ որում ոչ միայն համակարգը, այլև շրջապատող միջավայրը վերադառնում է ճիշտ իր սկզբնական վիճակին: Եթե ուղիղ և նրան հետևող հակադարձ պրոցեսների հետևանքով համակարգում կամ շրջապատող միջավայրում մնում են որոշ շանհետացող փոփոխություններ, պրոցեսը կոչվում է ոչ դարձելի: Լրիվ շանհետացող փոփոխություններ, պրոցեսը կոչվում է ոչ դարձելի: Լրիվ դարձելի պրոցեսի օրինակ կարող են ծառայել մաթեմատիկական ճոճանակի տատանումները (առանց շփման): Իրական ֆիզիկական ճոճանակի տատանումները, երբ յուրաքանչյուր թափի ժամանակ էներգիայի մի մասը վեր է ածվում շփման ջերմության, որը հանգեցնում է տատանումների աստիճանական մարման, չի կարելի համարել դարձելի պրոցես:

Բնության մեջ կատարվող, ինչպես նաև արտադրական պայմաններում իրագործվող պրոցեսները, մեծ մասամբ, թերմոդինամիկորեն ոչ դարձելի են: Ոչ դարձելիությունը միշտ ի հայտ է գալիս շփման, ջերմային ճառագայթման և առհասարակ բոլոր տեսակի ճառագայթումների և այլ երևույթների հետևանքով:

Սակայն մի շարք պրոցեսներ կարելի է իրականացնել այնպիսի պայմաններում, որտեղ դարձելիությունից շեղումները կլինեն անսահման փոքր: Նման պրոցեսի օրինակ կարող է ծառայել իդեալական գազի դանդաղ իզոթերմական ընդարձակումը (սեղմումը): Ընդունենք, որ առանց շփման շարժվող մխոցով գլանում գտնվում է որոշ քանա-

կով իդեալական գազ: Ամբողջ համակարգը տեղավորված է համեմատաբար մեծ չափսերի թերմոստատի մեջ: Մխոցը տեղակայվում է այնպիսի բարձրության վրա, որտեղ նրա սեփական կշիռը հավասարակշռում է մխոցի տակ եղած գազի ճնշումը: Հաջորդաբար մխոցի վրա անսահման փոքր ծանրություններ դնելիս տեղի կունենա գազի աստիճանաբար (դանդաղ) սեղմում, ընդ որում ժամանակի յուրաքանչյուր առանձին պահին մխոցի կշիռը ծանրության հետ միասին և ճնշումը, ինչպես նաև գազի և թերմոստատի ջերմաստիճանները կտարբերվեն իրարից անսահման փոքր մեծություններով: Նույնը տեղի կունենա գազի դանդաղ ընդարձակման ժամանակ՝ մխոցի վրայից փոքր բաժիններով ծանրությունները վերցնելիս: Այսպիսով, սեղմման և ընդարձակման ժամանակ մխոցը կանցնի նույն հաջորդական դիրքերով, իսկ գազը՝ միևնույն վիճակներով: Սեղմման և ընդարձակման ցիկլի ավարտից հետո ոչ մի փոփոխություն տեղի չի ունենա, ոչ գազով լցված գլանում և ոչ էլ թերմոստատում: Այսպիսով, պրոցեսի դարձելիության համար անհրաժեշտ է, որպեսզի այն յուրաքանչյուր ամենափոքր փուլում հավասարակշռական վիճակին անսահման մոտ լինի:

Գործնականում մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ոչ դարձելի պրոցեսների երկու տեսակը՝

1. Պրոցեսներ, որոնց իրականացման համար պահանջվում է աշխատանքի ծախս իրսից (օրինակ՝ ջրի բարձրացումը ավելի բարձր մակարդակի վրա, գազի սեղմումը, էլեկտրական հոսանքով նյութերի քայքայումը, ավելի ցածր ջերմաստիճան ունեցող մարմնի ջերմության փոխանցումը ավելի տաք մարմնին, որը տեղի է ունենում սառեցնող մեքենաների աշխատանքի ժամանակ):

2. Պրոցեսներ, որոնք կարող են ընթանալ ինքնաբերաբար (այսինքն ինքնըստինքյան) մի ուղղությամբ և չեն պահանջում իրսից աշխատանքի ծախս: Այդպիսի պրոցեսներից հնարավոր կլինի ստանալ որոշ օգտակար աշխատանք: Այդպիսի պրոցեսների օրինակներ են՝ ջերմության անցումը ավելի տաք մարմնից դեպի սառը մարմին, դիֆուզիան, ջրի թափվելը բարձրից դեպի ցածր մակարդակ, գազի հոսքը մեծ ճնշումով անոթից դեպի ավելի փոքր ճնշումով անոթ, բարձր պոտենցիալով տեղերից էլեկտրական հոսանքի անցումը ցածր պոտենցիալով տեղեր, օրգանիզմների բջիջներում՝ կատարվող պրոցեսները, որոնք հանգեցնում են նրանց ծերացմանը, մահացմանը և այլն:

Ինքնաբերաբար ընթացող ոչ դարձելի պրոցեսները կատարվում են մինչև մի որոշակի սահման: Այսպես օրինակ՝ տարածության մի կետից մյուսը էլեկտրականությունը տեղափոխվում է այնքան ժամանակ, մինչև որ այդ կետերի պոտենցիալները կհավասարվեն, գազը մի անոթից մյուսը անցնում է այնքան ժամանակ, մինչև ճնշումը երկու

անոթներում կդառնա նույնը, ջերմությունը անցնում է տաք մարմնից դեպի սառը մինչև ջերմաստիճանների հավասարեցումը, նյութերի դիֆուզիան կատարվում է այնքան ժամանակ, մինչև կոնցենտրացիաները կհավասարվեն և այլն: Ընդ որում կատարվում է օգտակար աշխատանք, որը, հավանաբար, այնքան ավելի մեծ կլինի, ինչքան ավելի քիչ հավասարակշռված կլինի համակարգը սկզբնական վիճակում:

Էներգիայի և աշխատանքի տարբեր ձևերի արժեքները կարող են դիտարկվել իբրև երկու մեծությունների՝ ինտենսիվության և տաքոդու-նակության (կամ էֆստենսիվության) գործոնների արտադրյալ: Ինտենսիվության գործոնը բնորոշում է էներգիայի տվյալ ձևի լարվածությունը կամ պոտենցիալը, օրինակ՝ գազի ճնշումը, մարմնի ջերմաստիճանը, էլեկտրական լիցքի պոտենցիալը: Ինտենսիվության գործոնները կախված չեն նյութի քանակից, էլեկտրականության քանակից, ծավալից և այլն, որոնք ունեն տարողունակության գործոններ ընդհանուր անվա-նումը:

Պրոցեսների ինքնաբերաբար ընթանալու կամ համակարգի մի մա-սից մյուսը էներգիայի կամ նյութի անցնելու հնարավորությունը, ուղղությունը և սահմանը կախված են միայն ինտենսիվության գոր-ծոնների հարաբերակցությունից: Յուրաքանչյուր ինքնաբերաբար ընթա-ցող պրոցեսի համար գոյություն ունի որոշ շահանիշ, որը որոշում է հնարավոր ինքնաբերաբար անցման ուղղությունը և սահմանը, այսինքն հավասարակշռության վիճակը:

Ջերմության փոխանցման համար այդպիսի շահանիշ է ջերմաստի-ճանը, գազի հոսքի համար՝ նրա ճնշումը, էլեկտրականության տեղա-փոխմանը՝ պոտենցիալը, լուծույթներում դիֆուզիայի պրոցեսի համար՝ կոնցենտրացիան: Բոլոր այս մեծությունները ինտենսիվության գոր-ծոններ են: Համապատասխան շահանիշներ գոյություն ունեն և այլ համակարգի տարբեր մասերի միջև ընթացող պրոցեսների համար:

Այսպիսով, համակարգի տարբեր մասերի միջև փոխադրման պրո-ցեսների ինքնաբերաբար ընթանալը հնարավոր է միայն համակարգի բոլոր մասերի համար ինտենսիվության գործոնների հավասարեցման ուղղությամբ, այդ գործոնի միատեսակ նշանակության հասնելը տվյալ պայմաններում պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթանալու սահմանն է և հետևաբար՝ հավասարակշռության պայմանը:

Այս դրույթը հոմոգեն քիմիական ռեակցիաների և ընդհանրապես այն պրոցեսների նկատմամբ, որոնց ընթանալը չի հարուցվում համա-կարգի անհամասեռությամբ, անկիրառելի է:

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը՝ բնորոշելով մեկուսացված համակարգում պարունակվող ներքին էներգիայի քանակական և որա-կական փոխարկումը, չի նշում պրոցեսների ընթանալու հնարավորու-թյունը և նրանց ուղղվածությունը: Ըստ առաջին օրենքի հնարավոր են էներգիայի ցանկացած փոխարկումներ: Սակայն, ինչպես ցույց է տալիս փորձը, ոչ բոլոր պրոցեսներն են, որ կարելի է իրականացնել գործնականում: Նրանցից մեծ մասը ունի որոշակի ուղղվածություն: Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը, այնպես ինչպես և առաջինը, ձևակերպվել է փորձնական ճանապարհով հաստատված, հսկայական քանակությամբ օրինաչափությունների հիման վրա: Սակայն ի տար-բերություն առաջին օրենքի, որը կիրառելի է ցանկացած էներգետիկա-կան պրոցեսների նկատմամբ, երկրորդ օրենքը նկարագրում է հատուկ (նեղ) բնագավառ՝ կապված ջերմային երևույթների անդարձելիության հետ:

Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի էությունն ու նշանակությունն այն է, որ նա պարզում է, թե տվյալ համակարգում հնարավոր պրոցես-ներից որոնք կարող են ինքնաբերաբար ընթանալ տվյալ պայմաններում, ինչպիսի՞ օգտակար աշխատանք կարող է այդ դեպքում ստացվել, ինչպիսի՞ն է ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսների սահմանը, այսինքն ինչպիսի՞ն է տվյալ պայմաններում համակարգի հավասարակշիռ վիճա-կը: Երկրորդ օրենքը հնարավորություն է տալիս նաև որոշելու, թե ինչպիսիսն պետք է լինեն արտաքին պայմանները, որպեսզի տվյալ պրոցեսը կարողանա ընթանալ անհրաժեշտ ուղղությամբ և պահանջվող շահով:

Էներգիայի ծախսով ընթացող պրոցեսների համար երկրորդ օրեն-քի օգնությամբ կարելի է որոշել պրոցեսը իրագործելու համար անհրա-ժեշտ աշխատանքը և նրա կախվածությունը արտաքին պայմաններից: Սա ունի մեծ նշանակություն ֆիզիկական քիմիայի շատ տեսական հար-ցերի քննարկման ժամանակ, ինչպես նաև կիրառական բնույթի շատ խնդիրների լուծման համար:

Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը կրում է վիճակագրական բնույթ, այդ իսկ պատճառով կիրառելի է միայն մեծ թվով մասնիկ-ներից բաղկացած համակարգերի նկատմամբ, այսինքն այնպիսիների, որոնց վաթքը կարող է բնութագրվել վիճակագրության օրենքներով:

Երկրորդ օրենքն ունի իրար համարժեք մի քանի ձևակերպումներ՝ ջերմությանը չի կարող ինֆնաբերաբար փոխանցվել քիչ տաքաց-ված մարմնից դեպի ավելի տաքը,

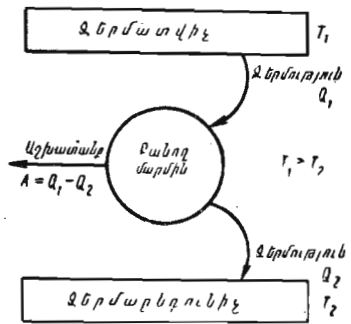
անհնար է մի պրոցես, որի միակ աղբյուրն է լինի ջերմության փո-խարկումը (100 %-ով) աշխատանքի,

անհնար է կառուցել այնպիսի մեխանիզմ (երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչ), որը աշխատանք կատարեր միայն ջերմային աղբյուրի համապատասխան սառեցման հաշվին:

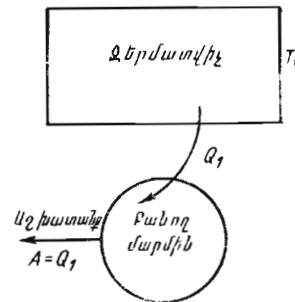
Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի տեսանկյունից այդպիսի մեքենա և պրոցես հնարավոր են (աշխատանք ջերմության կլանման ժամանակ), սակայն գործնականում դա համարժեք կլիներ ոչնչից աշխատանքի ստացմանը, քանի որ յուրաքանչյուր մեքենա շրջապատում կունենար գործնականորեն անսպառ ջերմության աղբյուր: Այսպես, օվկիանոսի ջրի ջերմությունը օգտագործելով, նավը կկարողանար շարժվել վառելանյութի կարիք չզգալով:

Տեսնենք թե ինչ սկզբունքով է աշխատում ջերմային մեքենան (նկ. 26): Ցանկացած ջերմային մեքենա բաղկացած է երեք հիմնական մասերից՝ 1) ջերմատվիչից՝ ավելի բարձր (T_1) ջերմաստիճանով մարմնից, 2) բանոդ մարմնից (գազ, գոլորշի, տաքացված հեղուկ և այլն), 3) ջերմընդունիչից՝ ավելի ցածր (T_2) ջերմաստիճանով մարմնից: Ջերմատվիչից դեպի բանոդ մարմին հաղորդվում է Q_1 ջերմություն, որի միայն մի մասն է վերափոխվում աշխատանքի, իսկ մյուս մասը՝ Q_2 -ը փոխանցվում է ջերմաընդունիչին:

Այսպիսով, ջերմային մեքենայի գործողությունը ոչ միայն ջերմատվիչից ջերմություն ստանալն ու աշխատանք կատարելն է, այլև ջերմության որոշ քանակը ջերմաընդունիչին հաղորդելն է, որի ջերմաստիճանը ավելի ցածր է, քան ջերմատվիչին:



Նկ. 26. Ջերմային մեքենայի աշխատանքի սկզբունքը



Նկ. 27. Երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչի ըսկզբունքային սխեման

Երկրորդ կարգի հավերժական շարժիչը (նկ. 27) իր մեջ պարունակում է միայն երկու մաս՝ ջերմատվիչ և բանոդ մարմին, այսինքն՝ նախատեսվում է ջերմության փոխարկումը աշխատանքի հաստատուն

ջերմաստիճանում (առանց ջերմաստիճանների անկման), որն իրագործել անհնար է: Ի տարբերություն էներգիայի այլ ձևերի, ջերմությունը երբեք չի հաջողվում լրիվ (100 %-ով) փոխարկել աշխատանքի, այդ պատճառով էլ յուրաքանչյուր ջերմային մեքենա բնութագրվում է օգտակար գործողության գործակցի (օ.գ.գ.) որոշակի արժեքով՝ դի: Այն մեքենայից ստացած A աշխատանքի հարաբերությունն է կլանված Q_1 ջերմության քանակին: Բայց $A = Q_1 - Q_2$, որտեղ Q_2 -ը՝ ջերմընդունիչին տված ջերմության քանակն է: Հետևաբար՝

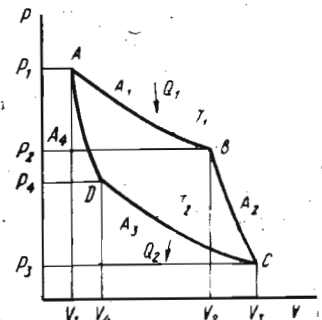
$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}, \quad (110)$$

Ջերմաստիճանների (T_1 և T_2) որոշակի միջակայքում աշխատող ջերմամեքենաների օ.գ.գ.-ի սահմանային՝ առավելագույն, արժեքը կարելի է հաշվարկել Ֆրանսիացի ինժեներ Ս. Կառնոյի կողմից առաջարկված հավասարումով (տես § 31):

31. Թերմոդինամիկական հիմնական ցիկլը (Կառնոյի ցիկլը) և նրա օ.գ.գ.-ն

Կառնոյի ցիկլը երկու իզոթերմային և երկու ադիաբատ պրոցեսներից բաղկացած երեակայական (իդեալական) թերմոդինամիկորեն դարձելի շրջանաձև պրոցես է: Իբրև բանոդ նյութ տվյալ ցիկլում ծառայում է երեակայական գլանում գտնվող 1 կմոլ իդեալական գազը: Իզոթերմիկության պայմանը ապահովելու համար ջերմատվիչը, որից վերցվում է Q_1 ջերմություն, և ջերմաընդունիչը, որին հաղորդվում է Q_2 ջերմություն, պետք է լինեն անսահմանորեն մեծ:

Կառնոյի ցիկլը սխեմատիկորեն պատկերված է նկ. 28-ում: Ընդունենք, որ համակարգի սկզբնական վիճակը բնութագրվում է $A(p, V_1, T_1)$ կետով: Ջերմատվիչից ստանալով որոշ Q_1 ջերմության քանակ, գազը իզոթերմորեն (T_1 -ի դեպքում) ընդարձակվում է մինչև $B(p_2, V_2, T_1)$ կետով պատկերվող վիճակը: Քանի որ ջերմաստիճանը մնում է հաստատուն և համակարգի ներքին էներգիայի պաշարը չի փոխվում, ուստի և գազի կլանած Q_1 ամբողջ ջերմությունը փոխարկվում է արտաքին ուժերի դեմ գազի կողմից կատարվող աշխատանքի:



Նկ. 28. Կառնոյի ցիկլը (p - V)

Մեկ կիլոմոլ իդեալական գազի իզոթերմային ընդարձակման աշխատանքը համաձայն (92)-ի, հավասար է՝

$$Q_1 = A = 2,303 RT_1 \lg \frac{V_2}{V_1}, \quad (111)$$

Ե կետով պատկերվող վիճակից մինչև Ե կետով բնութագրվող վիճակը գազը ընդարձակվում է ադիաբատորեն: Ընդ որում նրա ծավալը կդառնա V_3 , ճնշումը՝ P_3 , իսկ ջերմաստիճանը նվազում է մինչև T_2 արժեքը: Քանի որ ադիաբատ ընդարձակման ժամանակ ($Q = \text{const}$) արտաքին ուժերի դեմ աշխատանքը գազը կատարում է ի հաշիվ ներքին էներգիայի նվազման, ապա համաձայն (97)-ի՝

$$A_2 = C_v(T_1 - T_2),$$

Ե վիճակից մինչև Դ վիճակը T_2 -ում գազը սեղմվում է իզոթերմորեն: Այդ դեպքում ծավալը փոխվում է V_3 -ից մինչև V_4 : Արտաքին ուժերի աշխատանքը լրիվ փոխարկվում է Q_2 ջերմության, որը փոխանցվում է ջերմաընդունիչին: Այստեղ 1 կմոլ գազի իզոթերմային սեղմման աշխատանքը հավասար է՝

$$A_3 = 2,303 RT_2 \lg \frac{V_4}{V_3}:$$

Դ վիճակից մինչև սկզբնական Ը վիճակը գազը ադիաբատորեն սեղմվում է: Արտաքին ուժերի ազդեցության տակ կատարվում է

$$A_4 = C_p(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2) \quad \text{աշխատանք:}$$

Ջերմաստիճանը այս փուլում բարձրանում է T_2 -ից մինչև T_1 , իսկ ծավալը փոխվում է V_4 -ից մինչև V_1 : Քանի որ համակարգը հասավ իր սկզբնական վիճակին, հետևաբար պրոցեսը շրջանաձև է: Քանի որ շրջանաձև պրոցեսի ΔU -ն հավասար է զրոյի, ապա թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի համաձայն ջերմության հաշվեկշիռը հավասար է աշխատանքի հաշվեկշիռին, այսինքն՝

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4,$$

A_2 և A_4 աշխատանքները բացարձակ արժեքներով հավասար են, բայց հակառակ են նշաններով, որի համար և կրճատվում են: Այդ դեպքում՝

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3,$$

$$Q_1 - Q_2 = 2,303 RT_1 \lg \frac{V_2}{V_1} - 2,303 RT_2 \lg \frac{V_3}{V_4}, \quad (112)$$

Կիրառելով ադիաբատի (96) հավասարումը A և D , B և C կետերում AD և BC ադիաբատների նկատմամբ, կստանանք՝

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1} \quad \text{և} \quad T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1},$$

Բաժանենք երկրորդ հավասարումը առաջինի վրա՝

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{k-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{k-1} \quad \text{կամ} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

Այդ դեպքում (112) արտահայտությունը կարելի է գրել այսպես՝

$$Q_1 - Q_2 = 2,303 R(T_1 - T_2) \lg \frac{V_2}{V_1},$$

(110)-ի համապատասխան, հաշվի առնելով (111)-ը՝

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad \eta = \frac{2,303 R(T_1 - T_2) \lg \frac{V_2}{V_1}}{2,303 RT_1 \lg \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{կամ} \quad \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (113)$$

Տվյալ հարաբերությունը իրավացի է միայն այնպիսի իդեալական մեքենայի համար, որի աշխատանքի հիմքում ընկած են խիստ դարձելի պրոցեսներ: Քանի որ $T_1 > T_2$, ապա մեքենաների օ.գ.գ.-ն կարող է փոխվել զրոյից ($T_1 = T_2$ դեպքում) մինչև մեկ ($T_2 = 0$ դեպքում): Սակայն ջերմային մեքենայից ($\eta = 1$) անհնար է ստանալ առավելագույն օ.գ.գ., քանի որ անհնար է ստեղծել ջերմաընդունիչ բացարձակ զրոյին հավասար ջերմաստիճանով:

Եվ այսպես, անգամ ամենակատարելագործված (իդեալական) ջերմային մեքենայի համար գոյություն ունի ջերմությունը աշխատանքի վերածելու սահման: Ջերմատվիչից ստացվող ջերմությունը այնքան չափով կարող է փոխարկվել աշխատանքի, ինչքանով մեծ է ջերմատվիչի և ջերմաընդունիչի ջերմաստիճանների տարբերությունը: Այնտեղ, որտեղ չկա ջերմաստիճանների միջև տարբերություն, այսինքն՝ որտեղ $T_1 = T_2$, հնարավոր չէ ջերմությունը փոխարկել աշխատանքի: Միայն այդ պատճառով չի կարելի օգտակար աշխատանք ստանալու համար օգտագործել ծովերի և օվկիանոսների ջրերում պարունակվող ջերմության ահռելի պաշարները:

Իրական ջերմային մեքենաները, աշխատելով Կառնոյի մեքենային բնորոշ ջերմաստիճանների միջակայքում (T_1 և T_2), միշտ ունեն ավելի

ցածր օ.գ.գ. (113) հավասարումով հաշվարկածի համեմատ, քանի որ նրանցում բացի հիմնական պրոցեսներից ընթանում են նաև կողմնակի ոչ դարձելի պրոցեսներ, որոնց վրա անօգուտ ծախսվում է ջերմության զգալի քանակ (շփում, ճառագայթում, ջերմարձակում դեպի շրջապատ և այլն): Օրինակ՝ շոգեքարշի օ.գ.գ.-ն կազմում է ընդամենը 7 %, իսկ ժամանակակից ջերմաքարշերինը՝ 28—30 %: Հետևաբար, (113) հավասարումով որոշվող օ.գ.գ.-ն բնորոշում է այն սահմանը, որին միշտ պետք է ձգտել ջերմային մեքենաներ կառուցելիս: (113) հարաբերակցությունը՝ թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի անալիտիկ արտահայտությունն է: Քանի որ նրանում չեն մտնում ջերմային մեքենայի աշխատանքային նյութի բնույթից կախված մեծություններ, կարելի է եզրակացնել, որ իդեալական ջերմային մեքենայի առավելագույն օգտակար գործողության գործակիցը կախված չէ պրոցեսին մասնակցող մարմինների և նյութերի բնույթից և ձևից, այլ կախված է միայն ջերմատվիչի (T_1) և ջերմաընդունիչի (T_2)* ջերմաստիճանների տարբերությունից: Սա նույնպես թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի ձևակերպումներից մեկն է:

Ջերմաստիճանի անսահման փոքր dT փոփոխման դեպքում աշխատանքը նույնպես կլինի անսահման փոքր: Այդ դեպքում (113) հավասարումը կարելի է գրել այսպես՝

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T} \quad \text{կամ} \quad dA = Q \frac{dT}{T}, \quad (114)$$

(114) հարաբերակցությունը ցույց է տալիս, որ Q ջերմությունը $T + dT$ ջերմաստիճանով օժտված մարմնից դեպի T ջերմաստիճանով մարմինը դարձելիորեն տեղափոխման ժամանակ կարելի է ստանալ dA աշխատանք: Այդ աշխատանքը կոչվում է մաքսիմալ: Դարձելի պրոցեսների համար (114) հավասարումը կարելի է դիտարկել իբրև երկրորդ օրենքի մաթեմատիկական գրանցում: Ցանկացած ոչ դարձելի պրոցեսների համար՝

$$dA < Q \frac{dT}{T}, \quad (115)$$

այսինքն, ոչ դարձելի պրոցեսի ժամանակ առավելագույն աշխատանքը միշտ փոքր է այն աշխատանքից, որը կարող է կատարվել համակարգի կողմից, եթե տվյալ պրոցեսը լինի դարձելի:

* Թերմոդինամիկորեն ոչ դարձելի աշխատող իրական մեքենաների օ.գ.գ.-ն կախված է աշխատող նյութի բնույթից:

Կառույի իդեալական մեքենայի աշխատանքի վերլուծության և տարբեր տեսակի էներգիաների միմյանց փոխարկումների հիման վրա արվել է հետևյալ եզրակացությունը՝ էներգիայի ցանկացած ձևը կարող է լրիվ փոխարկվել աշխատանքի, սակայն ջերմությունը էներգիայի այլ ձևերի փոխարկվում է մասամբ միայն: Այդ պատճառով էլ համակարգի ներքին էներգիան սկսեցին պայմանականորեն ներկայացնել երկու գումարելիների գումարի տեսքով՝

$$U = F + TS, \quad (116)$$

որտեղ F -ը՝ ազատ էներգիան է, այսինքն ընդունակ փոխարկման ենթարկվելու և օգտակար աշխատանք կատարելու ներքին էներգիայի մի մասը:

TS արտադրյալը բնութագրում է կապված էներգիան, որը ջերմության ձևով ներքին էներգիայի մնացորդն է և որն ընդունակ չէ հաստատուն ջերմաստիճանում աշխատանքի փոխարկվելու: TS -ի արժեքը այնքան ավելի մեծ է, ինչքան ավելի փոքր է համակարգում ջերմաստիճանների տարբերությունը, դա այսպես կոչվող արժեքազրկված (այսինքն, աշխատանքի համար ոչ պիտանի) էներգիայի մասն է: էներգիայի «արժեքազրկման» այդպիսի չափանիշ է թերմոդինամիկական S ֆունկցիան, որը կախված է համակարգի վիճակից և Կլաուզիուսի կողմից անվանվել է էնտրոպիա (տերմինը հունական ծագում ունի և նշանակում է «շրջել ներս»): էնտրոպիան՝ TS * կապված էներգիայի չափանիշն է: Ինչքան մեծ է S -ը, այնքան մեծ է կապված էներգիայի մեծությունը, և այնքան փոքր է համակարգի ազատ էներգիան (ավելի մանրամասն էնտրոպիայի մասին տես § 34 և § 35):

Ազատ F էներգիան համակարգում թաքնված է պոտենցիալ էներգիայի ձևով: Այն նվազում է համակարգի կողմից աշխատանք կատարելուն համապատասխան: Փորձով (կամ հաշվարկային ճանապարհով) որոշում են որևէ պրոցեսի արդյունքում տեղի ունեցած ազատ էներգիայի $\Delta F = F_2 - F_1$ փոփոխությունը, որտեղ F_1 -ը համակարգի ազատ էներգիայի պաշարն է սկզբնական վիճակում, իսկ F_2 -ը այդ էներգիայի պաշարն է վերջնական վիճակում:

Թերմոդինամիկական համակարգերում ինքնաբերաբար կարող են ի հայտ գալ և ընթանալ միայն այն ֆիզիկական և քիմիական պրոցեսները, որոնց ժամանակ համակարգի ազատ էներգիան նվազում է:

* Կապված էներգիայի ինտենսիվության գործոն է T ջերմաստիճանը, իսկ տարողության գործոն՝ համակարգի S էնտրոպիան:

Հետևաբար, ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսների պայմանն է՝ համակարգի ազատ էներգիայի անկումը, այսինքն՝ $\Delta F < 0$: Իսկ եթե արտաքին ուժերը աշխատանք են կատարում համակարգի վրա (օրինակ՝ գազի սեղմումը մինչև փոքր ծավալ), ապա ազատ էներգիայի պաշարը համակարգում աճում է և $\Delta F > 0$:

Այսպիսով, ΔF -ը բնութագրում է համակարգի «աշխատունակությունը», իսկ քիմիական ռեակցիաների դեպքում նյութերի՝ ռեակցիայի մեջ մտնելու ընդունակությունը: Նշանի արժեքը ցույց է տալիս պրոցեսի ուղղվածությունը: Թերմոդինամիկական համակարգերում պրոցեսների ինքնաբերաբար ընթանալու հետևանքով ազատ էներգիան, աստիճանաբար փոքրանալով, տվյալ պայմաններում հասնում է որոշակի նվազագույն արժեքի: Համակարգը այս դեպքում դառնում է թերմոդինամիկորեն կայուն, այսինքն՝ գալիս է թերմոդինամիկական հավասարակշռական վիճակի:

Արտաքին պայմանների փոփոխությունը խախտում է հավասարակշռությունը, որի հետևանքով համակարգում առաջանում են պրոցեսներ, որոնք փոփոխված պայմաններում համակարգի ազատ էներգիան նորից հանգեցնում են իր նվազագույն արժեքին: Ազատ էներգիայի նվազագույնի սկզբունքը լայն չափով կիրառվում է ֆիզիկական քիմիայում և տեխնոլոգիայում: Նա ցույց է տալիս տվյալ համակարգում պրոցեսների ուղղությունը և որոշում համակարգերի հավասարակշռության պայմանը: Ազատ էներգիայի նվազագույնի սկզբունքի համաձայն, թերմոդինամիկական համակարգի առավելագույն չափով հնարավոր և կայուն վիճակը համապատասխանում է նրա ազատ էներգիայի նվազագույնին: Այդ պատճառով, էկզոթերմիկ ռեակցիաների արդյունքում ստացվող նյութերի մեծամասնությունը թերմոդինամիկորեն կայուն են, որովհետև օժտված են ազատ էներգիայի փոքր պաշարով: Հակառակ սրան, խիստ էնդոթերմիկ միացություններն անկայուն են, քանի որ գոյացման ժամանակ նրանց կլանած էներգիան ստեղծում է ազատ էներգիայի պաշարի մեծացում: Նշված նյութերը ձգտում են այս կամ այն ճանապարհով անջատել ազատ էներգիայի մի մասը և անցնել թերմոդինամիկորեն կայուն վիճակի: Այդպիսի միացությունների օրինակ կարող են ծառայել պայթուցիկ նյութերը, որոնք ստացվում են մեծ քանակությամբ ջերմություն կլանելով: Սրանք բոլորը հեշտ քայքայվում են (հարվածից, դետոնացիայից) էներգիայի արձակումով:

Քիմիական ռեակցիաների նկատմամբ թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը ձևակերպվում է այսպես՝

համակարգում նյութերի միջև ամեն մի քիմիական փոխազդեցություն ընթանում է միայն այն ուղղությամբ, որի դեպքում համակարգը

կատարում է («տալիս է») աշխատանք կամ որ նույնն է, համակարգում տեղի է ունենում ազատ էներգիայի նվազում, այսինքն՝ էներգիայի այն մասի, որն ունակ է աշխատանք կատարելու:

33. Թերմոդինամիկական պոտենցիալներ

Քիմիական պրոցեսները բնութագրվում են թերմոդինամիկական պոտենցիալների արժեքների փոփոխությամբ: Թերմոդինամիկական պոտենցիալներն են՝ ներքին էներգիան, էնթալպիան, իզոխորային-իզոթերմային F պոտենցիալը և իզոբարային-իզոթերմային G պոտենցիալը: Հաճախ թերմոդինամիկական պոտենցիալներ տերմինը օգտագործվում է ավելի նեղ իմաստով, այսինքն՝ նկատի են առնվում միայն երկու իզոթերմական պոտենցիալները: Թերմոդինամիկական պոտենցիալների կարևոր նշանակությունն այն է, որ ինքնաբերաբար ընթացող (մինչև որոշակի սահման) պրոցեսներում համապատասխան պարամետրերը հաստատուն պահելու դեպքում պոտենցիալները նվազում են և, տվյալ պայմաններում հասնում են մի որոշակի նվազագույն արժեքի: Իզոխորային-իզոթերմային F պոտենցիալը, որն օգտագործվում է հաստատուն ջերմաստիճանում և ծավալում կատարվող պրոցեսների քննարկման ժամանակ, այլ կերպ անվանում են իզոխորային պոտենցիալ, ինչպես նաև ազատ էներգիա կամ ազատ էներգիա հաստատուն ծավալի դեպքում: Այն որոշվում է (116)-ի համաձայն, հետևյալ հարաբերակցությամբ՝

$$F = U - TS, \quad (117)$$

$t = \text{const}$ և $v = \text{const}$ պայմաններում իրականացվող պրոցեսների համար F -ի փոփոխությունը հավասար է՝

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (118)$$

նշված պայմաններում պրոցեսի առավելագույն աշխատանքը՝

$$A_{\text{max}} = - \Delta F, \quad (119)$$

Հաստատուն ջերմաստիճանի և ճնշման պայմաններում կատարվող պրոցեսների քննարկման ժամանակ օգտագործվող իզոբարային-իզոթերմային G պոտենցիալը անվանում են իզոբարային պոտենցիալ, ինչպես նաև ազատ էներգիա հաստատուն ճնշման ժամանակ, կամ ազատ էնթալպիա: Այն որոշվում է հետևյալ հարաբերակցություներով՝

$$G = U - TS + pV; \quad G = F + pV \quad \text{կամ} \quad G = i - TS,$$

G-ի փոփոխությունը $t = \text{const}$ և $p = \text{const}$ պայմաններում կատարվող պրոցեսների համար հավասար է՝

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta v \quad (120)$$

կամ

$$\Delta G = \Delta i - T\Delta S, \quad (121)$$

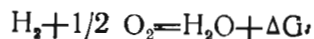
իզոբարային-իզոթերմային պրոցեսի առավելագույն աշխատանքը՝

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G,$$

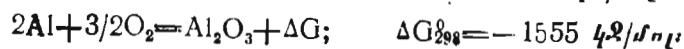
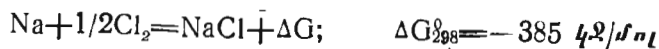
Համաձայն (119)-ի և (120)-ի $A'_{\text{max}} = A'_{\text{max}} - p\Delta v$, այսինքն՝ իզոբար-իզոթերմային պրոցեսի առավելագույն օգտակար աշխատանքը հավասար է A'_{max} առավելագույն աշխատանքին՝ առանց արտաքին ճնշման դեմ ուղղված աշխատանքի:

Լինելով օգտակար աշխատանքի փոխարկվելու ընդունակ, համակարգի ազատ էներգիայի մի մասը՝ ΔF -ի և ΔG -ի արժեքները, տվյալ քիմիական պրոցեսի համար ծառայում են իբրև ռեակցիոն նյութերի խնամակցություն, այլ կերպ ասած՝ ռեակցիոնունակության չափանիշ: Ինչքան մեծ են ռեակցիոն համակարգերի ΔF -ի և ΔG -ի բացարձակ արժեքները, այնքան նյութերը ավելի լիարժեք են մտնում ռեակցիայի մեջ, այնքան ավելի մեծ է տվյալ քիմիական պրոցեսի աշխատանքի արժեքը: Եվ ընդհանրապես, ոչ բավականաչափ եռանդով միմյանց հետ ռեակցիոն նյութերը կրում են ազատ էներգիայի ոչ մեծ փոփոխություն:

Ստանդարտ պայմաններում (25°C կամ 298 K և $p = 101325$ Պա) պարզ նյութերից 1 մոլ նյութի առաջացման դեպքում մի շարք միացությունների ազատ էներգիայի փոփոխության արժեքները բերված են թերմոդինամիկական արժեքների աղյուսակներում և նշանակվում են ΔG_{298}° և ΔF_{298}° (կՋ/մոլ) (պարզ նյութերի ΔF_{298}° -ն և ΔG_{298}° -ը պայմանականորեն ընդունված են զրոյի հավասար)*: Ազատ էներգիայի մեծ կորուստով ուղեկցվող բոլոր ռեակցիաները ընթանում են մինչև վերջ, որոնք շատ հաճախ ավարտվում են պայթյունով: Օրինակ՝ պարզ նյութերից՝ ջրի, կերակրի աղի, ալյումինիումի օքսիդի գոյացումը ուղեկցվում է ազատ էներգիայի մեծ կորուստով՝



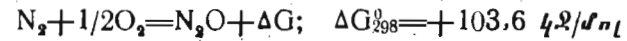
Ստանդարտ պայմաններում այս ռեակցիայի $\Delta G_{298}^\circ = -238,0$ կՋ/մոլ



* Որոշ տեղեկատվություն և դասագրքերում իզոբարային պրոցեսի փոփոխությունը ստանդարտ պայմաններում նշանակում են ΔZ_{298}° :

Բերված բոլոր ռեակցիաները ստանդարտ պայմաններում ընթանում են ինքնաբերաբար և բուռն, հասնելով գրեթե մինչև վերջ:

Պարզ նյութերից N_2O օքսիդի և HCN (ցիանաջրածնի) գոյացումը ուղեկցվում է ազատ էներգիայի աճով:



Այս դեպքում ռեակցիաների իրականացման համար պետք է ծախսել աշխատանք, որը կօգտագործվի առաջացող նյութերի ազատ էներգիայի աճի համար: Հետևաբար, պարզ նյութերից HCN -ի և N_2O -ի առաջացման ռեակցիաները ինքնաբերաբար ընթանալ չեն կարող: Բացի այդ, ΔG_{298}° -ի դրական նշանը ցույց է տալիս, որ նշված միացությունները թերմոդինամիկորեն անկայուն են:

Այսպիսով, համակարգի ազատ էներգիայի փոփոխման արժեքը փոխազդող նյութերի ռեակցիոնունակության չափանիշն է, իսկ նրա նշանը ցույց է տալիս պրոցեսի ուղղվածությունը: Ստանդարտ պայմաններում իրականացվող ցանկացած բարդ քիմիական ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխությունը կարելի է հաշվարկել, օգտվելով Հեսսի օրենքից: Հաշվի առնելով տվյալ ռեակցիային մասնակցող նյութերի ստեխիոմետրիկ գործակիցները, հանրահաշվորեն գումարում են ΔG_{298}° -ի աղյուսակային արժեքները (եւանյութերի ΔG_{298}° -ն վերցնում են բացասական, իսկ վերջնանյութերինը՝ դրական նշանով):

Քիմիական ռեակցիաների ազատ էներգիայի փոփոխությունը, ինչպես և նրանց ջերմային էֆեկտը, կախված է ջերմաստիճանից:

Մի շարք նյութերի համար ΔG -ի ջերմաստիճանային կախվածությունը նորմալ ճնշման տակ բերվում է աղյուսակներում և արտահայտվում գրաֆիկորեն: Այդ փոփոխության բնույթը տարբեր նյութերի մոտ տարբեր է, որի հետևանքով նույն ռեակցիան միևնույն պայմաններում ինքնաբերաբար ընթանալ չի կարող, իսկ այլ (փոխված) պայմաններում այն դառնում է հնարավոր:

Հաշվարկելով ΔF -ը կամ ΔG -ն և որոշելով գրաֆիկորեն այդ մեծությունները տվյալ համակարգում հնարավոր ռեակցիաների համար (օրինակ՝ դոմնային կամ մարտենյան վառարաններում) կարելի է որոշել, թե նրանցից որոնք կարող են իրականացվել տվյալ պայմաններում: Կամ ինչպես պետք է փոխել պայմանները, որպեսզի անհրաժեշտ պրոցեսները համակարգում կարողանան ընթանալ անհրաժեշտ ուղղությամբ, այսինքն հնարավոր է դառնում բարդ ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների կառավարումը արտադրության պայմաններում:

34. Էնտրոպիան և նրա փոփոխությունը տարբեր պրոցեսներում

Նախկինում նշվել է (տես § 32), որ էնտրոպիան համակարգի վիճակից կախված թերմոդինամիկական S ֆունկցիան է և համակարգի կապված էներգիայի չափանիշը: Էնտրոպիան անմիջական չափման չենթարկվող հատկություն է: Սակայն այն կարելի է հաշվարկել վիճակի մատչելի կերպով չափվող պարամետրերով և S -ը արտահայտել իբրև այդ պարամետրերի ֆունկցիա: Էնտրոպիայի, ներքին էներգիայի՝ $\Delta U = U_2 - U_1$, ինչպես նաև էնթալպիայի՝ $\Delta i = i_2 - i_1$ փոփոխությունը կախված չէ պրոցեսի ուղուց, այլ կախված է միայն համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակներից, այսինքն՝ $\Delta S = S_2 - S_1$:

Նյութի կամ համակարգի էնտրոպիան մի հատկություն է, որը բնութագրում է նյութում մասնիկների կամ համակարգում մարմինների դասավորվածության քառասյունության աստիճանը: Ընդ որում, ինչքան ավելի քառասյուն են դասավորված մասնիկները նյութում կամ մարմինները համակարգում, այնքան ավելի մեծ է համակարգի էնտրոպիան: Ժամանակի ընթացքում ցանկացած մեկուսացված համակարգ անհավասարակշռական վիճակից անցնում է թերմոդինամիկորեն հավասարակշռված վիճակի: Սակայն ինչքան համակարգի վիճակը մոտ է թերմոդինամիկորեն հավասարակշռվածին, այնքան մեծ է նյութում մասնիկների կամ համակարգում մարմինների դասավորվածության քառասյունության աստիճանը: Այսպիսով, մեկուսացված համակարգում, ինքնաբերաբար (ոչ դարձելի), պրոցեսները ընթանում են միայն համակարգի էնտրոպիայի աճման ուղղությամբ: Մեկուսացված համակարգի էնտրոպիան թերմոդինամիկական հավասարակշռությանը հասնելու պահին հասնում է իր առավելագույն արժեքին և համակարգում դադարում են կարգավորված պրոցեսները: Տվյալ պայմաններում հաշվարկելով էնտրոպիաների $\Delta S = S_2 - S_1$ տարբերությունը, որտեղ S_1 -ը սկզբնական վիճակի էնտրոպիան է, S_2 -ը՝ համակարգի վերջնական վիճակի էնտրոպիան, կարելի է որոշել, թե տվյալ պայմաններում որ ուղղությամբ է հնարավոր համակարգի անցումը:

Եթե $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$, այսինքն՝ վերջնական վիճակում էնտրոպիան (2) ավելի մեծ է, քան սկզբնականում (1), ապա հնարավոր է միայն $1 \rightarrow 2$ պրոցեսը, այսինքն՝ համակարգի անցումը սկզբնական վիճակից վերջնականին, քանի որ այդ դեպքում համակարգի էնտրոպիան աճում է:

Երբ $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$, ապա հնարավոր է միայն $2 \rightarrow 1$ պրոցեսը: Երբ $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ մեկուսացված համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակները համապատասխանում են հավասարակշռության վիճակին: Այդ պատճառով, նման համակարգում ինքնաբերաբար

(միակողմանի) պրոցեսները անհնար են, և հնարավոր են միայն թերմոդինամիկորեն դարձելի պրոցեսները, երբ համակարգի թերմոդինամիկորեն հավասարակշռված վիճակը չի խախտվում և էնտրոպիան չի փոփոխվում:

ΔS -ի բացարձակ արժեքը ցույց է տալիս, թե մեկուսացված համակարգը ինչքանով է հեռու հավասարակշռության վիճակից, և նրանում տվյալ ուղղությամբ պրոցեսի ընթանալու հնարավորության թերմոդինամիկական բնութագիրն է:

Թերմոդինամիկորեն դարձելի պրոցեսների համար էնտրոպիայի անսահման փոքր փոփոխությունը (ΔS) որոշվում է հետևյալ հարաբերակցությամբ՝

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (122)$$

Հետևաբար, էնտրոպիան չափվում է նույն այն միավորներով, ինչով և ջերմունակությունը՝ $2/(մոլ \cdot K)$ կամ $2/(կգ \cdot K)$:

Ոչ դարձելի պրոցեսում բանոդ մարմինը մեկ անսահման փոքր քիլի ընթացքում ջերմատվիլից կլանում է ավելի քիչ, իսկ ջերմաընդունիչին տալիս է ավելի շատ ջերմություն, քան դարձելի պրոցեսի ժամանակ: Ուստի (122) հավասարությունը ոչ դարձելի պրոցեսներում կիրառելիս վեր է ածվում անհավասարության՝

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (123)$$

Միացնելով (122) և (123) արտահայտությունները՝ կստանանք՝

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (124)$$

որտեղ հավասարության նշանը վերաբերում է դարձելի, իսկ անհավասարությանը՝ ոչ դարձելի պրոցեսներին:

Ադիաբատորեն մեկուսացված համակարգի համար $\delta Q = 0$: (124)-ը գրանցվում է այսպես՝

$$dS \geq 0 \text{ կամ } \Delta S = S_2 - S_1 \geq 0,$$

Հետևաբար, ադիաբատորեն մեկուսացված համակարգում ընթացող դարձելի պրոցեսների ժամանակ համակարգի էնտրոպիան չի փոխվում՝

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0 \text{ կամ } S_2 = S_1.$$

Ոչ դարձելի (ինքնաբերաբար) պրոցեսների ժամանակ ադիաբատորեն մեկուսացված համակարգի էնտրոպիան միայն աճում է՝

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0 \text{ կամ } S_2 > S_1$$

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի օգնությամբ էնտրոպիան կարելի է արտահայտել այլ թերմոդինամիկական պարամետրերով: Դիտարկենք իզոխորային պրոցեսը: Համաձայն (80)-ի $\delta Q = dU + \delta A$, բայց $\delta A = p dv$: Երբ $v = \text{const}$ $\delta A = 0$, $\delta Q = dU$: Համապատասխան (122)-ի $\delta Q = T dS$, $T dS = dU$, բայց $dU = C_v dT$, ուստի $T dS = C_v dT$, իսկ $dS = C_v \frac{dT}{T}$:

Ինտեգրումից կստանանք՝

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (125)$$

Քանի որ $C_v = C_p - R$, ապա $S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1}$:

Համաձայն Շառլի օրենքի, երբ $v = \text{const}$, $p_2/p_1 = T_2/T_1$:

Այդ դեպքում

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (126)$$

(126) հարաբերակցությունը արտահայտում է էնտրոպիայի փոփոխության ֆունկցիոնալ կախվածությունը՝ $\Delta S = f(T, p)$, երբ $v = \text{const}$: Իզոբարային պրոցեսի ժամանակ $p = \text{const}$, հետևաբար՝

$$T dS = C_p dT + p dv,$$

որտեղից

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv,$$

1 կմոլ գազի համար վիճակի հավասարումից կստանանք $p = RT/V$, ուստի և՝

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v},$$

* Ինտեգրումը տվյալ դեպքում և հաջորդող բոլոր պրոցեսների համար կատարվում է մի ենթադրությամբ, որ C_p -ն և C_v -ն կախված չեն ջերմաստիճանից, ինչը իրավացի է միայն ջերմաստիճանների նեղ միջակայքում:

Ինտեգրումից հետո՝

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (127)$$

Փեյ-Ջյուսակի օրենքի համաձայն, $V_2/V_1 = T_2/T_1$, այդ դեպքում՝

$$S_2 - S_1 = (C_p + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (128)$$

(127) հարաբերակցությունը արտահայտում է իզոբարային պրոցեսի համար էնտրոպիայի փոփոխության ֆունկցիոնալ կախվածությունը՝ $\Delta S = f(T, v)$, երբ $p = \text{const}$: Իզոթերմային պրոցեսի ժամանակ $t = \text{const}$, $U = \text{const}$, իսկ $dU = 0$: Այդ դեպքում $T dS = p dV$:

Տեղադրելով $p = \frac{RT}{V}$, կստանանք $T dS = RT \frac{dv}{V}$, իսկ $S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$:

Բայց $R = C_p - C_v$, ուրեմն $S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - C_v \ln \frac{V_2}{V_1}$, Համաձայն

Բոյլ-Մարիոտի օրենքի, երբ $t = \text{const}$ $V_2/V_1 = p_1/p_2$, հետևաբար՝

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - C_v \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ կամ } S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (129)$$

(129) հարաբերակցությունը արտահայտում է էնտրոպիայի փոփոխության ֆունկցիոնալ կախվածությունը՝ $\Delta S = f(p, v)$, երբ $t = \text{const}$: Դարձելի ֆազային փոխարկումների ժամանակ, որոնք կատարվում են, երբ $T = \text{const}$ (հալում, գոլորշացում, բյուրեղացում, սուբլիմացիա) էնտրոպիայի փոփոխությունը հաշվարկվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T}, \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (130)$$

որտեղ Q -ն ֆազային անցման ջերմային էֆեկտն է, T -ն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը, որում ընթանում է պրոցեսը:

Եթե համակարգը բաղկացած է մի քանի մասերից, ապա ամբողջ համակարգի էնտրոպիան հավասար է նրա առանձին բաղադրիչ մասերի էնտրոպիաների գումարին, այսինքն՝

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Այսպես օրինակ՝ հաստատուն T ջերմաստիճանում և ընդհանուր p ճնշման տակ n_1 և n_2 մոլ բանակությամբ երկու գազ խառնելիս

ներանցից յուրաքանչյուրը փոխում է իր սկզբնական ծավալը սկզբնականից մինչև խառնուրդի ծավալը, որը հավասար է գազի սկզբնական ծավալների գումարին: Խառնելիս էնտրոպիայի փոփոխությունը հավասար է յուրաքանչյուր գազի իզոթերմալին ընդարձակման ժամանակ տեղի ունեցող էնտրոպիաների փոփոխությունների գումարին: Համաձայն (127)-ի՝ հաշվի առնելով գազի մոլերի թիվը և այն, որ $T_1 = T_2$ այդ փոփոխությունը հավասար է՝

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \quad (131)$$

որտեղ V_1 -ը առաջին գազի, V_2 -ը երկրորդ գազի ծավալն է մինչև խառնումը, $V_1 + V_2$ -ը՝ գազերի խառնուրդի ծավալը:

35. T—S դիագրամը (ջերմային դիագրամը): Հաշվարկներ T—S դիագրամով

Համաձայն (122) բանաձևի ջերմությունը կարող է ներկայացվել մարմնի բացարձակ ջերմաստիճանի և պրոցեսի ընթացքում էնտրոպիայի փոփոխության (աճ) արտադրյալով՝

$$\delta Q = T dS,$$

T (օրդինատ)— S (աբսցիս) կոորդինատներում կառուցված դիագրամի վրա հարմար է գրաֆիկորեն որոշել այս կամ այն պրոցեսում ջերմության ծախսը (p — V դիագրամը թույլ է տալիս որոշելու պրոցեսների աշխատանքը): Տեսնենք, թե ինչպես են պատկերվում T—S դիագրամի վրա տարբեր պրոցեսները:

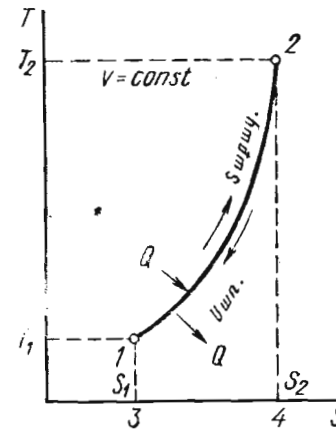
Իզոխորային պրոցես ($v = \text{const}$): Իզոխորի կառուցումը T—S կոորդինատներում հարմար է կատարել (125) հավասարման հիման վրա՝

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1},$$

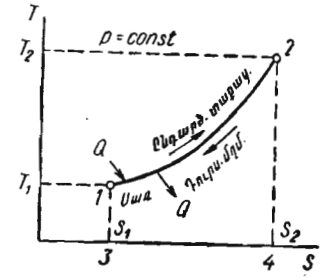
Տրված մի քանի ջերմաստիճաններով (T'_2 , T''_2 , T_2) (ենթադրվում է, որ սկզբնական T_1 ջերմաստիճանը հայտնի է) տվյալ բանող մարմնի համար ջերմաստիճանների հայտնի միջակայքում հաշվարկում են

$\ln \frac{T_2}{T_1}$ -ի արժեքը և որոշում էնտրոպիայի փոփոխությունը՝ $\Delta S = S_2 - S_1$:

Առանձին կետերը գծանշում են T—S դիագրամի վրա և միացնում



Նկ. 29. Իզոխորի տեսքը T—S կոորդինատներում



Նկ. 30. Իզոբարի տեսքը T—S կոորդինատներում

սահուն կորագծով (Նկ. 29): Այսպիսով, ստանում են պրոցեսի իզոխորը, որը լոգարիթմական կորագիծ է:

Պրոցեսի կորագծից ներքև գտնվող մակերեսը (մակ. 1 2 4 3) պատկերում է տաքացնելիս մարմնին տրվող կամ սառեցնելիս նրանից խլվող ջերմության քանակը: (Ջերմություն տալիս ΔS -ը մեծանում է, իսկ խլելիս՝ փոքրանում:)

Իզոբարային պրոցես ($p = \text{const}$): Համաձայն (128) հավասարման

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(հայտնի T_1 -ի դեպքում), տալով ջերմաստիճաններին T'_2 , T''_2 , T_2 արժեքներ և նրանց համար հաշվարկելով ΔS -ի արժեքները, T—S համակարգում կառուցում են իզոբարը: T—S համակարգում իզոբարը, ինչպես և իզոխորը, լոգարիթմական կորագիծ է (Նկ. 30): Կորագծից ներքև ընկած մակերեսը (1, 2, 4, 3 մակ) ընդարձակման պրոցեսի ժամանակ, բերված ջերմության արժեքն է, որը ընթանում է ջերմաստիճանի ավելացումով կամ խլած ջերմության քանակն է գազի սառեցման (կամ դուրս մղման) պրոցեսում:

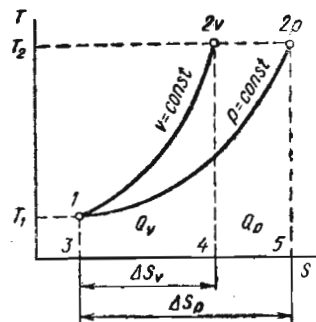
Ընդարձակման (տաքացման) ժամանակ ΔS -ը մեծանում է, իսկ սառեցման (դուրս մղման) ժամանակ՝ փոքրանում: Իզոխորն ունի ավելի կտրուկ տեսք, քան իզոբարը, քանի որ ջերմաստիճանների միևնույն փոփոխության ժամանակ T_1 -ից մինչև T_2 իզոբարային պրոցեսում

նորոգիայի փոփոխությունը ավելի մեծ է, քան իզոխորային պրո-
եսում՝

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_v} = \frac{C_p}{C_v} = k, \text{ իսկ } \Delta S_p = k \Delta S_v.$$

սլախներն՝ ջերմաստիճանների միևնույն փոփոխության դեպքում (նկ.
31) $\Delta S_p > \Delta S_v$ -ից k անգամ, որտեղ k -ն Պուասոնի գործակիցն է
 $k > 1$):

$v = \text{const}$ կորագծի տակ ընկած մակերեսը (1, 2v, 4, 3) համա-
լատասխանում է այդ տաքացման պրոցեսում ջերմության ծախսին
հավասարում 82) $Q_v = C_v (T_2 - T_1)$:



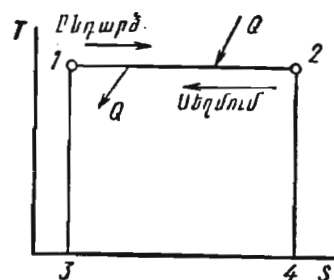
Նկ. 31. T-S կոորդինատներում
իզոխորի և իզոբարի փոխադարձ
դասավորվածությունը

նույն ձևով $p = \text{const}$ կորագծից ներքև ընկած մակերեսը (1, 2p,
3) համապատասխանում է $Q_p = C_p (T_2 - T_1)$ ջերմության ծախսին
հավասարում 90):

Իզոթերմային պրոցես (T=const): T-S դիագրամում իզոթերմն
ենի աբսցիսների առանցքին (S) զուգահեռ ուղիղ գծի տեսք (նկ. 32):
Պրոցեսը պատկերող ուղղի տակ գտնվող մակերեսը (1, 2, 4, 3) հա-
մապատասխանում է տրված (ընդարձակման ժամանակ) կամ խլած
սեղմման ժամանակ) ջերմությանը:

Ջերմություն տալիս ΔS -ը մեծանում է, հետևաբար, պրոցեսի
ուղղությունը ձախից աջ համապատասխանում է գազի ընդարձակմանը,
սկզբից ձախ՝ սեղմմանը (ջերմություն խլելով):

Ադիաբատ պրոցես ($\delta Q = 0$, իսկ $S_2 = S_1$): Այդ պրոցեսը, նույն
T-S կոորդինատների վրա պատկերվում է օրդինատների առանցքին
ուղահեռ ուղղահայաց գծով (նկ. 33): Պրոցեսի գծի տակ մակերեսը



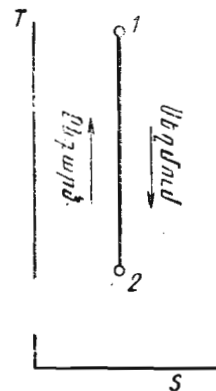
Նկ. 32. Իզոթերմի տեսքը T-S
կոորդինատներում

բացակայում է ($\delta Q = 0$): Վերև շարժվելիս (1) տեղի է ունենում ջեր-
մաստիճանի մեծացում, և հետևաբար, ծավալի փոքրացում (սեղմում),
իսկ ներքև շարժվելիս (2) տեղի է ունենում ընդարձակման պրոցես և
ջերմաստիճանի նվազում:

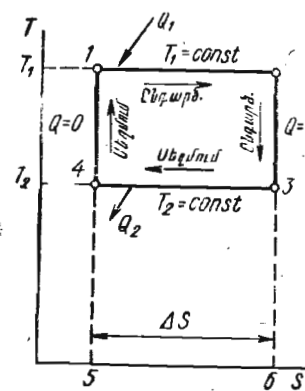
Կառնոյի ցիկլը T-S դիագրամի վրա, պատկերվում է 1 2 3 4 (նկ.
34) ուղղանկյան տեսքով, որի մակերեսը ջերմության օգտակար ծախսն
է ($Q_1 - Q_2$), տրված ջերմությունը (Q_1) համապատասխանում է 5 1 2 6,
խլածը՝ (Q_2) 5 4 3 6 մակերեսներին: Ցիկլի օ.գ.գ.-ն հավասար է՝

$$\eta_c = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{1234 \text{ մակ.}}{5126 \text{ մակ.}}$$

Օդի և մի շարք այլ գազերի համար կան T-S դիագրամներ, իզո-
խորների, իզոբարների և իզոթերմների մասշտաբային ցանցով օժտված,
որոնց օգնությամբ, չդիմելով բարդ վերլուծական հաշվարկների, կարելի



Նկ. 33. Ադիաբատը
(T-S) կոորդի-
նատներում



Նկ. 34. Կառնոյի ցիկլը (T-S
դիագրամ)

է հեշտ և բավականաչափ արագ որոշել անհրաժեշտ պարամետրերը,
ինչպես նաև պատկերել և հաշվարկել տարբեր ջերմային սարքերի
պրոցեսներն ու ցիկլերը:

Հարցեր կրկնության համար

1. Ո՞ր պրոցեսներն են կոչվում թերմոդինամիկորեն դարձելի, ոչ դարձելի:
2. Որո՞նք են ինքնաբերաբար ընթացող ոչ դարձելի պրոցեսները: Ի՞նչպիսին է նրանց ուղղությունը և ընթանալու սահմանը:
3. Ո՞րն է թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի էությունն ու նշանակությունը:
4. Ո՞րոնք են թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի ձևակերպումները:

5. Ի՞նչ սկզբունքով է աշխատում չեմային մեքենան և ինչպե՞ս կարելի է որոշել նրա օ.գ.գ.-ն:

6. Բնութագրեք Կառնոյի թերմոդինամիկական ցիկլը: Ինչի՞ է հավասար այդ ցիկլի օ.գ.գ.-ն:

7. Ինչպես կարելի է թերմոդինամիկորեն հիմնավորել բացարձակ զրոյի անհասանելիությունը:

8. Ո՞րն է համակարգի ազատ և կապված էներգիան: Ո՞րն է համակարգի ազատ էներգիայի նվազագույնի սկզբունքը:

9. Որո՞նք են կոչվում իզոխորային և իզոբարային թերմոդինամիկական պրոսես-ցիալներ:

10. Ի՞նչ է էնտրոպիան: Ի՞նչն է բնութագրում էնտրոպիայի փոփոխությունը:

11. Ինչպե՞ս է հաշվարկվում էնտրոպիայի փոփոխությունը իզոխորային, իզոբարային, իզոթերմային և ադիաբատ պրոցեսներում: Ինչի՞ է հավասար էնտրոպիայի փոփոխությունը ֆազային անցման ժամանակ:

12. Ի՞նչ է T—S դիագրամը: Ինչպե՞ս են պատկերվում տարբեր պրոցեսները այդպիսի դիագրամի վրա:

Գլուխ IV

ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՀԻՄՈՒՆԲՆԵՐԸ

36. Խոնավ և չոր հագեցած գոլորշու բնորոշումը:

Գերտաքացված գոլորշի

Հայտնի է, որ ֆիզիկական պայմաններից (չեմաստիճան, ճնշում) կախված, բոլոր նյութերը կարող են գտնվել պինդ, հեղուկ կամ գազանման ագրեգատային վիճակներում (ֆազերում): Անցումը մի ագրեգատային վիճակից մյուսը կոչվում է ֆազային անցում: Այսպես, օրինակ՝ ֆազի անցումը գազանմանի անվանում են շոգեգոյացում, իսկ գազանման ֆազի անցումը հեղուկի՝ կոնդենսացում: Գոլորշացման և կոնդենսացման պրոցեսի էությունը շարադրված է նախկինում (տես § 14): Հեղուկի հետ շփման մեջ գտնվող և նրա մակերեսի վրայի տարածությունը հագեցնող գոլորշին կոչվում է խոնավ հագեցած գոլորշի: Խոնավ հագեցած ջրային գոլորշին գոլորշու և ջրի փոքրագույն կաթիլների խառնուրդ է: Ջուրը գտնվում է կամ կախված մասնիկների (կաթիլների) ձևով, կամ շիթերով հոսում է անոթի պատերով: Գոլորշու հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող ջուրը հագեցած հեղուկի օրինակ է:

Գոլորշու մեջ եղած հեղուկի մասնիկների քանակը պայմանավորում է գոլորշու չորության (կամ խոնավության) աստիճանը: Եթե տաքացնենք հեղուկը հաստատուն ճնշման տակ, ապա ծավալում մոլեկուլների շարժման արագությունը կմեծանա և կուժեղանա գոլորշագոյացումը: Որոշակի չեմաստիճանում, որը խիստ համապատասխանում է այն ճնշմանը, որի տակ տեղի է ունենում գոլորշագոյացում, գոլորշացման պրոցեսը անցնում է եռման պրոցեսի:

Նույնը հեղուկի՝ ինտենսիվ անցումն է գոլորշու ոչ միայն մակերեսից, այլև ամբողջ ծավալից, որն ուղեկցվում է գոլորշու պղպշակ-

ների արագ գոյացումով և աճով: Զերմաստիճանը և ճնշումը, որի տակ կատարվում է եռումը, կապված են միմյանց հետ: Դրանց անվանում են հագեցման ջերմաստիճան ու ճնշում և նշանակում են համապատասխանորեն t_s և p_s : Ինչքան մեծ է ճնշումը, որի տակ հեղուկը եռում է, այնքան, համապատասխանաբար, մեծ է և նրա եռման ջերմաստիճանը: Եռացող հեղուկին տրվող ջերմության ավելացման դեպքում գոլորշա-գոյացումը ընթանում է ավելի ինտենսիվ: Սակայն գոլորշու և ջրի ջերմաստիճանը, այնուամենայնիվ, կմնա հաստատուն մինչև հեղուկի վերջին կաթիլի գոլորշացումը:

Հագեցման ջերմաստիճան և ճնշում ունեցող և իր կազմի մեջ ջրի մասնիկներ չպարունակող գոլորշին անվանում են չոր հագեցած գոլորշի: Չոր գոլորշու քանակը, այնպես ինչպես և գոլորշա-գոյացման պրոցեսում խոնավության քանակը, կարող է փոփոխվել գրոյից մինչև մեկ:

Ընդունենք, որ 1 կգ գոլորշու մեջ պարունակվում է x կգ չոր հագեցած գոլորշի և $(1-x)$ կգ խոնավություն: Այդ դեպքում x -ը կոչվում է գոլորշապարունակություն կամ գոլորշու չորության աստիճան, իսկ $(1-x)$ -ը՝ խոնավապարունակություն կամ գոլորշու խոնավության աստիճան: x -ի արժեքը խոնավ հագեցած գոլորշու գլխավոր պարամետրերից մեկն է, որի վիճակը հնարավոր չէ որոշել, եթե հայտնի չէ հագեցած գոլորշու շորության աստիճանը: Տեխնիկական հաշվարկներում x -ը և $(1-x)$ -ը արտահայտում են միավորի մասերով, իսկ երբեմն՝ տոկոսներով: Օրինակ՝ եթե $x=0,88$, ապա $(1-x)=0,12$, այսինքն՝ գոլորշին բաղկացած է 88 % չոր գոլորշուց և 12 % ջրից: Հագեցած գոլորշու վիճակը անկայուն է: Պայմանների աննշան փոփոխությունը, որոնցում գտնվում է այդպիսի գոլորշին կամ հանգեցնում է կոնդենսացման (այսինքն, հեղուկի մասնիկների քանակի ավելացում ի հաշիվ գոլորշու մոլեկուլների քանակի նվազման), կամ գոլորշա-գոյացման (այսինքն՝ գոլորշու մոլեկուլների քանակի ավելացում ի հաշիվ հեղուկի մասնիկների քանակի նվազման):

Եթե չոր հագեցած գոլորշին տաքացնենք հաստատուն ճնշման տակ, ապա նրա ջերմաստիճանը կբարձրանա, իսկ ծավալը կմեծանա: Արդյունքում՝ չոր հագեցած գոլորշին կանցնի գերտաքացած վիճակի:

Գոլորշու գերտաքացման Δt աստիճանը որոշվում է ջերմաստիճանների տարբերությամբ՝

$$\Delta t = t_{g.g.} - t_s,$$

որտեղ $t_{g.g.}$ -ն՝ գերտաքացած գոլորշու ջերմաստիճանն է՝ °C, t_s -ն՝ հագեցած գոլորշու ջերմաստիճանը՝ °C: Զրային գոլորշին ստանում են շոգեկաթսաներում և լայն չափով օգտագործում իբրև բանող նյութ՝ շոգեշարժիչներում, ինչպես նաև իբրև ջերմակրիչ՝ ջերմափոխանակային

սարքերում: Գոլորշու գերտաքացումը իրականացվում է շոգեգերտա-քացուցիչներում, ուր նա մտնում է կաթսայից խոնավ հագեցած վիճակում: Շոգեգերտաքացուցիչներում գոլորշին սկզբում շորացվում է, այսինքն, նրանից լրիվ հեռացվում է խոնավությունը, իսկ հետո գերտաքացվում՝ մինչև տվյալ ջերմաստիճանը:

Զերմության ծախսը գերտաքացման վրա $Q_{g.g.}$ որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$Q_{g.g.} = i_{g.g.} - i'' = \bar{C}_p(t_{g.g.} - t_s),$$

որտեղ $i_{g.g.}$ -ն գերտաքացած գոլորշու, i'' -ը չոր հագեցած գոլորշու էնթալպիաներն են, $\bar{C}_p$ -ն՝ գերտաքացած գոլորշու միջին ջերմունակու-թյունը, երբ $p = \text{const}$:

0°C-ում վերցրած ջրից, տվյալ p ճնշման և $t_{g.g.}$ ջերմաստիճանի 1 կգ գերտաքացած գոլորշու ստացման ջերմության լրիվ ծախսը հավասար կլինի՝

$$i_{g.g.} = i' + l_{g.g.} + Q_{g.g.} = i'' + \bar{C}_p(t_{g.g.} - t_s),$$

որտեղ i' -ը հեղուկի էնթալպիան է, $l_{g.g.}$ -ը՝ շոգեգոյացման կամ գոլորշացման թաքնված ջերմությունը:

Բարձր ճնշում և համեմատաբար ցածր ջերմաստիճան ունեցող ջրային գոլորշին փաստորեն իրական գազ է: Հետևաբար, ջրային գոլորշու վիճակի պարամետրերի որոշման համար չի կարելի կիրառել իզեալական գազի վիճակի հավասարումը, քանի որ. $pV \neq RT$:

Չոր հագեցած գոլորշու համար գերմանացի ջերմատեխնիկ Մոլյեն առաջարկել է վիճակի հավասարում՝

$$p^{15/16} \bar{v}'' = 1,7235,$$

որտեղ p -ն ճնշումն է, կգ/սմ², $\bar{v}''$ -ը՝ չոր հագեցած գոլորշու տեսակարար ծավալը:

1939 թ. սովետական գիտնականներ Մ. Պ. Վուկալովիչը և Ի. Ի. Նովիկովը ռեալ գազերի համար առաջարկեցին վիճակի ամենաճշգրիտ հավասարումներից մեկը, որտեղ ռեալ գազերի մոլեկուլների ասոցիացումը և դիսոցիացումը հաշվի էր առնվում: Հիշյալ հավասարումը կարելի է կիրառել նաև գերտաքացած ջրային գոլորշիների պարամետրերը հաշվարկելու համար:

$$pV = 47,053T - \frac{1}{V} \left\{ 63,2 + \frac{10390,08}{(T/100)^{2,468}} - 0,04235T \right\} + \frac{1}{V} \left[\frac{9,35107}{(T/100)^{2,468}} - \left(1 - \frac{21,5}{T^{0,5}} \right) \left(\frac{91786}{(T/100)^{5,936}} \right) \left(1 + \frac{0,0027}{V} \right) \right],$$

Բերված տեսքով այս հավասարման պրակտիկ կիրառությունը դժվար է, դրա համար էլ նրա օգնությամբ հաշվում են գերտաքացած ջրային գոլորշու հիմնական ֆիզիկական մեծությունների արժեքները տարբեր p -ի և T -ի արժեքների դեպքում: Վուկալովիչի և Նովիկովի հավասարման հիման վրա կազմված աղյուսակները և կառուցված դիագրամները թույլ են տալիս համեմատաբար հեշտ կատարել ջրային գոլորշու վիճակի փոփոխության պրոցեսների հաշվարկները:

37. Շոգեգոյացման պրոցեսը $p-v$ դիագրամի վրա

$p-v$ դիագրամի վրա շոգեգոյացման պրոցեսը դիտարկելիս ընդունենք հետևյալ նշանակումները՝ 0°C -ում հեղուկի բոլոր պարամետրերը նշանակում են «գրո» ինդեքսով (v_0, S_0, i_0 և այլն), հազեցման ջերմաստիճանում պարամետրերը՝ մեկ գծիկով (v', S', i' և այլն), չոր հազեցած գոլորշուները՝ երկու գծիկով (v'', S'', i'' և այլն) խոնավ հազեցած գոլորշու պարամետրերը՝ x -ով (v_x, S_x, i_x և այլն), գերտաքացած գոլորշու պարամետրերը՝ առանց ինդեքսի (v, S, i և այլն):

Ընդունենք, որ գլանի մեջ միացի տակ (նկ. 35) 0°C -ում գտնվում է 1 կգ ջուր, որը պետք է փոխարկել գոլորշու: Գլանի միացին գործադրվում է P ուժ, որն ապահովում է գլանի ներսում հաստատուն ճնշումը: Աբսցիսների առանցքին նշանակում են ջրի և գոյացած գոլորշու տեսակարար ծավալները, իսկ օրդինատների առանցքին՝ գլանի մեջ եղած ճնշումը: Քանի որ ոչ մեծ ճնշումների դեպքում ջրի ծավալը՝ նույն ճնշման տակ հազեցած գոլորշու ծավալի հետ համեմատաբար չափազանց փոքր է, ապա դիագրամի վրա անհնար է նշված ծավալների միջև պահպանել ճշգրիտ համաչափություններ:

Սկզբում ջուրը տաքացվում է 0°C -ից մինչև եռման ջերմաստիճանը: Այդ միջակայքում ծավալի փոփոխությունը այնքան աննշան է, որ դիագրամի վրա անհնար է ցույց տալ: Այդ պատճառով շոգեգոյացման պրոցեսի դիտարկումը $p-v$ դիագրամի վրա սկսում են ջրի եռալու պահից (1' կետ): Ընդ որում հազեցման ջերմաստիճանի և ճնշման տակ (p_1 և t_1) 1 կգ ջուրը գլանում ղեղեցնում է v'_1 ծավալ: Գործնականորեն այդ պահին գլանում գտնվում է միայն ջուր: Հետագայում գլանին ջերմություն հաղորդելիս ջուրը փոխարկվում է գոլորշու: Շոգեգոյացման պրոցեսը հաստատուն p_1 ճնշման տակ ընթանում է 1'—1'' իզոբարով: Այդ իզոբարը միաժամանակ նաև իզոթերմ է, քանի որ տրված ջերմությունը ծախսվում է ոչ թե ջրի և գոլորշու ջերմաստիճանի աճի վրա, այլ միայն միջմոլեկուլային ձգողական ուժերի հաղթահարման և գոլորշու ընդարձակման աշխատանքի վրա: Այդ ժամանակ գլանում գտնվում են ջուրը և գոլորշին, այսինքն խոնավ հազեցած գոլորշին:

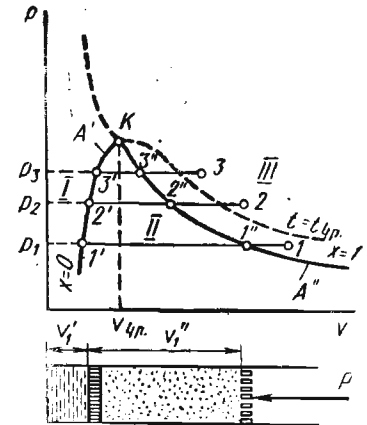
Գոյացող գոլորշին, ընդարձակվելով, տեղաշարժում է մխոցը ձախից աջ: Գոլորշու ծավալը և քանակը մեծանում են, գոլորշին դառնում է ավելի չոր, քանի որ ջրի քանակը գլանում նվազում է: 1'' կետում հեղուկի վերջին կաթիլը վերածվում է գոլորշու: Այդ պահին 1 կգ հեղուկը փոխարկվում է 1 կգ չոր հազեցած գոլորշու: Գլանն այժմ լցված է միայն չոր հազեցած գոլորշով, p_1 , v_1'' , t_1 պարամետրերով՝ հազեցման ջերմաստիճանի և ճնշման տակ:

Չոր հազեցած գոլորշու վիճակն անկայուն է: 1'' կետից պրոցեսը կարող է ընթանալ աջ՝ գոլորշու գերտաքացման, կամ ձախ՝ նրա կոնդենսացման ուղղությամբ: Եթե հաստատուն ճնշման տակ շարունակենք ջերմության հաղորդումը գլանին, ապա չոր հազեցած գոլորշու գերտաքացման պրոցեսը կընթանա 1''—1 իզոբարով, սակայն, ի տարբերություն 1'—1'' գծով տեղի ունեցող շոգեգոյացմանը, այս դեպքում իզոբարը միաժամանակ իզոթերմ չէ, այն պատճառով որ չոր գոլորշուն հաղորդած ջերմությունը ծախսվում է ջերմաստիճանի բարձրացման, այսինքն՝ գոլորշու գերտաքացման վրա:

Այժմ տեսնենք, թե ինչպես 1 կգ ջուրը կփոխարկվի գոլորշու ավելի բարձր p_2 ճնշման դեպքում: Հայտնի է, որ ճնշման բարձրացման հետ բարձրանում է և եռման ջերմաստիճանը: Այդ ավելի բարձր ջերմաստիճանում, ջուրը կունենա ավելի մեծ տեսակարար ծավալ, այդ պատճառով եռման սկիզբը որոշող 2' կետը, տվյալ դեպքում, տեղադրվում է 1' կետից աջ: Հետագա, 2'—2'' իզոբարով ընթացող ջրի գոլորշացման պրոցեսը համանման է վերը քննարկված p_1 -ի դեպքում ընթացող պրոցեսին: Սակայն ճնշման բարձրացման հետ մեծանում է չոր հազեցած գոլորշու խտությունը, իսկ տեսակարար ծավալը փոքրանում է: Այդ պատճառով էլ 2'' կետը գտնվում է 1''-ից ձախ, և 2'—2'' իզոբարը ավելի կարճ է 1'—1'' իզոբարից:

Եթե գոլորշացման պրոցեսը տանենք էլ ավելի բարձր p_3 ճնշման տակ, ապա եռման սկզբի 3' կետը ավելի կտեղաշարժվի աջ, իսկ գոլորշացման վերջը որոշող 3'' կետը՝ ձախ: 3'—3'' իզոբարը համեմատաբար 2'—2'' իզոբարին՝ ավելի կկարճանա:

Այսպիսով, դիագրամից երևում է, որ ճնշման մեծացման հետ կարճանում են ջրի եռման սկզբի և նրա լրիվ գոլորշացման կետերի



Նկ. 35. Ջրային գոլորշու վիճակի դիագրամը ($p-v$)

միջև ընկած հատվածները: Որոշակի ջերմաստիճանի և նրան համապատասխան ճնշման տակ ջրի v' և գոլորշու v'' ծավալների տարբերությունը կհավասարվի զրոյի: Եռման սկիզբը և շոգեգոյացման վերջը որոշող կետերը կհամընկնեն (K կետը): Շոգեգոյացման դիագրամի վրա K կետը անվանում են կրիտիկական կետ: Այն բնութագրում է նյութի կրիտիկական վիճակը, այդ պատճառով էլ տվյալ վիճակի պարամետրերն անվանում են կրիտիկական (տես § 9):

Կրիտիկական կետում անհայտանում է հեղուկի և նրա հազեցած գոլորշու միջև եղած տարբերությունը: Հեղուկի և գոլորշու տեսակարար ծավալների, ինչպես նաև խտությունների արժեքները հավասարվում են (տես § 12): Կրիտիկական և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում ջուրն իրեն պահում է ինչպես գազ, այսինքն, ճնշման մեծացումից նրա ծավալը փոքրանում է:

K կետով անցնող իզոթերմը կոչվում է կրիտիկական (նկ. 35-ում ցույց է տրված ընդհատ գծով): Գերտաքացած գոլորշու տիրույթը այն պայմանականորեն բաժանում է երկու մասի:

Նրանից ձախ գտնվում է կրիտիկականից ցածր ջերմաստիճան ունեցող գերտաքացած գոլորշին: Հաստատուն ջերմաստիճանում ճնշումը բարձրացնելով, գոլորշին հեշտությամբ կարելի է դարձնել հեղուկ: Գերտաքացած գոլորշին, անցնելով ջուր + հազեցած գոլորշի վիճակը, փոխարկվում է հեղուկի:

Կրիտիկական իզոթերմից աջ գտնվում է իր հատկություններով իդեալական գազին մոտեցող գոլորշին: Որպեսզի այն փոխարկենք հեղուկի, սկզբից իջեցվում է ջերմաստիճանը, մինչև կրիտիկականից ցածր արժեքներ (ընդ որում ճնշումը նվազում է), որից հետո իզոթերմորեն սեղմում են, փոխարկելով ջուր + գոլորշի վիճակի: Հազեցած գոլորշին փոխարկվում է ջրի: Ջրային գոլորշու համար կրիտիկական պարամետրերը հավասար են՝ $t_{kr} = 374,15^\circ \text{C}$, $p_{kr} = 22,1 \text{ մՀ/մ}^2$, $v_{kr} = 0,00326 \text{ մ}^3/\text{կգ}$:

Նթե ջրի եռման սկզբի կետերը՝ 1', 2', 3' և K կետը (տես նկ. 35) միացվեն միմյանց, ապա կստանանք սահուն կոր՝ A' գիծը, որը կոչվում է ձախ կամ ներքին սահմանային կոր: Նույն ձևով միացնելով ջրի լրիվ գոլորշացման 1'', 2'', 3'' կետերը K կետի հետ, կստանանք ևս մի սահուն կոր՝ A'' գիծը, որը կոչվում է աջ կամ վերին սահմանային կոր: A' կորը զրոյական շոգեպարունակության գիծն է կամ հեղուկի գիծն է գոլորշացման եզրին: Դա նշանակում է, որ p-ի և v'-ի ցանկացած արժեքների դեպքում, A' գծի ցանկացած կետում շոգեպարունակությունը՝ $x=0$:

A'' կորը շոր հազեցած գոլորշու գիծն է: Դա այն գիծն է, որի վրա

p-ի և v''-ի ցանկացած արժեքների դեպքում շոգեպարունակությունը՝ $x=1$:

Այդ կորերը կոչվում են սահմանային, քանի որ դիագրամը բաժանում են հետևյալ երեք տիրույթների՝ I—A' կորից ձախ ընկած, հեղուկի (տվյալ դեպքում ջրի) տիրույթ, II—A' և A'' սահմանային մարզերի միջև գտնվող հազեցած գոլորշու տիրույթ և III՝ գերտաքացած գոլորշու տիրույթ, որը գտնվում է A'' կորից աջ:

38. Շոգեգոյացման պրոցեսը T—S դիագրամի վրա

Ջրի շոգեգոյացման պրոցեսը T—S կոորդինատների համակարգում պատկերված է նկ. 36-ում: T—S դիագրամը կառուցում են տարբեր ջերմաստիճանների համար՝ տեղադրելով եռման սկզբի և վերջի էնտրոպիաների արժեքները: p—v դիագրամը կառուցելիս անտեսվում էր ջրի տաքացումը՝ 0°C -ից մինչև եռման ջերմաստիճանը, քանի որ այդ ընթացքում ջրի ծավալի մեծացումը աննշան է: Այդպիսի անտեսում սակայն չի կարելի թույլ տալ էնտրոպիական դիագրամը կառուցելիս, քանի որ հեղուկի տաքացման այդ շրջանում ջերմության մեծ քանակ է ծախսվում էնտրոպիայի աճի վրա:

Որպես հաշվարկի սկիզբ, սովորաբար, ընդունում են ջրի վիճակը $t=0^\circ \text{C}$ -ում (273 K): Ընդունվում է նաև, որ 0°C -ում ցանկացած ճնշման համար ներքին էներգիան, էնթալպիան և էնտրոպիան հավասար են զրոյի՝

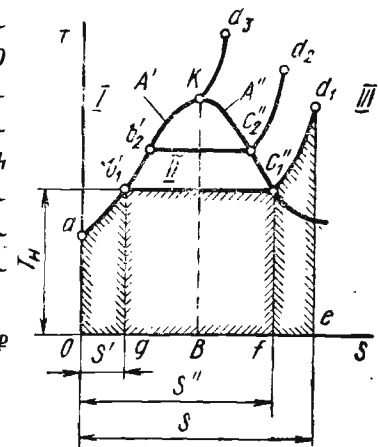
$$U_0=0; \quad i_0=0, \quad S_0=0:$$

Դիագրամի վրա ջրի տաքացման սկիզբը բնութագրվում է a կետով՝ $S_0=0$ և $t_0=0$ պարամետրերով: Հեղուկի տաքացման պրոցեսն ընթանում է հաստատուն ճնշման տակ ab'_1 իզոբարով: Ջրի տաքացման համար ծախսվում է Q ջերմություն, որի թվական արժեքը հավասար է Oab'_1g մակերեսին, որն անվանում են հեղուկի ջերմություն:

Այդ ջերմության նկատմամբ կիրառենք թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը՝

$$Q=p(v'-v_0)+(U'-U_0),$$

որտեղ $p(v'-v_0)$ -ն 1 կգ ջրի ընդարձակման աշխատանքն է 0°C -ից մինչև



Նկ. 36. Ջրային գոլորշու վիճակի դիագրամը (T—S)

եռման ջերմաստիճանը տաքացնելիս, $U-U_0$ -ն 1 կգ ջրի ներքին էներգիայի փոփոխությունն է ջերմաստիճանների նույն միջակայքում:

Սակայն, 0°C -ից մինչև եռման ջերմաստիճանը տաքացնելիս հեղուկի ընդարձակումը այնքան աննշան է, որ ընդարձակման աշխատանքը կարելի է համարել զրոյին հավասար: Ընդ որում Q -ի արտահայտությունը կրնա լինել հետևյալ տեսքը՝

$$Q=U'-U_0,$$

Բայց, ըստ պայմանի 0°C -ում ջրի ներքին էներգիան հավասար է զրոյի՝ $U_0=0$: Այդ պատճառով $Q=U'$: 0°C -ից մինչև եռման ջերմաստիճանը (հազեցման) ամբողջ ջերմությունը ծախսվում է ջրի ներքին էներգիայի մեծացման վրա, այսինքն, մոլեկուլների ջերմային շարժման մեծացման վրա: Հեղուկի իզոթար տաքացման վրա ծախսված ջերմության Q քանակը կարելի է արտահայտել նաև էնթալպիաների տարբերության միջոցով, օգտվելով (89) բանաձևից՝

$$Q=i-i_0,$$

որտեղ i' -ը և i_0 -ն ջրի էնթալպիաներն են համապատասխանաբար եռման ջերմաստիճանում և 0°C -ում: Բայց ըստ ընդունված պայմանի $i_0=0$, այդ դեպքում՝ $Q=i'$:

Հաշվի առնելով ասվածը, կարելի է գրել, որ $U'=i'$, այսինքն եռման ջերմաստիճանում ջրի ներքին էներգիան հավասար է նրա էնթալպիային:

Հեղուկի տաքացումը 0°C -ից մինչև եռման ջերմաստիճանը ($T_{\text{և}}$) ուղեկցվում է էնտրոպիայի աճով, որը կարելի է հաշվարկել (128)-ից, հաշվի առնելով, որ $S_0=0$ և զրանով իսկ դիագրամի վրա որոշել համապատասխան (b'_1) կետը՝

$$S=C_p \ln \frac{T}{273},$$

որտեղ C_p -ն՝ իզոթարային ջերմունակությունն է տվյալ ջերմաստիճանային միջակայքում և ընդունված է որպես հաստատուն մեծություն:

Հաստատուն ջերմաստիճանի և ճնշման տակ ջուրը մինչև եռման ջերմաստիճանը տաքացնելուց հետո հարկավոր է փոխարկել հազեցած ջուր գոլորշու: Այդ պրոցեսը $T-S$ դիագրամի վրա արտահայտվում է $b'_1-c''_1$ իզոթարի տեսքով:

Մինչև եռման ջերմաստիճանը տաքացված 1 կգ ջուրը 1 կգ հազեցած ջուր գոլորշու փոխարկելու համար ծախսված ջերմության քանակը կոչվում է շոգեգոյացման ջերմություն՝ $l_{\text{գոլ}}$: $T-S$ դիագրամի վրա շոգեգոյացման $l_{\text{գոլ}}$ ջերմությունը արտահայտվում է $gb'_1c''_1$ ուղղանկյան

տեսքով, որի մի կողմը չափվում է օրդինատների վրա հազեցման T , ջերմաստիճանին հավասար հատվածով, իսկ երկրորդը՝ արսցիսների առանցքի էնթալպիայի աճին հավասար հատվածով՝

$$S_1=S''-S', \text{ այսինքն՝ } l_{\text{գոլ}}=T \cdot S_1,$$

Շոգեգոյացման $l_{\text{գոլ}}$ ջերմությունը ծախսվում է ներքին էներգիայի փոփոխության և աշխատանք կատարելու համար, այդ պատճառով կարելի է գրել՝

$$l_{\text{գոլ}}=(U''-U')+\rho(v''-v'),$$

որտեղ U'' -ը և v'' -ը շոք հազեցած գոլորշու ներքին էներգիան և տեսակարար ծավալն է, U' -ը և v' -ը՝ ներքին էներգիան և հեղուկի ծավալը նույն ջերմաստիճանում և ճնշման տակ:

Այս հավասարումից երևում է, որ շոգեգոյացման ջերմությունը բաղկացած է երկու մասից՝ նրա մեծ մասը ($U''-U'$)-ը ծախսվում է ջրի և գոլորշու ներքին էներգիայի աճի վրա և կոչվում է շոգեգոյացման ներքին էներգիա՝

$$\rho=U''-U',$$

ρ ($v''-v'$)-ին հավասար մյուս մասը ծախսվում է արտաքին աշխատանքի վրա, որը կատարում է գոլորշին՝ նրա v' -ից մինչև v'' ծավալը ընդարձակման ժամանակ: Այն կոչվում է շոգեգոյացման արտաքին էներգիա՝ Ψ : Այսպիսով, $l_{\text{գոլ}}=\rho+\Psi$: Շոգեգոյացման ջերմությունը կարելի է արտահայտել էնթալպիաների տարբերությամբ՝

$$l_{\text{գոլ}}=i''-i',$$

որտեղ i'' -ը հազեցած ջուր գոլորշու էնթալպիան է, i' -ը՝ հեղուկի էնթալպիան է նույն ջերմաստիճանի և ճնշման տակ:

Հաստատուն ճնշման տակ հազեցած ջուր գոլորշուն տված ջերմությունը ծախսվում է նրա ջերմաստիճանի բարձրացման համար T -ից մինչև գերտաքացման տվյալ $T_{\text{գ.տ.}}$ ջերմաստիճանը: Սա գոլորշու գերտաքացման ջերմությունն է՝ $Q_{\text{գ.տ.}}$:

$$Q_{\text{գ.տ.}}=\bar{C}_p(T_{\text{գ.տ.}}-T),$$

որտեղ $\bar{C}_p$ -ն գերտաքացած գոլորշու միջին իզոթարային ջերմունակությունն է:

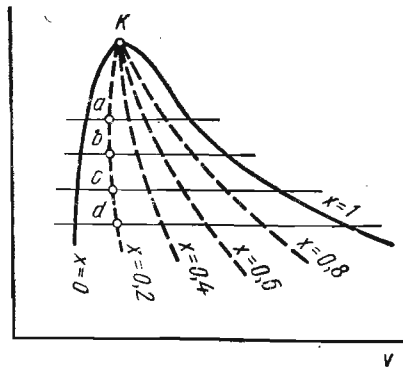
$T-S$ դիագրամի վրա գերտաքացման պրոցեսը պատկերվում է $c''_1 d_1$ իզոթարի տեսքով, իսկ գերտաքացման համար ծախսված ջերմության $Q_{\text{գ.տ.}}$ քանակը թվական արժեքով հավասար է $fc''_1 d_1 e$ պատկերի մակերեսին:

Գոլորշու գերտաքացման ջերմությունը՝ $Q_{\text{գ.տ.}}-\text{ն}$, կարելի է արտա-
այտել էնթալպիաների տարբերության միջոցով՝ $Q_{\text{գ.տ.}} = i - i''$, որտեղ
-ն և i'' -ը՝ համապատասխանաբար գերտաքացած և չոր հազեցած
տլորշու էնթալպիաներն են: Գերտաքացած գոլորշու լրիվ ջերմությունը
հեղուկի Q ջերմության, $l_{\text{գ.տ.}}$ շոգեգոյացման ջերմության և $Q_{\text{գ.տ.}}$ գերտա-
քացման ջերմության գումարն է և $T-S$ դիագրամի վրա գրաֆիկորեն
պատկերվում է ստվերագծված պատկերի մակերեսով:

Շոգեգոյացման պրոցեսների ուսումնասիրությունները ցույց տվե-
ին, որ ճնշման և հետևաբար, հազեցման ջերմաստիճանի բարձրաց-
ման հետ հեղուկի ջերմությունը (Q) աճում է, իսկ շոգեգոյացման
երմությունը ($l_{\text{գ.տ.}}$)՝ փոքրանում: Դա կարելի է տեսնել նաև $T-S$
դիագրամի վրա (աՄ գծի թեքվածությունը դեպի աջ) մակերեսների
ամապատասխան փոփոխությունից: Կրիտիկական կետում շոգեգոյաց-
ման ջերմությունը բնութագրող մակերեսը հավասար է զրոյի (վեր է
շփվում KB գծի՝ կետագծի):

$T-S$ դիագրամի վրա այնպես, ինչպես և ($p-v$) դիագրամի վրա
 $V-A''$ սահմանային գծերը K կրիտիկական կետում համընկնում են
բաժանում դիագրամը նույն երեք տիրույթների՝ I-ը՝ հեղուկի տի-
ույթ, II-ը՝ հազեցած խոնավ գոլորշու տիրույթ, III-ը՝ գերտաքացած
տլորշու տիրույթ:

Գոլորշու շորության x պարամետրը կարելի է հեշտությամբ պատ-
կերել $p-v$ և $T-S$ դիագրամների վրա:



Նկ. 37. Մշտական շորության կորերը
($p-v$)

ույն ձևով կարելի է կառուցել շորության կորերը և $T-S$ դիագրամի
րա: Դիագրամների վրա այդպիսի կորերի առկայությունը հնարավոր-
ություն է տալիս որոշել գոլորշու ցանկացած վիճակի համար նրա

Այսպես, եթե $p-v$ դիագրամի
վրա (Նկ. 37) տեղադրվեն a , b ,
 c , d կետերը, որոնք պատկանում
են տարբեր իզոթերմների և հա-
մապատասխանում են x -ի որո-
շակի արժեքին (օրինակ՝ $x=0,2$),
որից հետո այդ կետերը միաց-
վեն միմյանց, ապա կստացվի
հաստատուն շոգեպարունակու-
թյան կորը ($x=0,2$): Նույնը
կարելի է կատարել x -ի այլ ար-
ժեքների համար ($x=0,4$, $x=$
 $=0,6$ և այլն): Ընդ որում կստա-
նանք հաստատուն շորության
կորերի ընտանիք ($x=\text{const}$):

բոլոր հիմնական պարամետրերը՝ ճնշումը, ծավալը, ջերմաստիճանը և
շորության աստիճանը, որը և նրա բավական լիարժեք բնութագիրն է:

39. Գոլորշիների «կմախքային» աղյուսակները

Շատ տասնամյակների ընթացքում գիտնականները հեղուկների
գոլորշիների և հատկապես ջրային գոլորշիների վերաբերյալ հավաքում
և ամփոփում էին փորձնական տվյալներ:

1958 թ. լույս տեսան Մ. Պ. Վուկալովիչի ջրային գոլորշիների վե-
րաբերյալ աղյուսակները մինչև 1000°C ջերմաստիճանների և մինչև
1000 մթն. ճնշումների համար: Նրանք առավել լիարժեք են, ճշգրիտ և
լայն շահով օգտագործվում են ջերմատեխնիկական հաշվարկներում:

Գրքի հավելվածում բերված են տվյալներ հազեցման կորին հա-
մապատասխանող հազեցած չոր գոլորշու և ջրի համար (ըստ ճնշում-
ների): 1 և 2 սյունակներում ցույց է տրված, որ յուրաքանչյուր ճնշմանը
համապատասխանում է ջրի եռման խիստ որոշակի ջերմաստիճան:
Այսպես, $980,7 \text{ H/m}^2$ ($0,01 \text{ մթն.}$) ճնշման տակ ջուրը եռում է 7°C -ից
ցածր ջերմաստիճանում: Ինչքան մեծ է ճնշումը, այնքան ավելի բարձր
է եռման ջերմաստիճանը: $1,373 \cdot 10^7 \text{ H/m}^2$ (140 մթն.) ճնշման դեպքում
ջուրը սկսում է եռալ $335,09^\circ \text{C}$ -ում: Նորմալ մթնոլորտային ճնշման
տակ (98070 H/m^2 կամ 1 մթն.) ջրի եռման ջերմաստիճանը $99,09^\circ \text{C}$
է (կլորացնելով այն ընդունում են 100°C -ի հավասար):

3-րդ սյունակում բերված են եռացող ջրի ծավալները (v'): Ճնշման
աճի հետ v' -ը մեծանում է: Դա այդպես է, քանի որ ճնշման աճի
հետ միաժամանակ աճում է և եռման ջերմաստիճանը, որը հանգեցնում
է v' -ի մեծացմանը, իսկ ճնշման աճը քիչ է ազդում հեղուկի ծավալի վրա
(ջուրը գործնականորեն անսեղմելի է):

4-րդ սյունակում բերված են չոր հազեցած գոլորշու v'' ծավալ-
ները: Ի տարբերություն v' -ի, ճնշման մեծացումից v'' -ը փոքրանում է,
չնայած այն բանի, որ եռման ջերմաստիճանը աճում է ճնշման աճից
կախված: Այսպիսով, գոլորշու ծավալը կարելի է փոխել ճնշումով
(մեխանիկորեն), այն դեպքում, երբ հեղուկի ծավալի փոփոխման վրա
ավելի էֆեկտիվ է ջերմաստիճանային ազդեցությունը: v' և v'' -ի
տվյալների համադրումից հետևում է, որ գոլորշու ծավալը մի քանի
անգամ գերազանցում է ջրի սկզբնական ծավալին: Չոր հազեցած
գոլորշու ρ'' խտությունը (սյունակ 5), չնայած ջերմաստիճանի աճին,
ճնշման ավելացումից մեծանում է, հետևաբար, ճնշումը՝ p -ն ավելի է
ազդում խտության վրա, քան ջերմաստիճանը: 6-րդ սյունակում բեր-
ված են հեղուկի ρ' էնթալպիաները (ջերմություններ): Ճնշման աճի

հետ հեղուկի էնթալպիան աստիճանաբար աճում է, քանի որ աճում է եռման ջերմաստիճանը: Սակայն ջերմաստիճանների և ճնշումների փոփոխության ամբողջ միջակայքում (ընդհուպ մինչև կրիտիկական արժեքները) i' -ը կազմում է 1 կգ գոլորշու ստացման համար ջերմության ընդհանուր ծախսի փոքր մասը:

8-րդ սյունակում բերված են շոգեգոյացման $i_{\text{գոլ}}$ ջերմության արժեքները: Ճնշման և հետևաբար եռման ջերմաստիճանի աճի հետ $i_{\text{գոլ}}$ -ը դանդաղ կերպով նվազում է: Դա բացատրվում է նրանով, որ եռման ջերմաստիճանի մեծացումով ավելի ու ավելի քիչ էներգիա է պահանջվում հեղուկի մոլեկուլների հարակցական ուժերը հաղթահարելու համար, երբ հեղուկը փոխարկվում է գոլորշու: Կրիտիկական ջերմաստիճանի $i_{\text{գոլ}} = 0$:

7-րդ սյունակում բերված են չոր գոլորշու էնթալպիաները (շոգեգոյացման լրիվ ջերմության) $i'' = i' + i_{\text{գոլ}}$, որոնք ճնշման փոփոխման ժամանակ միանման չեն փոփոխվում:

Սկզբնականում ցածր ճնշումների տիրույթում i' -ի մեծացումը (ճնշման մեծացման հետ) գերազանցում է $i_{\text{գոլ}}$ -ի նվազմանը, այդ պատճառով i'' -ը աճում է: i' -ի այդ աճը նկատվում է մինչև $3,727 \cdot 10^6$ — $3,922 \cdot 10^6$ (38—40 մթն.), որից հետո, ճնշման աճին համապատասխան $i_{\text{գոլ}}$ -ի նվազումը գերազանցում է i' -ի աճին և i'' -ի արժեքը սկսում է աստիճանաբար փոքրանալ: Դա բերում է վառելանյութի զգալի խնայողություն բարձր ճնշումների տիրույթում: Օգտվելով հավելվածի տվյալներից, հաշվարկենք, թե քանի տոկոսով քիչ ջերմություն կծախսվի 1 կգ գոլորշու ստացման համար՝ $1.961 \cdot 10^7$ H/մ² (200 մթն.) համեմատած ջերմության ծախսի հետ 98070 H/մ² (1 մթն.)-ի դեպքում (i' և i'' -ի արժեքները կլորացնենք): Երբ $p = 1.961 \cdot 10^7$ H/մ², $i \approx 2433$ կՋ/կգ, իսկ երբ $p = 98070$ H/մ² $i'' \approx 2674$ կՋ/կգ*: Հետևաբար, ջերմության ծախսը $1.961 \cdot 10^7$ H/մ² (200 մթն.)-ի դեպքում կկրճատվի՝

$$\frac{2674 - 2433}{2674} 100 = 9.01 \% . \text{ - ուղ:}$$

Դրա համար էլ ձգտում են ստանալ բարձր ճնշման գոլորշի, որով հետև դա ավելի ձեռնտու է: Գոլորշու ստացման ժամանակակից կաթսայական սարքավորումները աշխատում են 100—200 և ավելի մթնոլորտային ճնշման տակ: Հեռանկարային է կրիտիկական ճնշման համար հաշվարկած կաթսայական ագրեգատի ստեղծումը: Այդ դեպքում $i_{\text{գոլ}}$ -ը հավասար կլինի զրոյի:

Հավելվածի 9-րդ և 10-րդ սյունակներում բերված են ջրի S' և

* 1 կկալ = 4186,8 Ջ

հազեցած չոր գոլորշու S'' էնտրոպիաները: S' -ի արժեքները ճնշման և եռման ջերմաստիճանների աճի հետ աստիճանաբար աճում են, իսկ չոր գոլորշու S'' էնտրոպիաները աստիճանաբար նվազում են (տես նկ. 36-ում T—S դիագրամի վրա ջրի և գոլորշու սահմանային կորերի դիրքը): Կրիտիկական ջերմաստիճանի մոտակայքում S' և S'' արժեքները ձգտում են հավասարվել, իսկ կրիտիկական ջերմաստիճանում $S' = S''$: Գոյություն ունեն նաև «կմախքային» աղյուսակներ, որոնցում, օրինակ բերվում են ջրի գերտաքացած գոլորշու պարամետրերը $v_{\text{գ.ա.}}$, $i_{\text{գ.ա.}}$, $S_{\text{գ.ա.}}$, թեթև հեղուկների՝ CO_2 , NH_3 , Cl_2 և այլ հազեցած գոլորշիների պարամետրերը (սառեցնող ագենտների):

40. Ջրի գոլորշու վիճակի i —S դիագրամը

Մարմինն հաղորդած կամ նրանից խլած ջերմությունը T—S էնտրոպիական դիագրամի վրա պատկերվում է պրոցեսի կորի տակ ընկած մակերեսով: Այդ պատճառով տրված կամ խլած ջերմության քանակը որոշելու համար հարկ է լինում ամեն անգամ այդ մեծությունները հաշվարկել համապատասխան մակերեսներով, որը բարդացնում է կիրառական հաշվարկները:

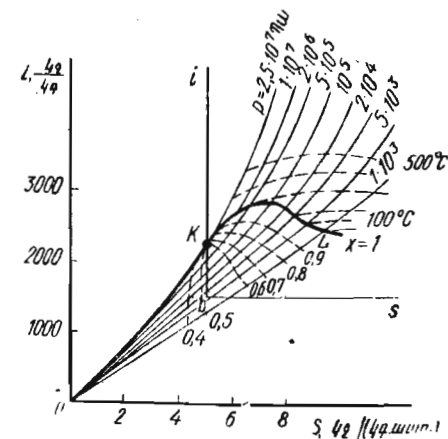
Շոգետեխնիկայում լայն շահույթ կիրառվում է հաշվարկման գրաֆիկական մեթոդը, որտեղ օգտագործվում է i —S դիագրամը: Եթե էնտրոպիական դիագրամի օրդինատների առանցքի վրա ջերմաստիճանի փոխարեն նշանակվեն i էնթալպիաները, ապա ջերմության քանակը, երբ $p = \text{const}$ և աշխատանք՝ երբ $S = \text{const}$ այդ դիագրամի վրա կարտահայտվեն ոչ թե մակերեսների, այլ գծերի հատվածների տեսքով: Առաջին i —S դիագրամը ջրային գոլորշու համար 20 մթն. ճնշման տակ առաջարկվել է 1904 թ. Մուլլեյի կողմից: i —S դիագրամների երևան գալը արմատապես փոխեց թերմոդինամիկական հետազոտությունների մեթոդիկան:

ՍՍՀՄ-ում ընդունված են Համամիութենական շոգետեխնիկական ինստիտուտի, ինչպես նաև պրոֆ. Վուկալովիչի կողմից կազմված i —S դիագրամները: Դրանք կառուցված են 10^8 Պա ճնշման և մինչև 1000°C ջերմաստիճանների համար: Ներկայումս այդ դիագրամները լայնորեն կիրառվում են ջերմա- և գազատուրբինների ջերմատեխնիկական հաշվարկներում: 38-րդ նկարում ցույց է տրված ջրային գոլորշու լրիվ i —S դիագրամը:

Պայմանականորեն էնտրոպիան և էնթալպիան $273 \text{ K } (0^\circ \text{C})$ -ի ժամանակ ընդունում են հավասար զրոյի: Այդ վիճակը i —S դիագրամի վրա պատկերվում է իբրև կոորդինատների սկիզբ (0 կետ): Այդ դիա-

գրամի կառուցումը իրագործվում է հետևյալ կերպ՝ i' , S' , i'' և S'' (տես հավելվածը) աղյուսակային տվյալներով կառուցվում են OK և KL ներքևի և վերևի սահմանային կորերը։ Որքան հետո, միևնույն ճնշումներին համապատասխանող կետերը այդ կորերի վրա միացվում են ուղիղ գծերով, որոնք խոնավ գոլորշու տիրույթում կազմում են կոորդինատների սկզբնականում սկսվող և դեպի վեր ցրվող իզոթերմների փունջ։ Այդ գծերը միաժամանակ իզոթերմներ են, որովհետև իզոթերմային պրոցեսում խոնավ գոլորշու ջերմաստիճանը հաստատուն է և հավասար է T_{in} եռման ջերմաստիճանին։ Գերտաքացած գոլորշու տիրույթում իզոթերմները կառուցվում են տարբեր ջերմաստիճանների համար i և S աղյուսակային պարամետրերին համապատասխանող կետերի տեղադրումով։ Վերին սահմանային կորից հեռանալուն զուգընթաց գոլորշու ջերմաստիճանը մեծանում է, այդ պատճառով իզոթերմների թեքությունը աճում է։ Նրանք կորցնում են ուղղագծային բնույթը և սահուն կերպով կորանում դեպի վեր։ Գերտաքացած գոլորշու տիրույթում իզոթերմները վերին սահմանային կորի վրա բեկվում են, շեղվում են իզոթերմներից և սկզբում գնում են որոշ վերելքով (այնքան մեծ թեքությամբ, որքան բարձր է հագեցման ճնշումը), որից հետո սահմանային գծից հեռանալուն զուգընթաց ընդունում են գրեթե հորիզոնական ուղղություն ($i = \text{const}$)։ Կրիտիկական K կետը $i-S$ դիագրամի վրա շեղված է դեպի ձախ և ներքև։ Դա բացատրվում է չոր հագեցած գոլորշու i'' էնթալպիայի փոքրացումով, նրա ճնշումը կրիտիկականին մոտենալուն զուգընթաց։ Սա իր հերթին կապված է շոգեզոյացման ջերմության ($l_{գոլ}$) կտրուկ անկման հետ, որը կրիտիկական կետում հավասարվում է զրոյի (տես § 39, հավելված)։

Խոնավ գոլորշու տիրույթում գծագրվում է շորության աստիճանի գծերի համակարգը ($x = \text{const}$)։ Նրանց կառուցումը հիմնված է այն բանի վրա, որ այդ գծերից յուրաքանչյուրը բաժանում է բոլոր իզոթերմները համեմատական հատվածների։



Նկ. 38. Լրիվ $i-S$ դիագրամը

Սովորաբար $i-S$ դիագրամի վրա գծագրվում է նաև իզոխորների համակարգը ($v = \text{const}$)։ Իրենց բնույթով նրանք մոտ են իզոթերմներին, բայց քիչ ավելի թեք են բարձրանում և խոնավ գոլորշու տիրույթում

ուղղագծային չեն։ Ինչքան մեծ է տեսակարար ծավալը, այնքան ավելի աջ է ընկած համապատասխան իզոխորը*։

Շոգեռուծային սարքավորումներում գոլորշու ընդարձակման պրոցեսները սովորաբար ավարտվում են ցածր խոնավության գոլորշու հագեցման տիրույթում (x -ը $0,7-0,75$)։ Այդ պատճառով $i-S$ դիագրամի աշխատանքային մասի մասշտաբի մեծացման համար կոորդինատների առանցքը տեղափոխում են ավելի վերև։ Դիագրամի ձախ ստորին մասը, որը դուրս է մնում նոր կոորդինատների առանցքից, դնել է շարտվում։ Ստացվում է «խեղդված» գոլորշու դիագրամ։ Սովորաբար, այդպիսի դիագրամը օգտագործում են շոգեռուրերինային տեխնիկայում։ Սակայն լրիվ դիագրամը նույնպես անհրաժեշտ է որոշ ագրեգատների (պոմպերի, բարձր ճնշման կաթսաների, ակումուլյատորների և այլն) աշխատանքի անալիզի համար։ Խոնավ հագեցած գոլորշու վիճակը $i-S$ դիագրամի վրա կարող է որոշվել հաստատուն շոգեպարունակության գծի ($x = \text{const}$) հետ իզոթերմի հատման կետով։

Գերտաքացած գոլորշու վիճակը սովորաբար որոշվում է երկու պարամետրերով՝ p ճնշումով և t ջերմաստիճանով։ $i-S$ դիագրամի վրա այդ վիճակը որոշվում է համապատասխան իզոթերմի և իզոթերմի հատման կետով։

41. Խոնավ գազի թերմոդինամիկան։ $i-d$ դիագրամը։ Ցողի կետը

Մթնոլորտային օդը միշտ որոշ քանակի ջրային գոլորշի է պարունակում։ Այդպիսի օդը կոչվում է խոնավ։ Խոնավ օդի հատկությունների գիտենալը անհրաժեշտ է արտադրական շորացնող սարքավորումների, օդափոխիչ սարքավորումների, օդի կոնդիցիոներման սարքերի և մի շարք այլ դեպքերում հաշվարկներ կատարելիս։ Խոնավ օդի համար ստացված օրինաչափությունները իրավացի են նաև ջրային գոլորշի պարունակող այլ գազերի համար, օրինակ՝ գազանման վառելանյութի և ծխազաղերի։ Քննարկենք խոնավ օդի վարքը և օրինաչափությունները։ Խոնավ օդը կարելի է դիտարկել իբրև իդեալական գազային խառնուրդ, և Դալտոնի օրենքի համաձայն (§ 10) կարելի է գրել՝

$$B = p_{\text{օդ}} + p_{\text{գոլ.}}$$

որտեղ B -ն բարոմետրական ճնշումն է, $p_{\text{օդ.}}$ -ն և $p_{\text{գոլ.}}$ -ն՝ համապատասխանաբար չոր օդի և ջրային գոլորշու պարջիալ ճնշումները։

* Նկ. 38-ում իզոխորները ցույց չեն տրված։

$P_{q_{n1}}$ -ի ամենամեծ արժեքը, խոնավ օդի t ջերմաստիճանում, հազեցած գոլորշու ճնշումն է՝ (P_s): Եթե հազեցած գոլորշին չոր է, ապա այն պարունակող խոնավ օդը կոչվում է հազեցած խոնավ օդ: Եթե գոլորշին թաց է, ապա խոնավ օդը կլինի գերհազեցած: Տեխնիկայում դա հազվադեպ է հանդիպում, քանի որ գերհազեցման ժամանակ ջրային գոլորշու ավելցուկը անջատվում է ցողի, մառախուղի կամ եղյամի տեսքով:

Տեխնիկական օգտագործման համար մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում այն խոնավ օդը, որտեղ տվյալ ջերմաստիճանում գերտաֆացած վիճակում պարունակվում է ջրային գոլորշի, այսինքն՝ չհազեցած խոնավ օդ: Այդպիսի խոնավ օդը ընդունակ է հետագա խոնավացման և օգտագործվում է շորացնող սարքավորումներում շորացման համար:

Օդում պարունակվող գոլորշու վիճակը որոշելու համար պետք է իմանալ այդ գոլորշու ջերմաստիճանը և պարցիալ ճնշումը ($P_{q_{n1}}$): Օդում եղած գոլորշու ջերմաստիճանը համընկնում է խոնավ օդի ջերմաստիճանին և որոշվում է ջերմաչափով: Պարցիալ ճնշումը՝ $P_{q_{n1}}$ -ն որոշում են ֆիզիկական գործիքների՝ խոնավաչափերի օգնությամբ:

Խոնավ օդի հիմնական բնութագրերն են՝ բացարձակ և հարաբերական խոնավությունը և խոնավապարունակությունը:

Խոնավ օդի 1 մ³-ում գտնվող ջրային գոլորշիների քանակը կամ գոլորշու $P_{q_{n1}}$ խտությունը նրա պարցիալ ճնշման և օդի ջերմաստիճանի տակ կոչվում է բացարձակ խոնավություն:

Տվյալ ջերմաստիճանում չհազեցած օդի բացարձակ խոնավության հարաբերությունը նույն ջերմաստիճանում հազեցած օդի բացարձակ խոնավությանը կոչվում է հարաբերական խոնավություն և նշանակվում է φ -ով՝

$$\varphi = P_{q1} / P_s \quad (132)$$

Հազեցած օդի $\varphi = 1$ (կամ 100 %), իսկ չհազեցած խոնավ օդինը՝ $\varphi < 1$ (< 100 %):

Առանց մեծ սխալանքի խոնավ օդի նկատմամբ կիրառելով Բոյլ-Մարիոտի օրենքը, կարելի է գրել, որ $P_{q1} / P_s = P_q / P_s$ և

$$\varphi = P_q / P_s \quad (133)$$

Խոնավապարունակությունը՝ d -ն, ջրային գոլորշու զանգվածի հարաբերությունն է խոնավ օդում պարունակվող չոր օդի զանգվածին: Խոնավապարունակությունը ցույց է տալիս 1 կգ չոր օդին բաժին ընկնող խոնավության (գոլորշու) քանակը՝

$$d = G_q / G_{oq} \quad (134)$$

Քանի որ գոլորշու ծավալը (չոր օդի պարցիալ ճնշման ժամանակ) և խոնավ օդի ծավալը (խառնուրդի գումարային ճնշման ժամանակ) միևնույնն են, ուստի՝

$$d = P_q / P_{oq} \quad (135)$$

Առանձին ջրային գոլորշու և չոր օդի համար կիրառենք վիճակի հավասարումը՝

$$P_q V_q = G_q R'_q T_q; \quad P_{oq} V_{oq} = G_{oq} R''_{oq} T_{oq},$$

որտեղ $R_{q_{n1}}$ -ը և R''_{oq} -ը 1 կգ ջրային գոլորշու և 1 կգ օդի գազային հաստատուններն են (տես § 21, 55): Քանի որ $P_q V_{q_{n1}} = V_{oq}$ և $T_{q_{n1}} = T_{oq}$, ապա՝

$$\frac{P_{q_{n1}}}{P_{oq}} = \frac{G_{q_{n1}}}{G_{oq}} \cdot \frac{R'_{q_{n1}}}{R''_{oq}} = d \frac{R'_{q_{n1}}}{R''_{oq}},$$

որտեղից՝

$$d = \frac{P_{q_{n1}}}{P_{oq}} \cdot \frac{R''_{oq}}{R'_{q_{n1}}} = \frac{287}{462} \cdot \frac{P_{q_{n1}}}{P_{oq}}$$

կամ $d = 0,622 \frac{P_{q_{n1}}}{P_{oq}}$, բայց $P_{oq} = B - P_{q_{n1}}$, հետևաբար՝

$$d = 0,622 \frac{P_{q_{n1}}}{B - P_{q_{n1}}} \quad \text{և} \quad d = 0,622 \frac{\varphi P_h}{B - \varphi P_h} \quad (136)$$

Այսպիսով, հաստատուն բարոմետրական ճնշման տակ d -ն որոշվում է գոլորշու պարցիալ ճնշումով՝ $P_{q_{n1}} = \varphi P_s$ և կախված չէ օդի ջերմաստիճանից:

Օդի խոնավապարունակությունը հազեցման վիճակում ($\varphi = 1$ -ի դեպքում խոնավության առավելագույն հնարավոր պարունակությունը)՝

$$d_{\max} = 0,622 \frac{P_h}{B - P_s},$$

որտեղ P_s -ը հազեցած գոլորշու ճնշումն է:

Խոնավ օդի i էնթալպիան հիմնական պարամետրերից մեկն է և լայն չափով կիրառվում է շորացնող սարքավորումների հաշվարկների ժամանակ, գլխավորապես շորացվող նյութերի խոնավության գոլորշացման վրա ծախսվող ջերմությունը որոշելու համար:

Խոնավ օդի i էնթալպիան հավասար է 1 կգ չոր օդի և d կգ ջրային գոլորշու էնթալպիաների գումարին՝ $i = i_{oq} + d i_{q_{n1}}$:

Երբ էնթալպիայի հաշվումը կատարում են 0° C-ից, օդի i -ն գտնում են հետևյալ բանաձևով՝ $i_{oq} = \bar{C}_{oq} t$ կամ $i_{oq} = 1,0048 t$ կգ ($\bar{C}_{oq}$ -ը միջին տեսակարար ջերմունակությունն է):

Գոլորշու էնթալպիան որոշում են ջրային գոլորշու աղյուսակներին կամ գործնական հաշվարկների համար բավարար ճշգրտությամբ էմպիրիկ բանաձևով՝

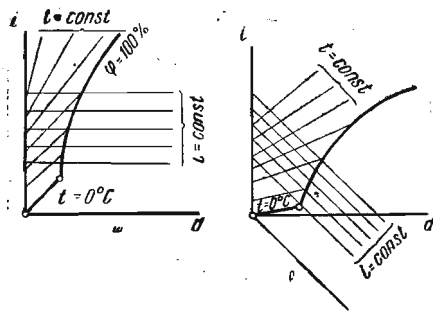
$$i_{\text{գ}} = 2500 + 1,8068t,$$

որտեղ 2500 կՋ/կգ-ը ջրի շոգեգոյացման թաքնված ջերմությունն է, երբ $t = 0^\circ \text{C}$ -ի, 1.8068-ը գերտաքացման ջերմությունն է:

$$H_{\text{ստի}} i = 1,0048t + (2500 + 1,8068t)d \text{ կՋ/կգ չոր օդի:} \quad (137)$$

Խոնավ օդի պարամետրերը որոշելը, ինչպես նաև տարբեր նյութերի շորացման հետ կապված մի շարք գործնական հարցեր լուծելը շատ հարմար է i - d դիագրամի օգնությամբ, որն առաջին անգամ (1918 թ.) առաջարկվել է Լ. Կ. Ռամզինի կողմից:

Դիագրամը կառուցվում է բարոմետրիկ 99298,5 $\text{H}/\text{մ}^2$ (745 մմ. սնդ.)-ի ճնշման համար: Բավարար ճշգրտությամբ այն կարելի է օգտագործել նաև նրանից փոքր շեղումների դեպքում:



Նկ. 39. i - d դիագրամի կառուցումը խոնավ օդի համար

Դիագրամի արսցիսների առանցքի վրա տեղադրվում է օդի խոնավապարունակությունը՝ d -ն, իսկ օրդինատի առանցքի վրա՝ i էնթալպիան: Չհագեցած օդի տիրույթում (137) բանաձևի համաձայն, $t = \text{const}$, իզոթերմերը ուղիղ գծեր են: Ջերմաստիճանի մեծացումից իզոթերմերի թեքությունը մեծանում է: Ունենալով յուրաքանչյուր ջերմաստիճանի համար խոնավապարունակության երկու արժեքներ

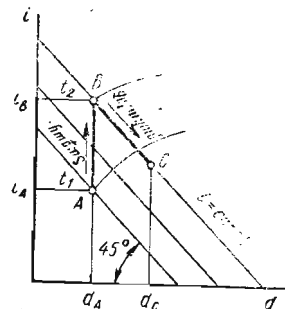
($d_1 = 0$ և d_2) և հաշվարկելով նրանց համար (137) հավասարումով էնթալպիաների արժեքները, ստանում են երկու կետ, որոնց միացումը տալիս է իզոթերմի տեսքը տվյալ ջերմաստիճանում: Եթե էնթալպիան որոշվի հագեցման պահին, երբ $d = d_{\text{max}}$ և բոլոր իզոթերմերի համար այդ կետերը միացվեն միմյանց, կստանանք տվյալ B ճնշման համար հագեցման ($\varphi = 100\%$) կորը: Ընդ որում պարզվում է, որ չհագեցած վիճակի առավել կարևոր տիրույթը դիագրամի վրա (նկ. 39. ա) ստացվում է նեղ և ձգված, որը գործնական կիրառության համար անհարմար է:

* Ընտրված ճնշումը համապատասխանում է ՍՍՀՄ կենտրոնական շրջանի մոտավորապես միջին տարեկան բարոմետրիկ ճնշմանը:

Դիագրամը բարելավելու նպատակով կոորդինատային առանցքների ուղղանկյուն համակարգը փոխարինում են շեղանկյունով, արսցիսների և օրդինատների միջև 135° -ի անկյունով (նկ. 39. բ): Այդ դեպքում չհագեցած տիրույթում 0°C իզոթերմը ունենում է գրեթե հորիզոնական դիրք, իսկ $i = \text{const}$ գծերը արդեն հորիզոնական ուղիղներ չեն, այլ արսցիսների առանցքին զուգահեռ թեք գծեր: Հարմարության տեսակետից, d խոնավապարունակության հաշվարկման մասշտաբը փոխադրվում է կոորդինատների առանցքների սկզբնականտով անցնող հորիզոնական ուղղի վրա: Դրանից հետո i - d դիագրամի վրա տեղադրում են $\varphi = \text{const}$ ($< 100\%$) գծերը: Հագեցման կորը ($\varphi = 100\%$) բաժանում է i - d դիագրամը վերին՝ խոնավ չհագեցած օդի տիրույթի և ներքին՝ գերհագեցած օդի տիրույթի, որտեղ խոնավությունը կարող է գտնվել կաթիլային վիճակում (մառախուղի տիրույթ): Միաժամանակ $\varphi = 100\%$ գիծը ցույց է տալիս խոնավությամբ օդի առավելագույն հնարավոր հագեցումը տվյալ ջերմաստիճանում: Խոնավ օդի պարամետրերը որոշելու համար i - d դիագրամի վրա պետք է տրված լինեն նրանցից երկուսը (օրինակ՝ t -ն և φ -ն):

Նյութերի շորացման հետ կապված խնդիրների լուծման՝ ժամանակ i - d դիագրամները կիրառելիս պետք է նկատի ունենալ, որ շորացման պրոցեսը բաժանվում է երկու առանձին պրոցեսների: Սկզբում խոնավ մթնոլորտային օդը հովհարիչների օգնությամբ անցնում է կալորիֆերի* միջով, որտեղ գոլորշով կամ տաք ջրով տաքացվում է մինչև $80-90^\circ \text{C}$: Օդի հարաբերական խոնավությունը այդ ընթացքում նվազում է, իսկ խոնավապարունակությունը (136) հավասարման համապատասխան մնում է անփոփոխ:

i - d դիագրամում (նկ. 40)** այդ պրոցեսը պատկերվում է AB ուղղահայաց գծով: Օրդինատների $i_B - i_A$ տարբերությունը ցույց է տալիս կալորիֆերում ջերմության ծախսը 1 կգ չոր օդի տաքացման ժամանակ: Այնուհետև տաք, խոնավ օդը մղվում է շորացնող խցիկը, որտեղ ի հաշիվ օդի տված ջերմության կատարվում է շորացվող նյութից խոնավության գոլորշացումը և օդը խոնավանում է, այսինքն, նրա հարաբերական խոնավությունը մեծանում է: Չորաց-



Նկ. 40. Նյութերի շորացման պրոցեսը i - d դիագրամի վրա

* Կալորիֆերը մի սարք է, որը տաքացնում է իր միջով անցնող օդը (ժանոթ, խմբագրի):

** Տվյալ դիագրամի վրա ցույց տրված չէ թեք առանցքը, որովհետև արսցիսների առանցքի տակ գտնվող մասը գործնական հետաքրքրություն չի ներկայացնում: Հորիզոնական առանցքի վրա ցույց են տրված d -ի արժեքները:

ման այդ պրոցեսը կատարվում է օդի հաստատուն էնթալպիայի պայմաններում և $i = \text{const}$, ընայած ջերմության մի մասը ծախսվում է խոնավության գոլորշացման համար, որը հետո վերադարձվում է խոնուրդին ստացված գոլորշու ջերմության տեսքով: $dC = dA$ տարբերությունը բնորոշում է օդի յուրաքանչյուր կիլոգրամի կողմից շորանոցում գոլորշացված խոնավության քանակը:

Օգտվելով $i = \text{const}$ դիագրամից, կարելի է որոշել ցողի կետը, այսինքն այն ջերմաստիճանը, որի ժամանակ խոնավ օդը (կամ խոնավ գազը) դառնում է հագեցած, երբ $p = \text{const}$, և խոնավապարունակությունը d է: Դրա համար հարկավոր է դիագրամի տվյալ կետից անցկացնել ուղղահայաց միջև $\varphi = 100\%$ (տես նկ. 39) գծի հետ հատվելը: Այդ կետով անցնող իզոթերմը կորոշի ցողի կետը: Ջերմաստիճանի հետագա իջեցումը (պարցիալ ճնշման իջեցմանը զուգընթաց) կհանգեցնի գոլորշու կոնդենսացմանը և մառախուղի գոյացմանը: Ցողի կետը օդի կամ գազի խոնավության հիմնական բնութագրերից մեկն է: Ինչքան փոքր է օդի (գազի) բացարձակ խոնավությունը, այնքան ցածր է ցողի կետը:

Հարցեր կրկնողության համար

1. Ի՞նչ է խոնավ հագեցած գոլորշին: Ինչպե՞ս է որոշվում այդպիսի գոլորշու շորության (խոնավապարունակության) աստիճանը:
2. Ի՞նչ է շոր հագեցած գոլորշին: Ի՞նչ է գերտաքացած գոլորշին և ինչպե՞ս է որոշվում նրա գերտաքացման աստիճանը:
3. Ինչպե՞ս է պատկերվում շոգեգոյացման պրոցեսը $p = \text{const}$ դիագրամի վրա: Ի՞նչ են ցույց տալիս նրա ներքևի և վերևի սահմանային կորերը:
4. Ինչպե՞ս է պատկերվում շոգեգոյացման պրոցեսը $T = \text{const}$ դիագրամի վրա:
5. Ինչպե՞ս է կառուցվում $i = \text{const}$ դիագրամը: Ինչո՞ւ է այդ դիագրամի առավելությունը $p = \text{const}$ և $T = \text{const}$ դիագրամների համեմատությամբ:
6. Ի՞նչ է խոնավ օդը (գազը):
7. Ո՞ր օդն է (գազը) կոչվում խոնավ հագեցած, չհագեցած և գերհագեցած:
8. Ի՞նչ է բացարձակ, հարաբերական խոնավությունը և խոնավ օդի (գազի) խոնավապարունակությունը:
9. Ինչպե՞ս է հաշվարկվում խոնավ օդի էնթալպիան:
10. Ի՞նչ է $i = \text{const}$ դիագրամը: Ո՞րն է նրա կառուցման սկզբունքը:
11. Ինչպե՞ս է պատկերվում նյութերի շորացման պրոցեսը $i = \text{const}$ դիագրամի վրա:
12. Ի՞նչ է ցողի կետը: Ինչպե՞ս է $i = \text{const}$ դիագրամի օգնությամբ որոշվում այդ կետը:

Գլուխ V

ՖԱԶԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐ

Ա. ՖԱԶԵՐԻ ԿԱՆՈՆԸ

42. Ֆազային հավասարակշռության հիմնական հասկացությունները

Ինչպես արդեն նշվել է, գործնականում հարկ է լինում առնչվել համասեռ (հոմոգեն) և ոչ համասեռ (հետերոգեն) համակարգերի հետ:

Հոմոգեն են կոչվում այնպիսի ֆիզիկաքիմիական համակարգերը, որոնց առանձին մասերը միասնական են իրենց բաղադրությամբ և հատկություններով: Հոմոգեն համակարգերի օրինակ կարող են ծառայել գազերի ցանկացած խառնուրդները, ջուրը, սառույցը, նյութի լուծույթը որևէ լուծիչում (չհագեցած), կերակրի աղի բյուրեղը և այլն:

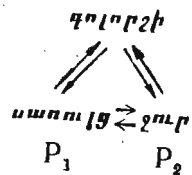
Հետերոգեն կոչվում են բաժանման մակերես ունեցող ֆիզիկաքիմիական համակարգերը, որոնք շփվում են իրենց հատկություններով և բաղադրությամբ տարբերվող միասեռ մասերով (երկու և ավելի): Հետերոգեն համակարգերին են պատկանում հագեցած գոլորշու հետ հավասարակշռված ջուրը, գոլորշու և բյուրեղների հետ հավասարակշռված աղի հագեցած լուծույթը, շատ մետաղական համաձուլվածքներ և լեռնային ապարները (օրինակ՝ գրանիտը, որը բաղկացած է կվարցի բյուրեղներից, դաշտային շալթից և փայլարից):

Հետերոգեն համակարգերի հետազոտությունը կատարվում է քիմիական թերմոդինամիկայի, ֆիզիկաքիմիական անալիզի և ֆազերի կանոնի հիման վրա: Ֆազերի կանոնը (ավելի ճիշտ՝ ֆազերի օրենքը) հայտնաբերել է ամերիկացի ֆիզիկոս Դ. Գիբբսը (1873—1876): Այն

հաստատում է, թե ինչպիսի պայմաններում են (շերմաստիճանի, ճընշման, նյութերի կոնցենտրացիաների) հետերոգեն համակարգերի առանձին համասեռ մասերը (ֆազերը) գտնվում թերմոդինամիկական հավասարակշռության վիճակում:

Ֆազ կոչվում է միևնույն թերմոդինամիկական հատկություններով (այսինքն՝ շերմաստիճանից, ճնշումից, կոնցենտրացիայից և վերցված նյութերի բնույթից կախված հատկություններով) օժտված համակարգի մյուս մասերից տեսանելի բաժանման մակերեսներով առանձնացված համակարգի հոմոգեն մասերի ամբողջությունը: Հոմոգեն համակարգը ընդամենը մեկ ֆազ է (օրինակ՝ գազերի խառնուրդը): Հետերոգեն համակարգը կարող է ունենալ երկու, երեք, չորս և ավելի թվով ֆազեր: Օրինակ՝ հեղուկ բենզոլ $\rightleftharpoons$ գոլորշի բենզոլ համակարգը ունի երկու ֆազ (հեղուկ և գազային), սառույցը գոլորշու և ջրի հետ հավասարակշռված երեք ֆազից բաղկացած համակարգ է: N_2 , H_2 , O_2 գազերի խառնուրդը փակ անոթում միաֆազ համակարգ է, կերակրի աղի հազեցած լուծույթը եռաֆազ համակարգ է՝ գոլորշի, հեղուկ լուծույթ, պինդ բյուրեղների ամբողջություն:

Հետերոգեն հավասարակշռությունները, այսինքն՝ այնպիսի վիճակները, որոնց ժամանակ նյութի անցման պրոցեսը մի ֆազից մյուսը չի ուղեկցվում նրանց քիմիական բաղադրության փոփոխությունով, կոչվում են ֆազային հավասարակշռություններ: Այդպիսիք են գոլորշացումը, կոնդենսացիան, հալումը, բյուրեղացումը, սուբլիմացիան, պոլիմորֆ փոխարկումները, լուծումը և տեխնոլոգիայում լայնորեն իրականացվող այլ պրոցեսներ: Հավասարակշռության մեջ հետերոգեն համակարգերի առանձին ֆազերի երկարատև համագոյակցումը հնարավոր է տարբեր ֆազերի վրա գտնվող գոլորշու առաձգականության արժեքների հավասարության դեպքում միայն: Օրինակ՝ հետևյալ հավասարակշռությունը՝

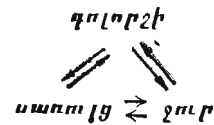


հնարավոր է միայն $0,01^\circ \text{C}$ -ում, երբ գոլորշու առաձգականությունը

* Յուրաքանչյուր բյուրեղը առանձին ֆազ չէ (չնայած օժտված է բաժանման մակերեսով): Նյութի բոլոր բյուրեղները ունեն միևնույն քիմիական բաղադրությունը և կազմում են մեկ ֆազ:

սառույցի և հեղուկ ջրի վրա նույնն է ($P_1 = P_2$): Մնացած բոլոր շերմաստիճաններում այդպիսի հավասարակշռություն չի դիտվում, որի հետևանքով անհայտանում է այն ֆազը, որի վրայի հազեցած գոլորշու առաձգականությունը մեծ է ($0,01^\circ \text{C}$ -ից ցածր ջուրը փոխարկվում է սառույցի և մասամբ գոլորշու, իսկ այդ շերմաստիճանից բարձր՝ սառույցը փոխարկվում է ջրի և գոլորշու):

Ֆազային հավասարակշռությունները ուսումնասիրելիս անհրաժեշտ է կարողանալ անսխալ որոշել կոմպոնենտների թիվը այս կամ այն հավասարակշռական հետերոգեն համակարգերում: Կոմպոնենտ կոչվում է համակարգի քիմիական միասեռ բաղադրիչ մասը, որը համակարգից անջատելիս մեկուսացված վիճակում գոյատևում է ինչքան հնարավոր է երկար: Հետևյալ եռաֆազ համակարգում.



միայն մեկ կոմպոնենտ է՝ ջուրը (H_2O):

($O_2 + N_2 + H_2$) գազերի խառնուրդը միասեռ համակարգ է, բաղկացած երեք կոմպոնենտներից՝ թթվածնից, ազոտից և ջրածնից: Այդ գազերից յուրաքանչյուրը երկար ժամանակ գտնվում է մեկուսացած վիճակում և հեղուկացման ճանապարհով կարող է անջատվել համակարգից:

Կերակրի աղի հազեցած լուծույթում կա երկու կոմպոնենտ $NaCl$ և H_2O : Լուծույթում եղած Na^+ և Cl^- իոնները կոմպոնենտներ չեն, քանի որ մեկուսացված ձևով երկար ժամանակ գոյություն ունենալ չեն կարող:

Ֆիզիկական համակարգերում (այսինքն այնպիսի համակարգերում, որոնց բաղադրիչ մասերը միմյանց հետ չեն փոխազդում) անկախ կոմպոնենտների թիվը հավասար է համակարգի բաղադրիչ մասերի թվին: Այդպիսի համակարգերում կարելի է կամայականորեն փոխել բոլոր բաղադրիչ մասերի հավասարակշռական կոնցենտրացիաները, համակարգում չառաջացնելով ֆազերի թվի և ձևի փոփոխություն, այսինքն՝ համակարգի բոլոր բաղադրիչ մասերը իրարից անկախ են: Այն համակարգերը, որտեղ բաղադրիչ մասերը փոխազդում են միմյանց հետ (քիմիական համակարգեր), անկախ կոմպոնենտների թիվը հա-

* Բաղադրիչ մաս կոչվում է համակարգի մեջ մտնող ցանկացած պարզ նյութը կամ քիմիական միացությունը:

վասար է բաղադրիչ մասերի թվին՝ հանած, տվյալ պայմաններում, տվյալ համակարգում ընթացող քիմիական ռեակցիաների թիվը:

Օրինակ՝ $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ հավասարակշռական հետերոգեն համակարգը ունի 3 ֆազ, 3 բաղադրիչ մաս, իսկ լանկախ կոմպոնենտների թիվը՝ $3-1$ (քիմիական ռեակցիա) = 2: Հետևաբար, մեկ հավասարումով կապված, երեք նյութերից ցանկացած երկուսի կոնցենտրացիան կարելի է կամայականորեն փոփոխել: Երրորդ նյութի կոնցենտրացիան կախյալ մեծություն է և որոշվում է քիմիական ռեակցիայի հավասարումից:

Հալված վիճակում KCl -ի և NaNO_3 -ի միջև հնարավոր է $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ ռեակցիան: Տվյալ դեպքում բաղադրիչ մասերը 4-ն են, քիմիական ռեակցիաները՝ 1, իսկ անկախ կոմպոնենտները՝ $4-1=3$: Զրային լուծույթում ընթացող նույն ռեակցիայի համար բաղադրիչ մասերը կլինեն 5 ($4 \text{ աղ} + \text{H}_2\text{O}$), քիմիական ռեակցիաները՝ մեկ, անկախ կոմպոնենտները՝ $5-1=4$:

Այս կամ այն հետերոգեն համակարգի հավասարակշռության վիճակը բնութագրելու համար անհրաժեշտ է իմանալ ազատության աստիճանների թիվը: Ազատության աստիճանների թիվը ասելով հասկանում են այն պայմանները (չերմաստիճանը, ճնշումը, նյութերի կոնցենտրացիան), որոնք կարելի է (մինչև որոշ սահման) կամայականորեն փոփոխել՝ համակարգում առանց հավասարակշռության վիճակը խախտելու (այսինքն, առանց համակարգի ֆազերի թվի և ձևի փոփոխության):

Մխոցավոր գլանի մեջ տեղադրենք որոշ քանակությամբ չհալեցած գոլորշի: Կամայականորեն փոփոխենք գոլորշու չերմաստիճանը և ճնշումը (աստիճանաբար մեծացնելով մխոցի վրա բեռնվածությունը): Ընդ որում կնկատենք, որ բավական լայն սահմաններում երկու պայմանների փոփոխությունը (ճնշման և չերմաստիճանի) չի փոխում համակարգի վիճակը: Գոլորշին առաջվա պես մնում է չհալեցած: * Հետևաբար, չհալեցած գոլորշին երկու ազատության աստիճան ունեցող համակարգ է (չերմաստիճան, ճնշում): Չհալեցած լուծույթում (մինչև որոշակի սահման) կարելի է փոխել լուծույթի չերմաստիճանը և կոնցենտրացիան, և բյուրեղացում (երրորդ ֆազի գոյացում) չի նկատվի: Այսպիսով, չհալեցած լուծույթը երկու ազատության աստիճաններով օժտված համակարգ է (չերմաստիճան և կոնցենտրացիա):

Հալեցած, այսինքն հեղուկի հետ հավասարակշռության մեջ գրտ-

* Սակայն չհալեցած գոլորշու կտրուկ սառեցումը և ուժեղ սեղմումը կարող է հանգեցնել նրա մասնակի կոնդենսացմանը հեղուկի: Ընդ որում կխախտվի համակարգի վիճակը (կփոխվի ֆազերի թիվը): Գոլորշին չհալեցածից կանցնի հալեցած վիճակի:

նրվող գոլորշին, մեկ ազատության աստիճան ունեցող համակարգ է: Տվյալ դեպքում կամայականորեն կարելի է փոխել պայմաններից միայն մեկը (չերմաստիճանը կամ ճնշումը), իսկ երկրորդը կլինի նրանից կախված: Երկու պայմանների միաժամանակյա (կամայական) փոփոխությունը կարող է հանգեցնել ֆազերից մեկի անհայտացմանը, այսինքն՝ համակարգի հավասարակշռության վիճակի խախտմանը: Հալեցած լուծույթում կամայականորեն կարելի է փոխել պայմաններից միայն մեկը՝ չերմաստիճանը կամ լուծույթի կոնցենտրացիան: Երկու պայմանների կամայական փոփոխությունը կարող է հանգեցնել պինդ ֆազի լուծմանը (այս դեպքում՝ հալեցած լուծույթը կանցնի չհալեցածի):

Հաստատված է, որ սառույցը, ջուրը և գոլորշին գտնվում են հավասարակշռության մեջ միայն խիստ որոշակի պայմաններում ($0,01^\circ \text{C}$, $p=610,6 \text{ H/մ}^2$): Այդ պայմաններից մեկի աննշան փոփոխությունն անգամ հանգեցնում է ինչ-որ ֆազի անհայտացմանը: Հետևաբար, տվյալ հավասարակշռական համակարգը չունի և ոչ մի ազատության աստիճան:

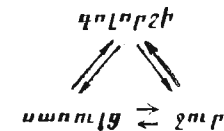
Հավասարակշռության վիճակում գտնվող հետերոգեն համակարգի ֆազերի (Φ), կոմպոնենտների (K) և ազատության աստիճանների (C) թիվը կապված են պարզ հավասարումով, որը կոչվում է ֆազերի կառուցիկ հավասարում՝

$$\Phi + C = K + 2 \quad (138)$$

Այս հավասարումը կիրառվում է հավասարակշռական հետերոգեն համակարգերի ազատության աստիճանների թվի որոշման համար՝

$$C = K + 2 - \Phi$$

Օրինակ՝ հետևյալ համակարգի համար՝



$K=1$, $\Phi=3$, իսկ $C=0$: Չի կարելի փոխել պայմաններից և ոչ մեկը, չխախտելով հավասարակշռությունը: Միայն պինդ և հեղուկ (գոլորշանման ֆազը կոնդենսացված է) ֆազերից բաղկացած կոնդենսացված համակարգերի համար ֆազերի կանոնի հավասարումը ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

$$\Phi + C = K + 1 \quad (139)$$

Տվյալ դեպքում հաշվի չի առնվում գործոններից մեկը՝ արտաքին ճնշումը, որովհետև գործնականորեն այն համակարգի հեղուկ և պինդ ֆազերի վրա ազդեցություն չի գործում:

Հետերոգեն համակարգերը դասակարգվում են՝ ա) ըստ կոմպոնենտների թվի, բ) ըստ ազատության աստիճանների թվի:

Մեկ կոմպոնենտ ունեցող համակարգերը ($K=1$) կոչվում են միակոմպոնենտ, երկու կոմպոնենտ ունեցողները ($K=2$)՝ երկկոմպոնենտ և այլն: Առավել պարզ օրինաչափությունները դիտարկվում են միակոմպոնենտ համակարգերում: Ազատության աստիճանների թվով է պայմանավորված համակարգի վարիանտությունը: Մեկ ազատության աստիճանի առկայության դեպքում համակարգերը կոչվում են միավարիանտ (մոնովարիանտ), երկու ազատության աստիճան ունեցող համակարգերը՝ երկվարիանտ (բիվարիանտ), իսկ ազատության աստիճանների բացակայության դեպքում նրանց անվանում են անվարիանտ կամ նոնվարիանտ:

43. Հավասարակշռությունները միակոմպոնենտ համակարգերում

Ցանկացած մաքուր պարզ կամ բարդ նյութը միակոմպոնենտ համակարգ է (ծծումբ, երկաթ, ջուր, արծաթի նիտրատ և այլն): Միակոմպոնենտ, այսինքն կողմնակի խառնուրդներ չպարունակող համակարգերի օրինակով ուսումնասիրվում են նյութերի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները:

Վերլուծենք միակոմպոնենտ համակարգերը, նրանց նկատմամբ կիրառելով ֆազերի կանոնը: Այդպիսի համակարգերում ջրի օրինակով որոշենք ազատության աստիճանների թվի հնարավոր արժեքները՝ ֆազերի թվին տալով տարբեր արժեքներ ($\Phi=1, 2, 3, \dots$)՝

$K=1$

$$C=1+2-\Phi:$$

Երբ $\Phi=1$, $C=1+2-1=2$ (սառույց, ջուր կամ գոլորշի՝ բիփա-րիանտ համակարգեր են):

Երբ $\Phi=2$, $C=1+2-2=1$ (սառույց չջուր, ջուր չգոլորշի, սա-ռույց չգոլորշի՝ մոնովարիանտ համակարգեր են):

Երբ $\Phi=3$, $C=1+2-3=0$ (սառույց չջուր՝ նոնվարիանտ
 $\swarrow \quad \searrow$
 գոլորշի համակարգ է)

Երբ $\Phi=4$, $C=1+2-4=-1$ (բացասական ազատության աս-տիճան, հավասարակշռությունը անհնար է):

Բերված վերլուծության հիման վրա կարելի է անել հետևյալ եզրա-կացությունները:

1. Մեկ կոմպոնենտի դեպքում շուրս և ավելի թվով ֆազեր հա-վասարակշռության մեջ չեն կարող գտնվել (այդ դեպքում երևան են գալիս բացասական ազատության աստիճաններ, որը զուրկ է ֆիզիկա-կան իմաստից):

2. Միակոմպոնենտ համակարգերում ազատության աստիճանների առավելագույն թիվը երկու է (ջերմաստիճան և ճնշում, իսկ նյութի կոնցենտրացիան հաստատուն է):

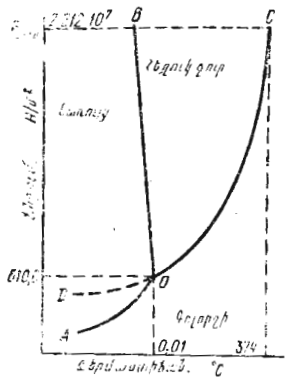
Հետերոգեն հավասարակշռությունների ուսումնասիրության ժա-մանակ լայնորեն օգտվում են ֆազային դիագրամներից (վիճակի դիա-գրամներ): Ֆազային դիագրամն արտահայտում է համակարգի վի-ճակի (և նրանում ֆազային հավասարակշռությունների) կախվածու-թյունը արտաքին պայմաններից կամ համակարգի բաղադրությունից: Ֆազային դիագրամը որոշակի երկրաչափական գծերի, կետերի և հար-թությունների ամբողջություն է: Դիագրամների վերծանումը յուրաքանչ-յուր գծի, կետի, հարթության նշանակության, ինչպես նաև այս կամ այն երկրաչափական տեսքի ֆիզիկական իմաստի բացատրությունն է: Մի քանի փորձական տվյալների մասշտաբում կառուցված վիճակի դիագրամը թույլ է տալիս որոշել համակարգի վիճակը տվյալ ցանկացած պայմաններում: Ֆազային դիագրամների այդ առավելությունը կարելի է ցույց տալ լուծելիության կորերի վրա, որոնք բնութագրում են հա-գեցած լուծույթներում ջերմաստիճանի փոփոխության ժամանակ-տեղի ունեցող հավասարակշռության վիճակի փոփոխությունը: Փորձական ճանապարհով որոշում են տվյալ նյութի լուծելիությունը 5, 6, տարբեր ջերմաստիճաններում: Ստացված տվյալները տեղադրում են գրաֆիկի վրա և կետերը միացնում սահուն գծով: Օգտագործելով այդ գրաֆիկը, կարելի է, առանց փորձ կատարելու, որոշել տվյալ նյութի լուծելիու-թյունը այլ ջերմաստիճաններում:

Միակոմպոնենտ համակարգերում հավասարակշռության վիճակը հիմնականում որոշվում է երկու պայմաններով (ճնշումով և ջերմաստի-ճանով), այդ պատճառով այդպիսի համակարգերի վիճակի դիագրամ-ները հարթ են և կառուցվում են ճնշում-ջերմաստիճան կոորդինատ-ներում:

Քննարկենք ջրի վիճակի դիագրամը, որը կառուցված է տարբեր ջերմաստիճաններում ջրի գոլորշու ճնշման փորձական չափումների, ինչպես նաև սառույցի հալման ջերմաստիճանի վրա ճնշման ազդեցու-թյան ուսումնասիրության հիման վրա: Դիագրամի վրա (նկ. 41)*

* Այս դիագրամում մասշտաբը չի պահպանված:

ցույց են տրված Օ կետում հաստվող երեք կորեր՝ AO, OC և OB, որոնք բաժանում են դիագրամի ամբողջ դաշտը երեք ֆազային դաշտերի՝ պինդ ֆազի (սառույցի) կայունության դաշտ, հեղուկ ջրի և գոլորշու տեսքով ջրի: Ֆազային դաշտերից յուրաքանչյուրում ցանկացած կետ բնութագրում է միաֆազ համակարգ (սառույց, ջուր կամ գոլորշի), որը համաձայն ֆազերի կանոնի օժտված է երկու ազատության աստիճաններով: Դա նշանակում է, որ ֆազային դաշտի սահմաններում կամայականորեն կարելի է փոխել μ ջերմաստիճանը, և՛ ճնշումը, ընդ որում ջրի վիճակը չի փոխվում:



Նկ. 41. Ջրի վիճակի դիագրամը

վում է ջրի կրիտիկական ջերմաստիճանում (374°C) և հավասար է 22120 kH/m^2 ($218,3\text{ մթն.}$): OB գիծը բնութագրում է սառույցի հալման ջերմաստիճանի կախումը ճնշումից: Սառույց $\rightleftharpoons$ ջուր հավասարակշռությունը ($\Phi=2, C=1$) դիտվում է միայն մինչև 2000 մթն. : Ավելի բարձր ճնշումներում գոյանում են սառույցի այլ բյուրեղական ձևափոխություններ: OB գիծը ունի փոքր թեքում դեպի ձախ, որը վկայում է այն մասին, որ ճնշման մեծացումից սառույցի հալման ջերմաստիճանը իջնում է: Այդ նույն կախումը կարելի է ապացուցել կիրառելով Կլաուզիուս-Կլայպերոնի (տես § 28, 109) հավասարումը: Քանի որ ջրի մոլային ծավալը պինդ վիճակում ավելի մեծ է հեղուկ ջրի մոլային ծավալից, ապա

$$\frac{dT}{dp} < 0:$$

Այսպիսով, ֆազային դաշտերը բաժանող գծերի վրա եղած կետերը բնութագրում են երկու ֆազերի հավասարակշռությունները, ընդ որում համակարգը մոտավորիանա է, այսինքն յուրաքանչյուր կամայականորեն տրված ջերմաստիճանին համապատասխանում է հազեցած գոլորշու

AO կորը բնորոշում է սառույցի վրա եղած գոլորշու ճնշման փոփոխությունը ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց (սառույց $\rightleftharpoons$ գոլորշի, $\Phi=2, C=1$): Դիագրամի վրա այդ գծի դիրքից հետևում է, որ գոլորշու ճնշումը սառույցի վրա փոքր է և մեծանում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ: O-կետին համապատասխանող ջերմաստիճանում սառույցը հալվում և փոխարկվում է հեղուկ ջրի: OC կորը համապատասխանում է հեղուկ ջրի վրա հազեցած գոլորշու ճնշման փոփոխությանը ջերմաստիճանի աճից կախված (ջուր $\rightleftharpoons$ գոլորշի, $\Phi=2, C=1$): Հազեցած գոլորշու ամենամեծ ճնշումը դիտ-

ճնշման խիստ որոշակի մեծություն (AO և OC կորերը) կամ կամայականորեն տրված ճնշման արժեքին (առանձնապես ոչ մեծ ճնշումների դեպքում) համապատասխանում է սառույցի հալման միանգամայն որոշակի ջերմաստիճան (OB գիծը): Ֆազային դաշտերը միանում են Օ կետում (եռակի կետ): Տրված խիստ պայմաններում, այս կետում հավասարակշռության մեջ գտնվում են երեք ֆազ (սառույց, ջուր և գոլորշի): Համակարգը անվարիանա է. պայմաններից մեկի փոփոխությունն անգամ կհանգեցնի ֆազերից. որևէ մեկի անհայտացմանը: Օրինակ՝ ջերմաստիճանը մինչև $+2^\circ\text{C}$ բարձրացնելիս, որոշ ժամանակ անց կանհայտանա սառույց ֆազը: Ճնշման բարձրացումը $0,01^\circ\text{C}$ -ում (O կետից բարձր գտնվող տիրույթը) կառաջացնի գոլորշու անհայտացումը (այն կկոնդենսանա ջրի և սառույցի): Այսպիսով, առաջնորդվելով վիճակի այս դիագրամով, կարելի է բնութագրել ջրի վիճակը ամենատարբեր պայմաններում:

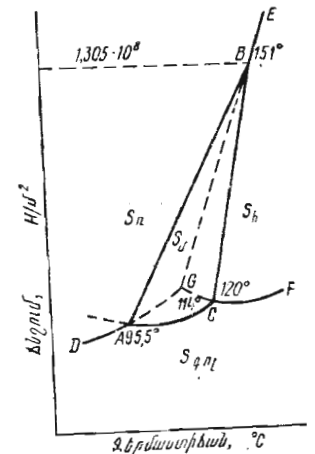
Ջրի վիճակի դիագրամի վրա OD կետագիծը բնութագրում է գերսառեցրած ջրի անկայուն (մեքաստաբիլ) վիճակը սառույցի կայունության տիրույթում (գերսառեցրած ջուր $\rightleftharpoons$ գոլորշի հավասարակշռությունը):

Գերսառեցրած ջուրը (սառեցման ջերմաստիճանից ցածր) գոյանում է $0,01^\circ\text{C}$ -ից ցածր ջերմաստիճաններում՝ մաքուր ջրի զգույշ սառեցման ժամանակ, փոշու պինդ, կախված մասնիկների և իոնների բացակայության դեպքում, քանի որ վերջիններս սովորական պայմաններում ծառայում են իբրև բյուրեղացման կենտրոններ: Գերսառեցրած ջուրը, համեմատած այդ պայմաններում կայուն ֆազի՝ սառույցի հետ, օժտված է գոլորշու ավելի բարձր ճնշումով: Այդ պատճառով էլ այն կայուն է միայն ստաբիլ ֆազի բացակայության դեպքում:

Գերսառեցրած ջրի մեջ սառույցի բյուրեղիկի մոտցնելը առաջացնում է ակնթարթային բյուրեղացում (մեթաստաբիլ վիճակն անցնում է ստաբիլ վիճակի):

Եթե նյութը պինդ վիճակում գոյացնում է

մի քանի բյուրեղային ձևեր, որոնցից յուրաքանչյուրը ջերմաստիճանների և ճնշումների որոշակի միջակայքում կայուն և ինքնուրույն ֆազ է, ապա ֆազային դիագրամների տեսքը բարդանում է: Այդ դեպքում



Նկ. 42. Մծմբի վիճակի դիագրամը

վիճակի դիագրամների վրա, պինդ ֆազի կայունության տիրույթում գոյանում են մեծ քանակությամբ ֆազային դաշտեր:

Իբրև օրինակ քննարկենք ծծմբի վիճակի դիագրամը (նկ. 42): Քնական պայմաններում կայուն բյուրեղական ձևը ուժեղագույն է (S_n): Մինչև $95,5^\circ\text{C}$ տաքացնելիս նա աստիճանաբար փոխարկվում է մոնոկլինային ձևի՝ (S_s): Այդ անցումը ուղեկցվում է համակարգի ծավալի մեծացումով: $95,5^\circ\text{C}$ -ում դիտվում է $S_n \rightleftharpoons S_s$ հավասարակշռությունը, որին դիագրամի վրա համապատասխանում է A կետը: Կլաուզիուս-Կլայպերոնի հավասարման համաձայն, ճնշման բարձրացումից պետք է բարձրանա ուժեղագույն ծծմբի՝ մոնոկլինային անցման ջերմաստիճանը (որովհետև $v_s > v_n$): Ֆազային դիագրամի վրա այդ կախումը ցույց է տրված դեպի աջ թեքվածք ունեցող AB գծով:

Ուժեղագույն ծծմբի անցումը մոնոկլինային (բյուրեղացանցի վերակառուցում) կատարվում է շատ դանդաղ, այդ պատճառով էլ արագ տաքացման դեպքում ուժեղագույն ծծմբի բյուրեղացանցը հաշտվում է պահպանել $95,5^\circ\text{C}$ -ից բարձր ջերմաստիճաններում, այսինքն մոնոկլինային ծծմբի կայունության տիրույթում (S_n -ի նյութի մեթաստաբիլ վիճակը դիագրամի վրա ցույց է տրված AG կետագծով): Մեթաստաբիլ S_n -ը կայուն է միայն ստաբիլ մոնոկլինային ծծմբի բացակայության դեպքում:

Ուսումնասիրենք տարբեր ֆազային հավասարակշռություններին համապատասխանող դիագրամի տարբեր գծերն ու տիրույթները: Ցանկացած գծի յուրաքանչյուր կետը բնութագրում է երկֆազ մոնոկլինային համակարգը: Ֆազերից հատկապես որոնք են գտնվում հավասարակշռության մեջ, հեշտ է որոշել տվյալ սահմանագծին հարակցող ֆազային դաշտերով: DA գիծը ($S_n \rightleftharpoons S_{q1}$) բնութագրում է ջերմաստիճանի աճից գոլորշու ճնշման մեծացումը ուժեղագույն ծծմբի վրա: AC գիծը ($S_s \rightleftharpoons S_{q1}$) ճնշման փոփոխությունն է մոնոկլինային ծծմբի վրա ջերմաստիճանի բարձրացումից կախված: C կետին համապատասխանող ջերմաստիճանում, մոնոկլինային ծծումբը հալվում է: CF ($S_{s1} \rightleftharpoons S_{q1}$) գիծն արտահայտում է հեղուկ ծծմբի վրա գոլորշու ճնշման կախումը ջերմաստիճանից: Ճնշման աճի ազդեցությունը մոնոկլինային ծծմբի հալման ջերմաստիճանի վրա արտահայտում է CB գիծը ($S_s \rightleftharpoons S_{s1}$): Այն, ինչպես և AB գիծը, թեքված է դեպի աջ, հետևաբար մոնոկլինային ծծմբի հալման ջերմաստիճանը ճնշման բարձրացման հետ մեծանում է (120°C -ից մինչև 151°C):

B կետից բարձր ճնշումներում ($1.305 \cdot 10^8 \text{ H/m}^2$ -ից բարձր) S_n -ը առանց նախապես մոնոկլինային փոխարկվելու, անցնում է հեղուկ վիճակի (BE գիծը համապատասխանում է $S_n \rightleftharpoons S_{s1}$ հավասարակշռությանը), ընդ որում ուժեղագույն ծծմբի հալման ջերմաստիճանը

բարձրանում է ճնշման աճից (BE գծի թեքվածությունը դեպի աջ): Ծծմբի վիճակի դիագրամի վրա կա չորս ֆազային դաշտ՝ S_n , S_s , S_{s1} և S_{q1} : Ֆազային դաշտերի կետերը բնութագրում են միաֆազ բիվալիանտ համակարգերը ($\Phi=1$, $C=2$): Մոնոկլինային ծծմբի կայունության տիրույթը սահմանափակված է ջերմաստիճանների և ճնշումների որոշակի սահմաններով: Ծծմբի վիճակի դիագրամի վրա կան երեք եռակի կետեր, որոնցից յուրաքանչյուրը բնորոշում է երեք ֆազերի հավասարակշռությունը՝ A կետը, S_n , S_s և S_{q1} ; B կետը՝ S_n , S_s և S_{s1} ; C կետը՝ S_s , S_{s1} և S_{q1} հավասարակշռությունները: Այդ բոլոր համակարգերը անվարիանտ են ($C=0$), այսինքն՝ կարող են գոյություն ունենալ խիստ որոշակի պայմաններում (t , p),

Չորս ֆազերի (S_n , S_s , S_{s1} և S_{q1}) ենթադրյալ հավասարակշռությունը ցանկացած պայմաններում անհնար է, քանի որ ֆազերի կանոնի համաձայն միակողմպոնենտ համակարգում երեք ֆազից ավելի ֆազեր հավասարակշռության մեջ գտնվել չեն կարող:

CG կետագծով ցույց է տրված գերսառեցրած ծծմբի մեթաստաբիլ վիճակը: G կետը գործնականում հազվադեպ իրականացվող երեք ֆազերի S_n , S_{s1} և S_{q1} մեթաստաբիլ հավասարակշռության եռակի կետն է: GB գիծը բնութագրում է ճնշման ազդեցությունը $S_n \rightleftharpoons S_{s1}$ մեթաստաբիլ հավասարակշռության վրա:

44. Հավասարակշռությունները երկկոմպոնենտ համակարգերում:

Ջերմային անալիզ և հալունության դիագրամի կառուցումը

Երկկոմպոնենտ համակարգերի օրինակներ են երկու մետաղներից պատրաստված համաձուլվածքները, երկու աղերի հալույթը, ցանկացած լուծույթը, որը բաղկացած է լուծիչից և մեկ լուծված նյութից:

Երկու կոմպոնենտներից բաղկացած համակարգերի համար ($K=2$) ֆազերի կանոնը գրվում է հետևյալ տեսքով՝ $C=2+2-\Phi$; երբ $\Phi=1$ $C=2+2-1=3$; $\Phi=2$, $C=2+2-2=2$; $\Phi=3$, $C=2+2-3=1$; $\Phi=4$ $C=2+2-4=0$:

Բերված վերլուծությունից հետևում է, որ երկկոմպոնենտ համակարգում հավասարակշռության մեջ գտնվող ֆազերի ամենամեծ թիվը հավասար է 4-ի (օրինակ՝ առաջին և երկրորդ կոմպոնենտների երկու պինդ ֆազերը, հեղուկ ֆազը և գոլորշին): Այս դեպքում համակարգը անվարիանտ է ($C=0$): Ազատության աստիճանների ամենամեծ թիվը՝ ջերմաստիճանը, ճնշումը և կոմպոնենտներից մեկի կոնցենտրացիան (C_1) հավասար է 3-ի (երբ $\Phi=1$): Երկրորդ կոմպոնենտի կոնցենտրա-

ցիան կախյալ մեծություն է և որոշվում է $C_2 = 100\%$ — C_1 հավասարումից: Բաղադրությունը (կոնցենտրացիան) արտահայտում են մոլային կամ կշռային տոկոսներով:

Ընդհանուր դեպքում, երկկոմպոնենտ համակարգերի վիճակի դիագրամները կառուցելու համար օգտվում են կոորդինատների երեք առանցքներից՝ t , p և C : Ընդ որում ստացվում են տարածական մոդելներ: Մասնավոր դեպքում միայն հեղուկ և պինդ ֆազերից բաղկացած կոնդենսացված համակարգերի ուսումնասիրության ժամանակ ճնշումը կարելի է անտեսել, առավել ևս, եթե հետազոտությունը կատարվում է մթնոլորտային ճնշման տակ, որի տատանումները աննշան են: Այդ դեպքում ֆազային դիագրամների կառուցումը պարզեցվում է (չեմաստիկան-կոնցենտրացիա կոորդինատներում հարթ պատկեր): Հետագայում կքննարկվեն միայն այդպիսի համակարգեր: Կոնդենսացված երկկոմպոնենտ համակարգի օրինակ կարող է ծառայել երկու շնչող մետաղների համաձուլվածքը:

Համաձուլվածքները (բառի լայն իմաստով) այնպիսի համակարգեր են, որոնք ստացվում են մետաղների, ոչ մետաղների, օքսիդների, սուլֆիդների, օրգանական նյութերի համատեղ ձուլումից: Ներկայումս իբրև կոնստրուկցիոն նյութեր մաքուր մետաղները գրեթե չեն օգտագործվում, փոխարենը լայնորեն օգտագործվում են նրանց տարբեր համաձուլվածքները: Համաձուլվածքներ ստանալու ժամանակ մի քանի մետաղների կամ մետաղների և ոչ մետաղների զուգակցումը հանգեցնում է մի շարք արժեքավոր հատկությունների, որոնք բացակայում են առանձին վերցրած նյութերի մոտ (ամրություն, դիմացկունություն, ջերմակայունություն, հակակոռոզիականություն, բարձր էլեկտրադիմադրողականություն և այլն):

Համաձուլվածքների ուսումնասիրման կարևորագույն մեթոդներն են՝ միկրոսկոպիկ հետազոտությունները, ռենտգենյան ստրուկտուրային և ջերմային անալիզները:

Ջերմային անալիզի հիմքում ընկած է ֆազային փոխարկումների ջերմաստիճանների որոշումը և կիրառվում է ինչպես մաքուր նյութերի, այնպես էլ երկու և ավելի թվով կոմպոնենտներից բաղկացած համակարգերի նկատմամբ: Պարզագույն դեպքում ֆազային փոխարկումները և խառնուրդում այս կամ այն նյութերի գոյացումը կամ անհայտացումը դիտում են վիզուալ՝ տեսողականորեն: Այս եղանակը օգտագործում են ոչ բարձր ջերմաստիճաններում թափանցիկ նյութերի ուսումնասիրության համար: Մետաղների և այլ նյութերի հետազոտման համար ավելի հաճախ օգտագործում են ժամանակի ընթացքում ջերմաստիճանների փոփոխության դիտարկման և կորերի (ջերմաստիճան-ժամանակ) կառուցման վրա հիմնված մեթոդը:

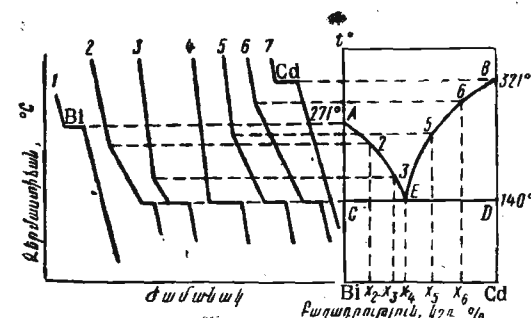
Դիցուք անհրաժեշտ է կատարել բիսմութի և կադմիումի համաձուլվածքի ջերմային անալիզը: Այդ մետաղներից պատրաստվում են հայտնի բաղադրության նմուշներ: Օրինակ՝

100% Bi
90% Bi + 10% Cd
80% Bi + 20% Cd
60% Bi + 40% Cd
40% Bi + 60% Cd
10% Bi + 90% Cd
100% Cd

Նմուշների քանակը կարող է լինել ավելի շատ (կոմպոնենտների կոնցենտրացիաների միջև ավելի փոքր տարբերություններով):

Պատրաստված նմուշներից յուրաքանչյուրը հալում են, հետո, դանդաղորեն սառեցնելով, ժամանակի որոշակի հատվածներում գրանցում են հալույթի ջերմաստիճանը ջերմաչափի կամ ջերմազույգի օգնությամբ: Ստացված տվյալներով կառուցում են սառեցման կորերը (այդպիսի կորերի թիվը համապատասխանում է վերցված նմուշների թվին): Սառեցման կամ տաքացման կորերի ավտոմատ գրանցումը՝ քերոգրաֆիան, կատարում են պիրոմետրերի վրա (Կուռնակովի համակարգեր և այլն): Մաքուր բիսմութի և կադմիումի, ինչպես նաև նրանց համաձուլվածքների սառեցման կորերը պատկերված են նկ. 43-ում: 1-ին կորը բնութագրում է մաքուր բիսմութի սառեցումը:

Սկզբում ջերմաստիճանը համաչափ կերպով իջնում է (տեղի է ունենում հալված բիսմութի սառեցում): 271° C-ում բիսմութը ըսկըսում է բյուրեղանալ, ընդ որում ջերմաստիճանը մնում է հաստատուն (չնայած շարունակվող սառեցմանը) բյուրեղացանցի կողմից էներգիայի անջատման հետևանքով: Պնդացման ժամանակ ջերմաստիճանի



Նկ. 43. Bi—Cd համաձուլվածքի սառեցման կորերը և ֆազային դիագրամը

հաստատուն մնալը կապված է համակարգի անվարիանսության հետ: Տվյալ դեպքում $\Phi = 2$ (հեղուկ և պինդ ֆազեր): Կոնդենսացված համա-

կարգերի համար կիրառելով ֆազերի կանոնի (139) հավասարումը, ստանում ենք $C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$:

Ամբողջ բիսմութի պնդանալուց հետո ջերմաստիճանը նորից սկսում է համաչափորեն իջնել, կատարվում է պնդացված մետաղի սառեցում:

7-րդ կորը մաքուր կադմիումի սառեցման կորն է: Իր տեսքով նա համանման է 1-ին կորին, այն տարբերությամբ միայն, որ ջերմաստիճանային կանգառը այս դեպքում դիտվում է 321°C -ում (կադմիումի հալման ջերմաստիճանը): 2-րդ, 3-րդ, 4-րդ, 5-րդ և 6-րդ կորերը բնութագրում են տարբեր բաղադրության համաձուլվածքների սառելը: Ուսումնասիրենք այդ կորերից մեկը, օրինակ՝ 2-րդը: Սկզբում ջերմաստիճանը համաչափորեն ընկնում է, հեղուկ համաձուլվածքը սառնում է: Որոշ ջերմաստիճանում սառեցման արագությունը փոքրանում է, որովհետև հեղուկում գոյանում են բիսմութի առաջին բյուրեղները և անջատվող բյուրեղացման ջերմությունը մասամբ կոմպենսացնում է հեղուկ համաձուլվածքի սառեցումը: Սառեցմանը զուգընթաց, հեղուկ համաձուլվածքից ավելի ու ավելի են անջատվում բիսմութի բյուրեղները, իսկ հեղուկ ֆազում մեծանում է կադմիումի պարունակությունը: Վերջապես, որոշակի ջերմաստիճանի և հեղուկ ֆազի բաղադրության հասնելիս, բիսմութի հետ մեկտեղ կսկսի բյուրեղանալ և կադմիումը: Ջերմաստիճանը մնում է հաստատուն այնքան ժամանակ, մինչև որ համաձուլվածքը լրիվ կպնդանա: Դրանից հետո սկսում է պնդացած համաձուլվածքի համաչափ սառեցումը: Նման ձևով է կատարվում նաև 3-րդ համաձուլվածքի սառեցումը, սակայն բիսմութի բյուրեղացման սկիզբը հեղուկ համաձուլվածքից (կոտրման կետը) նկատվում է ավելի ցածր ջերմաստիճանում, քան 2-րդ համաձուլվածքինը: 5-րդ և 6-րդ համաձուլվածքների սառեցման ժամանակ հեղուկ ֆազից սկզբում անջատվում են կադմիումի բյուրեղները: 2-րդ, 3-րդ, 5-րդ և 6-րդ սառեցման կորերի համադրումից երևում է, որ համաձուլվածքների բյուրեղացման պրոցեսը չի կատարվում ինչ-որ մեկ հաստատուն ջերմաստիճանում, այլ ընդգրկում է ջերմաստիճանների որոշակի միջակայք: Ընդ որում տարբեր բաղադրության համաձուլվածքների բյուրեղացման սկիզբը դիտվում է տարբեր, իսկ նրանց վերջնական պնդացումը՝ միևնույն ջերմաստիճանում (140°C): Բացառություն է կազմում 4-րդ համաձուլվածքի սառեցման կորը: Այն ունի նույն տեսքը, ինչ որ մաքուր մետաղներինն է: Այդպիսի համաձուլվածքը, ընդհուպ մինչև 140°C , սառեցնելիս բյուրեղացում տեղի չի ունենում: 140°C -ում երկու կոմպոնենտն էլ միաժամանակ, բյուրեղների ձևով, սկսում են անջատվել հեղուկ ֆազից, ընդ որում անջատվող պինդ ֆազի բաղադրությունը նույնն է, ինչ որ հեղուկ համաձուլվածքինը: Այդ պատճառով բյուրեղացման պրոցեսը, սկզբից մինչև վերջ, կատարվում է հաստատուն ջերմաստիճանում (ինչ-

պես մաքուր մետաղներինը): Բյուրեղացման առավել ցածր ջերմաստիճանով օժտված այդ համաձուլվածքը կոչվում է էվտեկտիկական:

Մետաղների տվյալ զույգի համար էվտեկտիկական համաձուլվածքի (էվտեկտիկայի) բաղադրությունն ու հալման (բյուրեղացման) ջերմաստիճանը միանգամայն որոշակի են և հաստատուն: Սակայն, բաղադրության և հալման ջերմաստիճանի այդպիսի հաստատունությունը կապված չէ համակարգի կոմպոնենտների քիմիական փոխազդեցության հետ: Այն բացատրվում է (ֆազերի նշված հավասարակշռության ժամանակ), ազատության աստիճանների բացակայությամբ: էվտեկտիկայի ջերմաստիճանում հավասարակշռության մեջ գտնվում են 3 ֆազ՝ կադմիումի բյուրեղները, բիսմութի բյուրեղները և հեղուկ համաձուլվածքը, կոմպոնենտների թիվը՝ $K = 2$, այստեղից

$$C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0,$$

էվտեկտիկան միասնիկական խառնուրդ է, իր կառուցվածքով այն անհամասեռ է և բաղկացած է թե՛ մեկ և թե՛ մյուս կոմպոնենտի մասեր բյուրեղներից: (Երկու կոմպոնենտների միաժամանակյա բյուրեղացումը խանգարում է խոշոր բյուրեղների առաջացմանը):

էվտեկտիկայի բաղադրությանը չհամապատասխանող (մինչև էվտեկտիկական և հետէվտեկտիկական) համաձուլվածքները պարունակում են էվտեկտիկայի մանրաթափակային կառուցվածքով խոշոր, լավ կադմված առաջնային հատիկային կառուցվածքով բյուրեղների ներփակումներ:

Ջերմային անալիզի տվյալներով կարելի է կառուցել տարբեր մետաղների զույգերի վիճակի դիագրամը՝ հալման ջերմաստիճան, համաձուլվածքի բաղադրություն կոորդինատներում (նախընտրյալ դիագրամներ): Bi—Cd զույգի հալունության դիագրամը պատկերված է նկ. 43-ում (աջից): Այդ դիագրամի արացիսների առանցքի վրա նշված են վերցված համաձուլվածքների նմուշների բաղադրության կետերը (X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6): Դիագրամի ձախ անկյունը համապատասխանում է 100 % Bi-ին (0 % Cd), իսկ աջը՝ 100 % Cd-ին (0 % Bi):

Օգտագործելով հայտնի բաղադրության համաձուլվածքների, ինչպես նաև մաքուր մետաղների սառեցման կորերը, օրդինատների առանցքի վրա պրոյեկտում են վերցված նմուշների բյուրեղացման սկզբի և ավարտի ջերմաստիճանները: Այդ ճանապարհով $t_{\text{կ}}$ բաղադրության դիագրամի վրա ստանում են կետերի շարք՝ A, 2, 3, E, 5, 6, B, որոնց ֆիացնում են AE և BE սահուն գծերով: Քանի որ բոլոր համաձուլվածքների բյուրեղացման ավարտի ջերմաստիճանները նույնն են, ապա նրանց պրոյեկցիաները ընկած են CD ուղիղ գծի վրա: Լրիվ պնդացմանը համապատասխանող այդ գիծը կոչվում է սոլիդուսի գիծ:

AEB գծից վեր գտնվող դիագրամի տիրույթը բնութագրում է ամենահնարավոր բաղադրության հեղուկ միահալույթները: Այդ տիրույթի համար կիրառելով ֆազերի կանոնը, գտնում ենք, որ տվյալ դեպքում համակարգերը կլինեն բիվարիանտ: $\Phi=1$ (հեղուկ ֆազ), $C=K+1=2+1-1=2$, այսինքն, ինչպես էլ որ փոխվեն համաձուլվածքների բաղադրությունը և ջերմաստիճանը, ֆազերի թիվը մնում է նախկինը (մեկ ֆազ): Բյուրեղացման սկզբի ջերմաստիճաններին համապատասխանող AEB կորը կոչվում է լիկվիդուսի գիծ: CD ուղղից ներքև ընկած տիրույթը համապատասխանում է բիսմութի և կադմիումի պինդ համաձուլվածքներին: E կետը արտահայտում է էվտեկտիկական համաձուլվածքի (60 % Bi+40 % Cd) հալման բաղադրությունն ու ջերմաստիճանը: Ընդ որում $\Phi=3$, $C=0$: էվտեկտիկայի հալման բաղադրությունն ու ջերմաստիճանը խիստ որոշակի են:

AEC դաշտը՝ 40 %-ից ցածր կադմիումի պարունակությամբ համաձուլվածքների մարզը, համապատասխանում է փոփոխական բաղադրությամբ հեղուկ համաձուլվածքների՝ բիսմութի բյուրեղների հետ: հավասարակշռության միաժամանակյա գոյակցությունը: Այդ դեպքում $\Phi=2$ և $C=1$, այսինքն՝ մինչև հայտնի սահմանը որոշակի ջերմաստիճանին համապատասխանում է բյուրեղների հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող հեղուկ ֆազի խիստ որոշակի բաղադրություն: BED դաշտը 40 %-ից ավելի կադմիումի պարունակությամբ համաձուլվածքների մարզն է և բնութագրում է որոշակի ջերմաստիճաններում տարբեր բաղադրությամբ հեղուկ համաձուլվածքների հավասարակշռությունը կադմիումի բյուրեղների հետ: A կետը մաքուր բիսմութի հալման ջերմաստիճանն է, B կետը՝ մաքուր կադմիումինը: Bi-ին կադմիում և համապատասխանաբար Cd-ին բիսմութ ավելացնելիս մետաղների հալման ջերմաստիճանները իջնում են (նյութի մեջ գտնվող ցանկացած խառնուրդ իջեցնում է նրա հալման ջերմաստիճանը): Սովորաբար հալման ջերմաստիճանի որոշմամբ և աղյուսակային արժեքի համադրմամբ եզրակացնում են նյութի մաքրության մասին:

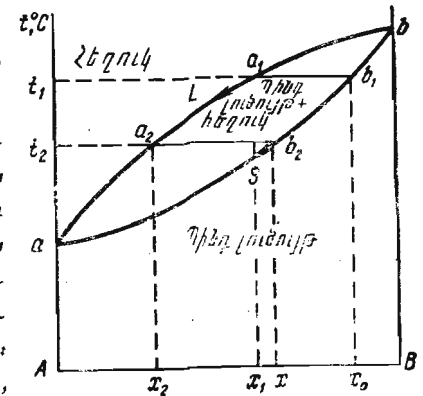
Այսպիսով, AE գիծը բնութագրում է բիսմութի, իսկ BE-ն՝ կադմիումի բյուրեղացման պրոցեսները հեղուկ համաձուլվածքներից: Միևնույն ժամանակ AE և BE գծերը ցույց են տալիս, թե ինչպես է փոխվում հեղուկ ֆազի բաղադրությունը բիսմութի և կադմիումի բյուրեղացմանը զուգընթաց: Ինչպես հալույթից բիսմութի բյուրեղների անջատման ժամանակ, այնպես էլ կադմիումի բյուրեղացման ժամանակ հեղուկ համաձուլվածքում կոմպոնենտի պարունակությունը մոտենում է էվտեկտիկայի բաղադրությանը (E կետը): Հեղուկ ֆազի նշված բաղադրությանը և E կետին համապատասխանող ջերմաստիճանին հասնե-

լիս սկսվում է երկու մետաղների համատեղ բյուրեղացումը: Համաձուլվածքը սառչում է հաստատուն ջերմաստիճանում:

Ընդհանրապես, ցանկացած բաղադրության ոչ էվտեկտիկական համաձուլվածքները սառեցնելիս առաջին հերթին անջատվում են այն կոմպոնենտի բյուրեղները, որը, էվտեկտիկ բաղադրության համեմատ, գտնվում է ավելցուկով:

Cd—Bi դիագրամի նման դիագրամներ տալիս են հեղուկ վիճակում անսահման լուծելի, միմյանց հետ քիմիական միացություններ և պինդ լուծույթներ շառաջացնող նյութերը (օրինակ՝ Pb—Ag, Sb—Pb, Al—Si, LiCl—KCl, CaO—MgO և այլն): Բայց հալման ջերմաստիճանը և էվտեկտիկայի բաղադրությունը յուրաքանչյուր դեպքում, կախված վերցված նյութերի բնույթից, կլինեն տարբեր: Քիչ չեն այն դեպքերը, երբ կոմպոնենտները անսահման լուծվում են միմյանց մեջ, ինչպես հեղուկ, այնպես էլ պինդ վիճակում (պինդ լուծույթներ) և իրար հետ չեն առաջացնում քիմիական միացություններ (օրինակ՝ Cu—Ni, Ag—Au, Bi—Sb և այլն): Ռենտգենոգրաֆիկալ ն հետազոտությունների հիման վրա ապացուցված է, որ գոյություն ունեն երկու տեսակ պինդ լուծույթներ՝ ա) տեղակալման, բ) ներդրման: Առաջին դեպքում մի նյութի ատոմները, մոլեկուլները կամ իոնները բյուրեղացանցում տեղակալում են մյուս նյութի մասնիկներին: Բյուրեղացանցի տեսակը այդ պրոցեսում պահպանվում է: Տեղակալման պինդ լուծույթներ առաջացնում են այն կոմպոնենտները, որոնք ունեն համանման քիմիական բանաձևեր և մոլեկուլների ատոմների կամ իոնների չափսերի աննշան տարբերություններ:

Ներդրման պինդ լուծույթներ սովորաբար առաջացնում են մետաղներում լուծվող, ոչ մետաղները (ջրածին, բոր, ածխածին, ազոտ): Ոչ մետաղի ատոմները դասավորվում են մետաղների ատոմների շարանքներում: Հեղուկ և պինդ ֆազերում, կոմպոնենտների անսահման լուծելիությամբ, երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը պատկերված է նկ. 44-ում: Վերևի aLb կորը լիկվիդուսի գիծն է, ներքևի aSb-ն՝ սոլիդուսի: Երկու կորերի առկայությունը ցույց է տալիս, որ տվյալ ջերմաստիճանում հավասարակշռության մեջ գտնվող պինդ և հեղուկ լուծույթների բաղադրություն-



Նկ. 44. Հեղուկ և պինդ վիճակներում, կոմպոնենտների անսահման լուծելիությամբ երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը

ները տարբեր են: Այսպես, օրինակ՝ t_1 ջերմաստիճանում $b_1(x_0)$ բաղադրության պինդ լուծույթին համապատասխանում է $a_1(x_1)$ բաղադրության հեղուկ լուծույթ, իսկ $b_2(x)$ բաղադրությանը՝ $a_2(x_2)$, այսինքն, հեղուկ լուծույթը ավելի հարուստ է հալման ցածր ջերմաստիճան ունեցող կոմպոնենտով, իսկ պինդ ֆազը՝ ավելի դժվարահալ կոմպոնենտով: Լիկվիդուսի և սուլիդուսի կորերի վրա սլաքներով ցույց է տրված համակարգի ֆազերի բաղադրության փոփոխության ուղղությունը սառեցման ժամանակ: Փորձով ապացուցված է, որ սկզբում իրենց քիմիական բաղադրությամբ տարբերվող պինդ ֆազի բյուրեղները աստիճանաբար հավասարեցնում են իրենց բաղադրությունը, և այդպիսով, պինդ լուծույթը միաֆազ համակարգ է: Պինդ լուծույթի բաղադրության հավասարեցումը կատարվում է դիֆուզիայի միջոցով: Պինդ լուծույթների անընդհատ շարքի գոյացումը հաճախ դիտվում է մետաղների հալման, բնության մեջ ապարների առաջացման ժամանակ (օրինակ՝ դաշտային շպաթների և այլն):

Երբեմն կոմպոնենտները պինդ վիճակում միմյանց մեջ դրսևորում են սահմանափակ լուծելիություն, այսինքն լուծվում են սահմանափակ (օրինակ՝ Pb—Sn, Cu—Ag և այլն): Այդ դեպքին համապատասխանող դիագրամի տեսքը չի քննարկվելու:

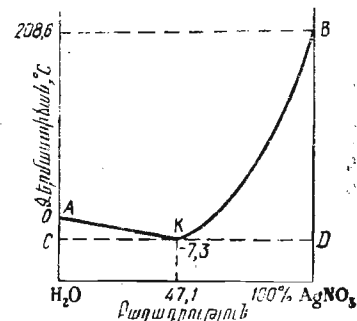
45. Երկկոմպոնենտ ջրա-աղային համակարգեր

Տարածված և գործնական տեսակետից կարևոր են այն ջրա-աղային համակարգերը, որոնցում կոմպոնենտներից մեկը ջուրն է, իսկ երկրորդը՝ ջրում լուծվող որևէ աղ: Ջրա-աղային համակարգերը սովորաբար ուսումնասիրում են մթնոլորտային ճնշման տակ: Քանի որ վերջինիս փոփոխությունները աննշան են, ապա ճնշման գործոնը հաշվի չեն առնում: Սովորաբար այդպիսի համակարգերի վիճակի դիագրամները, կառուցված ջերմաստիճան-բաղադրություն կոորդինատներում, հարթ են: Հազվագյուտ դեպքերում նրանց պատկերում են տարածության մեջ, հաշվի առնելով երրորդ՝ ճնշման երրորդ աստիճանը: Ջրա-աղային համակարգերի հարթ պատկերումը կարելի է դիտել որպես վիճակի տարածական դիագրամի հատումը հաստատուն ճնշման հարթությամբ:

Եթե աղը լուծման ժամանակ ջրի հետ չի առաջացնում բյուրեղահիդրատներ, ապա նրա վիճակի դիագրամը նման կլինի Cd—Bi համակարգի դիագրամին (տես նկ. 43): Սակայն ջրա-աղային համակարգերը տարբերվում են մետաղականներից նրանով, որ աղերի հալման ջերմաստիճանները, սովորաբար, շատ բարձր են, հաճախ լուծիչի կրիտիկական ջերմաստիճանից էլ բարձր: Դրա հետևանքով անհնար է պատրաստել

ջրի քիչ պարունակությամբ աղերի խառնուրդներ և (100 %) մաքուր աղերին մոտ բաղադրությամբ վիճակի դիագրամի տիրույթները չեն կարող ուսումնասիրվել:

Կոնցենտրացիաների բոլոր տիրույթներում հետազոտման համար հարմար է $H_2O—AgNO_3$ համակարգը, քանի որ ջրի հետ արծաթի նիտրատը խառնվում է բոլոր հարաբերություններով (նկ. 45): A կետը սառույցի հալման ջերմաստիճանն է: $AgNO_3$ -ի ավելացման ժամանակ այդ ջերմաստիճանը իջնում է ընդհուպ մինչև էվտեկտիկական K կետը (47,1 կշռ. % $AgNO_3$, $t_{\text{այլ}} = -7,3^\circ C$): 47,1 %-ից քիչ $AgNO_3$ պարունակող լուծույթներից սառեցման ժամանակ անջատվում են սառույցի բյուրեղներ (AK գիծը): B կետը համապատասխանում է աղի հալման ջերմաստիճանին: Ջրի ավելացման ժամանակ $AgNO_3$ -ի հալման ջերմաստիճանը իջնում է մինչև K կետը: BK գիծը բնութագրում է որոշակի ջերմաստիճանում տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթների հավասարակշռությունը (47,1 %-ից ավելի $AgNO_3$ -ի պարունակության դեպքում) $AgNO_3$ -ի բյուրեղների հետ: Նրան, սովորաբար, անվանում են աղի լուծելիության կոր (կամ ճյուղ): Կոնցենտրացիաների այդ տիրույթում, լուծույթների սառեցման ժամանակ անջատվում են $AgNO_3$ -ի բյուրեղներ:



Նկ. 45. $H_2O—AgNO_3$ վիճակի համակարգի դիագրամը

Ջրա-աղային համակարգերում էվտեկտիկան կոչվում է կրիտիկալ, իսկ նրան համապատասխանող ջերմաստիճանը՝ կրիտիկալային կետ: Կրիտիկալային սառույցի և աղի մանր բյուրեղների մեխանիկական խառնուրդ է: Կրիտիկալային խառնուրդները հալման ցածր և հաստատուն ջերմաստիճանների շնորհիվ օգտագործում են իբրև սառեցնող խառնուրդներ:

2-րդ աղյուսակում բերված են մի քանի կրիտիկալային խառնուրդների բաղադրությունն ու հալման ջերմաստիճանը:

$H_2O—AgNO_3$ դիագրամի AKB գծից վերև ընկած տիրույթը բնութագրում է ջրում $AgNO_3$ -ի չափեցած լուծույթները: Այս դեպքում համակարգերը բիվարիանտ են, կարելի է մինչև որոշակի սահմանը կամայականորեն փոփոխել երկու պայման՝ և՛ լուծիչների ջերմաստիճանը, և՛ կոնցենտրացիան: Ֆազերի թիվը չի փոխվի: AK և BK գծերի, ինչպես նաև նրանցով և K կետով անցնող սուլիդուսի CD գծով սահմանափակված տիրույթների ցանկացած կետերը արտահայտում են երկֆազ

համակարգերի համասարակշռությունները որոշակի պայմաններում (գոլորշանման ֆազը հաշվի չի առնվում)՝ $C=1$:

Աղյուսակ 2

Մի քանի կրիտիկորատային խառնուրդների հալման ջերմաստիճանն ու բաղադրությունը

Աղ	Կրիտիկորատային ջերմաստիճան, °C	Կրիտիկորատում անջուր աղք. կշռ.
KNO ₃	-2,9	10,9
KCl	-11,1	19,8
NH ₄ Cl	-16,0	19,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	-19,05	38,4
NaCl	-21,2	22,42
NaBr	-24,0	41,3
CaCl ₂ · 6H ₂ O	-55,0	29,0

Կրիտիկորատային կետում համակարգը անվարիանտ է: Լուծույթից միաժամանակ անջատվում են սառույցի և AgNO₃-ի բյուրեղները: Գոյանում է էվտեկտիկական խառնուրդ ($\Phi=3$, $C=0$): Այդ պատճառով կրիտիկորատային կետը խիստ որոշակի է ինչպես ըստ բաղադրության, այնպես էլ ըստ ջերմաստիճանի: Պայմաններից անգամ մեկի փոփոխությունը հանգեցնում է որևիցե ֆազի անհայտացմանը:

Ջրա-աղային համակարգերի դիագրամով որոշում են տվյալ ջերմաստիճաններում աղերի լուծելիությունը, ինչպես նաև կրիտիկորատային խառնուրդների բաղադրությունն ու հալման ջերմաստիճանը:

46. Քիմիական միացություններ առաջացնող երկկոմպոնենտ համակարգեր: Հասկացություն ֆիզիկաքիմիական անալիզի մասին

Եթե կոմպոնենտները ընդունակ են փոխազդելու միմյանց՝ առաջանելով մեկ կամ մի քանի քիմիական միացություններ, ապա հալույթային դիագրամի տեսքը բարդանում է: Կորերի վրա գոյանում են ինչ կամ մի քանի մաքուր կետեր: Վիճակի դիագրամի վրա մաքուր նյութերի թիվը համապատասխանում է համակարգում առաջացող քիմիական միացություններին: Մաքսիմումի կետերից արմատների ստանցքի վրա իջեցնելով ուղղահայացներ, կարելի է որոշել առաջացած քիմիական միացությունների բաղադրությունն ու բանաձևերը:

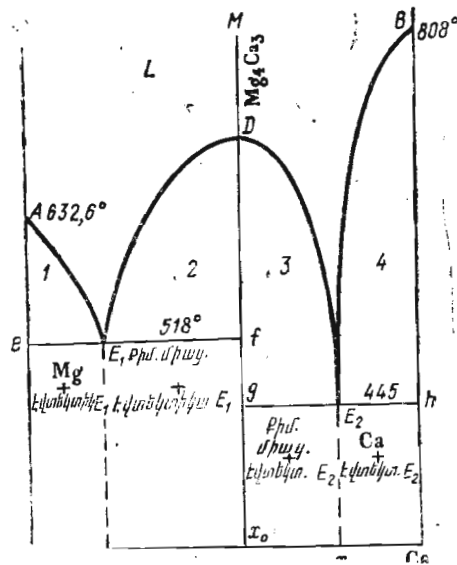
Քննարկենք մեկ քիմիական միացությամբ դժվարահալ Mg—Ca համակարգի վիճակի ֆազային դիագրամի պարզագույն դեպքը (նկ. 46):

X₀ բաղադրության դեպքում մետաղները (մագնեզիումը և կալցիումը) ընդունակ են գոյացնելու D կետին համապատասխան հալման ջերմաստիճանով Mg₄Ca₃ քիմիական միացությունը: Հալունության կորի վրա D մաքսիմալ կետի (ըստ ջերմաստիճանի) առաջացման պատճառը կարելի է պարզել՝ տանելով D կետով MN գիծը և ուսումնասիրելով առաջացած երկու մասնակի երկկոմպոնենտ համակարգերը՝ Mg—Mg₄Ca₃ և Mg₄Ca₃—Ca: Երկու մասնակի դիագրամն էլ նման են նախկինում քննարկված Bi—Cd դիագրամին: A կետը մաքուր մագնեզիումի հալման կետն է (632,6° C): Նրան կալցիում ավելացնելիս մագնեզիումի հալման կետը սահուն կերպով իջնում է AE₁ գծով մինչև E₁ էվտեկտիկ կետը:

Մաքսիմումի D կետը համապատասխանում է մաքուր Mg₄Ca₃ քիմիական միացության (երբ չկա Ca-ի կամ Mg-ի ավելցուկ) հալման ջերմաստիճանին: Կոմպոնենտները վեբցված են քիմիական միացության առաջացման անհրաժեշտ խիստ ստեխիոմետրիկ քանակներով: D կետից ձախ համաձուլվածքները պարունակում են մագնեզիումի ավելցուկ: Հեղուկ համաձուլվածքում քիմիական միացություն առաջանում է այնքան ժամանակ, քանի դեռ ամբողջ կալցիումը չի կապվել մագնեզիումի կողմից: Մագնեզիումի մնացած ավելցուկը կգործի որպես միացության խառնուրդ՝ իջեցնելով նրա հալման ջերմաստիճանը: Մագնեզիումի AE₁ և քիմիական միացության DE₁ բյուրեղացման կորերը հատվում են E₁ կետում: Այդ կետին համապատասխանող ջերմաստիճանին և բաղադրությանը հասնելիս Mg-ից և Mg₄Ca₃-ից բաղկացած էվտեկտիկական խառնուրդը սկսում է բյուրեղանալ:

D կետից աջ մետաղների համաձուլվածքները իրենց բաղադրություններում պարունակում են կալցիումի ավելցուկ, համեմատած այն քանակի հետ, որն անհրաժեշտ է քիմիական միացության առաջացման համար: Այս դեպքում ավելցուկ կալցիումը նույնպես կնպաստի առաջացող քիմիական միացության հալման կետի իջեցմանը, ընդհուպ մինչև E₂ բաղադրության էվտեկտիկայի ջերմաստիճանը (Mg₄Ca₃-ի և Ca-ի բյուրեղների խառնուրդը): Եվ այսպես, միայն D կետին համապատասխանող բաղադրությունը, որտեղ չի պարունակվում ոչ կալցիումի, ոչ էլ մագնեզիումի ավելցուկ, այսինքն՝ երկու մետաղները վերցված են մաքուր քիմիական միացություն առաջացնելու անհրաժեշտ քանակներով, կունենա առավելագույն հալման ջերմաստիճան: Այժմ, եթե միացենք այդ երկու մասնակի դիագրամները, ապա կստանանք Mg—Ca վիճակի ընդհանուր դիագրամը՝ Mg₄Ca₃ մեկ քիմիական միացությամբ:

Տվյալ դիագրամի վրա AE₁DE₂B կորը շիկվիդուսի գիծն է: Այն անցնում է մեկ մաքսիմումով: Նրանից վերև գտնվում է Ca-ի և Mg-ի



Նկ. 46. Mg—Ca համակարգի վիճակի դիագրամը

համասարակշռությանը կալցիումով հարուստ հեղուկ հալույթների հետ: Սուլիդուսի գծից ներքև ընկած տիրույթների բյուրեղական ֆազերը նշված են Mg—Ca համակարգի դիագրամի վրա (տես նկ. 46): D կետում (բացահայտ մաքսիմում) հեղուկ ֆազի բաղադրությունը հալույթից անջատվող Mg_4Ca_3 քիմիական միացության բաղադրության հետ նույնն է, որը խոսում է տվյալ միացության կայունության մասին: Այն դեպքում, երբ առաջացող քիմիական միացությունը կայուն չէ և մինչև սեփական հալման ջերմաստիճանին հասնելը քայքայվում է, ապա հալունության դիագրամի վրա մաքսիմում չի ստացվում:

Նկ. 47-ը այդ տիպի վիճակի դիագրամ է (թաքնված մաքսիմումը ցույց է տրված կետագծով):

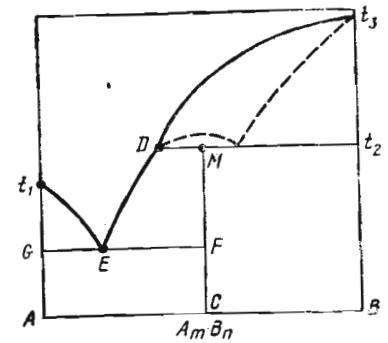
C կետին համապատասխանող քիմիական միացության բաղադրությունը (A_mB_n) կայուն է միայն մինչև t_2 ջերմաստիճանը: Այդ ջերմաստիճանում (A_mB_n -ի հալման ջերմաստիճանից ցածր է) միացությունը քայքայվում է, գոյացնելով երկու ֆազ՝ հեղուկ D հալույթ և B կոմպոնենտի բյուրեղներ: Միաժամանակ ընթանում է և հակառակ պրոցեսը՝ հեղուկ D ֆազի և B կոմպոնենտի բյուրեղների փոխադրման հետևանքով A_mB_n -ի բյուրեղների առաջացումը: t_2 -ից բարձր ջերմաստիճաններում (բայց t_3 -ից ոչ բարձր) B կոմպոնենտով հարուստ հալույթներից անջատվում են միայն B-ի բյուրեղները, քանի որ այդ տիրույթում քիմիական միացությունն արդեն գոյություն չունի: Ինչքան կոմպոնենտները

շատ են հակված քիմիական միացություններ առաջացնելու, այնքան ֆազային դիագրամների վրա շատ կգոյանան բացահայտ և թաքնված մաքսիմումներ:

Ca—Mg զույգի դիագրամի նման մեկ քիմիական միացությամբ դիագրամներ առաջացնում են Mg—Pb ($PbMg_2$ միացությամբ), Mg—Sn ($SnMg_2$ միացությամբ), Mg—Si (Mg_2Si միացությամբ) և այլ զույգերը: Մի շարք դեպքերում գոյացած միացությունները ենթարկվում են վալենտականության կանոնին: Որոշ դեպքերում այդ կանոնը չի կատարվում (օրինակ՝ Mg_4Ca_3): Համակարգերի ուսումնասիրությունը ջերմային անալիզի մեթոդով զգալիորեն ընդլայնեց քիմիզմի մասին եղած պատկերացումները:

Ջրա-աղային համակարգերում բյուրեղահիդրատների գոյացումը (աղերի քիմիական միացությունները ջրի հետ) նույնպես ուղեկցվում է ֆազային դիագրամների լուծելիության կորերի վրա մեկ կամ մի քանի մաքսիմումների (ըստ հնարավոր բյուրեղահիդրատների թվի) և տարբեր բաղադրության բյուրեղահիդրատների միջև մի շարք էվտեկտիկաների գոյացումով:

Առաջնորդվելով հալունության դիագրամներով, կարելի է ընտրել հալման որոշակի ջերմաստիճանով (բարձր կամ ցածր) օժտված համաձուլվածքների բաղադրությունը: Եթե նյութերի տվյալ զույգից հարկավոր է ստանալ ցածր հալման ջերմաստիճանով համաձուլվածք, ապա կոմպոնենտները վերցնում են էվտեկտիկական համաձուլվածքին համապատասխան հարաբերությամբ: Դիագրամից կարելի է որոշել նաև առավել բարձր հալման ջերմաստիճաններով, լավ մեխանիկական հատկություններով օժտված (մանրահատիկավոր էվտեկտիկական համաձուլվածքներ) համաձուլվածքների բաղադրությունը, առաջացող միացությունների կայունության և տրոհման տիրույթները, պինդ լուծույթների տիրույթները, նոր բյուրեղական մոդիֆիկացիաների գոյացման պայմանները և այլն: Վիճակի ֆազային դիագրամները մեծ կիրառություն ունեն տարբեր համաձուլվածքների ստացման գործում, մետաղախառմաների, ապակու, ցեմենտի, կրակադիմացկուն նյութերի ստացման բովանդակների բաղադրությունները հաշվարկելիս: Վիճակի դիագրամները օգտագործում են նաև համաձուլվածքի բաղադրությունը որոշելու



Նկ. 47. A_mB_n անկայուն քիմիական միացություն առաջացնող համակարգի վիճակի դիագրամ

համար՝ նախօրոք ճիշտ որոշելով նրա հալման ջերմաստիճանը (այսինքն, անալիզի նպատակներով): Ընդ որում շատ կարևոր է, որպեսզի տվյալ խառնուրդը զերծ լինի կողմնակի այլ նյութերի առկայությունից, որոնք կարող են աղավաղել անալիզի արդյունքները:

Սովետական Միությունում ֆազային հալասարակշռությունների ուսումնասիրության բնագավառում աշխատել է հայրենական արդյունաբերության ականավոր գործիչ և խոշորագույն գիտնական Ն. Ս. Կուռնակովը (1860—1941): Կուռնակովի կողմից կատարած տարբեր աղային համակարգերում հալասարակշռությունների ուսումնասիրությունը նպաստեց բնության մեջ աղերի բյուրեղացման պայմանների պարզաբանմանը, ինչը և հնարավորություն տվեց գիտականորեն օգտագործել մեր երկրի աղային հարստությունները: Կուռնակովը իր աշակերտների հետ միասին մշակեց Կասպից ծովի ծովածոցի՝ Կարա-բողազ-գյուլի ջրից գլատերեջան աղի՝ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ արտահանման մեթոդները, Սոլի-կամսկի կառնալիտի՝ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ի վերամշակումը, նրանից մաքուր վիճակում կալիումի քլորիդի անջատման և բույսերի կողմից հեշտ յուրացվող ֆոսֆորա-ամոնիակա-կալիումական կոնցենտրիկ պարարտանյութերի ստացումը և այլն:

Կուռնակովի կողմից կատարվել են մետաղական համաձուլվածքների հետազոտման ուղղությամբ մի շարք աշխատանքներ: Այդ աշխատանքները նպաստեցին մի շարք արժեքավոր համաձուլվածքների պատրաստմանն ու տեխնիկայում նրանց օգտագործմանը: Այդ և շատ այլ աշխատանքներում Կուռնակովը հմտորեն համատեղում էր տեսությունը և պրակտիկան, գիտության և արդյունաբերության շահերը: Այսպես, օրինակ՝ նրա կողմից ապացուցված մետաղների պինդ լուծույթների առաջացման ժամանակ էլեկտրահաղորդականության և ջերմաստիճանային գործակցի նվազեցման փաստը նպաստեց ռեոստատային համաձուլվածքների արտադրության դարգացման հաջողությանը:

Մետաղների համաձուլվածքների բնագավառում կատարած աշխատանքներով Կուռնակովը մետաղագիտության մեջ ստեղծեց նոր ուղղություն, որի գլխավոր յուրահատկությունն է բաղադրությունից և ջերմաստիճանից կախված մետաղական համակարգերի մեխանիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը: Այդ կախվածությունը հնարավոր է դարձնում պարզելու ֆազերի ֆիզիկա-քիմիական բնույթը և գոյություն ունենալու սահմանները, ստեղծելով նախադրյալներ՝ ընտրելու արդյունաբերության համար կարևոր նշանակություն ունեցող մետաղական նյութերի բաղադրությունն ու մշակման պայմանները:

Մետաղական համաձուլվածքների և աղային համակարգերի բնագավառներում Կուռնակովի կատարած աշխատանքները հիմք հանդիսացան քիմիայում նոր բաժնի՝ ֆիզիկաքիմիական անալիզի ստեղծմանը, որն

ուսումնասիրում է նյութերի փոխարկումները ֆիզիկական և երկրաչափական մեթոդների միջոցով:

Ֆիզիկաքիմիական անալիզի հիմքում ընկած է համակարգի բաղադրության և փորձով որոշվող ֆիզիկական հատկությունների կախվածության քանակական ուսումնասիրությունը. օրինակ՝ կարծրության, մածուցիկության, էլեկտրահաղորդականության, բյուրեղացման ջերմաստիճանի, մակերեսային լարվածության և այլն: Փորձական եղանակով գտնված հարաբերակցությունները արտահայտվում են գրաֆիկորեն՝ բաղադրություն-հատկություն դիագրամների տեսքով, որոնք կոչվում են նաև Բիմիակաև դիագրամներ: Հալունության դիագրամների (Եբյուրեղ — բաղադրություն) կառուցման ու վերծանման վրա հիմնված նախկինում քննարկված համաձուլվածքների ջերմային անալիզը ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մասնավոր դեպքն է:

Քիմիական դիագրամների երկրաչափական ուսումնասիրությունը հնարավորություն է տալիս եզրակացնելու կոմպոնենտների փոխադրեցություն բնույթի (մեխանիկական խառնուրդներ են կազմում նրանք, թե՞ պինդ լուծույթներ կամ քիմիական միացություններ), քիմիական բաղադրության համակարգում առաջացող ֆազերի բնույթի և նրանց գոյության սահմանների մասին՝ չանջատելով նրանց համակարգից, ինչպես այդ արվում է սովորական քիմիական անալիզի ժամանակ: Սա խոսում է ֆիզիկաքիմիական անալիզի մեծ առավելության մասին: Քիմիական դիագրամների երկրաչափական հետազոտման հիմքում ընկած են Կուռնակովի կողմից առաջարկված երկու սկզբունք՝ 1) անընդհատության սկզբունք, 2) համապատասխանության սկզբունք:

Ըստ առաջին սկզբունքի՝ համակարգի բաղադրության անընդհատ փոփոխությունը հանգեցնում է նրա հատկությունների անընդհատ փոփոխության: Երկրորդ սկզբունքի համաձայն համակարգի յուրաքանչյուր ֆազին (կամ ֆազերի համալիրին) քիմիական դիագրամի վրա համապատասխանում է որոշակի երկրաչափական տեսք: Ի լրացումն տվյալ սկզբունքի, 1912 թ. Կուռնակովը մտցրեց հասկացություն քիմիական դիագրամի սինգուլյար (ղայտնյան) կետերի մասին: Որոշակի, չդիսոցված քիմիական միացությանը քիմիական դիագրամի վրա համապատասխանող կետը կոչվում է սինգուլյար: Տվյալ համակարգի ցանկացած ֆիզիկական հատկություն ուսումնասիրելիս (հալման ջերմաստիճան, մածուցիկություն, խտություն և այլն) դիագրամի այդ բնութագրական կետը (մաքսիմումի, մինիմումի կամ միևնույն կորի երկու ճյուղերի հատման կետը) միշտ ընկած է միևնույն քիմիական բաղադրության տիրույթի մոտ:

«Քիմիան, ասում էր Կուռնակովը, ստանում է միջազգային երկրաչափական լեզու, քիմիական բանաձևերի լեզվին համանման, բայց

անհամեմատ ավելի ընդհանուր, որովհետև վերաբերվում է ոչ միայն որոշակի միացություններին, այլև բոլոր քիմիական փոխարկումներին»։ Ֆիզիկաքիմիական անալիզը ներկայումս ստացել է լայն կիրառություն հետազոտական աշխատանքներում իբրև առավել ընդհանուր, նուրբ և վստահելի մեթոդ նյութերի և նրանց փոխարկումների հետազոտման համար։ Այն կիրառվում է քիմիայի և քիմիական տեխնոլոգիայի բոլոր բնագավառներում, ինչպես նաև հանքագիտության, մետալուրգիայի, հալուրգիայի (աղային արդյունաբերություն) և այլ գիտություններում։ Ֆիզիկաքիմիական անալիզի մասնավոր դեպքը բարդ համակարգերի տարբեր ֆիզիկական հատկությունների օգտագործումն է նրանց բաղադրության որոշման համար։ Անալիզի ֆիզիկաքիմիական մեթոդները՝ շնորհիվ կատարման արագության, ավտոմատացման, տվյալների իրական գնահատման և փոքր քանակների որոշման հնարավորություններին, հաճախ անփոխարինելի են դառնում արտադրական վերահսկողության կատարման ժամանակ։ Սակայն ավելի հաճախ, հատկապես էքսպրես-լաբորատորիաներում, ֆիզիկաքիմիական մեթոդները (զուլաչափական, սպեկտրալ, չլոլյարոգրաֆիական, ռեֆրակտոմետրիկական և այլն) դուրս են մղում քիմիական անալիզի ավելի երկարատև և քրտնաջան մեթոդները։

Բ. ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԵՐ

47. Լուծույթները ֆիզիկաքիմիական համակարգեր են։

Լուծույթների կոնցենտրացիան

Լուծույթներ են կոչվում երկու կամ մի քանի նյութերից բաղկացած հոմոգեն համակարգերը, որոնց բաղադրությունը կարող է փոփոխվել բավական լայն սահմաններում։ Լուծույթների հատկությունները (խտություն, եռման ջերմաստիճան, սառեցման ջերմաստիճան, մածուցիկություն և այլն) որպես կանոն, փոխվում են աստիճանաբար, սահունորեն։ Լուծույթները մեծ դեր են խաղում բնության մեջ և տեխնիկայում։ Բոլոր բնական ջրերը (ծովի, գետի, հանքային) և կենդանիների և բույսերի բջիջներում պարունակվում են տարբեր աղերի և լուծույթներ։ Լուծույթները մեծ կիրառություն ունեն քիմիական տեխնոլոգիայում, լաբորատոր պրակտիկայում, կենցաղում։

XIX դարի վերջում նշվեց լուծույթների ուսումնասիրման երկու ուղղություն։ Նրանցից մեկի համաձայն լուծույթները դիտվում էին իբրև զուտ ֆիզիկական համակարգեր, որոնցում լուծիչը կատարում է շեղոք միջավայրի դեր, իսկ լուծված նյութը բաշխվում է նրա ծավալով

մեկ՝ զազերին համանման (Վանտ-Հոֆի նոսր լուծույթների ֆիզիկական տեսություն)։

Երկրորդ ուղղությունը զարգացնում էր Մենդելեևը, Այն հենվում էր լուծույթների կոմպոնենտների փոխազդեցության ուսումնասիրման վրա (լուծույթների ֆիզիկական տեսություն)։ Սակայն Մենդելեևը չէր ժխտում նաև լուծույթների ֆիզիկական տեսությունը, Նա նշում էր ֆիզիկական և քիմիական պատկերացումներն ընդգրկող լուծույթների ընդհանուր տեսության ընդգծման անհրաժեշտությունը։

Ներկայումս լուծույթները դիտվում են իբրև ֆիզիկաքիմիական համակարգեր, որոնք իրենց հատկություններով զբաղեցնում են միջանկյալ դիրք մեխանիկական խառնուրդների (ֆիզիկական համակարգերի) և քիմիական միացությունների միջև։ Մեխանիկական խառնուրդների և լուծույթների ընդհանրությունն այն է, որ երկուսում էլ պահպանվում են վերցված նյութերի քիմիական հատկությունները։ (Քիմիական միացություններում ելահյուլների հատկությունները անհայտանում են և առաջանում են նորերը։) Լուծույթները և մեխանիկական խառնուրդները չունեն հաստատուն բաղադրություն, իսկ քիմիական միացությունների բաղադրությունը խիստ հաստատուն է։ Լուծույթները հոմոգեն համակարգեր են, մեխանիկական խառնուրդներ՝ հետերոգեն։ Որոշ առումով լուծույթները միանման են քիմիական միացություններին։ Այսպես, օրինակ՝ նյութերի լուծումը և քիմիական փոխազդեցությունը ուղեկցվում են ջերմային էֆեկտներով, այն դեպքում երբ սովորական խառնման ժամանակ ջերմաէֆեկտներ չեն նկատվում։

Այսպիսով, լուծույթները ամբողջովին չի կարելի վերագրել ոչ մեխանիկական խառնուրդներին, ոչ էլ քիմիական միացություններին։ Դրանք մեխանիկական խառնուրդների և քիմիական միացությունների միջև միջանկյալ համակարգեր են իրենց բնորոշ ֆիզիկաքիմիական, օրինաչափություններով։

Ըստ ազդեցատային վիճակի լուծույթները բաժանվում են երեք խմբի՝ 1) զազերի լուծույթները զազերում (զազային խառնուրդներ) 2) հեղուկ լուծույթներ, 3) պինդ լուծույթներ։

Այս բաժնում կքննարկվեն միայն հեղուկ լուծույթները։

Լուծույթների մեծ և կարևոր խումբը՝ հեղուկ լուծույթները, իրենց հերթին բաժանվում են՝ 1) պինդ նյութերի լուծույթները հեղուկներում, 2) հեղուկների լուծույթները հեղուկներում, 3) զազերի լուծույթները հեղուկներում։

Յուրաքանչյուր լուծույթի հիմնական բնութագիրը՝ նրա կոնցենտրացիան է, որը ցույց է տալիս, թե ինչպիսի հարաբերությամբ են (կշռային կամ ծավալային) վերցված լուծիչը և լուծվող նյութը։ Որպես կանոն, լուծիչի դերում հանդես է գալիս այն կոմպոնենտը, որը լուծույ

թում գտնվում է համամետաբար մեծ քանակությամբ: Քիմիայում լուծույթների կոնցենտրացիան ավելի հաճախ արտահայտում են՝

1) կշռային տոկոսներով (100 գ լուծույթում լուծված նյութի գրամ-ների քանակով),

2) լուծույթի 1000 սմ³-ում լուծված նյութի գրամ-էկվիվալենտների թվով (նորմալություն),

3) լուծույթի 1000 սմ³-ում լուծված նյութի մոլերի թվով (մոլայություն),

4) 1000 գ լուծիչում լուծված նյութի մոլերի թվով (մոլայություն),

5) մոլային բաժիններով կամ մոլային տոկոսներով: Մոլային բաժինը ցույց է տալիս, թե լուծված նյութը (կամ լուծիչը) լուծույթի ընդհանուր մոլերի որ մասն է կազմում:

Լուծույթների կոնցենտրացիաների արտահայտման համար ֆիզիկական քիմիայում օգտագործում են գլխավորապես 3-րդ, 4-րդ և 5-րդ եղանակները:

Եթե նշանակենք լուծված նյութի մոլերի թիվը N_b -ով, իսկ լուծիչի մոլերի թիվը՝ N_a -ով, ապա՝

$$\frac{n_b}{n_a + n_b} = N_b$$

հարաբերությունը լուծված նյութի մոլային բաժինն է, իսկ $\frac{n_a}{n_a + n_b} = N_a$

լուծիչի մոլային բաժինը: Հարյուր անգամ մեծացված մոլային բաժինները կոչվում են մոլային տոկոսներ: $N_a + N_b = 1$, այսինքն լուծիչի և լուծված նյութի մոլային բաժինների գումարը հավասար է մեկի, իսկ նրանց մոլային տոկոսների գումարը հավասար է 100-ի:

48. Պինդ նյութերի լուծույթները հեղուկներում

Լուծումը՝ ինքնաբերաբար և ազատ էներգիայի նվազմամբ ընթացող մի պրոցես է, երբ կա շփում լուծվող նյութի և լուծիչի միջև: Հեղուկներում պինդ նյութերի լուծման պրոցեսն ունի երկու ստադիա՝ 1) բյուրեղացանցի քայքայումը, 2) լուծված նյութի դիֆուզիան լուծիչի ծավալի մեջ: Առաջին պրոցեսում ակտիվ դեր են կատարում լուծիչի մոլեկուլները, որոնք, անցնելով լուծվող նյութի բյուրեղացանցի մեջ, թուլացնում են մասնիկների միջև կապի ուժերը և նպաստում նյութի անցմանը պինդ վիճակից հեղուկ ագրեգատային վիճակի: Առանց այդպիսի անցման լուծումը անհնարին է: Երկրորդ ստադիան՝ նյութի դիֆուզիան ծա-

վալի մեջ, կատարվում է շատ դանդաղ, որն էլ հենց որոշում է լուծման պրոցեսի ընդհանուր ցածր արագությունը:

Լուծման արագությունը կարելի է մեծացնել նյութի մանրացմամբ (մեծանում է լուծվող նյութի շփման մակերեսը լուծիչի հետ), խառնումով և լուծույթի տաքացմամբ: Լուծման արագությունը փոխվում է ըստ ժամանակի: Լուծույթի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց լուծման արագությունը փոքրանում է, քանի որ ավելի հավանական է դառնում հակառակ պրոցեսը՝ մասնիկների վերադարձը լուծույթից դեպի բյուրեղացանց (բյուրեղացման պրոցեսը):

Երբ լուծիչը շփվում է մեծ քանակությամբ լուծվող նյութի հետ, ապա որոշ ժամանակ անց լուծույթը դառնում է հազեցած: Հազեցած է կոչվում այնպիսի լուծույթը, որը լուծվող նյութի ավելցուկի հետ գրտնրվում է ֆազային դինամիկ հավասարակշռության մեջ: Այդպիսի լուծույթում ժամանակի միավորում նույնքան նյութ է բյուրեղանում, որքան լուծվում է (բյուրեղացման արագությունը հավասար է լուծման արագությանը): Այդ պատճառով տվյալ նյութի համար տվյալ ջերմաստիճանում հազեցած լուծույթի կոնցենտրացիան հաստատուն մեծություն է: Այդ կոնցենտրացիան էլ ահա բնութագրում է տվյալ նյութի լուծելիությունը:

Յուրաքանչյուր լուծույթ, որի կոնցենտրացիան փոքր է տվյալ ջերմաստիճանում հազեցած լուծույթի կոնցենտրացիայից, կոչվում է չհազեցած: Այդպիսի լուծույթում հնարավոր է որոշ քանակությամբ նյութի լրացուցիչ լուծում (մինչև հազեցում):

Լուծույթը, որի կոնցենտրացիան ավելի է տվյալ պայմաններում հազեցած լուծույթի կոնցենտրացիայից, կոչվում է գերհազեցած: Այդպիսի լուծույթներ կարելի է ստանալ հազեցմանը մոտ կոնցենտրացիաներ ունեցող չհազեցած լուծույթների զգույշ սառեցմամբ: Զերմաստիճանի իջեցման ժամանակ ընկնում է նյութերի լուծելիությունը: Վերջապես, մի որոշ ջերմաստիճանում պետք է սկսվի բյուրեղացում, սակայն շատ հաճախ նյութը չի բյուրեղանում: Նրա բաղադրությունը լուծույթում ավելին է, քան տվյալ ջերմաստիճանում հազեցած լուծույթի կոնցենտրացիան, այսինքն նկատվում է գերհազեցում: Գերհազեցած լուծույթները անկայուն են (մեթաստաբիլ են): Ուժեղ թափահարումը կամ «զրգոխը» մտցնելը (լուծված նյութի բյուրեղ կամ նրա հետ իզոմորֆ նյութ) առաջացնում է ակնթարթային բյուրեղացում: Գերհազեցած լուծույթը դառնում է հազեցած. նյութի ավելցուկը անջատվում է նրստավածքի ձևով, իսկ լուծույթի ջերմաստիճանը, բյուրեղացանցի գոյացման էներգիայի անջատման հետևանքով, բարձրանում է: Գերհազեցած լուծույթները ուսումնասիրել է Տ. Ե. Լովիցը (1785): Գերհազեցումը, իբրև ոչ ցանկալի երևույթ, հարկ է լինում հաշվի առնել անալիտիկ

քիմիայում նստվածքների ստացման ժամանակ (օրինակ՝ K^+ , Na^+ կատիոնների որակական որոշման ժամանակ և այլ դեպքերում): Պինդ նյութերի լուծելիությունը հեղուկներում կախված է լուծվող նյութի և լուծիչի բնույթից, ինչպես նաև ջերմաստիճանից: Բնության մեջ բացարձակապես անլուծելի նյութեր գոյություն չունեն: Գործնականորեն ջրում անլուծելի են $BaSO_4$, $AgCl$, $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$ և այլ նյութեր: Միևնույն նյութը տարբեր լուծիչներում լուծվում է տարբեր չափով: Այդ երևույթ է 3-րդ աղյուսակի տվյալներից:

Աղյուսակ 3

Մի քանի նյութերի լուծելիությունը տարբեր լուծիչներում 25° C-ում

Լուծիչ	Լուծված նյութը գ-մոլ/1000գ լուծիչում		
	կալիումի յոդիդ	միզանյութ	նավթաիին
Ջուր	8,91	14,3	0,00024
Մեթիլ սպիրտ	1,09	3,0	0,75
Էթիլ սպիրտ	0,13	0,96	0,88
Պրոպիլ սպիրտ	0,026	—	0,75

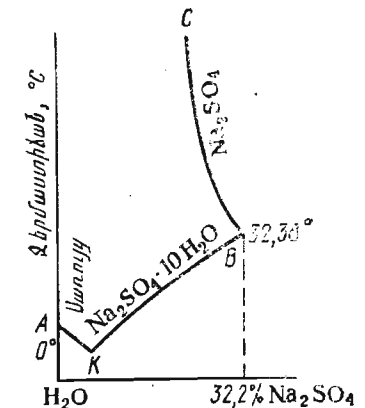
Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ պինդ նյութերի ճնշող մեծամասնության լուծելիությունը մեծանում է (օրինակ՝ $AgNO_3$, $CuSO_4 \times 5H_2O$, KCl , KNO_3 , KOH և այլն): $NaCl$ -ի, $AlCl_3$ -ի նման նյութերի լուծելիությունը մեծանում է աննշան: Լիթիումի և կալցիումի որոշ միացությունների լուծելիությունը ջերմաստիճանի բարձրացումից նույնիսկ ընկնում է: Տարբեր ջերմաստիճաններում որոշ նյութերի լուծելիության տվյալները բերված են 4-րդ աղյուսակում:

Աղյուսակ 4

Նյութերի լուծելիությունը ջրում (անջուր նյութի գրամներով 100 գ լուծույթում):

Նյութը	Ջերմաստիճան, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$AgNO_3$	55,6	63,3	69,5	74,0	77,0	80,2	82,5	86,7	90,0
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	12,9	14,8	17,2	20,0	22,5	25,0	28,5	35,5	43,0
KNO_3	11,7	17,3	24,1	31,5	39,1	46,2	52,5	62,8	71,1
$NaCl$	26,3	26,3	26,4	26,5	26,7	26,9	27,0	27,6	28,1
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	26,2	—	25,7	—	24,5	—	24,0	23,1	22,8
$Ca(OH)_2$	0,19	0,18	0,17	0,16	0,14	0,13	0,12	0,08	—

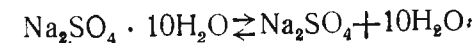
Բերված տվյալներից երևում է, որ 0°-ից 100° C-ի սահմաններում KNO_3 -ի լուծելիությունը մեծացել է մոտավորապես 6 անգամ, ջերմաստիճանների նույն միջակայքում $NaCl$ -ի լուծելիությունը՝ ընդամենը 7 %-ով, իսկ $Ca(OH)_2$ -ինը իջել է ավելի քան երկու անգամ: Լուծելիության փոփոխությունը ջերմաստիճանից ընդունված է արտահայտել գրաֆիկորեն՝ լուծելիության կորերի տեսքով (լուծույթի բաղադրությունը տեղադրում են աբսցիսների առանցքի, իսկ ջերմաստիճանը՝ օրդինատների առանցքի վրա): Եթե լուծելիության կորը սահուն է, չունի կոտրվածքներ, ապա ցանկացած ջերմաստիճանում լուծույթից բյուրեղների ձևով անջատվում է նույն բաղադրության նյութ: Լուծելիության կորերի վրա մեկ կամ մի քանի կոտրվածքների գոյացումը խոսում է այն մասին, որ անջատվող բյուրեղների բաղադրության մեջ կատարվել են ինչ-որ փոփոխություններ (կամ բյուրեղահիդրատը անցել է անջուր աղի մեջ, կամ բյուրեղահիդրատում նվազել է ջրի քանակը): Երբեմն կորի վրա կոտրվածքը համապատասխանում է պոլիմորֆ փոխարկմանը: Քննարկենք $H_2O-Na_2SO_4$ երկկոմպոնենտ համակարգի դիագրամը (նկ. 48):



Նկ. 48. Հավասարակշռությունները ջուր-նատրիումի սուլֆատ համակարգում

AK գիծը բնութագրում է սառույցի բյուրեղների անջատումը աղի քիչ պարունակությամբ լուծույթներից: KBC կորը նատրիումի սուլֆատի լուծելիության կորն է: B կետում կորը կոտրվածք ունի: Մինչև 32,38°C-ը և լուծույթում 32,2 %-ից ցածր նատրիումի սուլֆատի պարունակության դեպքում (ընդհուպ մինչև K կետին համապատասխանող բաղադրությունը) հագեցած լուծույթներից պինդ ֆազի տեսքով անջատվում են տասը մոլեկուլ ջուր պարունակող $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (KB կորը) բյուրեղահիդրատի բյուրեղները:

Այդ կորի աստիճանական բարձրացումը տվյալ բյուրեղահիդրատի ջերմաստիճանի աճից, լուծելիության մեծացման արտահայտությունն է: B կետը $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ -ի փոխարկումն է անջուր աղի՝



Այն կոչվում է անցման կետ: Այս դեպքում համակարգը անվարիանտ է, քանի որ երկու կոմպոնենտների առկայությամբ հավասարակշռության մեջ են գտնվում 4 ֆազ՝ երկու աղ, հեղուկ լուծույթ և գոլորշի: Հետևաբար՝ $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 4 = 0$:

Այսպիսով, B կետին համապատասխանող հալասարակշռությունը կարող է գոյություն ունենալ միայն որոշակի ջերմաստիճանում և լուծույթի կոնցենտրացիայի դեպքում ($t=32,38^\circ\text{C}$; $32,2\%$ Na_2SO_4):

Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ($32,38^\circ\text{C}$ -ից բարձր) հագեցած լուծույթից կսկսեն անջատվել միայն անջուր աղի բյուրեղները: Անջուր աղի լուծելիության կորի շրջադարձը (BC) դեպի վեր, ձախ թեքումով, ջերմաստիճանի բարձրացումից Na_2SO_4 -ի լուծելիության փոքրացումն է:

$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ դիագրամի K կետը կրիոհիդրատային կետ է: Այն համապատասխանում է շորս ֆազերի միաժամանակյա հալասարակշռությանը՝ սառույցի բյուրեղների, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ի, հեղուկ լուծույթի և գոլորշու: Կրիոհիդրատն ունի հաստատուն բաղադրություն և հալման (բյուրեղացման) ջերմաստիճան, որովհետև նշված հալասարակշռության ժամանակ համակարգում բացակայում են ազատության աստիճանները:

49. Լուծույթների սովատային (հիդրատային) տեսությունը

Դ. Ի. Մենդելեևը իր աշխատություններում մեծ ուշադրություն էր դարձնում հեղուկ լուծույթների հատկություններին: Լուծույթների բնույթի պարզաբանմանը Մենդելեևը նվիրել է իր երկու հիմնական աշխատությունները՝ «Դատողություններ սպիրտի և ջրի միացման մասին» (1865) և «Լուծույթների ուսումնասիրությունը ըստ տեսակարար կշռի» (1887): Սպիրտը և ծծմբական թթուն ջրի հետ խառնելիս, նկատելով ծավալի փոփոխություն և մեծ քանակությամբ ջերմության անջատում (հատկապես երկրորդ դեպքում), գիտնականը եզրակացրեց, որ սպիրտը և ջուրը, ինչպես նաև ծծմբական թթուն և ջուրը իրար խառնելիս նրանց միջև տեղի է ունենում փոխազդեցություն: Լուծված նյութերի փոխազդման պրոցեսը լուծիչի հետ կոչվում է սովատացիա: Եթե լուծիչը ջուրն է, ապա պրոցեսը կոչվում է հիդրատացիա: Ընդհանուր դեպքում փոխազդման պրոդուկտներ են սովատները, ջրային լուծույթներում՝ հիդրատները: Այդ պատճառով Մենդելեևի կողմից առաջարկված լուծույթների տեսությունը կոչվեց հիդրատային (ֆիմիական) տեսությունը:

1887 թ. Մենդելեևը գրել է՝ «Լուծույթները հեղուկ դիսոցված համակարգեր են՝ լուծիչի, լուծված նյութի և նրանց միջև կատարվող մեկ կամ մի քանի՝ կախված սկզբնապատճառների բնույթից, որոշ անկայուն, բայց էկվոթերմիկ միացումների մասնիկներից... Այդպիսին եմ ես պատկերացնում լուծույթը»: Մենդելեևի հիդրատային տեսության հիման վրա Ի. Ա. Կաբլուկովը և Վ. Ա. Կիստյակովսկին հայտնաբերեցին իոն-

ների սովատացիայի (հիդրատացիայի) պրոցեսը: Այդ ուղղության զարգացումը թույլ տվեց բազմազան ֆիզիկաքիմիական մեթոդներ կիրառել՝ լուծված նյութերի և լուծիչների միացությունների առաջացման օրինաչափությունները պարզաբանելու համար (Ա. Ֆ. Կապուստինսկի, Ե. Ն. Գապոն և ուրիշն.):

Ներկայումս հաստատված է, որ սովատներում և հիդրատներում կապը իրականացվում է կա՛մ նյութերի բեռային մոլեկուլների միջև էլեկտրաստատիկ փոխազդման, կա՛մ ջրածնական կապի առաջացման հետևանքով (տես § 19): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ և H_2O բեռային մոլեկուլներից սպիրտի հիդրատների առաջացման ժամանակ, ըստ երևույթին, գործում են այդ երկու գործոնները միաժամանակ:

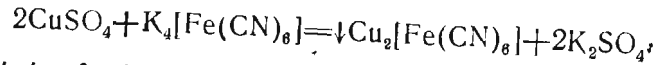
Եթե լուծվող նյութը դիսոցվում է իոնների, ապա բեռային լուծիչի մոլեկուլները (օրինակ՝ ջրինը) փոխազդում են սեփական էլեկտրական դաշտերով, որի հետևանքով լուծույթներում առաջանում են այս կամ այն չափով հիդրատացված իոններ: Սովատները և հիդրատները, որպես կանոն, չեն ունենում կայուն բաղադրություն: Նրանց բաղադրությունը փոխվում է լուծույթի կոնցենտրացիայից և ջերմաստիճանից կախված: Լուծույթի կոնցենտրացիայի և նրա ջերմաստիճանի բարձրացումից, հիդրատի կամ հիդրատացված իոնի մեջ մտնող ջրի մոլեկուլների թիվը նվազում է: Դա պայմանավորված է ոչ միայն լուծույթում լուծիչի բաժնի նվազմամբ, այլ նաև մասնիկների քառային շարժման և նրանց բախումների թվի մեծացմամբ (ջրի մոլեկուլների մի մասը այդ ժամանակ կարող է պոկվել լուծված նյութի մասնիկներից):

50. Օսմոտիկ ճնշումը ոչ էլեկտրոլիտների և էլեկտրոլիտների լուծույթներում

Այն ճնշումը, որը դիտվում է լուծույթներում և առաջանում է անոթի պատերին անկանոն ջերմային շարժման մեջ գտնվող լուծված նյութի մասնիկների (մոլեկուլների, իոնների և սովատների) հարվածներից, կոչվում է օսմոտիկ ճնշում:

Լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը անմիջապես հայտնաբերել և չափել հնարավոր չէ, քանի որ անոթի պատին միաժամանակ հարվածում են ոչ միայն լուծված նյութի մասնիկները, այլև լուծիչի մոլեկուլները: Օսմոտիկ ճնշումը չափելու համար անհրաժեշտ է լուծույթը մաքուր լուծիչից առանձնացնել կիսաթափանցիկ միջնապատերով, որոնք կարող են անցկացնել լուծիչը՝ պահելով լուծված նյութի մասնիկները: Կիսաթափանցելիության հատկություններով օժտված են կենդանիների բույսերի որոշ հյուսվածքները (եզան պարկը, ձկների լողապարկը, և բույսերի որոշ հյուսվածքները (եզան պարկը, ձկների լողապարկը,

կենդանի բջիջների պրոտոպլազման) ինչպես նաև արհեստական ճանապարհով ստացված թաղանթները, օրինակ՝ կոլոդիումից, ցելոֆանից, մագաղաթից և այլն: Կիսաթափանցիկ է $\text{Cu}_2 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$ աղից պատրաստված թաղանթը: Այդ աղը կարող է առաջանալ կալե ամանի ծակոտիներում, եթե սկզբից այն լցվի CuSO_4 -ի լուծույթով, իսկ հետո փոխվի $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$ -ի լուծույթով՝



Այսպիսի մշակումից հետո կալե ամանի պատերը կարող են ծառայել իբրև կիսաթափանցիկ միջնապատ:

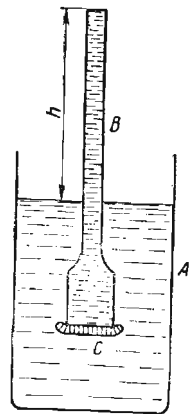
Օսմոտիկ ճնշումը չափող գործիքները կոչվում են օսմոմետրեր: Հայտնի են տարբեր կառուցվածքների շատ օսմոմետրեր, սակայն նրանցից յուրաքանչյուրի հիմնական մասը կիսաթափանցիկ միջնապատն է: Պարզագույն օսմոմետրի սխեման պատկերված է 49-րդ նկարում: A լայն անոթի մեջ տեղավորում են մաքուր լուծիչը, օսմոտիկ B բջիջի մեջ, որը ներքևից ձգված է կիսաթափանցիկ C միջնապատով, լրցում են այն լուծույթը, որի օսմոտիկ ճնշումը պետք է չափել: Որոշ ժամանակ անց կիսաթափանցիկ միջնապատի միջով դեպի լուծույթ կատարվող լուծիչի մոլեկուլների դիֆուզիայի հետևանքով լուծույթի ծավալը կավելանա:

Դիֆուզիան կարգավորված պրոցես է և տվյալ դեպքում կատարվում է առավելապես լուծիչի մեծ կոնցենտրացիայով A անոթից (մաքուր լուծիչ) դեպի՝ նրա ցածր կոնցենտրացիայով B անոթը (լուծույթ):

Կիսաթափանցիկ միջնապատի առկայությամբ առաջացող լուծիչի տեղափոխությունը դեպի լուծույթ, կոչվում է օսմոս:

Լուծված նյութի մասնիկները չեն կարող անցնել լուծիչի մեջ՝ դրան արգելակում է կիսաթափանցիկ միջնապատը: Բախվելով միջնապատին, նրանք ստեղծում են օսմոտիկ ճնշում, որը քանակապես կարող է որոշվել այն հավելյալ հիդրոստատիկ ճնշումով, որը հարկավոր է գործադրել լուծույթի վրա լուծիչի մոլեկուլների լուծույթ անցնելը կանխելու համար: Այդ ճնշումը հավասար է լուծույթի խտության և խողովակում ու անոթում լուծիչի մակարդակների h տարբերության արտադրյալին:

Այսպիսով, օսմոմետրում գործում են երկու հակադիր ուժեր՝ օսմոտիկ ճնշման ուժը, որը նպաստում է լուծույթի մոլեկուլների անցմանը միջնապատի միջով և հակառակ ուղղությամբ, բայց ավելի քիչ քանակությամբ:



Նկ. 49. Պարզագույն օսմոմետրի սխեման

* Ջրի մոլեկուլները կարող են թափանցել միջնապատի միջով և հակառակ ուղղությամբ, բայց ավելի քիչ քանակությամբ:

ծիչի ներծծմանը դեպի օսմոմետրը և օսմոմետրում եղած հեղուկի սյան հիդրոստատիկ ճնշումը, որն արգելակում է և ի վերջո դադարեցնում լուծիչի օսմոտիկ ներծծումը:

Երբեմն օսմոտիկ π ճնշման ճշգրիտ չափման համար տվյալ կոնցենտրացիայի լուծույթով լցված օսմոտիկ բջիջը միացնում են մանոմետրին և արտաքին p ճնշման աղբյուրին: Աստիճանաբար փոխելով արտաքին p ճնշումը, դիտում են ջրի ներծծման v արագությունը՝ A անոթից դեպի բջիջը (տես նկ. 49): Երբ $p < \pi$, այդ արագությունը կլինի դրական, երբ $p > \pi$ ՝ բացասական, այսինքն ջուրը դուրս է մղվում բջիջից: Երբ $v = 0$, այսինքն $p = \pi$: Ընդման հավելյալ արժեքը սովորաբար գտնում են գրաֆիկորեն, ճնշումների շարքի համար v-ի մի քանի դրական և բացասական արժեքների որոշման ճանապարհով: Գտնված v-ի կետերը p-ի տարբեր արժեքների դեպքում (p_1, p_2, p_3 և այլն) միացնում են ուղիղ գծով: Այդ գծի հատումը արագիսների առանցքի հետ ($v = 0$) համապատասխանում է p-ի արժեքին և հետևաբար լուծույթի π -ին (նկ. 50):

Տարբեր ջերմաստիճաններում և տարբեր կոնցենտրացիաների լուծույթների օսմոտիկ ճնշման վերաբերյալ բազմաթիվ փորձնական տվյալների հիման վրա ապացուցվեց, որ նոսր լուծույթները բավական լավ են թարկվում են իդեալական գազերի օրենքներին: Այսպես օրինակ՝ հաստատուն ջերմաստիճանում լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը՝ π -ն, փոխվում է ուղիղ համեմատական նրանց կոնցենտրացիային (Բոյլ-Մարիոտի օրենքը)՝

$$\pi_1 / C_1 = \pi_2 / C_2 \text{ կամ } \pi / C = \text{const}, \pi = \text{const } C$$

Նոսր լուծույթները բավական ճշգրտորեն են թարկվում են նաև Շառլի օրենքին: (23) հավասարումը լուծույթների համար կընդունի հետևյալ տեսքը՝

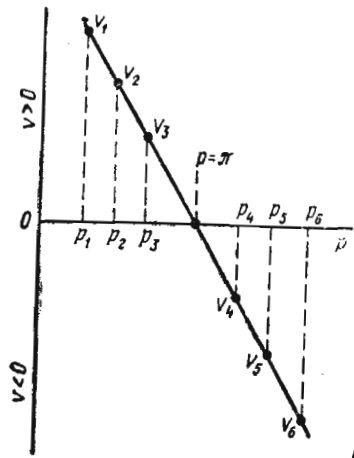
$$\pi_1 / T_1 = \pi_2 / T_2 \text{ կամ } \pi / T = \text{const}, \pi = \text{const } T$$

այսինքն՝ հաստատուն կոնցենտրացիայի լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը ուղիղ համեմատական է բացարձակ ջերմաստիճանին:

Նոսր լուծույթների համար կիրառելի է Ավոգադրոյի օրենքը՝ միևնույն կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի տարբեր նյութերի լուծույթները ունեն միևնույն օսմոտիկ ճնշումը: Այդպիսի լուծույթները կոչվում են իզոտոնիկ: Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը կիրառելի է ինչպես իդեալական գազերի, այնպես էլ նոսր լուծույթների նկատմամբ: Բացի այդ, մոլային գազային R հաստատունը՝ հաշվարկված տրված ջերմաստիճաններում և կոնցենտրացիաներում լուծույթների օսմոտիկ ճնշման արժեքներով, ունի նույն թվական արժեքը, որը իդեալական գազերի համար է:

(1) Հավասարումը լուծույթների համար, հաշվի առնելով (26)-ը՝ $n/v=c$ կարելի է գրել հետևյալ տեսքով.

$$\pi=cRT \quad (140)$$



որտեղ π -ն լուծույթի օսմոտիկ ճնշումն է H/m^2 (η), c -ն լուծույթի կոնցենտրացիան է կմոլ/մ³, R -ը՝ մոլային գազային հաստատունը ջ/կմոլ·K) ($8.314 \cdot 10^3$):

(140) Հավասարման օգնությամբ կարելի է հաշվարկել լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը, եթե հայտնի են նրա կոնցենտրացիան և ջերմաստիճանը: Տվյալ ջերմաստիճանում π -ի արժեքներով կարելի է որոշել լուծույթների կոնցենտրացիան և լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածը: Նոսր լուծույթների նմանությունը իդեալական գազերին, արտահայտված է Վանտ-Հոֆի օրենքով (1887):

Նոսր լուծույթում լուծված նյութի օսմոտիկ ճնշումը նավասար է այն գազային ճնշմանը, որը կցուցաբերեր այդ նույն նյութը, եթե նա գտնվեր գազի տեսքով և նույն ջերմաստիճանում գրավեր նույն ծավալը, ինչ և լուծույթը:

Ինչպես նշվել է, Վանտ-Հոֆի լուծույթների ֆիզիկական տեսությունը կողմնակիցն էր: Նա գտնում էր, որ լուծված նյութի նկատմամբ լուծիչը իրեն պահում է բացարձակ չեզոք և, հետևաբար, լուծիչի հեռացումը կամ ներմուծումը չի փոխում համակարգի վիճակը: Սակայն դա ճիշտ է շատ նոսր լուծույթների դեպքում միայն: Խիտ լուծույթները շեղվում են Վանտ-Հոֆի օրենքից և այնքանով ավելի շատ, ինչքան մեծ է նրանց կոնցենտրացիան:

Վանտ-Հոֆի օրենքից սխտեմատիկ շեղումներ (անգամ մեծ նոսրացման դեպքում) ցուցաբերում են էլեկտրոլիտների լուծույթները (թթուների, հիմքերի և աղերի լուծույթները): Այդ նյութերի՝ փորձով գտնված, օսմոտիկ ճնշման արժեքները միշտ ավելի մեծ են լինում, քան (140) հավասարումով հաշվարկվածները:

Հաշվարկված π -ի արժեքները, փորձով գտնվածի հետ համապատասխանության բերելու նպատակով, Վանտ-Հոֆը (140) հավասարման մեջ մտցրեց i ուղղման գործակիցը և անվանեց իզոտոնիկ գործակից ($i > 1$): Այսպիսով, (140) հավասարումը էլեկտրոլիտների լուծույթների նկատմամբ կունենա հետևյալ տեսքը:

$$\pi=iCRT, \quad (141)$$

Իզոտոնիկ i գործակիցը ցույց է տալիս, թե քանի անգամ է $\pi_{\text{առ.}}^{\text{լուծ.}}$ -ը մեծ $\pi_{\text{առ.}}^{\text{լուծ.}}$ -ից, այսինքն $\pi_{\text{առ.}}^{\text{լուծ.}}/\pi_{\text{առ.}}^{\text{լուծ.}}=i$:

i անգամ օսմոտիկ ճնշման մեծացումը նյութի տվյալ կոնցենտրացիայի ճնշման հետ համեմատած, պայմանավորված է էլեկտրոլիտների լուծույթներում մասնիկների թվի ավելացմամբ, որը էլեկտրոլիտի դիսոցման պրոցեսի հետևանք է, և ինչպես ցույց տվեց Արրենիուսը, կախված է տվյալ լուծիչում լուծված նյութի դիսոցման α աստիճանից: Գտնենք կապ i -ի և α -ի միջև:

Ընդունենք, որ մեկ լիտր լուծույթում կա N մոլեկուլ էլեկտրոլիտ: Նրանցից x մոլեկուլը տրոհվում է իոնների: Դիսոցման աստիճանը՝ $\alpha=x/N$, որտեղից և դիսոցված մոլեկուլների թիվը $x=N\alpha$, իսկ չդիսոցված մոլեկուլներինը՝ $N-N\alpha$: Մասնիկների ընդհանուր թիվը լուծույթում (մոլեկուլների և իոնների) մեծանում է և բինար էլեկտրոլիտի պարզագույն դեպքի համար կազմում է $N-N\alpha+2N\alpha=N+N\alpha$: Մասնիկների թվի ավելացումը (և օսմոտիկ ճնշման) լուծույթում բնութագրվում է իզոտոնիկ i գործակիցի արժեքով.

$$i=\frac{N+N\alpha}{N}$$

կամ

$$i=1+\alpha, \quad (142)$$

Հետևաբար, α -ի մեծացման հետ աճում է և i -ի արժեքը: Անսահման նոսրացման ժամանակ (երբ $\alpha=1$) i -ն դառնում է 2-ի հավասար հաստատուն մեծություն: Բինար էլեկտրոլիտի համար α -ի և i -ի արժեքների փոփոխությունը կարելի է ներկայացնել $0 \leq \alpha \leq 1$; $1 \leq i \leq 2$ այսպիսի անհավասարության տեսքով: Եթե էլեկտրոլիտը տրոհվում է 3 իոնի, ապա իոնների ընդհանուր քանակը լուծույթում դիսոցման հետևանքով հավասար կլինի $3N\alpha$, իսկ մասնիկների գումարային թիվը՝ $N+2N\alpha$:

Այդ դեպքում $i=\frac{N(1+2\alpha)}{N}$, այսինքն՝ $i=1+2\alpha$:

Ընդհանուր դեպքի համար, երբ դիսոցման ժամանակ գոյանում են k թվով իոններ՝

$$i=1+(k-1)\alpha, \quad (143)$$

Տվյալ ջերմաստիճանում և տվյալ կոնցենտրացիայի էլեկտրոլիտի լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը չափելով, (141) հավասարումից կարելի է որոշել իզոտոնիկ i գործակիցը և հետո ըստ (143) հավասարման գտնել էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը: Սա լուծույթներում էլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանի որոշման եղանակներից մեկն է:

Ստեղծելով էլեկտրոլիտների դիսոցման տեսությունը, Արրենիուսը

իոններին միջև էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը հաշվի չէր առնում: Նա գտնում էր, որ յուրաքանչյուր իոն, անկախ նրա լիցքից, օժտված է մոտավորապես նույն կինետիկ էներգիայով, ինչ և շեղոք մասնիկը: Ըստ Արրենիուսի, օսմոտիկ ճնշումը որոշվում է մոլեկուլների և իոնների գումարային կոնցենտրացիայով: Սակայն չի կարելի անտեսել միջիոնական փոխազդեցությունը, որը զգալի չափով արտահայտվում է հատկապես ուժեղ էլեկտրոլիտների մոտ:

1906 թ. մի շարք գիտնականներ առաջ քաշեցին մի հիպոթեզ, համաձայն որի ուժեղ էլեկտրոլիտները լուծույթներում ամբողջապես դիսոցված են: Մոլեկուլների բացակայությունը այդպիսի լուծույթներում հաստատվում էր օպտիկական և սպեկտրալ մեթոդներով: Հետագայում ռենտգենոգրաֆիական մեթոդով ապացուցվեց, որ բազմաթիվ աղերի բյուրեղները ունեն իոնական ցանց, այսինքն, այդպիսի նյութերը պինդ վիճակում արդեն «ամբողջովին դիսոցված են»՝ չխոսելով այլևս լուծույթների մասին:

1922 թ. Դեբալը և Հյուսիսկենտրոնական ռուսական հանրապետություններում և Հյուսիսկենտրոնական ռուսական հանրապետություններում, որի հիմնական զորություններից է ռուսական հանրապետությունների լրիվ դիստրիկտային ($\alpha=1$) ենթադրությունը: Սակայն, գործնականում օսմոտիկ ճնշման որոշման ժամանակ լրիվ դիստրիկտային նկատվում է տվյալ հանրապետությունում ցածր կոնցենտրացիաների դեպքում միայն: Հանրապետությունների կոնցենտրացիայի մեծացումով օսմոտիկ ճնշումը փոքրանում է, և դա համապատասխանում է նյութի լրիվ դիստրիկտային: Կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց այդ տարբերությունները մեծանում է: Դա բացատրվում է ռուսական հանրապետությունների լուծույթներում իոնների միջև հանրապետությունների փոխազդեցության երևան գալով: Կոնցենտրացիայի մեծացումից այդ փոխազդեցությունները ուժեղանում են, դրա հետևանքով ընկնում է իոնների շարժման կինետիկ էներգիան և օսմոտիկ ը ճնշումը:

Այսպիսով, ուժեղ էլեկտրոլիտների լուծույթներում π -ի արժեքի փոքրացումը (հետևաբար, i իզոտոնիկ և α գործակիցը) կապված չէ իոնների և շղիսոցված մոլեկուլների հարաբերության փոփոխման հետ, այլ պայմանավորված է իոնների միջև եղած էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությամբ: Այդ պատճառով ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում խոսում են «թվացող դիսոցման աստիճանի» մասին: Իրականում բավական խիտ լուծույթներում անգամ α -ի արժեքը հավասար է 1-ի:

Մոլլարությամբ կամ մոլլալությամբ արտահայտվող իրական կամ անալիտիկ Ը կոնցենտրացիայի հետ մեկտեղ տարբերում են էֆեկտիվ կոնցենտրացիան, որն այլ կերպ կոչվում է ակտիվություն: Անսահման նոսր (իրեալական) լուծույթների համար էլեկտրոլիտի α ակտիվությունը իր սահմանային մեծությամբ հավասար է լուծույթի կոնցենտրացիային, իսկ իրական լուծույթների համար այն կոնցենտրացիայից մեծ է կամ

Վոթը: Ակտիվության հարաբերությունը էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիային
կոչվում է ակտիվության գործակից f ՝

(144)

$$f = a/c,$$

(144)

Ակտիվության գործակիցը ցույց է տալիս իրական լուծույթների շեղման աստիճանը իդեալականներից: Սովորաբար $\xi < 1$: Նոսրացմանը զուգընթաց ξ -ի արժեքը մոտենում է մեկի, քանի որ իոնների փոխադրեցությունը թուլանում է, իսկ ակտիվությունը՝ աճում: Արտաքինից այդ փաստը ընկալվում է իբրև լուծույթում լրացուցիչ իոնների գոյացում (դիսոցման աստիճանի թվացող մեծացում): Ակտիվության գործակիցը (դիսոցման աստիճանի թվացող մեծացում) են իոնների փոխադարձ ձգողության, և ակտիվությունը արտահայտում են իոնների գումարային ազդեցությունը: Նրանց հիդրատացիայի և այլ գործոնների գումարային ազդեցությունը: Նրանք հիդրատացիայի և այլ գործոնների գումարային ազդեցությունը որոշում են փորձնական

Ի գործնականիցը և իոններին ակտիվությունը որոշում են գործնական-
եղանակով (օրինակ՝ օսմոտիկ ճնշման արժեքով, սառեցման ջերմաստի-
ճանի իջեցմամբ, լուծույթի եռման ջերմաստիճանի բարձրացմամբ կամ
համապատասխան գալվանական շղթայի էլ.շ.ու.-ի չափման միջոցով):
Հավասարակշռությունը բնութագրող ոչ իդեալական համակարգերի
նկատմամբ կիրառվող ֆիզիկական քիմիայի բոլոր հավասարումներում
նյութերի կոնցենտրացիաները փոխարինում են ակտիվություններով:
Էլեկտրոլիտների խառնուրդների լուծույթների ուսումնասիրության
ժամանակ մեծ նշանակություն ունի լուծույթի իոնական ուժը՝ μ -ն,
որը լուծույթում գոյություն ունեցող էլեկտրական դաշտի լարվածության
չափանիշն է և հաշվարկվում է հետևյալ բանաձևով.

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

որտեղ $C_1, C_2, \dots, C_n$ -ը խոծույթում տարբեր իոնների կոնցենտրացիա-
ներն են, $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ -ը՝ նրանց օբսիդացման աստիճանները:

Որևէ էլեկտրոլիտի իոնների ակտիվությունը կախված է ոչ միայն լուծույթում նրա կոնցենտրացիայից, այլև լուծույթում եղած բոլոր այլ իոնների կոնցենտրացիաներից և լիցքերից: Փորձը ցույց է տալիս, որ միևնույն իոնական ուժով, բավական նոսր լուծույթներում, միևնույն լիցք ունեցող իոնների մեծամասնության ակտիվության գործակիցները մոտավորապես նույնն են և կարող են հաշվարկվել հետևյալ բանաձևով՝

$$\lg f = -A\sqrt{\mu},$$

որտեղ A-ն տվյալ տեսակի էլեկտրոլիտի համար հաստատուն մեծու-
թյուն է:

Եվ այսպես, ուժեղ է կեկտրոլիտների լուծույթների սկզբնական (142),
և (143) հավասարումները կիրառելիս, հաշվի է առնվում թվացող դի- 18:

սոցման աստիճանը կամ տվյալ պայմաններում, տվյալ էլեկտրոլիտի ակտիվության գործակիցը:

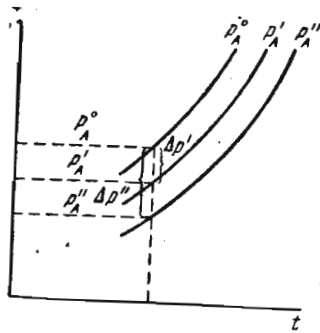
Օսմոսի երևույթը և օսմոտիկ ճնշումը (հատկապես էլեկտրոլիտների լուծույթների) կարևոր դեր են խաղում կենդանիների և բույսերի կենսագործունեության մեջ:

51. Նոսր լուծույթների գոլորշու ճնշումը

Փորձով հաստատված է, որ միևնույն ջերմաստիճանում լուծիչի գոլորշու ճնշումը շնչողով (կամ քիչ ցնդող) նյութերի լուծույթի վրա միշտ ավելի ցածր է մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշումից, այսինքն՝

$$P_A^0 > P_A \text{ և } P_A^0 - P_A = \Delta p,$$

P_A^0 -ն տվյալ ջերմաստիճանում մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշումն է, P_A -ն՝ լուծիչի գոլորշու ճնշումը շնչողով նյութի լուծույթի վրա այդ նույն ջերմաստիճանում, Δp -ն՝ լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման բացարձակ անկումը:



Լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման իջեցումը նախ և առաջ արդյունք է լուծույթի մակերեսային շերտում լուծիչի մոլեկուլների ընդհանուր կոնցենտրացիայի փոքրացման (այստեղ գտնվում են ոչ միայն լուծիչի մոլեկուլները, այլև լուծված նյութի մասնիկները): Այդ պատճառով, միավոր ժամանակում լուծույթի միավոր մակերեսից դեպի գոլորշու անցում են ավելի քիչ քանակությամբ լուծիչի մոլեկուլներ, քան մաքուր լուծիչի դեպքում: Եվ երկրորդ, լուծույթի վրա գոլորշու ճնշման փոքրացմանը նպաստում է սուլվատացիայի (հիդրատացիայի) պրոցեսը, որը հանգեցնում է շատ թե քիչ կայուն սուլվատների (հիդրատների) գոյացմանը, որոնցից լուծիչի անցումը գոլորշու կղժվարանա:

$\frac{\Delta p}{P_A^0} = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$ -ի արժեքը կոչվում է լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու

ճնշման հարաբերական իջեցում կամ լուծույթի դեպրեսիա:

Չցնդող և էլեկտրոլիտիկ դիսոցման չենթարկվող նյութերի լուծույթների համար ֆրանսիացի քիմիկոս Ռաուլը, ելնելով փորձնական տվյալներից (1882—1886), սահմանեց հետևյալ օրենքը.

Լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման հարաբերական իջեցումը հավասար է լուծույթում եղած լուծված նյութի մոլային բաժնին՝

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_b}{n_a + n_b}, \quad (145)$$

n_b -ն՝ լուծված նյութի, իսկ n_a -ն լուծիչի մոլերի թիվն է:

Հետևաբար, լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման հարաբերական իջեցումը (լուծույթի դեպրեսիան) կախված չէ ջերմաստիճանից, լուծիչի և լուծված նյութի բնույթից, այլ կախված է միայն լուծույթի կոնցենտրացիայից: Ինչքան մեծ է լուծված նյութի մոլային բաժինը, այնքան մեծ է լուծույթի կոնցենտրացիան, Δp -ն և դեպրեսիայի արժեքը: Դա ակնառու կերպով ցույց է տրված նկ. 51-ում, որտեղ P_A^0 կորը բնութագրում է մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշման փոփոխությունը ջերմաստիճանից, P_A -ն ցածր կոնցենտրացիայի լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման կորն է, P_A' -ն՝ ավելի մեծ կոնցենտրացիայի լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման կորը:

(145) հավասարումը ավելի հաճախ օգտագործում են տվյալ ջերմաստիճանում որոշակի կոնցենտրացիայի լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման հաշվարկման համար: Այդ իսկ պատճառով (145) հավասարումը կարելի է ձևափոխել՝ հավասարման երկու մասերը հանելով մեկից՝

$$1 - \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = 1 - \frac{n_b}{n_a + n_b}; \quad \frac{P_A}{P_A^0} = \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

կամ

$$P_A = P_A^0 \frac{n_a}{n_a + n_b}, \quad (146)$$

Տվյալ ջերմաստիճանում տվյալ կոնցենտրացիայի լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշումը հավասար է մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշման և լուծույթում լուծիչի մոլային բաժնի արտադրյալին:

Շատ նոսր լուծույթների նկատմամբ կարելի է օգտագործել Ռաուլի օրենքի մոտավոր հավասարումը՝

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_b}{n_a}$$

Այստեղ (145) հավասարման հայտարարում եղած n_b -ի արժեքը՝ իբրև n_a -ի համեմատ շատ փոքր, անտեսում են:

Եթե լուծված նյութը էլեկտրոլիտ է, ապա մտցնելով i իզոտոնիկ

գործակիցը, անհրաժեշտ է հաշվի առնել էլեկտրոլիտիկ դիսոցման հետևանքով տեղի ունեցող մասնիկների թվի ավելացումը՝

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{\ln b}{n_a} \quad (147)$$

Իմանալով լուծույթի p_A^0 -ն, p_A -ն՝ նրա կոմպոնենտների մոլային բաղադրությունը և կիրառելով (147) հավասարումը, կարելի է որոշել i -ն, այնուհետև էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը լուծույթում: Ռաուլի օրենքի (145), (146), (147) բանաձևերը կարելի է կիրառել նաև լուծված նյութերի մոլեկուլային զանգվածների որոշման համար:

Ռաուլի օրենքին ենթարկվող լուծույթները կոչվում են իդեալական: Դրանց են պատկանում շատ նոսր լուծույթներ: Ոչ շատ խիտ և խիտ լուծույթներում նկատվում են այդ օրենքից շեղումներ:

- 52. Լուծույթների սառչելը և եռալը

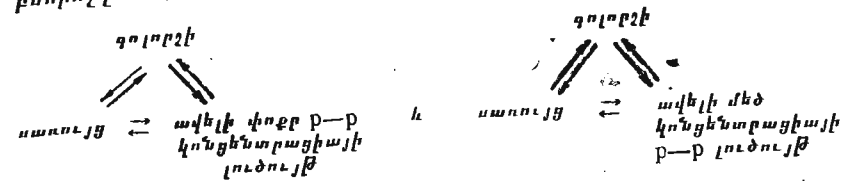
Զցնդող (քիչ ցնդելի) նյութերի լուծույթների վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման իջեցման հետևանքով լուծույթների սառեցման ջերմաստիճանները միշտ ավելի ցածր են, քան մաքուր լուծիչներինը, իսկ նրանց եռման ջերմաստիճանները ավելի բարձր՝ քան մաքուր լուծիչներինը: Ռապես պարզագույն ոչ էլեկտրոլիտ ուսումնասիրենք որևէ նյութի ջրային լուծույթը: Ապացուցելու համար, որ այդպիսի լուծույթը կսառչի ավելի ցածր ջերմաստիճանում, քան ջուրը, օգտվենք ջրի վիճակի դիագրամից: Ջրի ֆազային դիագրամը (տես § 43) լրացնենք երկու կորերով, որոնք կբնութագրեն ջրի գոլորշու ճնշման փոփոխությունը կախված ջերմաստիճանից, ավելի ցածր ($O'C'$) և ավելի մեծ կոնցենտրացիայի լուծույթի վրա ($O''C''$) (նկ. 52):

Այդ կորերը տեղավորվում են OC գծից ներքև, որը մաքուր ջրի գոլորշու ճնշման կախման կորն է ջերմաստիճանից՝ p_A^0 : Ջրի վիճակի դիագրամի O -կետը համապատասխանում է երեք ֆազերի հավասարակշռության՝



Այդ հավասարակշռությանը համապատասխանող ջերմաստիճանը մաքուր լուծիչի, այսինքն՝ ջրի սառեցման ջերմաստիճանն է:

Երեք ֆազերի՝ նման հավասարակշռությունը լուծույթների մոտ բնորոշվում է O' և O'' կետերով:



Պրոյեկտելով այդ կետերը ջերմաստիճանների առանցքի վրա, կարելի է որոշել ջրային լուծույթների սառեցման ջերմաստիճանները: 52-ից/երևում է, որ լուծույթի վրա լուծիչի գոլորշու ճնշման իջեցման զուգընթաց լուծույթների սառեցման ջերմաստիճանը ($T_{O'}$ և $T_{O''}$) մանր գուգընթաց լուծույթների սառեցման ջերմաստիճանի համեմատ ($T_{O'}$ իջնում է մաքուր լուծիչի սառեցման ջերմաստիճանի համեմատ ($T_{O'}$ լուծիչի)), և ինչքան մեծ են լուծույթի կոնցենտրացիաները, այնքան լուծիչի, և ինչքան մեծ են լուծույթի կոնցենտրացիաները, այնքան ջրի գոլորշու ճնշումը և լուծիչի ջուրը չէ: Այսպիսով, ընդհանուր դեպքի համար, երբ լուծիչը ջուր է, Այսպիսով, ընդհանուր դեպքի համար $T_{O'}$ լուծիչի $> T_{O'}$ լուծիչի $- T_{O'}$ լուծիչի $= \Delta T_{O'}$ այս տարբերությունը կոչվում է լուծույթի սառեցման ջերմաստիճանի բացարձակ իջեցում:

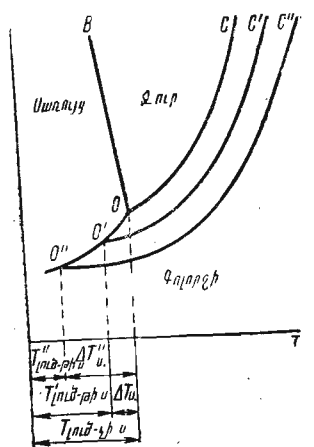
Փորձնական տվյալներով ապացուցված է, որ նոսր լուծույթներում, եթե նրանցում չի նկատվում էլեկտրոլիտիկ դիսոցում, լուծույթի սառեցման ջերմաստիճանի բացարձակ իջեցումը ուղիղ համեմատական է լուծված նյութի կոնցենտրացիային՝

$$\Delta T_{O'} = E_{O'} c \quad (148)$$

որտեղ $E_{O'}$ -ը՝ համեմատականության գործակից է, c -ն՝ լուծույթի մոլային կոնցենտրացիան:

Եթե ընդունենք, որ $c=1$ մոլ 1000 գ լուծիչում, ապա $\Delta T_{O'} = E_{O'}$: Հետևաբար, $E_{O'}$ գործակիցը սառեցման ջերմաստիճանի այնպիսի իջեցումն է, երբ 1000 գ լուծիչում պարունակվում է 1 մոլ լուծված նյութ: Այն կոչվում է լուծիչի սառեցման ջերմաստիճանի մոլեկուլային իջեցում կամ կրիոսկոպիկ հաստատուն (հունարեն կրիոս — ցրտություն բառից):

$E_{O'}$ -ի արժեքը տվյալ լուծիչի համար բնութագրական մեծություն է և կախված չէ լուծված նյութի բնույթից: Մի շարք լուծիչների կրիոսկոպիկ հաստատունների արժեքները բերված են 5-րդ աղյուսակում:



Նկ. 52. Ջրային լուծույթների սառեցման ջերմաստիճանի իջեցումը

Մի շարք լուծիչների կրիոսկոպիկ հաստատունները

Լուծիչ	$E_u, ^\circ\text{C}$	Լուծիչ	$E_u, ^\circ\text{C}$
Ջուր	1,86	Քացարաթթու	3,86
Նիտրոբենզոլ	6,9	Նավթալին	6,9
Բենզոլ	5,12	Ֆենոլ	7,27
		Կամֆորա	39,7

Եթե 1000 գ ջրում լուծենք 1 մոլ շաքար, 1 մոլ սպիրտ կամ 1 մոլ որևէ այլ նյութ՝ ոչ էլեկտրոլիտ, ապա այդպիսի մեկ մոլյալանոց լուծույթները սառչում են $-1,86^\circ\text{C}$ -ում, այսինքն՝ այդ լուծույթների սառեցման ջերմաստիճանի իջեցումը կլինի նույնը, այն է՝ $\Delta T_u = 0^\circ - (-1,86) = 1,86 = E_u$:

Լուծիչների կրիոսկոպիկ հաստատունները կարելի է որոշել ինչպես փորձնական ճանապարհով, այնպես էլ հաշվարկել տեսականորեն՝ օգտագործելով հետևյալ թերմոդինամիկական բանաձևը՝

$$E_u = \frac{RT_u^2}{1000l_{\text{ուլ}}}, \quad (149)$$

որտեղ R -ը մոլային գազային հաստատունն է, T_u -ն լուծիչի սառեցման բացարձակ ջերմաստիճանը, $l_{\text{ուլ}}$ -ը՝ լուծիչի հալման տեսակարար ջերմությունը:

(149) հավասարման մեջ եղած մեծությունները կախված չեն լուծված նյութի բնույթից, իսկ հաստատունները բնորոշ են տվյալ լուծիչին:

(148) հավասարման մեջ փոխարինենք $c = q/M$ -ով, որտեղ q -ն՝ 1000 գ լուծիչում լուծված նյութի զանգվածն է՝ արտահայտված գրամ-ներով, M -ը՝ նրա մոլեկուլային զանգվածը: Այդ դեպքում՝

$$M = E_u \frac{q}{\Delta T_u},$$

Հետևաբար, չափելով հայտնի կոնցենտրացիայի լուծույթի սառեցման ջերմաստիճանը, կարելի է որոշել լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածը կամ լուծույթի կոնցենտրացիան: Որոշման այս մեթոդը լայնորեն կիրառվում է ֆիզիկական քիմիայում և ստացել է կրիոսկոպիական կամ կրիոսկոպիայի մեթոդ անվանումը:

Սովորաբար, կրիոսկոպիական որոշումներ կատարելիս վերցնում են ոչ թե 1000 գ լուծիչ, այլ ավելի քիչ քանակություն՝ G գ: Այնուհետև ճշտությամբ որոշում են լուծիչի սառեցման ջերմաստիճանը, որից հետո որոշակի՝ m քանակությամբ նյութ լուծում են և չափում ստացված լու-

ծույթի սառեցման ջերմաստիճանը: T_u լուծիչ — T_u լուծույթ տարբերությամբ գտնում են ΔT_u -ն: M -ը հաշվարկում են ըստ հետևյալ բանաձևի.

$$M = \frac{E_u m 1000}{G \Delta T_u}, \quad (150)$$

այստեղ $\frac{m 1000}{G} = q$, այսինքն նյութի պարունակությունն է (q) 1000 գ լուծիչում:

Եթե լուծված նյութը էլեկտրոլիտ է, ապա բոլոր վերը բերված բանաձևերում անհրաժեշտ է մտցնել իզոտոնիկ գործակիցը՝

$$\Delta T_u = i E_u c; \quad M = \frac{E_u m 1000}{G \Delta T_u}, \quad (151)$$

Կրիոսկոպիկ մեթոդով կարելի է գրանել թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը՝ որոշելով i -ն, իսկ ըստ (143) հավասարման՝ α -ն: Ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում այդ մեթոդով որոշվում է ակտիվության գործակիցը:

Սառեցման ջերմաստիճանը կարող է ծառայել իբրև նյութի մաքրության չափանիշ: Այսպես, օրինակ՝ մաքուր բենզոլի T_u -ի աղյուսակային արժեքը $5,5^\circ\text{C}$ է: Եթե փորձնական ճանապարհով բենզոլի տվյալ նմուշի սառեցման ջերմաստիճանի ավելի փոքր արժեք են գտնում, ապա բենզոլի տվյալ նմուշը մաքուր չէ:

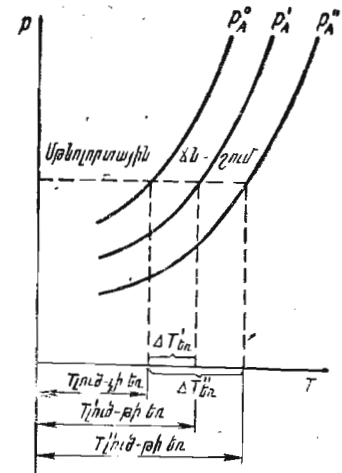
Լուծիչի եռման ջերմաստիճանի համեմատ, լուծույթների եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը լավ պարզաբանվում է ըստ նկ. 53-ի: Այստեղ ընդունված են նույն նշանակումները, ինչ որ նկ. 52-ում: Ինչպես երևում է գծագրից.

$$T_{\text{եռ.լ-թ}} > T_{\text{եռ.լ-շ}}; \quad T_{\text{եռ.լ-թ}} - T_{\text{եռ.լ-շ}} = \Delta T_{\text{եռ.}}$$

որտեղ $\Delta T_{\text{եռ.}}$ -ը լուծույթի եռման ջերմաստիճանի բացարձակ բարձրացումն է: Այն, ինչպես և ΔT_u -ը՝ կախված է լուծույթի կոնցենտրացիայից,

$$\Delta T_{\text{եռ.}} = E_{\text{եռ.}} c, \quad (152)$$

որտեղ $E_{\text{եռ.}}$ -ը լուծիչի եռման ջերմաստիճանի մոլեկուլային բարձրացումն է կամ էքզոլիոսկոպիկ հաստատունը:



Նկ. 53. Լուծույթների եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը

էրուլիոսկոպիկ հաստատունը կախված է միայն վերցված լուծիչների բնույթից և կարող է հաշվարկվել հետևյալ բանաձևով՝

$$E_{\text{և}} = \frac{RT_{\text{և}}^2}{1000i_{\text{և}}}, \quad (153)$$

որտեղ $T_{\text{և}}$ -ը լուծիչի եռման բացարձակ ջերմաստիճանն է; $i_{\text{և}}$ -ը՝ լուծիչի շոգեգոյացման թաքնված ջերմությունը:

Դատելով այնպես, ինչպես դա արվեց կրիոսկոպիկ որոշումների ժամանակ, կունենանք.

$$\Delta T_{\text{և}} = \frac{E_{\text{և}} Q}{M}, \quad M = \frac{E_{\text{և}} Q}{\Delta T_{\text{և}}},$$

Լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածի (կամ լուծույթի կոնցենտրացիայի) որոշման մեթոդը, ըստ լուծույթի եռման ջերմաստիճանի բարձրացման, կոչվում է էրուլիոսկոպիական կամ էրուլիոսկոպիա՝

$$M = \frac{E_{\text{և}} \cdot m \cdot 1000}{G \Delta T_{\text{և}}}, \quad (154)$$

էրուլիոսկոպիական որոշումների ժամանակ աշխատանքի մեթոդիկան նույնն է, ինչ որ կրիոսկոպիայի դեպքում էր: Սարքի մեջ տեղադրում են որոշակի քանակությամբ լուծիչ (G_v) և, տաքացնելով այն, ճշտությամբ որոշում են լուծիչի $T_{\text{և}}$: Լուծելով որոշվող նյութի ճիշտ կշռված քանակը (m), գտնում են ստացված լուծույթի $T_{\text{և}}$ -ը: Այդ ջերմաստիճանը կլինի ավելի բարձր, քան $T_{\text{և}}$ լուծիչինն է: $T_{\text{և}}$ լուծույթ — $T_{\text{և}}$ լուծիչ տարբերությունով հաշվարկում են $\Delta T_{\text{և}}$ -ը և ըստ (154) հավասարման, կատարում են M -ի հաշվարկը:

Անհրաժեշտ է, որ սարքավորումը լինի հերմետիկ: Կրիոսկոպիական չափումների ժամանակ գոլորշացման հետևանքով լուծիչի կորուստները աննշան են, քանի որ աշխատանքը կատարվում է ցածր ջերմաստիճաններում:

էլեկտրոլիտների համար (152) և (154) բանաձևերի մեջ տեղադրում են իլոտոնիկ գործակիցը: Մի քանի լուծիչների $E_{\text{և}}$ -ի արժեքները բերված են 6-րդ աղյուսակում:

Աղյուսակ 6

Մի քանի լուծիչների էրուլիոսկոպիկ հաստատունները

Լուծիչ	$E_{\text{և}}$ °C	Լուծիչ	$E_{\text{և}}$ °C
Ջուր	0,52	Բենզոլ	2,64
էթիլ սպիրտ	1,04	Քլորոֆորմ	3,80
Դիէթիլ էթեր	1,83	Տետրաբորան	4,88

եվ այսպես, լուծույթների եռման ջերմաստիճանի բարձրացմամբ և կամ սառեցման ջերմաստիճանի իջեցմամբ, փորձական ճանապարհով, կարելի է հաշվարկել լուծված նյութերի մոլեկուլային զանգվածները, լուծույթների մոլային կոնցենտրացիաները, թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը, ինչպես նաև ուժեղ էլեկտրոլիտների ակտիվության գործակիցը:

Լուծված նյութերի ընդունակությունը՝ իջեցնել ջրի սառեցման ջերմաստիճանը, գործնականում կիրառվում է, այսպես կոչված, անտիֆրիզների պատրաստման համար: Անտիֆրիզները որոշ անօրգանական կամ օրգանական նյութերի ջրային լուծույթներ են, որոնք չեն սառչում ցածր ջերմաստիճաններում: Իբրև անտիֆրիզ լավ է օգտագործել կալցիումի քլորիդի լուծույթները (նրանք բավական էժան են և անգամ ուժեղ ցրտերի ժամանակ չեն սառչում) (տես աղյուսակ 2): Սակայն այդ լուծույթները առաջացնում են շփվող մետաղական մասերի կոռոզիա, այդ պատճառով գերադասում են օգտվել օրգանական նյութերի ջրային լուծույթներից (օրինակ՝ B—2 սովետական անտիֆրիզը էթիլենգլիկոլի 55 %-ոց ջրային լուծույթ է, որը մինչև —40° C չի սառչում):

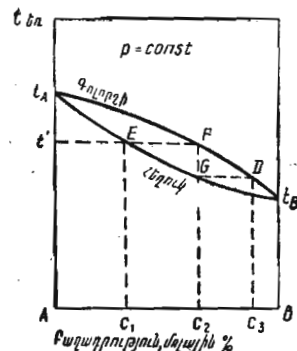
Ցուրտ եղանակին, երբ ջուրը չի կարելի օգտագործել, էթիլենգլիկոլային անտիֆրիզը օգտագործվում է ավտոմոբիլային, տրակտորային և ավիացիոն շարժիչների գլանների սառեցման համար: Ներկայումս էթիլենգլիկոլային անտիֆրիզը կիրառվում է գործարանային սառեցնող գծերի շահագործման մեջ, նախկինում այդ նպատակների համար օգտագործվող կալցիումի քլորիդի լուծույթների փոխարեն: Ցածր ջերմաստիճաններում էթիլենգլիկոլի լուծույթները խողովակաշարերի վրա կոռոզիա գոյացնող ազդեցություն չեն թողնում:

53. Անսահմանափակ լուծելիությամբ համակարգեր (իդեալական)

Հեղուկները հեղուկներում լուծելիս հնարավոր է երեք դեպք՝ 1) գործնական անլուծելիություն (օրինակ՝ սնդիկ + ջուր), 2) սահմանափակ լուծելիություն (անիլին + ջուր), 3) երկու հեղուկների անսահմանափակ լուծելիություն (բացարձակ խառնելիություն) (էթիլ սպիրտ + ջուր, բենզոլ + տոլուոլ, գլիցերին + ջուր և այլն): Արտադրության պայմաններում շատ հաճախ հարկ է լինում գործ ունենալ երկու անսահմանափակ լուծելի հեղուկների խառնուրդների հետ: Այդպիսի համակարգերի գոլորշացման օրինաչափությունների իմանալը թույլ է տալիս իրագործել նրանց բաժանումը բաղադրիչ մասերի:

Թորումը հիմնվում է այն բանի վրա, որ որպես կանոն, եռման ջերմաստիճանում հեղուկ խառնուրդի վրայի գոլորշու բաղադրությունը և վերցված խառնուրդի բաղադրությունը միատեսակ չեն:

Քննարկենք իդեալական երկկոմպոնենտ հեղուկ խառնուրդի (A+B) թորման պարզագույն դեպքը: Դրա համար օգտվենք $t_{\text{հա}}$ - բաղադրություն դիագրամից (նկ. 55): Քանի որ հեղուկը գտնվում է անընդհատ եռման վիճակում, գոլորշու ճնշումը պահպանվում է հաստատուն (հիմնականում մթնոլորտային ճնշմանը հավասար): Տարբեր բաղադրության խառնուրդների եռման ջերմաստիճանը կլինի տարբեր և կախված է տվյալ խառնուրդի վրա գոլորշու ընդհանուր ճնշման մեծությունից:



Նկ. 55. Եռման ջերմաստիճան-բաղադրություն դիագրամը A և B իդեալական հեղուկների խառնուրդների համար

տելով E և F կետերը բաղադրության առանցքի վրա, կարելի է համոզվել, որ գոլորշին երում թեթև եռացող (այսինքն ավելի ցածր եռման ջերմաստիճանով) B կոմպոնենտը ավելի շատ է (C_2 կետը), քան հեղուկ խառնուրդում (C_1 կետը): Համապատասխանաբար, հեղուկ ֆազում ավելի շատ է բարձր եռացող A կոմպոնենտի բաժինը:

Հեղուկի և գոլորշու հավասարակշռական բաղադրությունների հարաբերակցությունները և այս կամ այն կոմպոնենտի ավելացման ազդեցությունը գոլորշու ընդհանուր ճնշման վրա հաստատում է Դ. Պ. Կոնովալովի (1881) առաջին օրենքը՝ երկու կոմպոնենտներից բաղկացած հեղուկ համակարգի վրայի գոլորշին համեմատաբար ավելի հաճախ այն կոմպոնենտով, որի ավելացումը համակարգին բարձրացնում գոլորշու ընդհանուր ճնշումը, այսինքն՝ տվյալ ճնշման տակ իջեցնում խառնուրդի եռման ջերմաստիճանը:

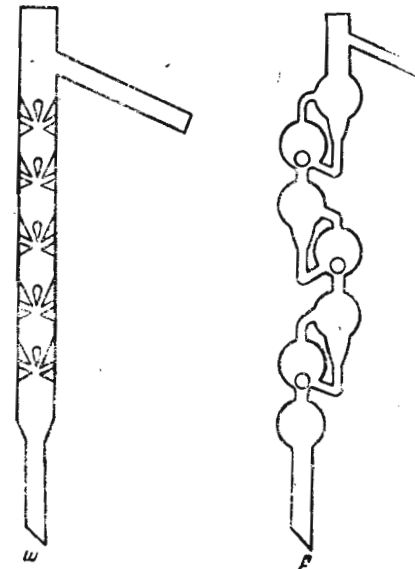
Հեղուկ խառնուրդում տվյալ նյութի պարունակությունը բարձրացնելիս մեծանում է նրա պարունակությունը գոլորշին երում:

Եթե ստացված գոլորշին (F կետի բաղադրությունը) կոնդենսացնենք հեղուկի և նորից տաքացնենք մինչև եռալը (G կետը), ապա գոյանում է գոլորշի, որն ավելի հարուստ է B-ով (C_3 կետը): Կոնդենսացնելով այդ գոլորշին և նոր բաղադրության հեղուկը նորից հասցնելով մինչև եռալը, կստանանք B-ի՝ ավելի մեծ պարունակությամբ գոլորշի և այլն: Այդպիսի գործողությունների բազմակի կրկնողության արդյունքում կարելի է գոլորշին զգալիորեն հարստացնել թեթև եռացող հեղուկով: Մնացած հեղուկ մասում կկուտակվի բարձր եռացող (թիչ ցնդող) կոմպոնենտը:

Նկարագրված պրոցեսների նման պրոցեսներ տեղի են ունենում թորման ժամանակ: Հայտնի են թորման մի քանի տեսակներ՝ հասարակ, կոտորակային (ֆրակցիոն), թորում դեֆլեգմատորով, ռեկտիֆիկացիա, թորում ջրային գոլորշով, թորում վակուումի տակ:

Քննարկենք թորման մի քանի տարատեսակներ երկու հեղուկների իդեալական խառնուրդների նկատմամբ:

Հասարակ թորումը կատարվում է խառնուրդի տաքացումով մինչև եռալը: Ընդ որում ցածր եռացող հեղուկը ավելի մեծ շափով է գոլորշանում, քան ավելի բարձր եռացողը: Գոլորշիների կոնդենսացումով ստանում են ցածր եռացող հեղուկով հարստացված թորվածք: Թորմանում մնացորդը կպարունակի ավելի շատ բարձր եռացող կոմպոնենտ, քան ելային խառնուրդը: Ցածր եռացող նյութի թորմանը զուգընթաց մնացորդի եռման ջերմաստիճանը աստիճանաբար բարձրանում է: Մաքուր թորվածքը առանձնացնում են ընդունարաններում, տարբեր բաղադրության առանձին ֆրակցիաների ձևով, որոնք տարբերվում են մեկը մյուսից եռման ջերմաստիճաններով և հետո կատարում են այդ ֆրակցիաների



Նկ. 56. Դեֆլեգմատորներ
ա—եղևնաձև, բ—Ա. Ն. Արբուզովի

կրկնակի թորում: Այդպիսի թորումը կոչվում է ֆրակցիոն կամ կոտորակային: Այն կիրառվում է, օրինակ, նավթից և քարածխային խեժից մաքուր կոմպոնենտների անջատման համար: Սակայն հասարակ թորումով չի հաջողվում խառնուրդը լրիվ բաժանել մաքուր կոմպոնենտների:

Կոմպոնենտների բաժանման աստիճանը մեծացնելու համար սովորական թորումը զուգակցում են դեֆլեգմացիայի հետ: Լաբորատոր պայմաններում այդ նպատակների համար թորման կոլբայի վրա հազցնում են սառնարանի հետ միացված հատուկ ապակյա ագուլց՝ դեֆլեգմատոր: Հայտնի են բազմաթիվ տարբեր կառուցվածքների դեֆլեգմատորներ: Հաճախ օգտագործում են եղենաձևը (նկ. 56 ա) և Ա. Ն. Արբուզովի դեֆլեգմատորը (նկ. 56 բ): Արբուզովի դեֆլեգմատորը բաղկացած է մի շարք զուգավոր լայնացումներից, որոնք միացված են միմյանց և կոնդենսացված հեղուկի (ֆլեգմայի) համար ունեն հոսքի հարմարանքներ:

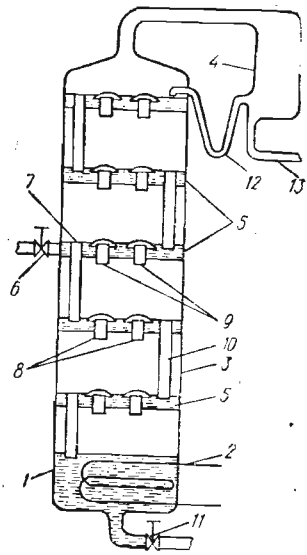
Յուրաքանչյուր զույգի վերևի լայնացման ներսում կա սնամեջ ապակյա գնդիկ, որը «կոտորում» է գոլորշու շիթը և արգելակում հեղուկի փոքր կաթիլների հեռացումը: Դեֆլեգմատորի վերին ծայրի մեջ հազցնում են ջերմաչափ, որով որոշում են սառնարան մտնող գոլորշու ջերմաստիճանը: Կոլբայում եռացող հեղուկ խառնուրդից անջատվող գոլորշին անցնում է դեֆլեգմատոր, որտեղ կատարվում է նրա մասնակի կոնդենսացիան ֆլեգմայի առաջացումով, որը նորից հոսում է կոլբայի մեջ: Դեֆլեգմատորի լայն մասերում սկզբում կատարվում է ավելի բարձր եռման ջերմաստիճանով հեղուկի գոլորշու կոնդենսացիան: Գոլորշին անցնելով լայն մասերով դեպի վեր, ավելի ու ավելի է հարստանում ցածր եռացող հեղուկով: Այսպիսով, կատարվում է հեղուկների ավելի լավ բաժանում՝ քան հասարակ թորման ժամանակ:

Հոսող ֆլեգմայի առաջացմամբ ուղեկցվող գոլորշու մասնակի կոնդենսացման պրոցեսը դեֆլեգմատորի պատերին կոչվում է դեֆլեգմացիա: Ինչքան մոտ են խառնուրդում երկու հեղուկների եռման ջերմաստիճանները, այնքան ավելի բարձր դեֆլեգմատոր է հարկավոր վերցնել (ավելի մեծ թվով լայն մասեր կամ «եղենիկներ» ունեցող):

Երկու և ավելի թվով հեղուկ խառնուրդների բաժանման առավել արդյունավետ եղանակ է ռեկտիֆիկացիան: Այն հիմնված է միևնույն ապարատում՝ ռեկտիֆիկացիոն աշտարակում, հեղուկի գոլորշացման և գոլորշու կոնդենսացման անընդհատ և բազմակի հերթափոխման վրա: Այստեղ իրագործվում է հակահոսանքի սկզբունքը, այն է՝ հեղուկ խառնուրդը աշտարակով հոսում է վերևից ներքև, իսկ տաք գոլորշիները բարձրանում են այդ հեղուկի հոսանքին դեմ հանդիման՝ ներքևից վերև: Գոլորշու հոսանքների և հեղուկ խառնուրդի այդպիսի հաջորդական և բաղմակի փոխադրումը ուղեկցվում է նրանց բաղադրության

անընդհատ և զգալի փոփոխությամբ՝ մինչև պահանջվող մաքրության պրոդուկտների ստացումը: Հետևաբար, դեֆլեգմատորով թորումը և ռեկտիֆիկացիան նույն ֆրակցիոն թորումն է, այն տարբերությամբ, որ կատարվում է որպես անընդհատ պրոցես:

Ամենատարածված տեսակը ափսեավոր ռեկտիֆիկացիոն աշտարակներն են: Նկար 57-ում ներկայացված է ռեկտիֆիկացիոն սարքավորման սխեման, որը բաղկացած է հեռակալ մասերից՝ կաթսայից՝ 1, որն օժտված է տաքացնող 2 էլեմենտով, ռեկտիֆիկացիոն աշտարակից՝ 3, և կոնդենսատորից՝ 4: Աշտարակի բարձրությամբ հորիզոնական դիրքով տեղաբաշխված են ռեկտիֆիկացիոն ափսեները՝ 5 (կամ ագուլց), որոնք ապահովում են հեղուկ և շողենման ֆազերի սերտ շփումը և փոխադրման զարգացած մակերեսը:



Նկ. 57. Ռեկտիֆիկացիոն աշտարակի սխեման

Ափսեների թիվը յուրաքանչյուր դեպքի համար հաշվարկվում է թերմոդինամիկական մեթոդի հիման վրա և կախված է խառնուրդի բաղադրությունից, պահանջվող բաժանման աստիճանից, ֆլեգմային թվից (աշտարակով հոսող հեղուկի և բարձրացող գոլորշու քանակների հարաբերությունից) և հեղուկների հարաբերական ցնդելիության մեծություներից (մոտավորապես արտահայտվում է տվյալ ջերմաստիճանում մաքուր կոմպոնենտների հազեցած գոլորշիների ճնշումների հարաբերությամբ՝ p_1^0/p_2^0): Ինչքան մեծ է p_1^0/p_2^0 -ն, այնքան ավելի շատ են տարբերվում հեղուկի և գոլորշու հավասարակշռական բաղադրությունները և այնքան ավելի հեշտ է կատարվում խառնուրդի բաժանումը: Եթե այդ հարաբերությունը հավասար է 1-ի, ապա երկու ֆազերի բաղադրությունը կլինի միանման և բաժանումը ռեկտիֆիկացիոն մեթոդով դառնում է անհնար:

Նախօրոք տաքացված հեղուկ խառնուրդը 6 ծորակի միջոցով տրվում է միջին ափսեներից որևէ մեկի վրա և վերջինս 7 խողովակով հոսում է ներքև տեղավորված ափսեի վրա: Այդ ափսեի վրա հեղուկ խառնուրդը շփվում է գոլորշու հետ, որը ճեղքելով այն, բարձրանում է վերև և անցնում 8, 9 խողովակներով: 8, 9 խողովակները և մյուսները ծածկված են գլխադիրներով: Դա ապահովում է գոլորշու լավ շփումը հեղուկի հետ: Արդյունքում՝ ավելի քիչ ցնդող կոմպոնենտների մի մասը (բարձր եռման ջերմաստիճանի հեղուկը) գոլորշուց կոնդենսանում է և

7, 10 ուղղահայաց խողովակներով հոսում ներքև, իսկ գոլորշին հարբս-տանում է առավել ցնդող, այսինքն՝ ցածր եռացող կոմպոնենտով: Այդ պրոցեսը կատարվում է յուրաքանչյուր ասիսի վրա: Վերջնական արդ-յունքում, եթե գոլորշին բավական թվով ասիսներ է անցնում և աշտա-րակը ճիշտ ռեժիմով է աշխատում, վերևի մասից դուրս են գալիս մա-քուր, հեշտ ցնդող կոմպոնենտի գոլորշիները: Կաթսայի մեջ է հոսում մաքուր, դժվար ցնդող հեղուկը: Այն կարելի է **11** ծորակով ժամանակ առ ժամանակ դուրս թողնել:

Հեշտ ցնդող հեղուկի գոլորշիները հավաքվում են **4** կոնդենսատորի մեջ: Ստացված թորվածքի մի մասը **12** սիֆոնով նորից տրվում է աշ-տարակի վերին ասիսի վրա, ինչը և ապահովում է պահանջվող մաք-րության պրոդուկտի ստացումը: Թորվածքի մնացած մասը **13** խողո-վակով հոսում է ընդունարան:

Ռեկտիֆիկացիան լայնորեն կիրառվում է տարբեր խառնուրդների բաժանման համար՝ նավթային, կոքսաքիմիական, սպիրտի, քիմիական արդյունաբերության մեջ, ինչպես նաև հեղուկացված գազերի բաժան-ման ժամանակ (օդի, կոքսագազի և այլն):

55. Ռաուլի օրենքից շեղվող համակարգեր: Ապեոտրոպ խառնուրդներ

Գործնականում հեղուկների իդեալական խառնուրդներ համեմատա-բար հազվադեպ են լինում: Բացի նախկինում բերված բենզոլ-տոլուոլ օրինակից, իդեալական են նաև էթենց ֆիզիկաքիմիական հատկություն-ներով մոտ հեքսան-հեպտան, դիբրոմէթիլեն-դիբրոմպրոպիլեն և այլ նյութերի խառնուրդները:

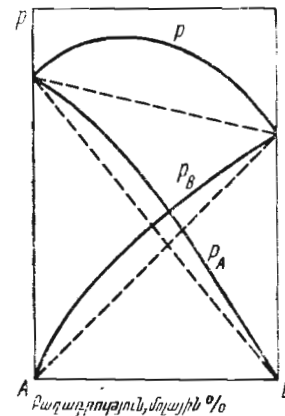
Հեղուկների իրական խառնուրդների ճնշող մեծամասնությունը այս կամ այն չափով շեղվում է Ռաուլի օրենքից: Այդ շեղումները լինում են դրական և բացասական:

Դրական շեղումներ են դիտվում ($A+B$) խառնուրդներում, որտեղ միատիպ $A-A$ և $B-B$ մոլեկուլների միջև ձգողական ուժերը արտա-հայտվում են ավելի ուժեղ, քան $A-B$ տարբեր մոլեկուլների միջև և որոնք առաջանում են մաքուր կոմպոնենտներից ջերմության կլանումով: Արդյունքում խառնուրդի հեղուկների՝ գոլորշու փոխարկման ջերմու-թյան ծախսը փոքրանում է. հեշտանում է զուտ շաքարի պրոցեսը, և յուրաքանչյուր կոմպոնենտի գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա, մնացած պայմանների հավասարության դեպքում, դառնում է ավելի մեծ, քան իդեալական խառնուրդում է: Դրական շեղումները արտահայտվում են այն հեղուկների մոտ, որոնց դիսոլ մոմենտների տարբերությունները

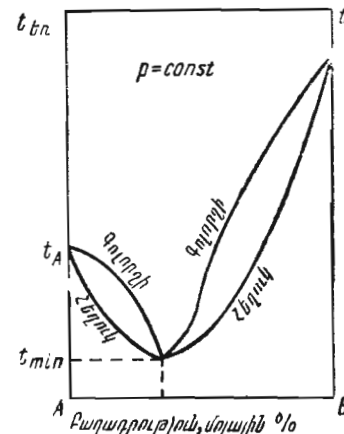
մեծ են և որոնք հակված են ասոցման: Դրական շեղումների ժամանակ հեղուկների պարզիալ ճնշումների, ինչպես նաև ընդհանուր ճնշման կորերը ընկնում են իդեալական դեպքին համապատասխանող ուղիղ գծերից վերև: Ռաուլի օրենքից բավական մեծ շեղումների ժամանակ, որոշակի բաղադրության դեպքում, ընդհանուր ճնշման կորի վրա գոյա-նում է մաքսիմում: Այդպիսի դեպք պատկերված է **58**-րդ նկարում (գոլորշու ճնշման փոփոխությունը բաղադրությունից կախված՝ իդեալա-կան դեպքի համար, պատկերված է կետագծերով):

Նման ջերմաստիճան-բաղադրություն դիագրամի վրա ընդհանուր ճնշման կորի մաքսիմումին համապատասխանում է նույն բաղադրու-թյան եռման ջերմաստիճանի մինիմումը (նկ. **59**):

Ի. Պ. Կոնովալովի առաջին օրենքին համապատասխան, վերևի կորը (նկ. **59**) բնութագրում է գոլորշու բաղադրության փոփոխությունը, իսկ ներքևինը՝ տարբեր բաղադրության խառնուրդների եռման ջերմա-ստիճանների փոփոխությունը: Մինիմումի կետում երկու կորերը համընկ-



Նկ. 58. A և B հեղուկների ոչ իդեալական խառնուրդների գո-լորշու ճնշում-բաղադրության դիագրամը (դրական շեղում-ներ Ռաուլի օրենքից)



Նկ. 59. A և B հեղուկների ոչ իդեալական խառնուրդների եռ-ման ջերմաստիճան-բաղադրու-թյան դիագրամը (դրական շե-ղումներ Ռաուլի օրենքից)

նում են, այսինքն, հեղուկը և գոլորշին այս դեպքում ունեն միատեսակ բաղադրություն, որը չի փոխվում թորման ժամանակ, և խառնուրդը թորվում է հաստատուն ջերմաստիճանում, ինչպես մաքուր հեղուկ (t_{min}): Նման խառնուրդները թորումով բաժանելը անհնար է: Այդպիսի խառ-նուրդները կոչվեցին մշտական եռացող (համատեղ եռացող) կամ ագեո-տրոպ խառնուրդներ:

7-րդ աղյուսակում բերված է միևնույնում եռման ջերմաստիճանով (նորմալ ճնշման տակ) ազեոտրոպ խառնուրդների շարքը և նշված է առաջին կոմպոնենտի տոկոսային պարունակությունը խառնուրդում:

Բացասական շեղումների ժամանակ կոմպոնենտների պարզիալ ճնշման կորերը և ընդհանուր ճնշման կորը ընկնում են իդեալական խառնուրդներին համապատասխանող ուղիղ գծերից ներքև: Ընդ որում, որոշակի բաղադրության ընդհանուր ճնշման կորի վրա գոյանում է միևնույնում, իսկ այդ նույն բաղադրության եռման ջերմաստիճանների կորի վրա՝ մաքսիմում: Բացասական շեղումներ դրսևորում են հեղուկների իրական խառնուրդները, որոնցում տարատեսակ A—B մոլեկուլների միջև ձգողական ուժերը ավելի են, քան միատեսակ A—A և B—B մոլեկուլների միջև: Այդպիսի հեղուկները հակված են միմյանց հետ փոխազդման, իսկ նրանցից խառնուրդների առաջացումը, սովորաբար, ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ և համակարգի ծավալի փոքրացմամբ: Այդ պատճառով էլ կոմպոնենտների գոլորշացման ջերմությունը

Աղյուսակ 7

Միևնույնում եռման ջերմաստիճանով ազեոտրոպ խառնուրդներ

Խառնուրդներ	Եռման ջերմաստիճան, °C			Առաջին նյութի պարունակությունը ազեոտրոպ խառնուրդում, %
	առաջին նյութի	երկրորդ նյութի	ազեոտրոպ խառնուրդի	
Ջուր + էթիլ սպիրտ	100,0	78,3	78,13	4,43
Մեթիլ ոպիրտ + ալկոհոլ	65,0	56,5	55,95	13,50
Ջուր + իզոպրոպիլ սպիրտ	100,9	82,0	80,4	12,10
Քլորոֆորմ + էթիլ սպիրտ	61,2	78,3	59,0	93,00
Պրիլից + ջուր	115,0	100,0	92,0	59,00
Ալկոհոլ + ծծմբածխածին	56,5	46,3	39,25	34,00

այդպիսի լուծույթներից ավելի մեծ է, քան մաքուր կոմպոնենտներինը, իսկ հագեցած գոլորշու ճնշումը՝ ավելի փոքր, քան իդեալական խառնուրդներինը:

60-րդ և 61-րդ նկարներում բերված են A+B հեղուկների խառնուրդի վիճակի դիագրամները p—բաղադրություն և t_{max} —բաղադրություն կոորդինատային համակարգում: Առավելագույն ջերմաստիճանին (t_{max}) համապատասխանող խառնուրդը ազեոտրոպ է և այդ ջերմաստիճանում թորվում է առանց մնացորդի, ինչպես մաքուր նյութ:

8-րդ աղյուսակում նշված են մի քանի ազեոտրոպ խառնուրդներ, որոնք ունեն մաքսիմում եռման ջերմաստիճան:

Խառնուրդ	Եռման ջերմաստիճան, °C			Առաջին նյութի բաղադրությունը ազեոտրոպ խառնուրդում, %
	առաջին նյութի	երկրորդ նյութի	ազեոտրոպ խառնուրդի	
Քլորոֆորմ + ալկոհոլ	61,2	56,5	64,5	79,50
Ջուր + քլորալդիտ	100,0	—84,0	108,5	79,76
Ջուր + պրոպանոլ թթու	160,0	86,0	120,5	32,00
Գիմեթիլ էթեր + քլորալդիտ	—24,0	—84,0	—2	40,00

Չնայած նրան, որ ազեոտրոպ խառնուրդները ունեն հաստատուն բաղադրություն և եռման ջերմաստիճան, նրանք որոշակի քիմիական միացություններ չեն, ինչպես համարում էին առաջներում: Այդպիսի խառնուրդների բաղադրությունը փոխվում է ճնշումից: Օրինակ՝ քլորալդիտի և ջրի ազեոտրոպ խառնուրդը նորմալ ճնշման տակ թորելիս պարունակում է 20,2 % HCl, իսկ ճնշումը երկու անգամ ավելացնելիս՝ 19 % HCl: Շնորհիվ ուսս քիմիկոս Գ. Պ. Կոնովալովի (1881—1884) դասական հետազոտությունների, նրա կողմից հայտնաբերած երկրորդ օրենքի հիման վրա վերջնականապես ապացուցվեց ազեոտրոպ խառնուրդների բնույթը: Կոնովալովի երկրորդ օրենքը ձևակերպվում է՝ այսպես՝

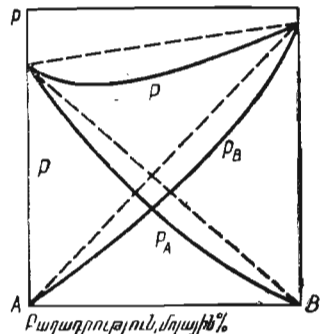
Երկու կոմպոնենտներով հեղուկ համակարգի էֆուբեմումին, այսինքն՝ գոլորշու ճնշումների մաքսիմումին կամ մինիմումին (եռման ջերմաստիճանի մինիմումին կամ մաքսիմումին), համապատասխանում են միևնույն ուղիղագծի և ֆանակական բաղադրության հեղուկ և գոլորշի:

Կոնովալովի առաջին և երկրորդ օրենքները կազմում են հեղուկ խառնուրդների թորման և ռեկտիֆիկացիայի պրոցեսների գիտական հիմքը:

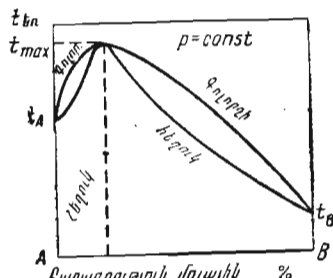
Այսպիսով, ազեոտրոպ խառնուրդի եռման ջերմաստիճանի հաստատուն լինելը կապված չէ քիմիական միացությունների գոյացման հետ, այլ բացատրվում է նրանով, որ եռալիս խառնուրդի կոմպոնենտները անցնում են գոլորշի վիճակի՝ հեղուկ վիճակին համապատասխանող հարաբերությամբ:

Այդ պատճառով ազեոտրոպ խառնուրդը թորելիս, նրա բաղադրությունը և եռման ջերմաստիճանը չեն փոխվում այնքան ժամանակ, քանի դեռ այն լրիվ չի թորվել: Մյուս բոլոր (ոչ ազեոտրոպ) խառնուրդների դեպքում հեղուկ և շոգեման ֆազերի բաղադրության մեջ այդպիսի համապատասխանություն չի նկատվում, որի հետևանքով և թորման

ընթացքում հեղուկ խառնուրդի մնացորդի բաղադրությունն ու եռման ջերմաստիճանը անընդհատ փոխվում են:



Նկ. 60. A և B հեղուկների ոչ իդեալական խառնուրդների գոլորշու ճնշում-բաղադրություն դիագրամը (բացասական շեղումներ Ռաուլի օրենքից)



Նկ. 61. A և B հեղուկների ոչ իդեալական խառնուրդների եռման ջերմաստիճան-բաղադրություն դիագրամը (բացասական շեղումներ Ռաուլի օրենքից)

Իդեալական և իրական հեղուկ խառնուրդների քննարկված հատկությունների և առանձնահատկությունների հիման վրա կարելի է ձևակերպել հեղուկ բինար համակարգերի թորման պրոցեսի ընդհանուր օրինաչափությունները.

1. Սկզբում միշտ թորվում է այն նյութը կամ խառնուրդը, որը ունի գոլորշու ամենամեծ ճնշումը և, համապատասխանաբար, եռում է ամենացածր ջերմաստիճանում:

2. Թորման ժամանակ, թորման կոլբայում կուտակվում է այն նյութը կամ խառնուրդը, որն օժտված է գոլորշիների նվազագույն ճնշմամբ և հետևաբար՝ առավելագույն եռման ջերմաստիճանով:

3. Եթե գոլորշու ընդհանուր ճնշման կորը ունի մաքսիմում կամ մինիմում, ապա թորման միջոցով խառնուրդի լրիվ բաժանումը բաղադրիչ կոմպոնենտների անհնար է, բանի որ որոշ բաղադրության և եռման ջերմաստիճանի հասնելիս կսկսի թորվել նյութերի ազեոտրոպ խառնուրդը:

4. Ազեոտրոպ խառնուրդի գոլորշու և եռացող հեղուկի բաղադրությունները նույնն են, այդ պատճառով էլ նա հաստատուն ջերմաստիճանում թորվում է մինչև վերջ՝ որպես մաքուր նյութ:

5. Գոլորշու ճնշման կորի վրա մաքսիմումի կամ մինիմումի առկայության դեպքում, թորմամբ մաքուր վիճակում կարելի է անջատել միայն այն կոմպոնենտը, որը ազեոտրոպ խառնուրդի բաղադրության համեմատ, տվյալ հեղուկ խառնուրդում գտնվում է ավելցուկով:

6. Եթե գոլորշու ընդհանուր ճնշման կորը ունի մաքսիմում (t_{max} — բաղադրություն դիագրամի վրա նրան համապատասխանում է եռման ջերմաստիճանի մինիմում), ապա սկզբում, առավելագույն, կթորվի ազեոտրոպ խառնուրդը, իսկ թորման կոլբայում կկուտակվի այն նյութը, որը ազեոտրոպ խառնուրդի համեմատությամբ, տվյալ խառնուրդում կար ավելցուկով:

7. Եթե գոլորշու ընդհանուր ճնշման կորը ունի մինիմում (այսինքն, գոլորշու ունի առավելագույն եռման ջերմաստիճանով օժտված ինչ-որ բաղադրություն), ապա սկզբում, գլխավորապես, կթորվի այն նյութը, որը վերցված խառնուրդում համեմատած ազեոտրոպ բաղադրության հետ ավելցուկով է: Ջերմաստիճանը այդ ընթացքում կսկսի աստիճանաբար բարձրանալ, իսկ հեղուկ ֆազի բաղադրությունը՝ մոտենալ ազեոտրոպ բաղադրությանը: Ազեոտրոպ խառնուրդի եռման ջերմաստիճանին և բաղադրությանը հասնելուն պես, անփոփոխ ջերմաստիճանում կսկսի թորվել ազեոտրոպ խառնուրդը:

8. Թորումով ազեոտրոպ խառնուրդների բաժանումը կոմպոնենտների կարելի է իրականացնել երրորդ կոմպոնենտը ավելացնելուց հետո: Օրինակ՝ էթիլ սպիրտ + ջուր ազեոտրոպ խառնուրդը կարելի է բաժանել թորմամբ՝ նրան բենզոլ ավելացնելուց հետո միայն: Ավելի հաճախ, ազեոտրոպ խառնուրդների կոմպոնենտներից մեկը կապում են քիմիական ճանապարհով: Այսպես, օրինակ՝ ացետոն + ծծմբածխածին, ացետոն + բրոմֆորմ ազեոտրոպ խառնուրդներից ացետոնը կարելի է անջատել, օգտվելով ֆրատրիտի հիդրոսուլֆիտի հետ բյուրեղական միացություն առաջացնելու ացետոնի հատկությունից:

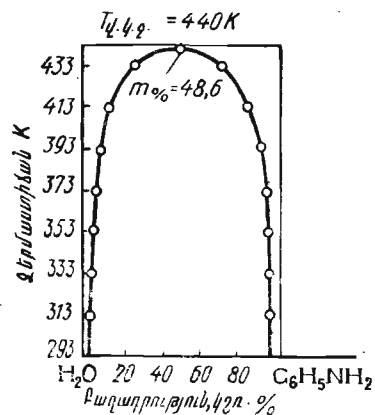
Բացարձակ սպիրտը (100 %) ստանում են ռեկտիֆիկատ սպիրտից՝ (4,43 % ջրի պարունակությամբ ազեոտրոպ խառնուրդ) (տես աղյուս. 7-րդ) քիմիական ճանապարհով համապատասխան ջրակլանիչով (CaO , CuSO_4 և այլն). ջուրը կապելով:

56. Իրար մեջ սահմանափակ լուծվող հեղուկների խառնուրդներ

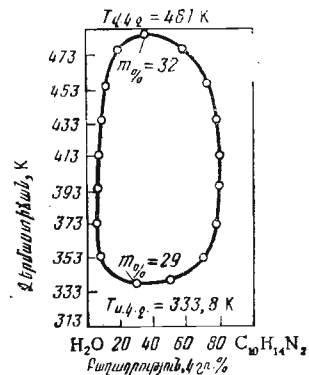
Երկու հեղուկների (A և B) փոխադարձ սահմանափակ լուծելիությունը նկատվում է այն դեպքում, երբ տարատեսակ մոլեկուլների (A—B) միջև հարակցական ուժերը ղգալի չափով ավելի փոքր են, քան միատեսակ մոլեկուլների (A—A և B—B) միջև, այսինքն, երբ լուծույթի գոլորշու պարցիալ ճնշումների դրական շեղումները Ռաուլի օրենքից մեծ են և դերադանցում են որոշ սահմանային արժեքը: Ընդ որում առաջանում է եռաֆազ հոմախարդ՝ բաղկացած երկու հաղեցած

լուծույթներից (A-ն՝ B-ի մեջ և B-ն՝ A-ի մեջ) և նրանց վրա եղած հագեցած գոլորշուց: Հեղուկ ֆազերի բաղադրությունը միատեսակ չէ. այդ պատճառով նրանց միջև գոյություն ունի տեսանելի բաժանման սահմանագիծ: Սահմանափակ փոխադարձ լուծելիությամբ բնորոշվող հեղուկների օրինակներ են՝ անիլին-ջուր, անիլին-հեքսան, ֆենոլ-ջուր իզոբութիլ սպիրտ-ջուր և այլն:

Ջերմաստիճանի փոփոխման հետ փոխվում է հեղուկների փոխադարձ լուծելիությունը: Հաճախ ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեկտեղ այն մեծանում է և որոշ ջերմաստիճանում, որը կոչվում է լուծման կրիտիկական ջերմաստիճան, երկու հեղուկ ֆազերը իրենց բաղադրությամբ դառնում են միատեսակ, նրանց միջև սահմանագիծը վերանում է, և դիտվում է երկու հեղուկների լրիվ իրար խառնվելը (վերին լուծման կրիտիկական ջերմաստիճան՝ $T_{կ.կ.ջ.}$): Նման դեպք կարելի է դիտել



Նկ. 62. Ջուր-անիլին վիճակի դիագրամը



Նկ. 63. Ջուր-նիկոտին վիճակի դիագրամը

ջուր-անիլին համակարգում (Նկ. 62): 440 K-ից ներքև գոյանում է երկշերտ հետերոգեն հեղուկ համակարգ, իսկ 440 K-ում ($T_{կ.կ.ջ.}$) և նրանից բարձր երկու հեղուկ շերտերի բաղադրությունը դառնում է միատեսակ (48,6 կշռ. % անիլին և 51,4 % ջուր): Հետերոգեն հեղուկ համակարգը անցնում է հոմոգենի:

Հայտնի են ստորին, ինչպես նաև վերին և ստորին կրիտիկական ջերմաստիճաններով հեղուկների խառնուրդներ: Վերին և ստորին լուծման կրիտիկական ջերմաստիճաններ ($T_{կ.կ.ջ.}$ և $T_{ս.կ.ջ.}$) ունեցող համակարգի օրինակ է ջուր-նիկոտին համակարգը (Նկ. 63):

Լուծման կրիտիկական՝ ստորին ջերմաստիճանից ցածր և վերինից բարձր ջերմաստիճաններում նկատվում է նիկոտինի անսահման լու-

ծումը ջրի մեջ: Հեղուկ խառնուրդների երկու ֆազի շերտավորման տիրույթը սահմանափակված է ոչ միայն ջերմաստիճանով, այլև կոմպոնենտների կոնցենտրացիայով (շերտավորման կորով սահմանափակված տիրույթը): Որոշ դեպքերում լուծման կրիտիկական ջերմաստիճանները լինում են կամ հեղուկների եռման ջերմաստիճանից բարձր, կամ նրանց սառեցման ջերմաստիճանից ցածր, ուստի և այդպիսի դեպքերում նրանք չեն կարող դիտվել: Եվ այսպես, երկու հեղուկների փոխադարձ սահմանափակ լուծելիության ժամանակ կարող են դիտվել հետևյալ շրջադեպերը.

1. խառնուրդներ, որոնցում դրսևորվում է միայն լուծման վերին կրիտիկական ջերմաստիճանը,

2. խառնուրդներ, որոնցում դրսևորվում է միայն լուծման ստորին կրիտիկական ջերմաստիճանը (օրինակ՝ ջուր — 2, 4, 6 — տրիէթիլպիրիդին),

3. խառնուրդներ, որոնցում փորձնական ճանապարհով հայտնաբերվում են լուծման վերին և ստորին կրիտիկական ջերմաստիճանները,

4. խառնուրդներ, որոնցում չի դիտվում ոչ վերին, ոչ ստորին լուծման կրիտիկական ջերմաստիճաններ (օրինակ՝ դիէթիլթեր — ջուր):

Հաստատուն ջերմաստիճաններում հեղուկների փոխադարձ լուծելիության վրա ազդում են այլ նյութերի խառնուրդները: Այսպես, եթե կրիտիկական ջերմաստիճանում $T_{կ.կ.ջ.} = 339 \text{ K}$ գտնվող ֆենոլ-ջուր հոմոգեն համակարգին ավելացնենք KCl, որը լավ լուծվում է ջրում և գործնականորեն անլուծելի է ֆենոլում, ապա աղը, կարծես, դուրս է մղում ջրային շերտից ֆենոլը և նրա լուծելիությունը ջրում փոքրանում է: Արդյունքում, հաստատուն ճնշման և ջերմաստիճանի պայմաններում, հոմոգեն խառնուրդը բաժանվում է երկու հեղուկ շերտի. ստորին՝ ֆենոլում ջրի հագեցած լուծույթ և վերին՝ ջրում ֆենոլի հագեցած լուծույթ: Որպեսզի KCl-ի ներկայությամբ հասնենք ջրի և ֆենոլի նախկին փոխադարձ անսահման լուծելիությանը, հարկավոր է հաստատուն ճնշման տակ բարձրացնել ջերմաստիճանը:

Լուծման կրիտիկական ջերմաստիճանների գոյությունը առաջին անգամ հաստատվել է Վ. Ց. Ալեքսեևի (1876) կողմից: Հիմնվելով լուծման կրիտիկական ջերմաստիճանների տարբերության վրա, բխեցնում են որոշ անալիտիկ որոշումներ: Օրինակ՝ այդ ճանապարհով կարելի է տարբերել մարգարինը կովի յուղից, քանի որ նրանց լուծման կրիտիկական ջերմաստիճանները տարբերվում են մեկը մյուսից:

Սահմանափակ փոխադարձ լուծելիությունը, իբրև անցանկալի երևույթ, երբեմն նկատվում է որոշ մետաղների ձուլման ժամանակ: Հեղուկ ֆազի շերտավորումը երկու շերտի կոչվում է լիկվացիա: Մետաղական համակարգում լիկվացիան հնարավորություն չի տալիս միա-

սեռ համաձուլվածք ստանալու: Եվ հակառակ, մետաղախարամ-մետաղ համակարգում շերտավորումը կատարում է դրական դեր, որովհետև նպաստում է անցանկալի խառնուրդներից հեղուկ մետաղի մաքրմանը՝ մետաղախարամի հետ նրանց հեռացմանը:

57. Երկու չխառնվող հեղուկներից բաղկացած համակարգեր:

Թորում ջրային գոլորշիով

Քննարկենք երկու իրար մեջ չլուծվող և միմյանց հետ քիմիապես չփոխակերպող հեղուկներից բաղկացած խառնուրդների գոլորշացման պրոցեսի օրինաչափությունները: Այդ դեպքում յուրաքանչյուր հեղուկի գոլորշացումը կատարվում է մյուսի ներկայությունից անկախ, իսկ նրանց գոլորշիների պարցիալ ճնշումները (p_A և p_B) հավասար կլինեն տվյալ ջերմաստիճանում յուրաքանչյուր առանձին վերցրած, հեղուկի հագեցած գոլորշիների ճնշումներին՝ p_A^0 և p_B^0 , այսինքն $p_A = p_A^0$; $p_B = p_B^0$: Այդպիսի խառնուրդի վրա գոլորշու ընդհանուր ճնշումը հավասար է.

$$p = p_A + p_B = p_A^0 + p_B^0 \quad (157)$$

Քանի որ հեղուկների հագեցած գոլորշիների ճնշումների մեծությունները կախված չեն վերցված հեղուկ ֆազերի քանակից, հետևաբար, ինչպես պարցիալ, այնպես էլ գոլորշու ճնշումը, երկու չխառնվող հեղուկներից բաղկացած համակարգի վրա, կախված չի լինի խառնուրդում կոմպոնենտների հարաբերությունից:

Երկու փոխադարձաբար չլուծվող հեղուկներից բաղկացած երկշերտ համակարգերի բնութագրական առանձնահատկությունն այն է, որ նրանք միշտ ունենում են ավելի ցածր եռման ջերմաստիճաններ, քան խառնուրդի յուրաքանչյուր հեղուկը առանձին վերցրած: Դա պայմանավորված է նրանով, որ $p_A^0 + p_B^0 > p_A^0$ և $p_A^0 + p_B^0 > p_B^0$, որի հետևանքով խառնուրդի եռալը (հեղուկի գոլորշու ճնշման և մթնոլորտային ճնշման հավասարությունը) կկատարվի ավելի ցածր ջերմաստիճաններում, քան յուրաքանչյուր, առանձին վերցրած, հեղուկինը:

Խառնուրդի հաստատուն, ավելի ցածր եռման ջերմաստիճանը կդիտվի այնքան ժամանակ, մինչև կանհայտանա շերտերից մեկը: Դրանից հետո այն կտրուկ կբարձրանա մինչև մնացած կոմպոնենտի եռման ջերմաստիճանը: Իբրև կոնկրետ օրինակ դիտարկենք երկու՝ գործնականում մեկը մյուսի մեջ չլուծվող, հեղուկների համակարգ՝ բենզոլ + ջուր: Նորմալ մթնոլորտային ճնշման տակ բենզոլը եռում է $80,1^\circ \text{C}$ -ում, ջուրը՝ 100°C -ում: Իսկ այդ երկու հեղուկների ցանկացած բաղադրության խառնուրդը եռում է $69,2^\circ \text{C}$ -ում, այսինքն ունի ավելի ցածր եռման ջերմաստիճան: $69,2^\circ \text{C}$ -ում $p_{\text{H}_2\text{O}} = 29992,2 \text{ H/մ}^2$,

$p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 71332,8 \text{ H/մ}^2$: Գոլորշիների ընդհանուր ճնշումը հավասար է 101325 H/մ^2 , այսինքն նորմալ մթնոլորտային ճնշմանը, որի դեպքում խառնուրդը սկսում է եռալ:

Երկշերտ համակարգերի գոյացման ժամանակ հեղուկների եռման ջերմաստիճանի նվազումը կիրառվում է ջրային գոլորշիով բորման ժամանակ: Այդ նպատակով թորվող հեղուկի մեջ մտցնում են տաք ջրային գոլորշու շիթ: Հեղուկը սկսում է թորվել ավելի ցածր ջերմաստիճանում: Ջրային գոլորշիների հետ միասին հեղուկի գոլորշիները մտնում են սառնարան, կոնդենսանում են և հոսում ընդունարան, որտեղ երկու հեղուկները շերտավորվում են և բաժանվում մեկը մյուսից:

Թորվող հեղուկի և ջրի քանակը մոտավորապես կարելի է հաշվարկել, նրանց գոլորշիների նկատմամբ կիրառելով իդեալական գազի վիճակի հավասարումը: (7) հավասարման հիման վրա կարելի է գրել, որ.

$$p_A = \frac{m_A R T}{M_A V} \quad \text{և} \quad p_B = \frac{m_B R T}{M_B V},$$

որտեղ m_A -ն տվյալ հեղուկի գոլորշիների, m_B -ն ջրի գոլորշիների զանգվածներն են, M_A -ն և M_B -ն հեղուկի և ջրի մոլեկուլային զանգվածներն են, p_A -ն և p_B -ն թորվող հեղուկի և ջրի գոլորշիների պարցիալ ճնշումներն են եռման ջերմաստիճանում:

Անդամ առ անդամ բաժանելով վերը բերված հավասարումները, կրճատելով միատեսակ արժեքները, կստանանք՝

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B} \quad (158)$$

Ձևափոխելով (158) հավասարումը և նշանակելով $\frac{m_A}{m_A + m_B} = G_A$ -ով և $\frac{m_B}{m_A + m_B} = G_B$ -ով, գտնենք A կոմպոնենտի և ջրի բաղադրությունը թորվող խառնուրդում (կշռ. %).

$$G_A = \frac{p_A M_A}{p_A M_A + p_B M_B} 100, \\ G_B = \frac{p_B M_B}{p_A M_A + p_B M_B} 100, \quad (159)$$

Այդ բաղադրությունը հաստատուն է թորման ամբողջ պրոցեսի ընթացքում և կախված է միայն թորվող հեղուկի և ջրի գոլորշու ճնշումից և նրանց մոլեկուլային զանգվածներից: Ինչքան մեծ է գոլորշու ճնշումը

և թորվող նյութի մոլեկուլային զանգվածը, այնքան նրա ավելի մեծ բաժինը կհավաքվի ընդունարանի մեջ:

Ջրային գոլորշիով թորումը կիրառում են գործնականորեն ջրում լուծվող և բավական բարձր եռման ջերմաստիճաններ ունեցող հեղուկների համար: 9-րդ աղյուսակում բերված են տվյալներ, որոնք բնորոշում են ջրային գոլորշու ազդեցությունը որոշ հեղուկների եռման ջերմաստիճանի իջեցման վրա:

Աղյուսակ 9

Նյութերի եռման ջերմաստիճանի իջեցումը ջրային գոլորշիով թորման ժամանակ

Նյութ	Եռման ջերմաստիճան		Թորվող նյութի պարունակությունը գոլորշիներում, %
	մաքուր նյութի	ջրային գոլորշիով	
Անիլին	189,9	98,4	23,1
Բենզոլ	80,1	69,2	91,1
Օ-կրեկոլ	190,1	98,8	19,3
Նավթային ֆենոլ	218,2	99,3	14,4
	181,4	98,6	20,9

Առանց գոլորշու կիրառման, մթնոլորտային ճնշման տակ աղյուսակում նշված նյութերի (բացի բենզոլից) թորման ժամանակ նկատվում է մասնակի քայքայում և խեղացում:

Եթե եռման ջերմաստիճանում և մթնոլորտային ճնշման տակ նյութի քայքայվելու և կամ ջրի հետ խառնվելու հետևանքով թորումը գոլորշիով անհնար է, ապա կատարում են թորում վակուումի տակ: Բայց այն թանկ է, քան թորումը գոլորշիով, որովհետև պահանջում է հերմետիկ սարքավորում և վակուում ստեղծելու հատուկ հարմարանքներ:

58. Բաշխման օրենքը և էքստրակցիայի պրոցեսը

Ուսումնասիրելով տարբեր նյութերի լուծելիությունը գործնականում իրար մեջ լուծվող երկու հեղուկներից բաղկացած երկշերտ համակարգերում, հայտնաբերվեց բաշխման օրենք կարևոր օրինաչափությունը: Այդ օրենքի էությունը կարելի է պարզել ուսումնասիրելով 1889 թ. Ա. Ա. Յակովլևի կողմից ստացված փորձնական տվյալները՝ ջրի և տետրաբորածխածին միջև յոդի բաշխման վերաբերյալ:

Ջուրը և CCl_4 -ը իրար հետ չխառնվող հեղուկներ են: Եթե նման համակարգի մեջ մտցնենք յոդի փոքր քանակություն և լավ թափահարենք, ապա յոդը կլուծվի (կբաշխվի) ինչպես մեկ, այնպես էլ մյուս

հեղուկում (տետրաբորածխածնում յոդի լուծելիությունը մի քանի անգամ ավելի մեծ է, քան ջրում): Տիրումով կարելի է որոշել յոդի քանակը ինչպես մեկ, այնպես էլ մյուս հեղուկում (C_1 և C_2):

Յոդի լրացուցիչ քանակներ տալուն զուգընթաց (նշված լուծիչներում, տվյալ նյութի լուծելիության սահմաններում) երկու շերտերում էլ յոդի կոնցենտրացիան կփոխվի, սակայն C_1/C_2 կոնցենտրացիաների հարաբերությունը գործնականորեն մնում է անփոփոխ: Դա լավ հաստատվում է 25°C -ում, ջրի (C_1) և CCl_4 (C_2) միջև յոդի բաշխման տվյալներով՝

$$C_1 \text{ մոլ/լ } 0,0000516 \quad 0,0000818 \quad 0,0001276 \quad 0,0002913$$

$$C_2 \text{ մոլ/լ } 0,004412 \quad 0,006966 \quad 0,01088 \quad 0,02556$$

$$C_1/C_2 \quad 0,01170 \quad 0,01174 \quad 0,01173 \quad 0,01137$$

C_1/C_2 հաստատուն մեծությունը, ինչպես ցույց տվեց Ա. Ա. Յակովլևի, կարելի է հաշվարկել նաև ելնելով յոդի սահմանային հնարավոր (ամենամեծ) կոնցենտրացիաներից ջրում և տետրաբորածխածնում, որոնք պայմանավորված են տվյալ ջերմաստիճանում նրա լուծելիությամբ այդ լուծիչներում:

$$\text{Յոդի լուծելիությունը ջրում} \quad C_1 = 0,001334$$

$$\text{Յոդի լուծելիությունը } \text{CCl}_4\text{-ում} \quad C_2 = 0,1196$$

$$C_1/C_2 = 0,0111 \quad 25^\circ \text{C-ում}$$

Եթե փոխենք վերցրած լուծիչների հարաբերությունները (ջրի կամ CCl_4 -ի նոր բաժիններ ավելացնելով), C_1/C_2 հարաբերությունը մնում է նույնը և հաստատուն: Փորձնական տվյալների հիման վրա ձևակերպվել է բաշխման օրենքը՝

Երկու չխառնվող հեղուկների միջև բաշխվող նյութի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը ցանկացած ջերմաստիճանի համար հաստատուն մեծություն է, որը կախված չէ լուծիչներից յուրաքանչյուրի և բաշխվող նյութի բացառապես և հարաբերական քանակություններից:

Այն դեպքի համար, երբ բաշխվող նյութը լուծվելիս չի փոխում սեփական մոլեկուլային զանգվածը (այսինքն, չի ենթարկվում ասոցիման կամ դիսոցիման), տվյալ օրենքը մաթեմատիկորեն կարելի է գրել՝

$$C_1/C_2 = K \quad (160)$$

Տվյալ նյութի և լուծիչների զույգի համար բնորոշ K հաստատուն մեծությունը կոչվում է բաշխման գործակից, որը փոխվում է ջերմաստիճանից կախված: Նյութերի C_1 և C_2 կոնցենտրացիաները կարող են արտահայտվել կշռային քանակներով՝ 100 գ լուծույթում կամ մոլային

խտացման մեթոդներից մեկը, ներկայումս օգտագործվում է անալիզի մեջ տարբեր չափումների զգայնությունը մեծացնելու նպատակով:

59. Հավասարակշռությունը հեղուկ-գազ համակարգում

Գազը հեղուկի հետ շփվելիս լուծվում է նրանում (աբսորբցիայի պրոցես): Փակ անոթում, որոշ ժամանակ անց, հեղուկ և գազանման ֆազերի միջև հաստատվում է դինամիկ հավասարակշռություն՝ ժամանակի միավորի ընթացքում հեղուկի կողմից աբսորբվում է նույնքան գազ, ինչքան որ նրանից անջատվում է այդ նույն ժամանակահատվածում:

Գազերի լուծույթները հեղուկներում իրենց բնույթով և հատկություններով չեն տարբերվում այլ հեղուկ լուծույթներից: Իբրև օրենք, ալոպիսի լուծույթները նոսր են: Բացառություն են կազմում HCl -ը, NH_3 -ը, որոնց լուծելիությունը ջրում շատ մեծ է:

Գազի լուծելիությունն արտահայտվում է 0°C -ում և $p=101325 \text{ H}/\text{մ}^2$, 1 լ ջրում լուծված գազի ծավալով, սմ³-ով (աբսորբցիայի գործակից α) կամ g կշռային տոկոսներով: Օրինակ՝ ջրում ազոտի աբսորբցիայի գործակիցը հավասար է 23,3: Դա նշանակում է, որ 1 լ ջրում նորմալ պայմաններում, կարող է լուծվել 23,3 սմ³ ազոտ: Ավելի հազվադեպ, լուծելիությունն արտահայտում են հավասարակշռության ջերմաստիճանին և պարցիալ ճնշմանը համապատասխանող գազի ծավալով (առանց նորմալ պայմանների բերելու), որը կլանվում է 1 լ հեղուկի կողմից (լուծելիության գործակից՝ S): Գազերի լուծելիությունը հեղուկներում կախված է ինչպես գազի, այնպես էլ լուծիչի բնույթից, ճնշումից, ջերմաստիճանից և վերջապես այլ լուծված նյութերի առկայությունից:

Միևնույն պայմաններում տարբեր գազերի լուծելիությունը ջրում տատանվում է բավական լայն սահմաններում: Այսպես, օրինակ՝ 0°C -ում և նորմալ ճնշման տակ, 1 լ ջուրը լուծում է 823 գ HCl (կամ 505 լ) և ընդամենը 0,002 գ H_2 (կամ 0,022 լ): Թթվածինը ջրում մոտավորապես երկու անգամ ավելի է լուծելի, քան ազոտը: Հետևաբար, ջրում լուծված օդը միշտ հարստացված է թթվածնով (18°C -ում պարունակում է 34,1 % ըստ ծավալի, մթնոլորտում եղած 21,2 %-ի փոխարեն): Դրա շնորհիվ ջրում կարող են գոյություն ունենալ բազմաթիվ և բազմազան կենդանի օրգանիզմների ձևեր:

Հետևյալ տվյալները արտացոլում են լուծիչի բնույթի ազդեցությունը ածխածնի օքսիդի լուծելիության վրա 25°C -ում՝

Լուծիչ, 1 լ	Ջուր	Անիլին	Մծմբածխածին	Բենզոլ	Տոլուոլ
CO-ի լուծելիությունը (S), լ	0,0240	0,0536	0,0831	0,171	0,181

Բերված տվյալներից երևում է, որ ջրից տոլուոլին անցնելիս ածխածնի օքսիդի լուծելիությունը մեծանում է գրեթե 8 անգամ:

Հեղուկներում գազերի լուծելիությանը մեծապես նպաստում է ճնշումը: Ջրում գազերի լուծելիության կախումը ճնշումից ուսումնասիրվել է անգլիացի գիտնական Ու. Հենրիի կողմից (1803): Ավելի ուշ, ռուս քիմիկոս Ս. Պ. Վուկոլովը (1889) այլ լուծիչներում գազերի լուծույթների վերաբերյալ (ինչպիսիք են ծծմբածխածինը, քլորոֆորմը և ուրիշներ) հաստատեց Հենրիի կողմից հայտնաբերած օրենքի ճշտությունը:

Հենրիի օրենքը ձևակերպվում է այսպես՝ հաստատուն ջերմաստիճանում գազ ֆազում եղած գազի (c_g) կոնցենտրացիայի հաճախությունը՝ հեղուկում նրա կոնցենտրացիային ($c_{\text{հ}}$) հաստատուն մեծություն է՝

$$c_g/c_{\text{հ}} = \text{const} \quad (162)$$

Հենրիի օրենքը (160) հարաբերակցությամբ արտահայտվող բաշխման օրենքի մասնավոր դեպքն է: Ձևափոխենք (162) հավասարումը՝ մտցնելով գազի ճնշման արժեքը: Հայտնի է, որ գազ ֆազում գազի կոնցենտրացիան համեմատական է նրա ճնշմանը, այսինքն $c_g = K'p$: Հետևաբար, $K'p/c_{\text{հ}} = \text{const}$ կամ

$$c_{\text{հ}} = Kp, \quad (163)$$

որտեղ $K = K'/\text{const}$ և կախված է գազի և լուծիչի բնույթից:

Հեղուկում լուծված գազի կոնցենտրացիան համեմատական է գազի ննջմանը լուծույթի վրա: (163) հարաբերակցությունը Հենրիի օրենքի մասնատրիկական արտահայտությունն է, որը բավական լավ կիրառելի է նոսր լուծույթների նկատմամբ (այսինքն ցածր ճնշումների տիրույթում):

Բարձր ճնշումների դեպքում $c_{\text{հ}}/p$ -ն հաստատուն մեծություն չէ, որը Հենրիի օրենքից գազերի շեղման արտահայտությունն է: Լուծիչի հետ քիմիական փոխազդեցության մեջ մտնող կամ լուծվելիս էլեկտրոլիտիկ դիսոցիացիայի ենթարկվող գազերը ընդհանրապես չեն ենթարկվում Հենրիի օրենքին: Ալոպիսի գազերից են ամոնիակը, որը փոխազդում է ջրի հետ ըստ հետևյալ հավասարման՝ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$, քլորաջրածինը, որը լուծվելիս դիսոցիվում է, գոյացնելով իոններ $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$:

Այդ նյութերի լուծելիությունը ջրում շատ մեծ է և ճնշման աճի հետ համեմատականորեն չի աճում: Այսպիսով, ցածր ճնշումների տակ

գազի շեղումը Հենրիի օրենքից ցույց է տալիս, որ այն հակված է լուծիչի հետ փոխազդելու կամ լուծույթում աեղի ունի նյութի դիսոցում:

Գազերի խառնուրդի լուծելիությունը հեղուկում ենթարկվում է Հենրի-Պալտոնի օրենքին:

Հեղուկի տվյալ զանգվածում լուծված խառնուրդի գազերից յուրաքանչյուրի կոնցենտրացիան (c_A) հաստատուն ջերմաստիճանում, համեմատական է նրա պարցիալ ճնշմանը (p_A) և կախված է գազի բնույթից՝

$$c_A = b p_A,$$

ի-ն համեմատականության գործակից է:

Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս գազերի ճնշող մեծամասնության լուծելիությունը, ի տարբերություն պինդ նյութերի, փոքրանում է: Դա պայմանավորված է նրանով, որ գազերի լուծումը ուղեկցվում է սովորապես խալի էներգիայի անջատմամբ և Լե-Շատելիեի սկզբունքի համաձայն (տես § 78) ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ ուժեղանում է ջերմության կլանումով ընթացող պրոցեսը, այսինքն պաղի անջատումը լուծույթից:

Ստորև բերված են տվյալներ, որոնք բնութագրում են թթվածնի լուծելիության փոփոխությունը ջրում՝ կախված ջերմաստիճանի անից: Այսպես, 0°-ից մինչև 80° C տաքացնելիս թթվածնի լուծելիությունը ջրում փոքրանում է 5 անգամ:

Ջերմաստիճան, °C	0	20	40	60	80
Լուծելիություն, գ	0,00694	0,00443	0,00311	0,00221	0,00135
100 գ H ₂ O-ում					

Լուծույթում գտնվող էլեկտրոլիտները փոքրացնում են գազերի լուծելիությունը տվյալ հեղուկի մեջ (աղաբկման էֆեկտ): Օրինակ՝ 20° C-ում և նորմալ ճնշման տակ 1 գ ջուրը իր մեջ լուծում է 2—3 սմ³ քլոր, իսկ NaCl-ի 26 %-ով լուծույթում քլորի լուծելիությունը ընկնում է մինչև 0,3 սմ³: Նշված հատկությունից օգտվում են քլորի արտադրության մեջ: Գաղանման քլորը պահում են ոչ թե ջրի, այլ կերակրի աղի լուծույթի վրա. արդյունքում նվաղում են քլորի կորուստները: Մեծ թվով ոչ էլեկտրոլիտներ, հատկապես նրանք, որոնք հակված են հիդրատացման, նույնպես նպաստում են ջրում գազերի լուծելիության փոքրացմանը:

Գործնական աշխատանքում հաշվի են առնվում հեղուկներում գազերի լուծելիության վրա ազդող գործոնները: Օրինակ՝ որպեսզի բարձրացնենք պատրաստի պրոդուկտում ածխածնի դիօքսիդի պարունակությունը, գազաջրերի և շամպայն գինիների ստացման պրոցեսը տանում են բարձր ճնշման տակ և համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում: Լուծված գազերի հեռացումը այն հեղուկներից, որտեղ նրանց ներկա-

լուծվումը անցանկալի է, կատարվում է այդ հեղուկների երկարատև տարացումով: Այդ եղանակով պատրաստում են ճշգրիտ անալիզների համար ածխածնի դիօքսիդ չպարունակող թորած ջուր: Բարձր որակի պողպատների, բարձր էլեկտրահաղորդականության պղնձի, բերիլիում-մական բրոնզների և նրանցից պատրաստված իրերի, որոնք չեն պարունակում լուծված գազեր, ստացման համար կիրառում են հալում և ձուլում վակուումի տակ:

Վակուումով հալման ժամանակ մետաղներում լուծված գազերը՝ ազոտը և ջրածինը, գրեթե լրիվ հեռանում են, ընդ որում մետաղների և համաձուլվածքների ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները փառելավում են: Մետաղներում լուծված գազերի անալիտիկ որոշումը նույնպես կատարվում է վակուումի կիրառմամբ: Այնպիսի գազերի ջրային լուծույթները, ինչպիսիք են NH₃ (անուշադրի ուպիրտ) և HCl (աղաթթու) լայն չափով կիրառվում են արդյունաբերության տարբեր բնագավառներում և լաբորատոր նպատակների համար: Այդ թանկ քիմիական նյութերի արտադրության մեջ նկատի է առնվում NH₃ և HCl գազերի աբսորբցիան ջրով՝ բարենպաստ պայմաններում:

Հարցեր կրկնողության համար

1. Ի՞նչ է ֆազը, կոմպոնենտը և աղատության աստիճանը: Կոնցենսացված և չկոնցենսացված համակարգերի համար գրեք ֆազերի օրենքի հավասարումը:
2. Ի՞նչ է վիճակի դիագրամը: Ինչպիսի՞ կոորդինատներում են կառուցում մեկ-երկդոմպոնենտ համակարգերի վիճակի դիագրամները:
3. Ո՞րն է ջերմային անալիզի էությունը: Ի՞նչ է էվտեկտիկ միահալույթը և ինչպե՞ս կարելի է որոշել նրա բաղադրությունն ու հալման ջերմաստիճանը:
4. Վիճակի դիագրամի վրա ի՞նչպես է արտահայտվում համակարգում քիմիական միացության ի հալտ գալը:
5. Ինչպիսի՞ տեսք ունեն ջրաաղային համակարգերի վիճակի դիագրամները: Ի՞նչ են կրիոհիդրատային խառնուրդները:
6. Ո՞րն է ֆիզիկաքիմիական անալիզի էությունը և ի՞նչ առավելություններ ունի քիմիական անալիզի համեմատ:
7. Ի՞նչ է լուծույթը: Ինչպիսի՞ եղանակներ են կիրառվում լուծույթների կոնցենտրացիան արտահայտելու համար:
8. Ո՞րն է լուծույթների սովառային (հիդրատային) տեսության էությունը:
9. Ի՞նչ է օսմոտիկ ճնշումը: Ինչպե՞ս չափել փորձով նրա արժեքը և հաշվարկել առանձինները:
10. Ինչո՞վ է պայմանավորված լուծույթների, մաքուր լուծիչի հետ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանի իջեցումը և եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը: Ի՞նչ է կրիոսկոպիան և էբուլիոսկոպիան:
11. Ինչպե՞ս հաշվարկել երկու՝ իրար հետ խառնվող հեղուկների բաղադրած համակարգում պարցիալ և ընդհանուր ճնշումները:
12. Ի՞նչ է թորումը: Ինչի՞ վրա է հիմնված այդ պրոցեսը: Ձևակերպեք Կոնովալու I և II օրենքները:

13. Ի՞նչ է ազեոտրոպ խառնուրդը: Ինչպե՞ս բաժանել ազեոտրոպ խառնուրդները բաղադրիչ կոմպոնենտների:

14. Ո՞ր ջերմաստիճանն է կոչվում լուծման կրիտիկական ջերմաստիճան:

15. Ի՞նչպես են իրականացնում հեղուկների թորումը ջրային գոլորշիով:

16. Ի՞նչ է էքստրակտումը: Ո՞ր պայմաններում է հարմար կատարել այդ պրոցեսը: Ո՞ր օրենքն է ընկած էքստրակտման հիմքում:

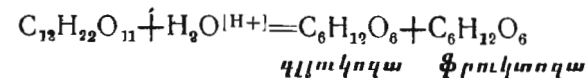
17. Ինչպիսի՞ գործոններ են ազդում հեղուկներում պինդ նյութերի և գազերի լուծելիության վրա:

Գլուխ VI ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿՐԵՏԻԿԱԿԱ ԵՎ ԿԱՏԱԼԻԶ

Ա. ՈՒՍՄՈՒՆՔ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

60. Քիմիական ռեակցիայի արագությունը

Ֆիզիկական քիմիայի այն բաժինը, որն ուսումնասիրում է քիմիական ռեակցիաների արագությունն ու մեխանիզմը, ինչպես նաև այդ ռեակցիաների ընթացքի արագության կախումը տարբեր գործոններից, կոչվում է քիմիական կինետիկա: Քիմիական ռեակցիաների արագությունները չափազանց տարբեր են: Օրինակ՝ դետոնացիայի ժամանակ պայթուցիկ նյութերի քայքայումը կատարվում է ակնթարթորեն, այսինքն ընթանում է ահռելի արագությամբ: Լուծույթներում միջիոնական ռեակցիաները օժտված են մեծ արագությամբ: Օրգանական նյութերի միջև ռեակցիաները, որպես կանոն, ընթանում են դանդաղ և ավարտվելու համար պահանջում են որոշ ժամանակամիջոց: Այսպես, օրինակ՝ եղեգնաշաքարի ինվերսիայի ռեակցիան՝



սենյակային ջերմաստիճանում տևում է մոտ երեք օր: Չափազանց դանդաղ են (շարունակվում են հարյուրամյակներ և հազարամյակներ) ընթանում ռեակցիաները ապակիներում, մետաղախարամներում, երկրի կեղևում: Միևնույն ռեակցիան, կախված պայմաններից, կարող է ընթանալ տարբեր արագությամբ: Գործնականում շատ կարևոր է, թե ինչպիսի արագությամբ է ընթանում այս կամ այն քիմիական պրոցեսը, քանի որ ռեակցիայի արագությունից է կախված սարքերի արտադրողականությունը և, հետևաբար, ստացվող արտադրանքի քանակը:

Քիմիական կինետիկայի օրենքներն ու գիտական հետևությունները ներկայումս լայնորեն կիրառում են քիմիական և մետալուրգիական արդյունաբերության մեջ՝ արտադրական պրոցեսների ինտենսիֆիկացման նպատակով: Համապատասխան դործոնների ընտրությամբ (պրոցեսների իրականացումը բարձրացված ջերմաստիճանների և ճնշումների պայմաններում, թթվածնային ներմղման կիրառումը և այլն) հասնում են պրոցեսների ընթացքի ցանկալի արագության, և, միևնույն արտադրական հղորդություններում արտադրանքի ելքի բարձրացման (երբ պողպատի հալումը կատարվում է շատ արագ):

Քիմիական ռեակցիայի արագության մասին ելրակայնում են ժամանակի միավորում փոխադրող նյութերի կոնցենտրացիաների փոփոխմամբ: Ընդ որում միևնույնն է, թե որ նյութերի կոնցենտրացիաների փոփոխությունը հաշվի կառնվի՝ ելանյութերի, թե սրսղուկտների, քանի որ ինչ արագությամբ որ սպառվում են ելանյութերը, նույնպիսի արագությամբ էլ կուտակվում են ռեակցիայի պրոդուկտները:

Ժամանակի ընթացքում քիմիական ռեակցիայի արագությունը անընդհատ փոխվում է, քանի որ փոխվում են ելանյութերի և ռեակցիայի պրոդուկտների կոնցենտրացիաները: Սկզբնական պահին ելանյութերի կոնցենտրացիաները և ռեակցիայի արագությունը ամենամեծ արժեքներն ունեն, իսկ ռեակցիայի վերջում արագությունը փոքրանում է, քանի որ ռեակցիային մասնակցող նյութերի հիմնական ղանգվածները արդեն փոխադրել են:

Պետք է տարբերել քիմիական ռեակցիայի միջին և իրական արագությունները: Ընդունենք, որ ժամանակի τ_1 պահին, նյութի կոնցենտրացիան եղել է c_1 , իսկ τ_2 պահին այն դարձել է c_2 : Այդ դեպքում ռեակցիայի միջին արագությունը $\tau_2 - \tau_1$ ժամանակահատվածի համար հավասար կլինի՝

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

Բացասական նշանը գրում են այն դեպքում, երբ նյութի կոնցենտրացիան ժամանակի ընթացքում նվազում է, իսկ դրական նշանը՝ երբ այն մեծանում է: Ռեակցիայի արագությունը միշտ դրական է: Եթե $\tau_2 - \tau_1$ -ը դարձնենք փոքր, ապա կոնցենտրացիայի փոփոխությունը նույնպես կլինի փոքր՝ $\tau_2 - \tau_1 = \Delta\tau$ և $c_2 - c_1 = \Delta c$:

$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \frac{dc}{dt}$ քիմիական ռեակցիայի իրական արագությունն է, այսինքն արագությունը տվյալ պահին՝

$$v_{\text{իրական}} = \pm \frac{dc}{dt},$$

Քիմիական ռեակցիայի իրական արագությունը կոնցենտրացիայի առաջին ածանցյալն է ըստ ժամանակի:

61. Քիմիական ռեակցիաների արագության վրա ազդող գործոնները

Քիմիական ռեակցիաների արագության վրա շատ գործոններ են ազդում՝ փոխադրող նյութերի կոնցենտրացիաները, նրանց բնույթը, լուծիչի ջերմաստիճանն ու բնույթը (լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների համար), կատալիզատորների առկայությունը: Գազային ռեակցիաների արագության վրա ազդում է նաև ճնշումը:

Քիմիական ռեակցիաների արագության կախումը փոխադրող նյութերի կոնցենտրացիայից հաստատում է զանգվածների ներգործման օրենքը: Այդ օրենքի մասնավոր ձևակերպումը տրվել է 1865 թ. Ն. Ն. Բեկետովի կողմից, որն ուսումնասիրում էր ազերի լուծույթներից մետաղների արտամղման պրոցեսի վրա յատկանշան ջրածնի ձնշման (կոնցենտրացիայի) ազդեցությունը:

Ընդհանուր տեսքով այդ օրենքը ձևակերպվել է 1867 թ. Գուլբերգի և Վաագեի կողմից:

Քիմիական ռեակցիայի արագությունը հաստատում ջերմաստիճանում ուղիղ համեմատական է փոխադրող նյութերի մոլային կոնցենտրացիաների արտադրյալին՝ վերցրած ռեակցիայի հավասարման մեջ համապատասխան նյութի ստեխիոմետրիկ գործակցին հավասար աստիճաններով:

$n_1 A + n_2 B + n_3 C \rightarrow n_1' D + n_2' E + n_3' F$ ռեակցիայի համար այդ օրենքը մաթեմատիկորեն կարելի է գրել այսպես՝

$$-\frac{dc}{dt} = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_C^{n_3}, \quad (164)$$

Եթե փոխադրող նյութերը գազեր են, ապա կոնցենտրացիաների փոխարեն հաշվի են առնում նրանց համեմատական սլարցիալ ճնշումների մեծությունները՝

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 p_A^{n_1} p_B^{n_2} p_C^{n_3}, \quad (165)$$

k -ն և k_1 -ը համեմատականության գործակիցներ են, որոնք կոչվում են քիմիական ռեակցիայի արագության հաստատուններ:

Արագություն k հաստատունը այն արագությունն է, երբ փոխազդող նյութերի կոնցենտրացիաները հավասար են 1 մոլ/լ: Արագության հաստատունը կախված է փոխազդող նյութերի բնույթից և ջերմաստիճանից, բայց կախված չէ ռեակցիայում մասնակցող նյութերի կոնցենտրացիաների փոփոխությունից: Ինչքան մեծ է ռեակցիայի արագության հաստատունը, այնքան մեծ է նրա արագությունը՝ համեմատած ուրիշ ռեակցիաների հետ՝ մնացած պայմանների հավասարության դեպքում: Տարբեր ջերմաստիճանների համար ռեակցիաների արագության հաստատունները գտնում են փորձնական ճանապարհով կամ հաշվարկում են տեսականորեն:

Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս քիմիական ռեակցիայի արագությունը զգալի չափով աճում է, օրինակ՝ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ռեակցիայի արագությունը 300°C -ում աննշան է, իսկ 700°C -ում այն ընթանում է ակնթարթորեն, պայթյունով: Վանտ-Հոֆի մոտավոր կանոնի համաձայն, ջերմաստիճանը 10°C -ով բարձրացնելիս (երբ $p = \text{const}$) ռեակցիայի արագությունը մեծանում է 2—4 անգամ:

(164) հավասարումից հետևում է, որ ռեակցիայի արագության մեծացումը ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ պայմանավորված է արագության հաստատունի աճով, ընդ որում նյութերի կոնցենտրացիան գործնականորեն չի փոխվում:

$k_{t+10}/k_t = \gamma$ առնչությունը կոչվում է ռեակցիայի արագության ջերմաստիճանային գործակից, որտեղ k_{t+10} -ը $t+10^\circ$ ջերմաստիճանում արագության հաստատունն է, k_t -ն՝ արագության հաստատունն է t° ջերմաստիճանում: γ -ի արժեքը ռեակցիաների մեծ մասի համար տատանվում է 2-ից 4-ի սահմաններում: Վանտ-Հոֆի օրենքը օգտագործում են քիմիական ռեակցիաների արագության k_{t_2}/k_{t_1} փոփոխության մոտավոր հաշվարկներում $t_2 - t_1$ որոշակի աստիճաններով ջերմաստիճանը բարձրացնելիս: Այդ նպատակով օգտվում են հետևյալ բանաձևից.

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{կամ} \quad \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma. \quad (166)$$

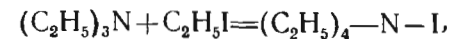
(166) հարաբերակցությունը թույլ է տալիս հաշվարկելու տվյալ ջերմաստիճանում արագության հաստատունը, եթե հայտնի են նրա արժեքները որևէ երկու ջերմաստիճաններում:

Վանտ-Հոֆի կանոնի համաձայն, յուրաքանչյուր ռեակցիայի արագության ջերմաստիճանային գործակիցը՝ γ -ն, հաստատուն մեծություն է: Իրականում այն կտրուկ կերպով նվազում է ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ: Այդ պատճառով էլ Վանտ-Հոֆի կանոնը, բավարար արդյունքներ է տալիս միայն ջերմաստիճանների համեմատաբար նեղ

միջակայքում: Իսկ ջերմաստիճանների լայն միջակայքում այն դառնում է անկիրառելի:

Արագության հաստատունի ավելի ճշգրիտ կախումը ջերմաստիճանից արտահայտվում է Արրենիուսի առաջարկած հավասարումով (տես § 64):

Լուծույթներում քիմիական ռեակցիաների արագության վրա լուծիչների բնույթի ազդեցության վերաբերյալ սիստեմատիկ հետազոտություն է տարվել ռուս քիմիկոս Ն. Ա. Մենշուտկինի կողմից: 1890 թ. ուսումնասիրելով էթիլ յոդիդին տրիէթիլամինի միացման ռեակցիան, որն ընթանում է ամոնիումի տետրաէթիլ յոդիդի գոյացումով՝



Մենշուտկինը պարզեց, որ այդ ռեակցիայի արագությունը բենզիլ սպիրտում 770 անգամ ավելի մեծ է, քան հեքսանում: Հեղուկ ածխաջրածիններում նշված ռեակցիան ընթանում է շատ ավելի դանդաղ, քան սպիրտներում և կետոններում: Գիտնականն այդ բացատրում է փոխազդող նյութերի և լուծիչի մոլեկուլների տարբեր փոխազդեցությամբ: Մենշուտկինը ուսումնասիրել է օրգանական նյութերի միջև ռեակցիայի արագության վրա նոսրացման ազդեցությունը, կողմնային շղթաների առկայությունը և ցիկլիկ կառույցի ազդեցությունը: Մենշուտկինը իրավամբ համարվում է քիմիական կինետիկայի հիմնադիրներից մեկը:

Քիմիական ռեակցիայի արագության վրա կատալիզատորների ազդեցության մասին մանրամասն կխոսվի § 65, 66, 72-ում:

62. Քիմիական ռեակցիաների դասակարգումը կինետիկայում

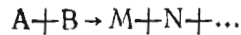
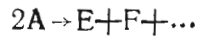
Կինետիկայում ուսումնասիրվող բազմաթիվ քիմիական ռեակցիաները դասակարգում են՝ 1) ըստ մոլեկուլայնության, այսինքն՝ ըստ ռեակցիայի առանձին տարրական ակտում մասնակցող մասնիկների թվի, 2) ըստ ռեակցիայի արագության հավասարման կարգի, այսինքն ըստ ռեակցիայի կարգի:

Հայտնի են միա-, երկ- և եռմոլեկուլային ռեակցիաներ: Միամոլեկուլային ռեակցիաների ժամանակ առանձին ակտում փոփոխություն է կրում նյութի մեկ մոլեկուլը, սակայն նյութի ամբողջ զանգվածում միաժամանակ կատարվում են բազմաթիվ այդպիսի ակտեր: Սխեմատիկորեն այդպիսի ռեակցիաները կարելի է գրել այսպես՝ $A \rightarrow B + C + D + \dots$

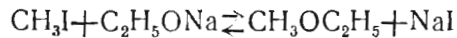
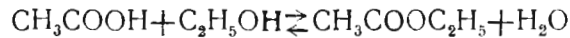
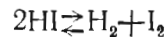
Որպես միամոլեկուլային պրոցեսներ ընթանում են ներմոլեկուլա-

յին վերախմբավորումների որոշ ռեակցիաներ, քայքայման ռեակցիաները, տարրերի ռադիոակտիվ տրոհումը, գազերի դիֆուզիան, օրինակ՝ $I_2 = I + I$; $N_2O = N_2 + O$ ռեակցիաները տիպիկ միամոլեկուլային են:

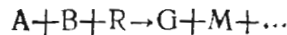
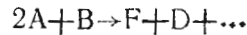
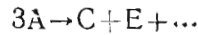
Երկմոլեկուլային ռեակցիաներում քիմիական փոխարկման առանձին ակտի ժամանակ մասնակցում են փոխազդող նյութերի երկու միատեսակ կամ տարբեր մոլեկուլներ՝



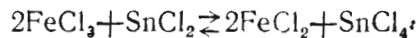
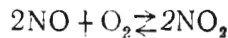
Այդ տիպի ռեակցիաներին են պատկանում՝



Եռմոլեկուլային ռեակցիաները սխեմատիկորեն կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ՝



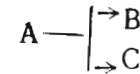
Տվյալ դեպքում քիմիական յուրաքանչյուր մեկ ակտում մասնակցում են երեք մոլեկուլներ (միատեսակ կամ տարբեր): Եռմոլեկուլային են հետևյալ ռեակցիաները՝



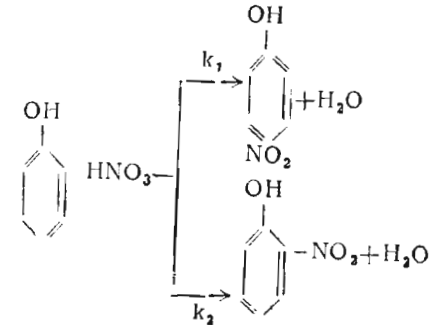
Քիմիական փոխազդեցության անհրաժեշտ պայմանը փոխազդող նյութերի մոլեկուլների միաժամանակյա բախումն է: Մոլեկուլների ահռելի քանակության և նրանց շարժման քառասյունության պայմաններում տարածության մեջ երեք մոլեկուլների միաժամանակյա բախման հավանականությունը աննշան է: Այդ պատճառով էլ ահա եռմոլեկուլային ռեակցիաները շատ հազվադեպ են լինում: Ինչ վերաբերվում է շոքս-, հինգ- և ավելի մոլեկուլային ռեակցիաներին, ապա նրանք ընդհանրապես չեն կարող ընթանալ: Այսպիսով, քիմիական ռեակցիաների մեծամասնությունը, երկ- կամ միամոլեկուլային են:

Քիմիայում հայտնի են շատ բարդ ռեակցիաներ, որոնք ընթանում են որպես երկու կամ ավելի թվով պարզ ռեակցիաներ. նշված պարզ ռեակցիաները կարող են ընթանալ կամ որպես զուգահեռ և կամ էլ որպես հաջորդական ռեակցիաներ:

Զուգահեռ ռեակցիաների ժամանակ A ելանյութը միաժամանակ արող է փոխազդել տարբեր ուղղություներով՝

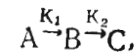


Օրինակ՝ ֆենոլի նիտրացման ժամանակ առաջանում է երկու իզոմերների խառնուրդ՝ պարա- և օրթո-նիտրոֆենոլ՝



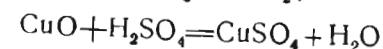
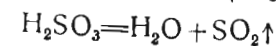
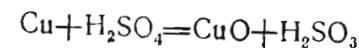
Առաջացող իզոմերների քանակությունների հարաբերակցությունը որոշվում է այդ երկու ռեակցիաների k_1 և k_2 արագությունների հաստատունների հարաբերությամբ և կախված է ջերմաստիճանից:

Քիմիական ռեակցիաները հաճախ ընթանում են միջանկյալ միաթյունների առաջացմամբ: Այդպիսի ռեակցիաները անվանում են աջորդական կամ կոնսեկուտիվ, որոնց պարզագույն սխեման հետևյալն է՝

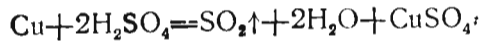


տեղ B-ն՝ միջանկյալ պրոդուկտ է, որը ժամանակի ընթացքում վերածվում է վերջնական C պրոդուկտի, k_1 և k_2 -ը՝ փոխարկման երկու աստիճանների արագությունների հաստատուններն են:

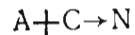
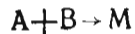
Հաջորդաբար, այսինքն միջանկյալ պրոդուկտների առաջացմամբ, թանում են շատ օքսիդացման-վերականգնման ռեակցիաներ, ինչպես առաջին բազմավազնի մետաղների աղերի հիդրոլիզի ռեակցիաները, օսմի, պոլիսախարիդների, երկհալոածանցյալների հիդրոլիզը և այլն: Գնարկենք տաքացնելիս պղնձի և ծծմբական թթվի փոխազդեցության աջորդականությունը՝



Գումարային տեսքով.



Հաջորդաբար (աստիճանական) ընթացող ռեակցիաների ընդհանուր սրագույթունը պայմանավորված է առավել դանդաղ փուլի արագությամբ: Բարդ ռեակցիայի ընթանալու օրենքը ամբողջությամբ կախված է նրանից, թե ինչ օրենքի է ենթարկվում ռեակցիաներից ամենադանդաղը: Բարդ ռեակցիաների մեկ այլ տեսակ են զուգորդված ռեակցիաները՝



որոնցից մեկը (օրինակ՝ առաջինը) ընթանում է այն ժամանակ միայն, երբ նրա հետ մեկտեղ ընթանում է երկրորդը: Քիմիական ինդուկցիայի այդ երևույթը ուսումնասիրվել է Ն. Ա. Շիլովի կողմից: C նյութը կոչվում է առաջին ռեակցիայի ինդուկտոր: Երկու ռեակցիաների համար ընդհանուր A նյութը կոչվում է ակտոր, B նյութը՝ ակցեպտոր: Այն հարաբերությունը, որում ակտորը բաշխվում է ինդուկտորի և ակցեպտորի միջև, կոչվում է ինդուկցիայի ֆակտոր: Նրա որոշումը թույլ է տալիս պարզելու միջանկյալ միացությունների առաջացումը և նրանց դերը պրոցեսի ընթացքում:

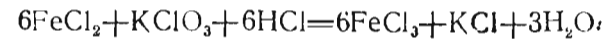
Զուգորդված ռեակցիայի օրինակ է FeSO_4 -ի և HI -ի օքսիդացումը ջրածնի պերօքսիդով: FeSO_4 -ը օքսիդանում է ջրածնի պերօքսիդով անկախ HI -ի առկայությունից: Ցողաջրածինը մաքուր վիճակում պերօքսիդով չի օքսիդանում, սակայն FeSO_4 -ի հետ միաժամանակյա օքսիդացման ժամանակ օքսիդանում է նրա հետ մեկտեղ: Տվյալ դեպքում FeSO_4 -ը՝ ինդուկտոր է, H_2O_2 -ը՝ ակտոր, իսկ NI -ը՝ ակցեպտոր:

63. Ռեակցիայի կարգը: Առաջին, երկրորդ և երրորդ կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարումները

Բարդ (բազմափուլ) ռեակցիաներում քիմիական պրոցեսի գումարային հավասարումը ոչ մի պարզություն չի մտցնում, թե ինչ օրենքով և ինչ մեխանիզմով է այն ընթանում: Այդ պատճառով ռեակցիաների կինետիկական բնորոշելու համար, բացի մոլեկուլայնությունից, մտցվում է նաև ռեակցիայի կարգի հասկացությունը: Ռեակցիայի կարգը արտահայտվում է քիմիական ռեակցիայի արագության (164) կինետիկական հավասարման մեջ փոխադրող նյութերի կոնցենտրացիաների աստիճանների ցուցիչների արժեքների Σn_c գումարով:

Միայն պարզագույն դեպքերում Σn_c -ն հավասարվում է ռեակցիայի

հավասարման ստեխիոմետրիկ գործակիցների գումարին: Այդ դեպքում մոլեկուլայնությունն ու կարգը համընկնում են: Քիմիական ռեակցիաների մեծամասնությունը ընթանում է մի շարք հաջորդական փուլերով, որի հետևանքով ընդհանուր արագությունը որոշվում է ոչ թե ելանյութերի կոնցենտրացիաներով, այլ ամենադանդաղ փուլերում մասնակցող, միջանկյալ պրոդուկտների կոնցենտրացիաներով: Այդ պատճառով կոնցենտրացիաների ցուցիչների աստիճանների գումարը հավասար չի լինի ստեխիոմետրիկ գործակիցների գումարին և կարող է արտահայտվել ինչպես ամբողջական, այնպես էլ կոտորակային թվերով: Նման դեպքում կարգը չի համընկնում մոլեկուլայնությանը: Օրինակ՝ հետևյալ բարդ ռեակցիան՝



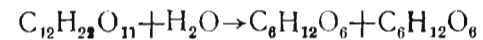
13-րդ կարգի ռեակցիա չէ: Համաձայն կինետիկայի սկզբունքների, այն ընթանում է իբրև երրորդ կարգի ռեակցիա:

Եթե $\Sigma n_c = 1$, ապա ռեակցիան առաջին կարգի է, երբ $\Sigma n_c = 2$ ՝ երկրորդ, իսկ երբ $\Sigma n_c = 3$ ՝ երրորդ: Ավելի բարձր կարգի ռեակցիաներ չեն դիտվում: Բացի նշված դեպքերից հայտնի են, այսպես կոչված, զրոյական կարգի ռեակցիաներ: Այդպիսի ռեակցիաներում արագությունը հաստատուն է ժամանակի ընթացքում և կախված չէ կոնցենտրացիայից:

$$v = kc^0 = \text{const.}$$

Նման երևույթ նկատվում է որոշ հետերոգեն համակարգերում: Օրինակ՝ ջրում քիչ լուծվող բարդ եթերի օճառացման ռեակցիան, երբ առկա է եթերային շերտը, կատարվում է ջրում եթերի հաստատուն կոնցենտրացիայի դեպքում և զրոյական կարգի ռեակցիա է, քանի որ եթերի ծախսը անընդհատ լրացվում է եթերային շերտից:

Ռեակցիայի կարգի չհամընկնելը մոլեկուլայնությանը երբեմն նկատվում է նաև պարզ ռեակցիաների դեպքում, երբ փոխադրող նյութերից մեկը վերցվում է մեծ ավելցուկով: Օրինակ՝ եղեգնաշաքարի ինվերսիայի ռեակցիան՝



Ըստ էության երկմոլեկուլային է, բայց քանի որ ընթանում է ջրի մեծ ավելցուկով, որի կոնցենտրացիան փոխվում է չափազանց աննշան, այս ռեակցիան առաջին կարգի է և նրա արագությունը կախված է միայն մի նյութի՝ շաքարի կոնցենտրացիայի փոփոխությունից ($\Sigma n_c = 1$):

Առաջին կարգի ռեակցիաները նկարագրվում են հետևյալ կինետիկական հավասարմամբ՝

$$\frac{dc}{d\tau} = k'c, \quad (167)$$

որտեղ k' -ը առաջին կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունն է ($\Sigma n_c = 1$):

Երկրորդ կարգի ռեակցիաների համար՝

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'' c_1 c_2, \quad (168)$$

եթե $c_1 = c_2 = c$, ապա

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'' c^2, \quad (169)$$

k'' -ը երկրորդ կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունն է, իսկ $\Sigma n_c = 2$

Երրորդ կարգի ռեակցիաների համար

$$-\frac{dc}{d\tau} = k''' c_1 c_2 c_3 \quad (170)$$

կամ, եթե $c_1 = c_2 = c_3 = c$, ապա

$$-\frac{dc}{d\tau} = k''' c^3, \quad (171)$$

որտեղ k''' -ը՝ երրորդ կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունն է ($\Sigma n_c = 3$):

k' , k'' և k''' -ի հաշվարկման համար (167), (168), (169), (170) և (171) դիֆերենցիալ հավասարումները ինտեգրում են: Կատարենք (167)

դիֆերենցիալ հավասարման ինտեգրումը՝ $\frac{dc}{d\tau} = -k'c$:

Ձևափոխենք տվյալ հավասարումը $\frac{dc}{c} = -k'd\tau$: Ինտեգրումից հետո կստանանք՝

$$\ln c = -k'\tau + B, \quad (172)$$

որտեղ B -ն՝ ինտեգրման հաստատունն է:

Ընդունենք, որ սկզբնական պահին (երբ $\tau = 0$) կոնցենտրացիան եղել է c_0 : Այդ տվյալներով որոշենք B -ի արժեքը և տեղադրենք (172) հավասարման մեջ՝

$$B = \ln c_0, \quad \ln c = -k'\tau + \ln c_0,$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k'\tau \quad \text{կամ} \quad \ln \frac{c_0}{c} = k'\tau, \quad (173)$$

Սկզբնական կոնցենտրացիան ընդունենք $c_0 = a$ մոլ: Փորձի սկզբից ինչ-որ τ ժամանակի պահին դիցուք փոխադրում է x մոլ: Ուրեմն այդ ժամանակի համար ռեակցիայի մեջ չմտած նյութի մնացորդը կլինի $c = a - x$ մոլ: c_0 -ի և c -ի արժեքները տեղադրենք (173) հավասարման մեջ և լուծենք այն k' -ի նկատմամբ, միաժամանակ կատարելով անցում բնական լոգարիթմներից տասնորդականներին.

$$k' = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (174)$$

(174) բանաձևով հաշվարկում են փորձնական տվյալների հիման վրա ստացված առաջին կարգի ռեակցիաների արագության հաստատունը: Այդ նպատակով, ռեակցիոն խառնուրդից, որտեղ նյութի սկզբնական կոնցենտրացիան a մոլ է, ռեակցիայի սկսվելուց որոշակի $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$, ժամանակահատվածներում վերցնում են նմուշներ և քիմիական ճանաչարհով (տիտրումով) կամ ֆիզիկական սարքերի օգնությամբ որոշում նրանց մեջ չփոփոխված նյութի $a - x$ մնացորդը: Եթե ջերմաստիճանը պահպանվում է հաստատուն, ապա τ -ի և $a - x$ -ի տարբեր արժեքների համար k' -ի հաշվարկված մեծությունները կլինեն իրար մոտ: 6—7 չափումներով որոշում են տվյալ ջերմաստիճանում ուսումնասիրվող ռեակցիայի արագության հաստատունի միջին արժեքը:

Առաջին կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունի չափողականությունն է [ժամանակ⁻¹]: k' -ի արժեքը կախված չէ կոնցենտրացիան արտահայտող չափողականությունից:

Ռեակցիաների արագության բնորոշման համար, արագության հաստատունի հետ մեկտեղ, օգտվում են կիսափոխարկման ժամանակամիջոցից՝ $\tau_{1/2}$, այսինքն մի ժամանակամիջոց, որի ընթացքում փոխարկվում է վերցրած նյութի կեսը: Այդ մեծությամբ բնութագրում են նաև ռադիոակտիվ քայքայման արագությունը: $\tau_{1/2}$ ժամանակի համար $x = 1/2 a$, իսկ (174) բանաձևը կստանա հետևյալ տեսքը՝

$$k' = \frac{2.303}{\tau_{1/2}} \lg 2 \quad \text{կամ} \quad \tau_{1/2} = \frac{2.303}{k'} \lg 2, \quad (175)$$

(175)-ից երևում է, որ միամոլեկուլային ռեակցիաների կիսափոխարկման $\tau_{1/2}$ ժամանակամիջոցը կախված չէ նյութի սկզբնական կոնցենտրացիայից:

Քիմիական ռեակցիաների ընթանալը, իբրև կանոն, մինչև վերջ չի դիտվում, այսինքն մինչև ելանյութերի լրիվ ծախսվելը և նրանց փոխարկվելը պրոդուկտների: Դրա համար պահանջվում է շատ մեծ ժամանակամիջոց, քանի որ ռեակցիայի վերջում փոխազդող նյութերի կոնցենտրացիան և պրոցեսի արագությունը դառնում են աննշան: Ռեակցիայի

գործնական ավարտը համարվում է այն ժամանակը, որի ընթացքում կփոխարկվի ելանյութի 99,9 %:

Առաջին կարգի ռեակցիաների օրենքի համաձայն ընթանում են նաև այնպիսի ֆիզիկական պրոցեսներ, ինչպիսիք են դիֆուզիան և ռադիոակտիվ քայքայումը:

Ինտեգրելով (168) հավասարումը, երկրորդ կարգի ռեակցիաների համար կարելի է ստանալ մի արտահայտություն, որը համար է փորձի տվյալների հիման վրա արագության հաստատունի հաշվարկման համար.

$$k'' = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}; \quad (176)$$

որտեղ a -ն և b -ն երկու նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաներն են, τ -ն փորձի սկզբից անցած ժամանակն է, x -ը փորձի սկսվելուց հետո τ ժամանակին համապատասխանող ռեակցիայի մեջ մտած նյութի քանակն է:

Եթե երկու նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաները հավասար են $c_1 = c_2 = a$ մոլ, ապա երկրորդ կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունի հաշվարկման կինետիկական հավասարումը ընդունում է պարզ տեսք.

$$k'' = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{a}{a(a-x)}; \quad (177)$$

Տեղադրելով $x = a/2$ և $\tau_{1/2}$ կստանանք՝

$$k'' = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a} \text{ կամ } \tau_{1/2} = \frac{1}{ak''};$$

Հետևաբար, երկրորդ կարգի ռեակցիաների կիսափոխարկման ժամանակամիջոցը հակադարձ համեմատական է նյութի սկզբնական կոնցենտրացիային՝ վերցրած առաջին աստիճանով:

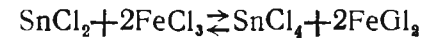
Ինտեգրելով (171) հավասարումը երրորդ կարգի ռեակցիայի արագության k''' հաստատունի համար, կստանանք մասնավոր հավասարում հետևյալ տեսքով՝

$$k''' = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]; \quad (178)$$

Դժվար չէ ցույց տալ, որ կիսափոխարկման ժամանակամիջոցը երրորդ կարգի ռեակցիաների համար հակադարձ համեմատական է վերցրած նյութի սկզբնական կոնցենտրացիայի բառկուսուն

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{k''' a^2}; \quad (179)$$

$\tau_{1/2}$ -ի տարբեր կախումը նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիայից, օգտագործվում է ռեակցիայի կարգի փորձնական որոշման համար: Ռեակցիայի կարգը կարելի է որոշել նաև փորձով, օգտվելով տեղադրման մեթոդից: Այդ նպատակով, փոխադրող նյութերի խառնուրդից, որոնց սկզբնական կոնցենտրացիան հայտնի է, այնպես ինչպես և արագության հաստատունի որոշման ժամանակ, որոշակի ժամանակահատվածներում վերցնում են նմուշներ և նրանցում որոշում ռեակցիայի մեջ ըմտած նյութի մնացորդը: Այնուհետև ստացված փորձնական տվյալները ըստ հերթականության տեղադրում են առաջին, երկրորդ և երրորդ կարգի ռեակցիաների արագությունների հաստատունների կինետիկական հավասարումների մեջ: Կիրառված հավասարումներից որի մեջ հաշվարկված արագության հաստատունը պահպանում է իր հաստատուն մնալը, ուրեմն հենց դա ռեակցիայի կարգն է: Օրինակ՝



ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրման ժամանակ ստացվել են արագությունների հաստատունների հետևյալ արժեքները.

t , րոպե	1	3	7	11	17	40
k'	0,257	0,173	0,123	0,097	0,075	0,071
k''	4,7	3,8	3,1	2,8	2,4	1,7
k'''	88	82	84	87	89	85

Տվյալներից երևում է, որ անփոփոխ է մնում այն հաստատունը, որը հաշվարկվել է երրորդ կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարումով ($k'''_{\text{հը}} = 85,83$): Հետևաբար, տվյալ ռեակցիան երրորդ կարգի ռեակցիա է:

64. Մոլեկուլների ակտիվացման տեսությունը: Ակտիվացման էներգիա

Քիմիական ռեակցիայի ընթանալու համար անհրաժեշտ է փոխադրող նյութերի մոլեկուլների բախում: Սակայն, մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիման վրա կատարված տեսական հաշվարկից պարզվում է, որ մոլեկուլների իրական բախումների թիվը շատ ավելի մեծ է, քան դա համապատասխանում է փաստացի դիտվող ռեակցիայի արագությանը: Բախումների թվի հետ չի համաձայնեցվում նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը քիմիական ռեակցիայի արագության վրա: Հայտնի է, որ ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ մոլեկուլների կինետիկ էներ-

գիտնականները հետազոտել են, որ 300—310 K ջերմաստիճանային սահմանում ջերմաստիճանը 10° -ով բարձրացնելիս բախումների թիվը պետք է աճի մոտավորապես 2 %-ով: Քիմիական պրոցեսի արագությունը փաստորեն աճում է 2—4 անգամ (Վանտ-Հոֆի կանոն):

Մոլեկուլների բախումների թվի և դիտվող արագության միջև եղած անհամապատասխանությունը, ինչպես նաև այն փաստը, որ քիմիական ռեակցիայի արագությունն ունի բարձր ջերմաստիճանային գործակից, բացատրեց ակտիվացման տեսությունը (Ս. Արրենիուս, 1889): Ժակից, բացատրեց ակտիվացման տեսությունը (Ս. Արրենիուս, 1889): Ժակից, բացատրեց ակտիվացման տեսությունը (Ս. Արրենիուս, 1889):

Ըստ արագությունների՝ մոլեկուլների բախման օրենքի (տես § 6), փոխազդող նյութերի զանգվածում մոլեկուլների ճնշող մեծամասնությունը օժտված է, տվյալ ջերմաստիճանի համար, ինչ-որ միջին արագությամբ և էներգիայի միջին պաշարով: Սակայն, կան մոլեկուլներ, որոնց արագությունը փոքր է միջինից, և մոլեկուլներ, որոնք շարժվում են միջինից բարձր արագությամբ, այսինքն՝ օժտված են էներգիայի ավելի մեծ պաշարով (ակտիվ մոլեկուլներ): Ակտիվ մոլեկուլների բաժինը կարող է հաշվարկվել հետևյալ բանաձևով՝

$$N_{\text{ակտ}} = N_0 e^{\frac{E_{\text{ակտ}}}{RT}}, \quad (180)$$

որտեղ $N_{\text{ակտ}}$ -ը բարձր շարժման էներգիայով $E_{\text{ակտ}}$ -ից մինչև ∞ միջակայքում ակտիվ մոլեկուլների թիվն է, N_0 -ն՝ համակարգում եղած մոլեկուլների ընդհանուր թիվը, e -ն՝ բնական լոգարիթմների հիմքը, T -ն՝ $E_{\text{ակտ}}$ -ը ակտիվացման էներգիա կոչվող հաստատուն մեծություն է, R -ը գազային մոլային հաստատունն է: (180) հարաբերակցությունը հայտնի է իբրև ըստ էներգիայի արժեքների մոլեկուլների բաշխման օրենքի հավասարում (Լ. Բոլցման, 1872):

Ցածր ջերմաստիճաններում ակտիվ մոլեկուլների թիվը աննշան է, իսկ ռեակցիայի արագությունը փոքր: Տաքացնելիս ակտիվ մոլեկուլների բաժինը արագ մեծանում է, որը և հանգեցնում է ռեակցիայի ինտենսիվ արագացմանը:

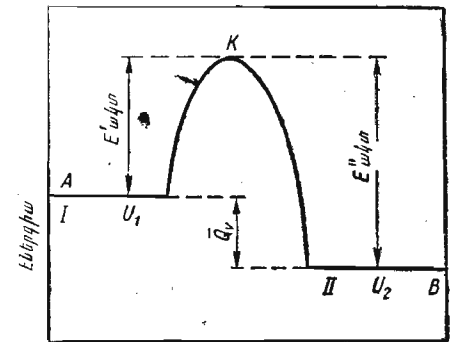
Այսպիսով, քիմիական ռեակցիայի արագությունը որոշվում է ոչ թե ժամանակի միավորում ընդհանուր բախումների, այլ փոխազդող նյու-

թերի ակտիվ մոլեկուլների բախումների թվով: Մոլեկուլների ակտիվացումը կատարվում է ի հաշիվ ջերմային շարժման ժամանակ կատարվող բախումների, ինչպես նաև արտաքին այլ պատճառներից՝ ճառագայթային էներգիայի, էլեկտրական պարպման, ուլտրաձայնային տատանումների, իոնացնող ճառագայթումների և այլ ազդեցություններից:

Մոլեկուլների ավելցուկային էներգիան կարող է արտահայտվել տարբեր ձևերով՝ համընթաց և պատողական շարժումների բարձր կինետիկ էներգիայի, ատոմների կամ մոլեկուլներում ատոմական խմբերի տատանողական շարժման ուժեղացման, ինչպես նաև էլեկտրոնների և ատոմների զրգոման տեսքով:

Քիմիական ռեակցիայի իրականացման համար, փոխազդող նյութերի մոլեկուլները պետք է օժտված լինեն հավելյալ էներգիայի նվազագույն պաշարով (մոլեկուլների միջին էներգիայի մեծության համեմատ): Յուրաքանչյուր ռեակցիայի համար էներգիայի ավելցուկի այդ բնութագրական մեծությունը կոչվում է ակտիվացման էներգիա ($E_{\text{ակտ}}$): Ակտիվացման էներգիան անհրաժեշտ է իրար մոտեցող մոլեկուլների միջև առաջացող վանողական ուժերի հաղթահարման, ինչպես

նաև, փոխազդող նյութերի մոլեկուլներում կապերի թուլացման և խզման համար: Այն էներգիան, որը ծախսվում է ելանյութերի մոլեկուլներում կապերի խզման և թուլացման համար, ամբողջովին կամ մասամբ փոխհատուցվում է ռեակցիայի վերջնանյութերի մոլեկուլներում նոր կապեր առաջացնելիս: Պարզաբանենք ակտիվացման էներգիայի ֆիզիկական իմաստը:



Նկ. 64. Փոխազդող համակարգի էներգիայի փոփոխությունը

էկզոթերմիկ երկմոլեկուլային $A+B \rightleftharpoons C+D$ ռեակցիայի ընթացքը կարելի է պատկերացնել գրաֆիկորեն: Օրդինատների առանցքի վրա տեղադրենք համակարգի էներգիան, աբսցիսների առանցքի վրայի կետերը կբնութագրեն համակարգի վիճակի փոփոխությունը տվյալ ռեակցիայի ժամանակ (Նկ. 64): Սկզբնական I վիճակը բնութագրվում է A կետով և նյութերի U_1 ներքին էներգիայի պաշարով, վերջնական II վիճակը՝ B կետով և ներքին էներգիայի ավելի փոքր U_2 պաշարով: Տարբերությունը կլինի $U_1 - U_2 = Q_v$: K մակարդակը բնութագրում է այն

էներգիայի նվազագույն պաշարը, որը պետք է ունենան մոլեկուլները, որպեսզի նրանց բախումները հանգեցնեն ռեակցիայի: K մակարդակի և սկզբնական վիճակի U_1 էներգիայի տարբերությունը ուղիղ ռեակցիայի ակտիվացման $E_{ակտ}$ էներգիան է, իսկ K -ի և համակարգի վերջնական վիճակի U_2 էներգիայի տարբերությունը արտահայտում է հակադարձ ռեակցիայի $E_{ակտ}$ ակտիվացման էներգիան: Իմանալով $E_{ակտ}$ և $E_{ակտ}^*$ -ը կարելի է նրանց տարբերությամբ որոշել ռեակցիայի Q_v ջերմային էֆեկտը հաստատուն ծավալում՝ $E_{ակտ}^* - E_{ակտ} = U_1 - U_2 = Q_v$: Այդ եղանակով որոշված ջերմային էֆեկտները, մի շարք ռեակցիաների համար համապատասխանում են փորձով որոշված արժեքներին:

Այսպիսով, որպեսզի համակարգը $(A+B)$ սկզբնական վիճակից անցնի $(C+D)$ վերջնական վիճակին, պետք է հաղթահարի յուրատեսակ էներգետիկական արգելք: Միայն ակտիվ մոլեկուլները, որոնք բախման պահին ունեն էներգիայի անհրաժեշտ ավելցուկ կարող են փոխադրել միմյանց հետ: Ինչքան մեծ է ակտիվացման էներգիան, այնքան փոքր է ռեակցիայի արագությունը (մյուս պայմանների հավասարության դեպքում) և հակառակը: Ակտիվացման էներգիան արտահայտվում է կիլոջոուլներով՝ մոլում:

Մոլեկուլների միջև ընթացող ռեակցիաների համար $E_{ակտ}$ -ը՝ բավական մեծ է, և կազմում է ռեակցիայի ընթացքում խզվող կապերի էներգիայի մոտավորապես կեսը: 10-րդ աղյուսակում բերված են մի շարք ռեակցիաների $E_{ակտ}$ -ի արժեքները:

Աղյուսակ 10
Մի քանի ռեակցիաների ակտիվացման էներգիան

Ռեակցիա	$E_{ակտ}$, կՋ/մոլ
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	230
$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	92
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	138
$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ (300—500°C-ում)	185,6
$H_2 + I_2 = 2HI$ (300—500°C-ում)	166,0

գույքի հաստատունների որոշման համար օգտվում են կա՛մ (166) հարաբերակցությունից, որը մտցվել է Վանտ-Հոֆի կանոնի հիման վրա և կա՛մ $1/T$ հակադարձ ջերմաստիճանից $\ln k$ -ի ավելի ճշգրիտ էմպիրիկ կախվածությամբ՝

$$\ln k = A/T + B, \quad (181)$$

որտեղ A -ն և B -ն՝ տվյալ ռեակցիայի համար հաստատուն են:

(181) հարաբերակցությունը ուղիղ գծի հավասարում է, այդ պատճառով էլ $\ln k$ -ի արժեքը տվյալ ջերմաստիճանում կարող է հեշտությամբ որոշվել $\ln k - 1/T$ կոորդինատներում կառուցված գրաֆիկով (բավարար է անգամ երկու ջերմաստիճաններում $\ln k$ -ի երկու արժեքները): Ուղիղ գծի թեքության անկյունը համապատասխանում է A հաստատունին, իսկ օրդինատների առանցքից հատվող հատվածը՝ B հաստատունին: (181) հավասարումով հաշվարկված k -ի արժեքները լավ համապատասխանում են փորձով գտնվածներին: (181) գծային հավասարումը առաջարկել է Արրենիուսը և բացատրել A հաստատունի ֆիզիկական իմաստը: Պարզվում է, որ A հաստատունը կապված է $E_{ակտ}$ -ի հետ մի պարզ հարաբերությամբ՝

$$E_{ակտ} = -AR,$$

որտեղ R -ը գազային մոլային հաստատունն է: Այստեղից՝

$$A = \frac{E_{ակտ}}{R}, \quad (182)$$

Կիրառենք (181)-ը և (182)-ը T_1 և T_2 ջերմաստիճանների համար

$$\ln k_{T_1} = -\frac{E_{ակտ}}{RT_1} + B; \quad \ln k_{T_2} = -\frac{E_{ակտ}}{RT_2} + B;$$

Հանելով առաջին հավասարումը երկրորդից, կստանանք՝

$$\ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = -\frac{E_{ակտ}}{RT_2} + \frac{E_{ակտ}}{RT_1}$$

կամ

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{ակտ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (183)$$

Այս հարաբերակցությունը թույլ է տալիս հաշվարկել ռեակցիայի արագության հաստատունը տվյալ T_2 ջերմաստիճանում, եթե հայտնի է նրա արժեքը մեկ ուրիշ T_1 ջերմաստիճանում և $E_{ակտ}$ -ը: (183) հավասարումից կարելի է հաշվարկել նաև $E_{ակտ}$ -ի արժեքը, եթե հայտնի են ռեակցիայի արագության հաստատունները երկու ջերմաստիճաններում (ջերմաստիճանների միջակայքը պետք է վերցնել փոքր, քանի որ ջերմաստիճանի հետ փոխվում է $E_{ակտ}$ -ը):

Ակտիվացման տեսությունը բացատրեց ջերմաստիճանի, փոխազդող նյութերի կոնցենտրացիայի և կատալիզատորների ազդեցությունը քի-

միական ռեակցիայի արագության վրա, ինչպես նաև թույլ տվեց պարզելու միա- և երկմոլեկուլային ռեակցիաների մեխանիզմներում եղած տարբերությունները: Կոնցենտրացիայի մեծացման հետ մեծանում է մոլեկուլների ընդհանուր թիվը, մեծանում է նրանց բախումների թիվը և ակտիվ մոլեկուլների բաժինը, որը հանգեցնում է ռեակցիայի արագության մեծացմանը: Կատալիզատորների դերը հանգեցնում է $E_{\text{ակտ}}$ -ի արժեքի իջեցմանը (ռեակցիայի էներգետիկ արգելքի), որի հետևանքով փոխազդող նյութերի զանգվածում ավելանում է ակտիվ մոլեկուլների թիվը և աճում ռեակցիայի արագությունը:

Ակտիվացման տեսության տեսակետից միամոլեկուլային ռեակցիաների մեխանիզմը հանգում է հետևյալին՝ ակտիվ մոլեկուլը, օժտված լինելով, միջին արժեքի հետ համեմատած, էներգիայի ավելցուկի բավարար քանակով, քայքայվում է մի բախումից մինչև մյուս բախումը ընկած ժամանակահատվածում: Իսկ եթե ռեակցիայի ակտը չի հասցնում կատարվել, ապա ակտիվ մոլեկուլը բախվելով ավելի դանդաղ շարժվող մոլեկուլին կամ անոթի պատին, կարող է հաղորդել սեփական էներգիայի մի մասը և դադարել ակտիվ լինելուց (մոլեկուլների դեգակտիվացման երևույթը): Դրանից հետո նա այլևս ընդունակ չէ քայքայվելու այնքան ժամանակ, մինչև նոր բախումների հետևանքով նորից կստանա ավելցուկ էներգիա: Այսպիսով, միամոլեկուլային ռեակցիաներում, ակտիվացումից մինչև փոխազդումը անցնում է որոշ ժամանակ, որի ընթացքում ակտիվ մոլեկուլը կամ քայքայվում է, կամ դեգակտիվանում:

Երկ- և եռմոլեկուլային ռեակցիաների ակտը կատարվում է, համապատասխանաբար, երկու և երեք ակտիվ մոլեկուլների բախման պահին:

Բ. ՀՈՄՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶ

65. Կատալիտիկ ռեակցիաների յուրահատկությունները

Կատալիզը այն երևույթն է, երբ ռեակցիոն խառնուրդ մտած նյութերի (կատալիզատորների) ազդեցության տակ կատարվում է ռեակցիայի արագության փոփոխություն, ընդ որում այդ նյութերը (կատալիզատորները) մասնակցելով պրոցեսին, ռեակցիայի վերջում չեն փոխում իրենց սեփական քիմիական բաղադրությունը:

Պետք է տարբերել դրական և բացասական կատալիզը: Դրական

կատալիզի դեպքում, կատալիզատորի ազդեցության տակ, քիմիական ռեակցիայի արագությունն աճում է, իսկ բացասական կատալիզի դեպքում դանդաղեցվում է:

Կատալիզը, հատկապես դրականը, լայնորեն կիրառվում է ժամանակակից տեխնիկայում: Արտադրության այնպիսի ճյուղեր, ինչպիսիք են ամոնիակի սինթեզը, ծծմբական և ազոտական թթուների, շարժիչների վառելանյութի ստացումը, արհեստական կաուչուկի, պլաստմասսաների և այլ բարձրապլոմերային նյութերի ստացումները հիմնված են տարբեր կատալիտիկ պրոցեսների վրա: Կատալիզատորները կիրառվում են նաև նավթի կրեկինգի ժամանակ, ճարպերի ճեղքման և հիդրոգենիդացիայի պրոցեսներում, օսլայի հիդրոլիզում, սպիրտի, քացախաթթվի և այլ արժեքավոր նյութերի ստացման ժամանակ:

Մեծ է կենդանի օրգանիզմների կողմից արտադրվող օրգանական ֆերմենտ-կատալիզատորների (կամ էնզիմների) դերը: Առանց նրանց չէին կատարվի այնպիսի կենսականորեն կարևոր պրոցեսներ, ինչպիսիք են շնչառությունը, նյութափոխանակությունը, սննդամթերքների ճեղքումը, հյուսվածքների և բջիջների կառուցումը:

Կատալիզի տեսությունը դեռ բավարար չափով չի մշակված և այս կամ այն ռեակցիաների համար կատալիզատորները, իբրև կանոն, ընտրվում են փորձնական ճանապարհով:

Կատալիտիկ ռեակցիաներն ունեն բնութագրական յուրահատկություններ.

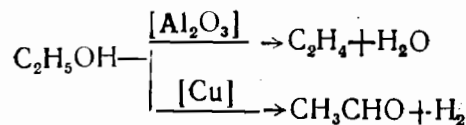
1. Մասնակցելով միջանկյալ փուլում, կատալիզատորը ռեակցիայի վերջում անջատվում է իր սկզբնական քանակությամբ և ազատ վիճակում: Այդ պատճառով քիմիական հավասարման մեջ կատալիզատորը չեն մտցնում, այլ հավասարության նշանի վրա նշում են փակագծերում:

2. Փոխազդող նյութերի զանգվածների համեմատ կատալիզատորի քանակը, իբրև կանոն, աննշան է, օրինակ՝ 1 կգ պլատինա-ռոդիումական ցանցը (կատալիզատոր) նպաստում է 1 000 000 կգ ամոնիակի օքսիդացմանը՝ ազոտի օքսիդի (II):

3. Կատալիզատորը հավասար չափով ազդում է ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագության վրա, այսինքն, կատալիզատոր տալիս, քիմիական ռեակցիայի հավասարակշռության տեղաշարժ չի նկատվում:

4. Կատալիզատորների ազդումը յուրահատուկ ձևով. տվյալ կատալիզատորը, որպես կանոն կարող է ազդել միայն ռեակցիաներից մեկի վրա, չթողնելով ոչ մի ներգործություն մյուսների վրա: Օրինակ՝ էթիլ սպիրտը տաքացնելիս կարող է փոխարկվել էթիլենի, ացետալդեհիդի, դիվինիլի, դիէթիլ եթերի և այլ նյութերի: Եթե, իբրև կատալիզատոր օգտագործենք ալյումինիումի օքսիդը կամ թորիումի օքսիդը, ապա ամ-

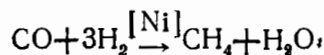
բողջ սպիրտը փոխարկվում է էթիլենի, իսկ պղնձի կատալիզատորի ներկայությամբ նրանից առաջանում է ացետալդեհիդ՝



Յուրահատկությունն ու ընտրողականությունը հատկապես դրսևորվում են ֆերմենտների մոտ:

5. Կատալիզատորները չեն փոխում ռեակցիայի ջերմաէֆեկտի արժեքը:

6. Կատալիզատորների նկատմամբ կողմնակի նյութերը կարող են լինել շեղոք, օգտակար կամ վնասակար: Այն նյութերը, որոնք կատալիտիկ ակտիվություն չեն ցուցաբերում, սակայն փոքր քանակներով կատալիզատորին ավելացնելիս ուժեղացնում են նրա կատալիտիկ հատկությունը, կոչվում են ակտիվատորներ կամ պրոմոտորներ: Այսպես, օրինակ՝ ածխածնի օքսիդը, նիկելի ներկայությամբ, փոխազդում է ջրածնի հետ, առաջացնելով մեթան՝



1 %-ից մինչև 5 % ցերիումի օքսիդի ավելացումը, որը այդ ռեակցիայի համար կատալիզատոր չէ, ուժեղացնում է նիկելի ազդեցությունը 12-ից մինչև 17 անգամ:

Այն նյութերի խառնուրդները, որոնք թուլացնում կամ ընդհանրապես դադարեցնում են կատալիզատորի ազդեցությունը, կոչվում են կատալիտիկ թուլցներ: Օրինակ՝ պլատինի կատալիզատորը հեշտությամբ թունավորվում է արսենի, սելենի և տելուրի շնչին քանակներից: Ամոնիակի սինթեզում օգտագործվող երկաթի կատալիզատորը թունավորվում է կոնտակտային ապարատ մտնող գազերում 0,1 % ծծմբի պարունակությամբ:

Երբեմն կատալիզատորի թունավորումը դրական դեր է կատարում, երբ դանդաղեցվում են անցանկալի պրոդուկտների գոյացմանը հանգեցնող կողմնակի ռեակցիաները: Քիմիական ռեակցիայի արագությունը դանդաղեցնող նյութերը կոչվում են բացասական կատալիզատորներ կամ ինհիբիտորներ: Մեծ մասամբ ինհիբիտորը թունավորում է ռեակցիայում գտնվող դրական կատալիզատորները, որոնց բացակայությամբ ռեակցիան չի ընթանում: Օրինակ՝ կտավատի ձեթի, բեկնայուղի, Na_2SO_3 -ի (լուծույթում) օքսիդացումը օդի թթվածնով ուժեղ կերպով դանդաղում է 0,001—0,01 % ֆենոլների և ամինների խառնուրդների առկայությամբ: Գործնականում յուղերը և այլ նյութերը օդում օքսի-

դանալուց պահպանելու, ինչպես նաև մետաղների կոռոզիայի պրոցեսները դանդաղեցնելու համար, լայնորեն օգտագործում են տարբեր ինհիբիտորներ (հակաօքսիդիչներ): Իրենց բնույթով բացասական կատալիզատորները նույնպես յուրահատուկ են: Օրինակ, 1 % POBr_3 -ը դանդաղեցնում է բենզոլական ալդեհիդի օքսիդացումը, սակայն մեծացնում է ստիրոլի օքսիդացման արագությունը:

Բոլոր բազմաքանակ և բազմապիսի կատալիտիկ ռեակցիաները բաժանվում են երկու խմբի՝ I ճումոգեն կատալիզի ռեակցիաներ, II հետերոգեն կատալիզի ռեակցիաներ:

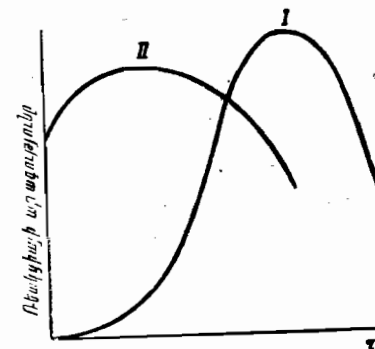
Կոլոիդային համակարգերում միկրոհետերոգեն կատալիզը գրավում է միջանկյալ դիրք (օրինակ՝ կատալիզը ֆերմենտներով):

66. Ավտոկատալիզ: Հոմոգեն կատալիզի միջանկյալ միացությունների տեսությունը

Հոմոգեն կոչվում է այն կատալիզը, երբ կատալիզատորը փոխազդող նյութերի հետ կազմում է մեկ ֆազ (հեղուկ կամ գազանման):

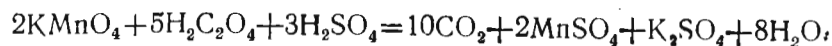
Հոմոգեն կատալիզի օրինակներ են՝ ա) բարդ եթերների, օսլայի հիդրոլիզը, եղեգնաշաքարի ինվերսիայի ռեակցիան, պրոցեսներ, որոնք տեղի են ունենում լուծույթներում և արագացվում են ջրածնի H^+ իոններով, բ) կատալիզատորի դերում հանդես եկող OH^- իոնների մասնակցությամբ լուծույթներում ընթացող բարդ եթերների օճառացման պրոցեսները և այլն:

Կատալիզի յուրահատուկ ձև է ավտոկատալիզը՝ ռեակցիայի արագացումը նույն պրոցեսում ստացվող վերջնանյութերով (ինքնաարագացվող ռեակցիաներ): Սկզբնական շրջանում ավտոկատալիտիկ ռեակցիայի արագությունն աննշան է, սակայն ռեակցիայի վերջնանյութերի առաջին բաժինների գոյացման հետ (նրանցից մեկը կատալիզատոր է) արագությունն աճում է: Երբ նյութերի հիմնական զանգվածը արդեն փոխազդել է, ռեակցիայի արագությունը դանդաղում է (նկ. 65, կոր I): Այսպիսով, ավտոկատալիտիկ ռեակցիայի արագության կորը անցնում է մաքսիմումով: Այն ժամանակամիջոցը, երբ ավտոկատալիտիկ ռեակցիան դանդաղ է ընթանում, կոչվում է ինդուկցիայի շրջան: Եթե խառ-



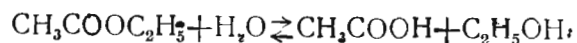
Նկ. 65. Ավտոկատալիտիկ ռեակցիայի արագության կորը

նուրդի մեջ նախօրոք մտցնենք որոշ քանակությամբ կատալիզող նյութ, ապա այդ ժամանակը կարող է և շնկատվել (նկ. 65, կոր I): Իբրև ավտոկատալիտիկ հոմոգեն ռեակցիայի օրինակ կարելի է բերել թթվային լուծույթում կալիումի պերմանգանատով թրթնշկաթթվի օքսիդացումը, որն օգտագործվում է ծավալային անալիզում KMnO_4 -ի լուծույթների նորմալությունը որոշելիս:



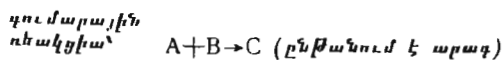
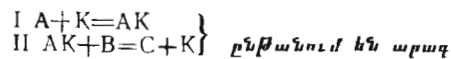
Այս դեպքում իբրև կատալիզատոր ծառայում են Mn^{2+} -ի իոնները: Սկզբում օքսիդացման պրոցեսը ընթանում է դանդաղ, և KMnO_4 -ի առաջին բաժինների գույնը տիտրելու ժամանակ դանդաղորեն անհայտանում է: Լուծույթում MnSO_4 -ի և հետևաբար Mn^{2+} -ի կուտակմանը զուգընթաց օքսիդացումը ընթանում է ավելի արագ: Եթե նախօրոք ռեակցիոն խառնուրդի մեջ մտցնենք MnSO_4 -ի որոշ քանակ, ապա օքսիդացման պրոցեսը միանգամից սկսում է արագ ընթանալ:

Զեղոք միջավայրում եթերի հիդրոլիզի ռեակցիան նույնպես ավտոկատալիտիկ է, որը ինքնաարագացվում է գոյացող քացախաթթվի ջրածնի իոններով՝



Հոմոգեն կատալիզի բազմաթիվ ռեակցիաներ բավական լավ բացատրենք միջանկյալ միացությունների տեսությամբ, որն առաջարկվել է Ֆրանսիացի գիտնական Պ. Սաբատյեյի կողմից և զարգացվել Ն. Դ. Զելինսկու աշխատություններում: Ըստ այդ տեսության կատալիզատորը (K) ռեակցիայի մեջ է մտնում փոխազդող նյութերից մեկի (A-ի) հետ և առաջացնում նրա հետ անկայուն միջանկյալ միացություն (AK): Միջանկյալ միացությունը արագ փոխազդում է երկրորդ ելանյութի (B) հետ, որի արդյունքում առաջանում է C վերջնանյութը, իսկ կատալիզատորը անջատվում է իր սկզբնական տեսքով և քանակով: Կատալիզատորի մասնակցությունը միջանկյալ փուլերում զգալի կերպով արագացնում է ռեակցիայի ընթացքը:

Ընդունենք, որ $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ռեակցիան ընթանում է շատ դանդաղ ($E_{\text{ակ}}$ -ի արժեքը մեծ է): Մտցվում է K կատալիզատորը: Տեղի են ունենում հետևյալ պրոցեսները՝



I և II պրոցեսները օժտված են մեծ արագությամբ, քանի որ նրանց ակտիվացման էներգիան ավելի փոքր է, քան հիմնական պրոցեսի

$E_{\text{ակ}}$ -ը: Այսպիսով, կատալիզատորի դերը հանգում է $E_{\text{ակ}}$ -ի փոքրացմանը և ռեակցիայի ուղու փոփոխմանը:

Համաձայն (180) հավասարման, ակտիվ մոլեկուլների թիվը, և հետևաբար, պրոցեսի արագությունը այնքանով մեծ է, ինչքանով փոքր է $E_{\text{ակ}}$ -ը, իսկ քանի որ $E_{\text{ակ}}$ -ի արժեքը մտնում է աստիճանի ցուցիչի մեջ, ապա ռեակցիայի արագությունը կատալիզատորի մասնակցությամբ, զգալիորեն աճում է $E_{\text{ակ}}$ -ի, անգամ փոքր չափով իջեցման ժամանակ:

Կատալիզատորից և փոխազդող նյութերից առաջացած միջանկյալ նյութերը անկայուն են, ռեակցիոն խառնուրդում գոյություն են ունենում կարճ ժամանակ և շատ փոքր կոնցենտրացիաներով: Այդ պատճառով ոչ միշտ է հաջողվում ռեակցիոն խառնուրդից անջատել այդ միացությունները և պարզել նրանց քիմիական բաղադրությունը: Հետևաբար հոմոգեն կատալիզի միջանկյալ միացությունների տեսությունը ոչ բոլոր դեպքերում է հաստատվում փորձով: Մի շարք դեպքերում հաջողվել է ռեակցիոն խառնուրդում ֆիքսել փոխազդող նյութերի միջանկյալ միացությունները կատալիզատորի հետ և անգամ անջատել նրանց մաքուր վիճակում: Այսպես, օրինակ՝ 1897 թ. Ա. Ն. Բախը, զգալուն ռեակցիաների օգնությամբ հայտնաբերեց թթվածնի փոխանցիչ՝ ջրածնի պերօքսիդի միջանկյալ գոյացումը ջրի գոլորշիներով կատալիզվող գազերի օքսիդացման ռեակցիաներում:

Հոմոգեն կատալիզի բոլոր այն դեպքերում, երբ գոյանում են միջանկյալ նյութերի քիչ կայուն միացություններ կատալիզատորի հետ, քիմիական ռեակցիաների արագությունը համեմատական է մտցված կատալիզատորի կոնցենտրացիային:

9. ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐ: ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶ

67. Մակերեսային շերտերի ընդհանուր հատկությունները: Այսոքեցիա

Երկու և ավելի ֆազերից բաղկացած հետերոգեն համակարգերում բաժանման մակերեսների մոտակայքում դիտվում են կարևոր երևույթներ՝ մակերեսային երևույթներ:

Ֆազերի միջև եղած յուրաքանչյուր բաժանման մակերես երկու սահմանակցող ֆազերի ներքին մասերից տարբերվում է իր ֆիզիկա-քիմիական հատկություններով: Ի տարբերություն ավելի խոր շերտերի, ցանկացած մակերեսային շերտում, միջմասնիկային ձգողական ուժերը

ամբողջովին կոմպենսացված չեն, որի հետևանքով էլ բաժանման մակերեսի վրա գոյանում է ազատ մակերեսային էներգիայի որոշ պաշար:

Մասնիկների ընդհանուր թիվը արագ աճում է նյութի մասնատմանը զուգընթաց: Միաժամանակ աճում է նյութի ընդհանուր (S) և տեսակարար (S_0) մակերեսը, ինչպես նաև համակարգում մակերեսային էներգիայի պաշարը:

Տեսակարար մակերեսը բոլոր մասնիկների ընդհանուր S մակերեսի հարաբերությունն է մասնատման ենթարկված նյութի V ծավալին՝ $S_0 = S/V$: Այն բնութագրում է համակարգում նյութի մասնատման աստիճանը (դիսպերսայնությամբ աստիճանը):

Նյութի մասնատմանը զուգընթաց մեծանում է գումարային S մակերեսը հաստատուն V ծավալում, որի հետևանքով աճում է տեսակարար մակերեսը, իսկ մասնիկների շափսը փոքրանում է: Կոլոիդային դիսպերսության շափի (տես § 102) մասնիկների մոտ բոլոր այդ մեծությունները դառնում են բավական զգալի: Մասնիկների թվի և նրանց ընդհանուր մակերեսի մեծացումը, որը տեղի է ունենում նյութի մանրացմանը զուգընթաց, ցույց է տրված 11-րդ աղյուսակում:

Աղյուսակ 11

Նյութի մասնիկների թվի և ընդհանուր մակերեսի մեծացումը, որը տեղի է ունենում 1 սմ³ նյութը a սմ երկարության կողով խորանարդիկների՝ աստիճանաբար մանրացնելիս:

Կողի երկարությունը a, սմ	Մասնիկների թիվը	Նրանց ընդհանուր մակերեսը, սմ ²	Տվյալ չափի մասնիկներով համակարգերի օրինակ
1	1	6	—
10 ⁻¹	10 ³	6 · 10	—
10 ⁻²	10 ⁶	6 · 10 ²	—
10 ⁻³	10 ⁹	6 · 10 ³	կաթ
10 ⁻⁴	10 ¹²	6 · 10 ⁴	—
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	6 · 10 ⁵	Ֆուսիլդուսի
10 ⁻⁶	10 ¹⁸	6 · 10 ⁶	սուսպենդիա
10 ⁻⁷	10 ²¹	6 · 10 ⁷	Ոսկու կոպտո դիսպերսային գոլ
		(6000 մ ²)	Ոսկու բարձրադիսպերսային գոլ

Թերմոդինամիկայից հայտնի է, որ ազատ էներգիայի ավելցուկ ունեցող համակարգերում կարող են ինքնաբերաբար ընթանալ պրոցեսներ, որոնք կհանգեցնեն այդ էներգիայի պաշարի իջեցմանը: Այդպիսի

ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսներից է ադսորբցիան, որը տեղի է ունենում երկու ֆազերի բաժանման սահմանագծում:

Ընդհանուր առմամբ ադսորբցիան երկու ֆազերի բաժանման մակերեսի մոտ տեղի ունեցող նյութի կոնցենտրացիայի ցանկացած փոփոխությունն է:

Ադսորբցիան դիտվում է հեղուկ-գազ, հեղուկ I — հեղուկ II (իրար հետ չխառնվող հեղուկներ), պինդ մարմին—գազ, պինդ մարմին—հեղուկ համակարգերում՝ ֆազերի բաժանման սահմանագծում: Գործնականում լայն չափով կիրառվում է ադսորբցիան պինդ մակերեսների կողմից:

Այն նյութը, որն իր մակերեսով կլանում է այլ նյութերի մոլեկուլները կամ իոնները, կոչվում է ադսորբենտ: Հավ, պինդ ադսորբենտներ են բոլոր այն նյութերը, որոնք օժտված են խիստ զարգացած մակերեսով՝ ակտիվացած ածուխը, սիլիկագելը, ալյումինիումի օքսիդը, կավերը, բոլոր գուլերը: Օրինակ՝ 1 գ ակտիվացած փայտածուխը ունի 900—1000 մ² ընդհանուր մակերես, այդ պատճառով փայտածուխը լավ ադսորբում է շատ գազեր, գոլորշիներ, հեղուկներ և լուծված նյութեր:

Որոշ դեպքերում մակերեսի վրա սկսված կլանումը տարածվում է դեպի կլանիչի խորքը: Այդպիսի պրոցեսը կոչվում է արսորբցիա (օրինակ՝ NH₃-ի արսորբցիան ջրով): Կլանման հետ կապված բոլոր երևույթների համար գոյություն ունի ընդհանուր տերմին՝ սորբցիա: Հետևաբար ադսորբցիան և արսորբցիան սորբցիայի մասնավոր դեպքերն են: Սորբցիան կարող է սահմանափակվել կամ միայն ֆիզիկական (վան-դերվաալսյան) ուժերի (§ 19) հաշվին կատարվող փոխազդեցությամբ, կամ այն միաժամանակ ուղեկցվում է նոր նյութի գոյացմամբ՝ ի հաշիվ վալենտական (քիմիական) ուժերի դրսևորման (ֆեմոսորբցիա): Գազերի մակերեսային քեմոսորբցիան հեղուկներով կամ պինդ նյութերով (օրինակ՝ ամոնիակի կլանումը ջրով, ածխածնի դիօքսիդի կլանումը կալցիումի օքսիդով և այլ դեպքերում) աստիճանաբար ընդունում է ծավալային (արսորբցիոն) բնույթ:

Ինչպես ապացուցեց Շիլովը, քեմոսորբցիայի պրոցեսի որոշ դեպքերում նկատվում է, այսպես կոչված, մակերեսային միացությունների առաջացում: Այս միացություններն առաջանում են ադսորբենտի մակերեսային ատոմների և ադսորբվող նյութի ատոմների միջև քիմիական կապի առաջացման հետևանքով, սակայն նոր ֆազ կամ նոր քիմիական միացություն, որոնց անջատումը հնարավոր չինի, չի գոյանում: Փորձնական չափումների հիման վրա ապացուցված է, որ ադսորբցիոն շերտերի հաստությունը կարող է հավասար լինել մեկ (մոնոմոլեկուլային), երկու (բիմոլեկուլային) կամ մի քանի (բազմամոլեկուլային շերտեր) մոլեկուլների տրամագծին:

Ադսորբցիան դարձելի պրոցես է: Ադսորբցիոն շերտերում մասնիկ-

ներք կոշտ չեն ամրացված: Նրանք անընդհատ կատարում են տատանողական շարժումներ, մերթ մոտենալով ազսորբենտի մակերեսին, մերթ հեռանալով նրանից: Նրանցից ոմանք կարող են դուրս գալ ձգողական ուժերի ազդեցության սահմաններից, որոնք դրսևորվում են մակերեսային շերտի մոլեկուլների և ատոմների կողմից: Այդպիսի դեպքերում դիտվում է հակառակ պրոցեսը՝ դեսորբցիայի պրոցեսը, այսինքն ազսորբված նյութերի մոլեկուլների կամ իոնների պոկումը ազսորբենտի մակերեսից և նրանց հեռացումը դեպի շրջապատ: Հաստատուն ջերմաստիճանում այդ երկու պրոցեսները, բավական արագ, համակարգը բերում են ազսորբցիոն հավասարակշռության վիճակի՝ ազսորբցիա $\rightleftharpoons$ դեսորբցիա, երբ արտաքին շերտը թողնող մասնիկների միջին թիվը հավասարվում է նույն ժամանակամիջոցում ազսորբվող մասնիկների միջին թվին:

Աղստորբցիան բնութագրվում է փոքր $E_{\text{ակտ}}$ -ով (ցածր էներգետիկ արգելքով) և, հետևաբար, ունի մեծ արագություն:

Աղսորդեցի ան ունի ընտրողական բնույթ: Այսպես, օրինակ, լակտի-
վացած ածուխը լավ կլանում է քլորը, բայց չի աղսորդում ածխածնի
օքսիդը: Այդ պատճառով հրդեհները հանգցնելիս չի կարելի օգտվել
ածխային հակազագերից, քանի որ հրդեհի շրջակայքում, սովորաբար,
կուտակվում է մեծ քանակությամբ ածխածնի օքսիդ:

Աղսորդացիայի պրոցեսը էկզոթերմիկ է և, հետևաբար, Լե-Շատելյեի (տես § 78) սկզբունքի համաձայն, այն ձեռնտու է իրականացնել, համեմատաբար, ցածր ջերմաստիճաններում: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեծանում է մակերեսի վրա աղսորդված մասնիկների տատանման ամպլիտուդը, որի հետևանքով հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպրոցիայի պրոցեսի ուժեղացման կողմը: Ֆիզիկական աղսորդացիայի ժամանակ ջերմությունները ($\overline{Q}$ աղս.) արտահայտվում են համեմատաբար փոքր մեծություններով: Քեմոսորդացիայի դեպքում նրանք զգալի են և քիմիական միացությունների գոյացման ջերմությունների կարգի մեծություններ են:

Աղսորդացիոն ուժերի բնույթի պարզաբանման համար կան տարբեր տեսակետներ: Նրանցից մեկը (ֆիմիակաւ տեսութլունը) զարգացվել է Ի. Լէնգմյուրի և Ա. Գ. Գուրվիչի կողմից: Այդ տեսութլյան համաձայն, յուրաքանչյուր աղսորդենտի մակերեսը միասեռ չէ: Նրա վրա կան տիրույթներ, որտեղ միջմուկեկուլային, միջատոմական և միջիոնական ուժերի շկոմպենսվածութլունը առավել ուժեղ է արտահայտված (աղսորդացիոն կենտրոններ): Այդ գիտնականների կարծիքով, աղսորդացիոն կենտրոնների շհադեցած կամ շկոմպենսված ուժերը վալենտական (քիմիական) ուժեր են:

Ըստ մեկ ուրիշ տեսության (Պուլյանի) ազսորբցիոն ուժերի բնույթը գուտ ֆիզիկական է, որը կապված է մնացորդային միջմոլեկուլային

Վան-դեր-Վաալսյան ուժերի դրսևորման հետ: Ժամանակակից պատկերացումների համաձայն, ադսորբցիայի ժամանակ հանդես են գալիս ֆիզիկական և քիմիական ուժերի բոլոր ձևերը, այսինքն, ադսորբցիան ֆիզիկա-քիմիական պրոցես է:

Աղստորբքցիայի ուսումնասիրությունը սկսվել է XVIII դարի երկրորդ կեսից (գերմանացի գիտնական Կ. Շեկելի և, հատկապես, ռուս քիմիկոս Տ. Ե. Լովիցիի 1785 թ. աշխատությունները)։ Աղստորբքիայի ուսմունքը իր առավելագույն զարգացումն ապրեց XX դարում շնորհիվ Ն. Դ. Զելինսկու, Ն. Ա. Շիրովի, Մ. Մ. Դուբինինի, Մ. Ս. Յվետի, Ա. Ն. Ֆրոմկինի, Պ. Ա. Բեբինդերի և մի շարք այլ սովետական և արտասահմանյան գիտնականների աշխատությունների։ Չնայած գործնականում աղստորբքիայի լայն կիրառմանը և նրա ուսումնասիրմանը նվիրված հետազոտական աշխատությունների մեծ քանակությանը, աղստորբքիոն երևութների բնույթը դեռ վերջնականապես պարզաբանված չէ։

68. Աղստրբցիան հեղուկ-գազ և հեղուկ-հեղուկ սահմանում

Հեղուկի մակերեսի ազատ F էներգիան որոշվում է մակերեսային էնթալպիայի σ գործակցի (որին կարելի է դիտարկել իբրև միավոր մակերեսի ազատ էներգիա) և ընդհանուր մակերեսի՝ S-ի արտադրյալով, այսինքն՝ $F = \sigma \cdot S$: Հաստատուն ջերմաստիճանում մաքուր հեղուկների F-ը կարող է փոքրանալ միայն բաժանման մակերեսի՝ S-ի, փոքրացման հետևանքով: Լուծույթներում այն փոխվում է σ -ի փոփոխության հետ կապված:

Դա կարող է կատարվել լուծված նյութերի աղտորեցիակի հետևանքով: Հայտնի է, որ տարբեր նյութեր, լուծվելով միևնույն հեղուկում, կարող են կամ բարձրացնել, կամ իջեցնել մակերեսային լարվածությունը և համապատասխանաբար, փոխել համակարգի մակերեսային էներգիայի պաշարը: Օրինակ՝ անօրգանական աղերը, լուծվելով ջրում, որոշ շափով մեծացնում են նրա մակերեսային լարվածությունը (մակերեստեն- ոչակտիվ նյութեր): Օրգանական թթուները, սպիրտները, օճառները, բարձրամոլեկուլային միացությունները (օրինակ՝ ժելատինը) ղգալի շափով իջեցնում են ջրի Ծ-ն: Այդպիսի նյութերը կոչվում են մակերեստեն- ակտիվ:

Մակեդոնոսլոն-ալտիլ նյուրերի աղտոբբցիալի ժամանակ նյուրի կոնցենտրացիան մակերեսային շերտում ալելի բարձր է, քան ժալա-յում (դրական աղտոբբցիա):

Մեկերենսալին լարվածությունը բարձրացնող նյութերի մոլեկուլները մեկերենսալին շերտից հեռանում են լուծույթի խորքը, որի հետե-

վանքով լուծված նյութի կոնցենտրացիան մակերեսային շերտում փոքրանում է (բացասական ադսորբցիա):

Հեղուկ-գազ և հեղուկ I — հեղուկ II (առաջինի հետ շխառնվող) համակարգերի բաժանման սահմաններում ադսորբցիայի պրոցեսի քանակական բնութագիրը տրված է Ջ. Ու. Գիբբսի (1876) կողմից առաջարկված հավասարումով՝

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (184)$$

որտեղ Γ -ն մակերեսային շերտում նյութի ավելցուկն է, կմոլ/մ², c -ն՝ կոնցենտրացիան, կմոլ/մ³, R -ը գազային մոլային հաստատունն է, $\Delta/(կմոլ \cdot K)$, T -ն բացարձակ ջերմաստիճանն է, K , $\frac{d\sigma}{dc}$ -ն մակերեսային լարվածության փոփոխությունն է (H/Δ) կոնցենտրացիայից, երբ S մակերեսը անփոփոխ է (այդ մեծությունը բնութագրում է նյութի մակերեսային ակտիվությունը):

(184) հավասարումից հետևում է, որ եթե $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, ապա $\Gamma < 0$ (բացասական ադսորբցիա): Երբ $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, $\Gamma > 0$ (դրական ադսորբցիա):

Վ. Գարկինսի և Ի. Լենգմյուրի աշխատանքներով ապացուցվել է, որ ոչ սիմետրիկ կառուցվածք ունեցող օրգանական նյութերի մոլեկուլները, որոնք պարունակում են ոչ պոլյար (ածխաջրածնային ռադիկալներ) և պոլյար խմբեր ($-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ և այլն), հեղուկների մակերեսային շերտերում դասավորվում են որոշակի կերպով՝ նրանց պոլյար խմբերը շրջվում են դեպի պոլյար հեղուկը, իսկ ոչ պոլյարները «դուրս են մղվում» ոչ պոլյար միջավայր: Այսպես, օրինակ՝ եթե ջրում լուծենք օճառ՝ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, ապա ոչ պոլյար ածխաջրածնային ռադիկալը՝ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ -ը կգտնվի օդում, իսկ պոլյար մասը՝ COONa -ը՝ ջրում: Ոչ պոլյար հեղուկ բենզոլի մակերեսի վրա օճառի մոլեկուլների դիրքորոշումը կլինի հակառակը՝ դեպի բենզոլ շրջված է ռադիկալը, իսկ COONa պոլյար խումբը «դուրս է մղված» օդ: Օրգանական մոլեկուլների նման օրինաչափ դիրքորոշում հաճախ դիտվում է նաև իրար հետ շխառնվող երկու հեղուկների սահմանային շերտերում:

Մակերեսորեն-ակտիվ նյութերի ադսորբցիան զգալի չափով փոխում է մակերեսի հատկությունները, հեշտացնում է փրփրումը և մեծացնում փրփուրի կայունությունը, որը ֆլոտացման եղանակով հանքանյութերի հարստացման պրոցեսներում ունի մեծ նշանակություն: Այդ պրոցեսում դատարկ ապար պարունակող մանրացված հանքանյութերը խառնում են ջրի հետ, որին ավելացնում են հանքանյութի մասնիկների

թրջելիությունը փոքրացնող մակերեսորեն ակտիվ նյութեր և հատուկ ռեակտիվներ: Ստացված կախույթի միջով բշտիկների ձևով փշում են օդ: Գոյացած կայուն փրփուրը իր հետ դեպի վեր է տանում ջրով շթրջվող հանքանյութերի մասնիկները: Դրա հետ միաժամանակ ջրով թրջված դատարկ ապարի մասնիկները ծանրության ուժի ազդեցության տակ նստում են հատակին:

Օգտակար հանածոների ֆլոտացիոն հարստացման տեսության մշակման գործում մեծ նշանակություն ունեցան Պ. Ա. Ռեբինդերի աշխատությունները:

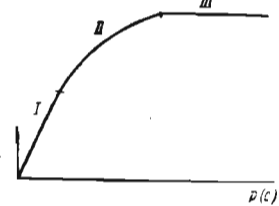
69. Գազերի և լուծված նյութերի ադսորբցիան պինդ ադսորբենտներով

Գործնականում շատ կարևոր է ադսորբցիան պինդ ադսորբենտներով: Պինդ մարմնի մակերեսը, ինչպես և հեղուկինը, օժտված է մակերեսային էներգիայի ավելցուկով, այդ պատճառով էլ պինդ մարմնի և գազի, պինդ մարմնի և հեղուկի բաժանման սահմանում տեղի է ունենում նյութերի ադսորբցիա, որը պակասեցնում է մակերեսային էներգիայի պաշարը:

Գազերի ադսորբցիան պինդ ադսորբենտներով մանրամասնորեն ուսումնասիրվել է Ն. Դ. Զելինսկու կողմից: 1915 թ. նրա կողմից ստեղծվել է առաջին ածխային հակազազը և մշակվել փայտածխի ակտիվացման եղանակները:

Պինդ մարմինների ադսորբցիան կախված է մակերեսի չափերից: Ինչքան շատ է մանրացված պինդ մարմինը, կամ ինչքան շատ է նրա ծակոտկենությունը, այնքան մեծ է մակերեսը և ադսորբցիայի ունակությունը: Զուրկը, ունենալով չափազանց մեծ մակերես, լավ ադսորբենտներ են: Պինդ ադսորբենտները լայնորեն կիրառվում են գործնականում, հատկապես փայտածուխը, կենդանական և ոսկրե ածուխները, սիլիկազելը, կաոլինը, ալյումինիումի օքսիդը և այլն: Ադսորբցիայի ժամանակ տեղի է ունենում ադսորբենտի մակերեսի լցում նյութի մասնիկներով այնքան ժամանակ, մինչև մակերեսի վրա գտնվող և շրջապատում մնացած նյութի միջև կհաստատվի հավասարակշռության վիճակ: Մոլերով արտահայտված նյութի այն քանակը, որը կլանվում է 1 մ² մակերեսի կողմից, տվյալ պայմաններում հավասարակշռության հասնելիս, կոչվում է տեսակաբար ադսորբցիա Γ , կմոլ/մ², $\Gamma = x/S$, որտեղ x -ը կլիմոլների թիվն է, S -ը ադսորբենտի մակերեսը:

Շատ դեպքերում հնարավոր չի լինում անմիջապես որոշել պինդ ադսորբենտի մակերեսը (հատկապես ծակոտկեն նյութերի) և տեսա-



նկ. 66. Աղսորբեցիայի իզոթերմը

Ճնշումից, որը հաստատվում է հաստատուն ջերմաստիճանում հաճախարակչության հասնելիս, գրաֆիկորեն պատկերված է 66-րդ նկարում ցույց տրված կորով և կոշվում է աղսորբեցիայի իզոթերմ: Հիշյալ իզոթերմի վրա կարելի է առանձնացնել երեք մաս: Փոքր ճնշումների տիրույթում (մաս I) աղսորբված գազի քանակը աճում է նրա ճնշմանը համեմատական: Ճնշման հետագա բարձրացման ժամանակ աղսորբված գազի քանակը մեծանում է, բայց ավելի քիչ շափով (մաս II): Բավական բարձր ճնշումներում, աղսորբվող գազի քանակը ճնշումից գործնականորեն զրեթե չի փոխվում և կորը դառնում է աբսցիսների առանցքին զուգահեռ (III մաս): Այդ տիրույթը համապատասխանում է գազի մոլեկուլներով աղսորբենտի մակերեսի հագեցմանը և մոնոմոլեկուլային շերտի գոյացմանը (ըստ Ի. Լենգմյուրի):

Համանման կախվածությունն նկատվում է նաև լուծված նյութերի աղսորբեցիայի ժամանակ: Այդ դեպքում իզոթերմը բնութագրում է հաճախարակչության հասնելիս, աղսորբված նյութի քանակի փոփոխությունը x/m լուծույթի c կոնցենտրացիայից:

Միջին ճնշումների տիրույթների համար (իզոթերմի II մասը) Գ. Ֆրենկլիխի էմպիրիկ հավասարման միջոցով ստացված արդյունքները և փորձնական տվյալները համաձայնեցված են.

$$x/m = kp^{\frac{1}{n}}, \quad (185)$$

որտեղ p -ն գազի ճնշումն է հաճախարակչության հասնելիս, k -ն և n -ը տրված ջերմաստիճանում տվյալ աղսորբենտի և գազի հաստատուններն են (որոշվում են գրաֆիկորեն):

(185) հավասարումը հատկապես հարմար է օգտագործել լոգարիթմական տեսքով՝

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg p, \quad (186)$$

Քանի որ (186) հարաբերակցությունը ուղիղ գծի հավասարում է, ուստի և լոգարիթմական կոորդինատներում աղսորբեցիայի իզոթերմի կառուցման համար անհրաժեշտ է ընդամենը երկու կետ:

Լուծույթներից կատարվող աղսորբեցիայի բնութագրման համար (185) և (186) հավասարումների մեջ ճնշումների փոխարեն տեղադրում են հաճախարակչության պայմաններում հաստատված լուծույթների կոնցենտրացիաները:

Գ. Ֆրենկլիխի հավասարումը աղսորբեցիայի իզոթերմի բոլոր առանձնահատկությունները չի արտահայտում, օրինակ՝ ցածր և բարձր ճնշումների կամ կոնցենտրացիաների տիրույթում (I և III մասերը):

Մոլեկուլային-կինետիկական պատկերացումների հիման վրա Ի. Լենգմյուրը արտածեց աղսորբեցիայի իզոթերմի մի այլ հավասարում՝

$$x = a \frac{bp}{1 + bp}. \quad (187)$$

որտեղ x -ը աղսորբված գազի քանակն է, a -ն և b -ն հաստատուններ են, p -ն՝ գազի ճնշումը:

(187) հավասարումը բավական լավ համաձայնեցվում է փորձնական տվյալների հետ, ինչպես ցածր, այնպես էլ բարձր ճնշումների տիրույթում, առանձնապես հարթ մակերեսով պինդ նյութերի համար: Եթե p -ն փոքր է, ապա bp արտադրյալը հայտարարում մեկի համեմատ փոքր մեծություն է և այն կարելի է անտեսել: Այդ դեպքում $x = abp$, այսինքն ցածր ճնշումների տիրույթում աղսորբված գազի քանակը աճում է ճնշմանը համեմատական (իզոթերմի I հատվածը): Բարձր ճնշումների դեպքում bp -ն դառնում է զգալի չափով մեկից մեծ և այդ ժամանակ, անտեսելով մեկը իբրև փոքր մեծություն, կարելի է գրել $x = a$, այսինքն բարձր ճնշումներում աղսորբված գազի քանակը չի փոխվում ճնշման հետ (իզոթերմի III հատվածը): Այսպիսով, a գործակիցը բնորոշում է գազի առավելագույն հնարավոր քանակը, որն ընդունակ է աղսորբվել աղսորբենտի տվյալ քանակությամբ մոնոմոլեկուլային շերտ առաջացնելիս:

(187) հավասարումը լուծույթների նկատմամբ, հաճախ, գրում են հետևյալ տեսքով.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (188)$$

որտեղ Γ -ն տեսակարար աղսորբեցիա է, կմոլ/կգ; Γ_{∞} -ը և b -ն հաստատուններ են, c -ն լուծույթի կոնցենտրացիան է, կմոլ/մ³:

Γ_{∞} -ը աղսորբեցիայի սահմանային արժեքն է, որը համապատասխանում է աղսորբենտի մակերեսի լրացմանը մակերեսորեն-ակտիվ

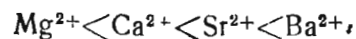
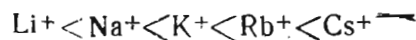
լուծված նյութի մոլեկուլներով, երբ շերտը ունի մեկ մոլեկուլի հաստություն:

Հետևաբար, աղսորդի սահմանափակված է աղսորդի մակերեսի մեծությամբ: Ըստ Ի. Լենգմյուրի, նյութը դասավորվում է աղսորդի մակերեսի վրա մոնոմոլեկուլային շերտով, սակայն ոչ բոլոր գիտնականներն են դրան համամիտ: Նրանցից ոմանք ենթադրում են, որ աղսորդի կատարվում է մի քանի շերտով, հիմնավորում են այդ տեսակետը տեսականորեն, և հաստատում փորձնական ճանապարհով (Պոլյանի): Լուծույթներից կատարվող նյութերի աղսորդի օրինաչափությունները ընդհանուր առմամբ համանման են գազերի աղսորդի պրոցեսներին: Սակայն, հաճախ, լուծույթներում կատարվող աղսորդի պրոցեսները բարդանում են նրանով, որ աղսորդի մակերեսի վրա լուծված նյութերի աղսորդի հետ մեկտեղ կատարվում է նաև լուծիչի մոլեկուլների աղսորդի:

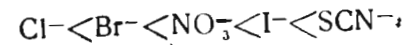
70. Իոնական և իոնափոխանակային աղսորդի

Չեզոք մոլեկուլների աղսորդի քանակից բացի հաճախ դիտվում է լուծույթում եղած իոնների աղսորդի: Այդ պրոցեսը, համեմատած մոլեկուլային աղսորդի հետ, շատ ավելի բարդ է: Քննարկենք գործնական մեծ նշանակություն ունեցող ջրային լուծույթները: Իոնների աղսորդի զգալի չափով կախված է աղսորդի բնույթից: Բևեռացման ընդունակ իոնները, իբրև կանոն, աղսորդվում են բևեռային մոլեկուլներից կամ իոններից բաղկացած նյութերի մակերեսի կողմից: Այս կամ այն լիցքն ունեցող մակերեսի միկրոտիրույթները աղսորդում են միայն հակառակ լիցքավորված իոնները: Էլեկտրոլիտի հակաիոնները չեն աղսորդվում աղսորդի մակերեսի կողմից, այլ՝ կուտակվում են նրա շրջակայքում՝ առաջացնելով կրկնակի էլեկտրական շերտ:

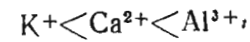
Աղսորդվելու ունակության վրա խիստ ազդում է նաև իոնների բնույթը: Միևնույն լիցքի դեպքում, աղսորդվելու առավելագույն ունակություն ցուցաբերում են ամենամեծ շառավիղ ունեցող իոնները: Այդպիսի իոնները ավելի հեշտ են բևեռացվում և ավելի քիչ են ենթակա հիդրատացման: Իոնների հիդրատային թաղանթների առկայությունը նվազեցնում է էլեկտրաստատիկ ներգործությունը՝ արգելակելով իոնների աղսորդի: Միալիցք և երկլիցք կատիոնները, ըստ աղսորդվելու ունակության մեծացման, կարելի է դասավորել ըստ հետևյալ շարքերի՝



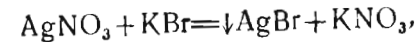
Միալիցք անիոնները, ըստ իրենց աղսորդվելու ունակության մեծացման, դասավորվում են հետևյալ կարգով՝



Լուծույթում, տարբեր լիցքեր ունեցող իոնների առկայության դեպքում, մակերեսի կողմից ավելի ուժեղ ձգվում են այն իոնները, որոնց լիցքը ավելի մեծ է՝



Իոնների աղսորդի բյուրեղի մակերեսի կողմից մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում: Այդ դեպքում աղսորդի կարելի է դիտել իբրև բյուրեղացում, այսինքն՝ իբրև բյուրեղացանցի կառուցման ավարտ աղսորդող իոններով: Համաձայն Պանետի և Ֆայանսի, բյուրեղների կառուցմանը մասնակցում են միայն այն իոնները կամ ատոմները, որոնք մտնում են նրանց բաղադրության մեջ: Օրինակ՝ ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



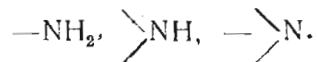
ստացված AgBr -ի նստվածքը գերազանցապես աղսորդում է «իր» իոնները՝ կամ Br^- կամ Ag^+ , սակայն ոչ NO_3^- -ը և K^+ -ը:

Բյուրեղացանցի լրիվ կազմավորման ընթացքում գործում են քիմիական ուժերը, և այդ դեպքում իոններն աղսորդվում են առանձնապես ամուր կերպով: Իոնների աղսորդի կրում է, ցայտուն կերպով արտահայտված, ընտրողական բնույթ, մեծ մասամբ ընթանում է անդարձելիորեն և հաճախ, ջերմաստիճանը բարձրացնելիս մեծանում է:

Նրբեմն իոնային աղսորդի պինդ մակերեսների կողմից ուղեկցվում է իոնային փոխանակությամբ: Ընդ որում գործնականում ջրում անլուծելի պինդ ֆազը լուծույթից կլանում է կատիոններ կամ անիոններ, միաժամանակ լուծույթին տալով համարժեք քանակությամբ այլ կատիոններ կամ անիոններ:

Իոնային փոխանակման ընդունակ են որոշ բնական ալյումոսիլիկատներ (ցեոլիտներ), ինչպես նաև արհեստականորեն ստացվող պլաստմասսաների տիպի բարձրամոլեկուլային միացությունները՝ իոնափոխանակիչ խեժեր կամ իոնիտներ: Դրանք դեղինից մինչև սև գույն ունեցող պինդ նյութեր են, որոնք ջրում չեն լուծվում և պատրաստվում են Օ,25—2 մմ չափերի հատիկների ձևով: Իոնափոխանակիչ խեժերը ըստ ազդեցության բնույթի բաժանվում են կատիոնիտների (այն իոնիտներն են, որոնք ընդունակ են խեժի և լուծույթի միջև կատիոնների փոխանակման) և անիոնիտների (խեժեր, որոնք հակված են անիոնների փոխանակման): Իոնափոխանակիչ խեժերը ստանում են պոլիկոնդենսացման

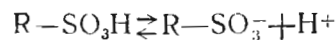
Կամ պոլիմերացման եղանակով: Շնորհիվ պոլիմերի մակրոմոլեկուլների միջև լայնակի կապերի առաջացմանը, իոնիտներն օժտված են ծավալային ցանցաձև կառուցվածքով՝ որոշակի դիրքերում տեղավորված ակտիվ խմբերով, որոնք ընդունակ են իոնային փոխանակման: Կատիոնիտների կառուցվածքներում ալդալիտի ակտիվ խմբեր են թթվային բնույթի ռադիկալները՝ $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ (ֆենոլներից) և այլն: Անիոնիտների ակտիվ խմբերն են՝



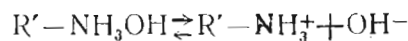
Ջրային միջավայրում նրանք առաջացնում են



Ինչքան ավելի շատ ակտիվ խմբեր է պարունակում խեղդ, այնքան ավելի արժեքավոր է նման իոնիտը: Ջրի մեջ ընկղմելիս իոնիտի հատիկները ուռչում են: Ջուրը, մտնելով խեղդի ցանցաձև կմախքի մեջ, հիդրատացնում է ակտիվ խմբերը և իոնացնում նրանց: Սխեմատիկորեն այդ պրոցեսը կարելի է պատկերել այսպես՝



բարդ բարձրամոլեկուլային անիոն,



բարդ բարձրամոլեկուլային կատիոն

Հայտնի են նաև ամֆոտեր հատկություններով օժտված իոնիտներ:

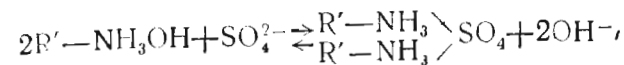
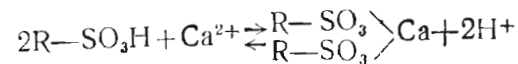
Փոխանակային ունակությունը կամ իոնիտների տարողությունը արտահայտվում է 1 գ. չոր իոնիտի վրա հաշվարկած, խեղդի կողմից կլանված այս կամ այն իոնների միլիգրամ-էկվիվալենտներով: Իոնիտներից մեծ մասի մոտ այն տատանվում է իոնիտի 3—10 մգ-էկվ./գ սահմաններում: Իոնիտի փոխանակային ունակությունը կախված է նրանում պարունակվող ակտիվ խմբերի բնույթից և թվից, իոնիտի կառուցվածքից, փոխանակվող իոնների բնույթից, լուծույթի կոնցենտրացիայից և pH-ից: pH-ի մեծացման հետ կատիոնիտների տարողությունը մեծանում է, իսկ անիոնիտներինը՝ ընկնում:

Հագեցնելուց հետո իոնիտները ենթարկվում են ռեգեներացիայի: Այդ նպատակով կատիոնիտները մշակում են թթվով, իսկ անիոնիտները՝ հիմքերի լուծույթներով: Այդ ժամանակ, խեղդի կողմից նախկինում կլանված իոնները հեշտությամբ անցնում են լուծույթի մեջ: Ջրով լվանալուց հետո ռեգեներացված իոնիտը նորից դառնում է օգտագործման

համար պիտանի: Այսպիսով, միևնույն իոնիտի դանգվածը կարելի է օգտագործել մի քանի անգամ:

Իոնափոխանակային խեղդերը ներկայումս լայնորեն կիրառվում են արդյունաբերության մեջ և լաբորատոր պրակտիկայում:

Հաջորդաբար թողնելով բնական ջուրը կատիոնիտի, ապա անիոնիտի շերտի միջով, կարելի է այն ամբողջովին աղադրել:



Նույն կերպ է ընթանում համարժեք փոխանակումը իոնիտների վրա, բնական ջրի կոշտությունը պայմանավորող աղերի այլ կատիոնների և անիոնների հետ (Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- և այլն): Իոնիտների օգնությամբ կատարում են շաքարային կոցենտրատների մաքրումը, արտադրությունների թափոններից թանկարժեք մետաղների արտահանումը (Au , Ag , Cu , Cr և այլն), վիտամինների անջատումը և մաքրումը: Այժմ, իոնիտներն օգտագործում են ամենուր, որտեղ պահանջվում է իոնների հեռացումը, անջատումը, ինչպես նաև լուծույթներում նրանց կոնցենտրացումը: Շնորհիվ օրգանական սինթեզի բնագավառում հասած հաջողությունների, ներկայումս ստացված են տարբեր իոնները ընտրողաբար կլանող խեղդեր, ամֆոտեր իոնիտներ, որոնք պիտանի են ամինաթթուների խառնուրդների բաժանման համար: Իոնիտների օգնությամբ հնարավոր դարձավ ռադիոակտիվ նյութերի տրոհման պրոդուկտների, ինչպես նաև հալվադյուտ տարրերի խառնուրդների բաժանումը, որը նախկինում այլ մեթոդներով չէր հաջողվում իրագործել: Հեռանկարային է իոնիտների կիրառումը անալիզի նպատակների համար և մաքուր ռեակտիվների պատրաստման գործում:

Իոնիտների կիրառման բնագավառը տեխնիկական և գիտական նպատակների համար անընդհատ ընդլայնվում է:

71. Ադսորբցիայի պրոցեսի գործնական օգտագործումը: Հասկացություն քրոմատոգրաֆիական անալիզի մասին

Ադսորբցիոն երևույթները չափազանց հետաքրքրական են տեսական առումով և ունեն անհերքելի գործնական նշանակություն: Ադսորբենտ-իոնիտների գործնական օգտագործման որոշ օրինակների մասին արդեն ասվել է նախորդ պարագրաֆում: Լրացնենք այն մի շարք տեղեկություններով գործնականում ադսորբենտների և ադսորբցիոն պրոցեսների

օգտագործման մասին: Քիմիական արդյունաբերության շատ ձեռնարկություններում արժեքավոր գազերը և գոլորիչները որսալու համար, ինչպես նաև մարդկանց առողջության համար վնասակար նյութերից օդի մաքրման համար (օրինակ՝ ռետինի արդյունաբերության մեջ՝ ծծմբածխածնից, ցնդող լուծիչներից՝ լաքերի, ցելյուլոզի, արհեստական մանրաթելերի, կինոթապավենի և ուրիշ արտադրություններում) լայնորեն կիրառում են պինդ ադսորբենտները:

Որոշ պինդ ադսորբենտներ կիրառվում են շաքարի, գլյուկոզայի, դեղագործական պատրաստուկների, նավթարտադրանքների արտադրության մեջ լուծույթների գունազրկման և պարզեցման համար: Մեծ քանակությամբ ակտիվացրած ածուխ օգտագործվում է հակազազերի և զազապաստարանների ֆիլտրերի լցման համար: Ադսորբցիոն պրոցեսները կարևոր դեր են կատարում հետերոգեն կատալիզում, ֆլոտացման և էմուլսիաների ստացման ժամանակ: Բուսական մանրաթելերը ներկելիս նկատվում է ներկանյութերի ներկված կատիոնների փոխանակային ադսորբցիա, որն ուղեկցվում է տեխնիկական մանրաթելում պարունակվող կալցիումի իոնների համարժեք քանակության միաժամանակյա անջատմամբ:

Միկրոձեղքերում գոյացող մակերեսորեն ակտիվ նյութերից բաղկացած ադսորբցիոն շերտերը զգալիորեն փոքրացնում են էներգիայի ծախսը պինդ նյութերը մանրացնելիս (Ռեբինդերի էֆեկտ, § 103):

Հողերում անընդհատ կատարվող ադսորբցիոն պրոցեսները կարևոր ծծմբածխածնից, ցնդող լուծիչներից՝ լաքերի, ցելյուլոզի, արհեստական լվացող նյութերի լվացող ազդեցությունը հիմնված է ադսորբցիայի պրոցեսի վրա: Օրգանիզմի թունավորման ժամանակ ընդունում են փոքր քանակությամբ, մաքուր ակտիվացրած ածուխ (կարբոլեն պատրաստուկը):

Փոխանակային ադսորբցիան թույլ է տալիս ճիշտ որոշել համարժեքության մոմենտը, ադսորբցիոն ինդիկատորներով տիտրելիս (էոդինով, ֆլուորեսցենտով և այլն):

Ադսորբենտների կողմից լուծված նյութերը ընտրողաբար և հաջորդաբար կլանելու ընդունակության վրա է հիմնված անալիզի բոմատոգրաֆիական եղանակը: Տվյալ եղանակի հիմնալի առանձնահատկությունն այն է, որ հնարավորություն է ընձեռվում բաժանելու բարդ խառնուրդները՝ առանց նրանց բաղադրիչների քիմիական կազմության խախտման: Առաջին անգամ այդ մեթոդը կիրառվել է ռուս բուսաբան Մ. Ս. Յվետի կողմից (1903) բույսերի կանաչ ներկանյութերի՝ բլորոֆիլի՝ բաղադրամասերի բաժանման նպատակով: Անալիզի բրոմատոգրաֆիական եղանակը իր պարզագույն տեսքով հետևյալն է՝ համար ադսորբենտով (օրինակ՝ Al_2O_3) լցված ապակե խողովակի միջով զտվում է ներկված նյութերի խառնուրդ պարունակող լուծույթը: Ընդ որում, լավ ադսորբ-

վող նյութերը կուտակվում են աշտարակի վերին մասում, իսկ ավելի վատ կլանվողները տեղաբաշխվում են ավելի ցածր: Այսպիսով, ըստ աշտարակի բարձրության՝ գոյանում են տարբեր գունավոր գոտիներ: Եթե աշտարակը լվանանք համապատասխան լուծիչով, այդ գոտիները դառնում են ավելի նկատելի: Այս գործողությունը կոչվում է բոմատոգրամի երևակման պրոցես: Մեկը մյուսից անջատվող աշտարակներ օգտագործելիս կարելի է մեկ գունավոր գոտին անջատել մյուսից և այս կամ այն տեղում կուտակված մաքուր նյութերը արտահանել:

Ադսորբենտի կողմից կլանված նյութերի բաժանման մեկ ուրիշ եղանակը առանձին կոմպոնենտներ լուծող, հատուկ ընտրված լուծիչներով ադսորբենտի հաջորդաբար լվացումն է: Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման կիրառումը հնարավորություն է ստեղծում կատարել չգունավորված նյութերի խառնուրդների քրոմատոգրաֆիական անալիզ: Ուլտրամանուշակագույն լույսի տակ յուրաքանչյուր նյութի գոտին ստանում է լուսավորման որոշակի երանգ:

Ներկայումս քրոմատոգրաֆիական եղանակը գործարանային և գիտահետազոտական լաբորատորիաների պրակտիկայում ստացել է լայն կիրառություն: Նրանից օգտվում են ամինաթթուների, վիտամինների, դեղանյութերի, նավթային ֆրակցիաների ածխաջրածինների բարդ խառնուրդների բաժանման և մաքրման, իրենց քիմիական հատկություններով մոտ իոնների բաժանման համար, ռեակտիվների մաքրության աստիճանը որոշելիս:

Քրոմատոգրաֆիական եղանակով հայտնաբերվել և բաժանվել են արհեստականորեն ստացված տրանսուրանյան տարրերը՝ էյնշտեյնիումը (Es), ֆերմիումը (Fm) և մենդելեևիումը (Md): Այդ եղանակը օգտագործվում է նաև արտադրական վերահսկողության մեջ: Օրինակ՝ քրոմատոգրաֆիկորեն կարելի է հեշտությամբ հայտնաբերել գինիների արհեստական ներկվածությունը ներկանյութերով: Մ. Մ. Դուբինինը քրոմատոգրաֆիայի եղանակը կիրառեց տարբեր նյութերի գոլորչիների խառնուրդի ադսորբցիայի համար՝ նրանց բաժանման նպատակով: Ներկայումս արդյունաբերության կողմից իրացված է տարբեր գազային քրոմատոգրաֆների արտադրությունը, որոնք հաջողությամբ կիրառվում են արտադրական վերահսկողության մեջ և գիտական հետազոտությունների համար: Քրոմատոգրաֆիական եղանակի զգայնությունը բացարձակ մեծ է՝ առանձին դեպքերում ավելի մեծ է նույնիսկ անալիզի սպեկտրալ եղանակից: Իբրև ադսորբենտ քրոմատոգրաֆիայում օգտագործվում է հատուկ տեսակի ֆիլտրի թուղթ, ակտիվ ալյումինիումի օքսիդ, սիլիկադե, ակտիվացրած ածուխ, կավեր, մագնեզիումի և կալցիումի օքսիդներ, կալցիումի կարբոնատ, իոնիտներ և այլն:

Մեծ է ադսորբցիայի և հատկապես իոնների ադսորբցիայի երևույթի նշանակությունը կոլոիդային համակարգերի հատկությունների բացա-

տըրության համար (II բաժին): Այդպիսի համակարգերի գոյացումը, երկարատև գոյակցությունը և քայքայումը համապատասխան պայմաններում սերտորեն կապված են ազսորբիոն երևույթների հետ՝ դիսպերս ֆազ-դիսպերսիոն միջավայրի բաժանման սահմանագծում:

Ծնթադրվում է, որ ակտիվ կենտրոնները այն տեղերն են, որտեղ այս կամ այն պատճառներով խախտված է ատոմների ճիշտ տարածական դասավորությունը, որը բնորոշ է կատալիզատորի բյուրեղին: Դրան հաճախ նպաստում է կողմնակի խառնուրդների (ակտիվատորների) ատոմների ներդրումը կատալիզատորի բյուրեղացանցի մեջ: Կատալիզատորների թունավորումը տեղի է ունենում թույնի մոլեկուլների կողմից ակտիվ կենտրոնների շրջափակման հետևանքով և կատալիտիկ պրոցեսը անհնար է դառնում:

Ըստ փորձնական տվյալների կատալիզատորները փոքրացնում են ռեակցիաների ակտիվացման էներգիան 2—3 անգամ: Այդ պատճառով ռեակցիան զանգվածում աճում է ակտիվ մոլեկուլների թիվը և մեծանում ռեակցիայի արագությունը: Հատկապես ակտիվ են կենդանի օրգանիզմներում պարունակվող կատալիզատորները (ֆերմենտները): Նրանք ակտիվացման էներգիան կարող են իջեցնել 4—5 և ավելի անգամ: Ահա թե ինչու, ցածր ջերմաստիճաններում անգամ կենդանի օրգանիզմների բջիջներում այդպես հեշտ են տեղի ունենում բարդ բազադրոլիզան նյութերի (շաքարների, ճարպերի, սպիտակուցների և այլն) ճեղքումը, օքսիդացումը և սինթեզը:

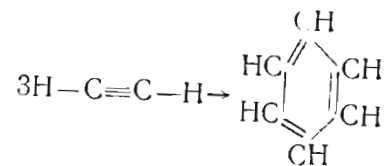
Այսպիսով, կատալիզատորը ռեակցիան «տանում է» այլ ճանապարհով, որի էներգետիկ արգելքը ավելի ցածր է, և այդ պատճառով էլ այն ընթանում է շատ ավելի հեշտ և արագ:

Կատալիզի բնագավառում գործնական հաջողությունները տեսությունից ավելի առաջ անցան: Կատալիզը խորը թափանցեց արդյունաբերության բազմազան ճյուղերի մեջ, իսկ կատալիտիկ պրոցեսների բազմաթիվ և բազմազան դեպքերն ընդգրկող ընդհանուր տեսություն դեռ ստեղծված չէ: Ներկայումս հայտնի են կատալիզի մի քանի տարբեր տեսություններ, որոնք փոխադարձաբար լրացնում են մեկը մյուսին՝ ադսորբցիոն-դեֆորմացիոն, մուլտիպլետային, ակտիվ կոմպլեքսի, շրջափակման ռեակցիաների, թթվանիմնային կատալիզի և այլն: Նրանք գործնականորեն ընդգրկում են կատալիտիկ ռեակցիաների բոլոր տեսակները, պատասխանում են կատալիզի բնագավառին վերաբերվող առավել էական հարցերին:

Հետերոգեն կատալիզը սերտորեն կապված է ադսորբցիայի երևույթի հետ: Ադսորբցիան մի նյութի մակերեսի վրա շրջապատում գտնվող այլ նյութերի մոլեկուլների կամ իոնների կուտակման ինքնաբերաբար ընթացող պրոցես է: Ադսորբված մասնիկները պահվում են շնորհիվ մակերեսային շերտի նյութի ատոմների և մոլեկուլների ուժային դաշտի առկայության, որը արդյունք է այն բանի, որ նրանք միայն մասամբ են կապված իրենց նման ատոմների և մոլեկուլների հետ: Ինչքան մեծ է նյութի դոմարային մակերեսը, այնքան ավելի մեծ ազատ մակերեսային

լներգիայի պաշար կա համակարգում և այնքան ավելի ինտենսիվ են ընթանում ադսորբցիոն պրոցեսները, որոնք հանդեցնում են ազատ լներգիայի փոքրացմանը և ավելի կայուն թերմոդինամիկական վիճակի (տես § 32): Կատալիզատորի ակտիվ կենտրոնների վրա, որտեղ ազատ լներգիայի ավելցուկը առավելագույնն է՝ ադսորբցիան կատարվում է շատ հեշտ: Երբեմն այդ ընթացքում կարող են գոյանալ տարբեր մակերեսային միացություններ (ֆեմոսորբցիայի երևույթ): Այսպես, Ն. Ա. Ծիրսովի աշխատանքների շնորհիվ ապացուցվել է, որ օդում ածխի մակերեսի վրա, սենյակային ջերմաստիճանում արդեն գոյանում են տարբեր մակերեսային օքսիդներ: Ավելի բարդ մոլեկուլներով նման մակերեսային միացությունների գոյացումը ազդում է այդ միացությունների մոլեկուլների միջատոմական կապերի ամրության վրա:

Դեռ 1886 թ. Դ. Ի. Մենդելեևը արտահայտեց այն միտքը, որ շրջման մակերեսների վրա փոխվում են ատոմների և մոլեկուլների դասավորությունը և նրանց շարժման վիճակը, որի շնորհիվ խախտվում է նրանցում եղած կայուն հավասարակշռությունը: Զեֆրինսկու աշխատություններում ապացուցված է, որ եթե տաքացրած ածխի վրա անցկացնենք

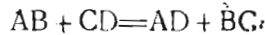


Ացետիլենի մոլեկուլները ածխի մակերեսի վրա ադսորբվելուց բացի, շնորհիվ կապերի դեֆորմացիայի, դառնում են ավելի ակտիվ և խմբավորվելով, գոյացնում են ավելի բարդ մոլեկուլ (ակտիվացված ադսորբցիայի պրոցես): Զեֆրինսկին առաջինն էր, որ ակտիվ կենտրոնները դիտարկեց իբրև մի քանի ատոմներից բաղկացած բարդ գոյացումներ: Այսպիսով կապերի դեֆորմացիան իրադրծվում է ոչ թե մեկ, այլ կատալիզատորի մակերեսի ակտիվ կենտրոն կազմող մի քանի ատոմներով: Մենդելեև-Զեֆրինսկու ադսորբցիոն-դեֆորմացիոն տեսությունը դարձացվել է սովետական և արտասահմանյան մի շարք գիտնականների աշխատություններում (Ն. Ի. Կոբուզևի, Ա. Զ. Ռոզինսկու, Լ. Վ. Պիսարժևսկու, Խ. Թեյլորի և այլն):

1925 թ. անգլիացի գիտնական Թեյլորը առաջարկեց կատալիզատորի ակտիվ կենտրոնների տեսությունը: Ըստ Թեյլորի, ակտիվ կենտրոնները գոյանում են կատալիզատորի մակերեսի այն տեղերում, որտեղ ատոմներն ավելի թույլ են կապված բյուրեղացանցի հետ, այսինքն այնտեղ,

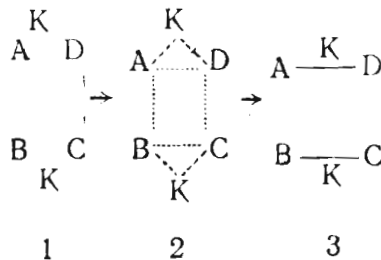
որտեղ ուժային դաշտը ամենաքիչն է հադեցած (ելուստներ, մակերեսի «պիկեր», բյուրեղների նիստեր): Այդպիսի ակտիվ կենտրոնները կամ «պիկեր»-ը շատ քիչ են: Նրանք կազմում են ընդհանուր մակերեսի միայն 0,1 % -ը: Ապացուցված է, որ նյութերի ազոտրեցիան դիտվում է շատ կատալիզատորների մակերեսի վրա, սակայն նրանցից ոչ բոլորն են ի վիճակի առաջացնելու տվյալ քիմիական ռեակցիան և այն ուղղելու որոշակի հունով:

Կատալիզատորների ազդեցության ընտրողականությունը (սելեկտիվություն), թունավորման երևույթի էությունը և ուրիշ հարցեր լավ բացատրեց 1929 թ. Ա. Ս. Բալանդինի կողմից առաջարկված կատալիզի մոլեկուլային տեսությունը*, որը ներկայումս հաջողությամբ զարգանում է: Դիցուք, կատալիզատորի մակերեսին միմյանց հետ փոխազդում են AB և CD մոլեկուլները ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



Նյութերի մոլեկուլները քեմոսորբվում են կատալիզատորի մակերեսին: Կատալիտիկ ազդեցությունը կդիտվի միայն այն դեպքում, երբ փոխազդող համակարգում կա կառուցվածքային և էներգետիկ համապատասխանություն: Ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի մոլեկուլները կապվում են կատալիզատորի մակերեսին երկու, երեք և ավելի ատոմներով, զոյացնելով, այսպես կոչված, մոլեկուլային կոմպլեքս:

Կառուցվածքային համապատասխանությունը նկատվում է միայն որոշակի կատալիզատորների մոտ, որոնց բյուրեղացանցի հաստատունը և փոխազդող նյութերի մոլեկուլներում միջատոմական տարածությունները նույն կարգն ունեն: Այդ դեպքում քեմոսորբցիան միաժամանակ ուղեկցվում է նաև կապերի վերաբաշխմամբ: AB և CD մոլեկուլների փոխազդեցությունը սխեմատիկորեն կարելի է պատկերացնել հետևյալ կերպ՝



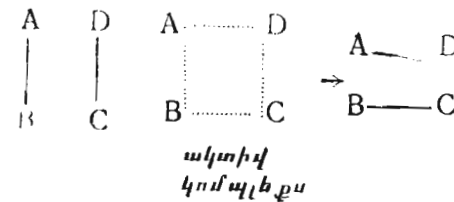
* Տեսությունն իր ամրանումը ստացել է մոլեկուլային տեսության բաժնի Դրանք մի քանի ատոմներից կամ իոններից բաղկացած կատալիզատորի մակերեսի առանձին փոքր տիրույթներ են, որոնք կատալիզատորի բյուրեղացանցի կառուցվածքին համապատասխան, ունեն օրինաչափ դասավորվածություն:

Կապերի վերաբաշխումը կատարվում է Ջ-րդ մոլեկուլայինտային կոմպլեքսում, որտեղ K կատալիզատորի հետ AB-ի և CD-ի քիմիական փոխազդեցության շնորհիվ սկզբնական կապերը թուլանում են: Այսպիսով, անընդհատ տեղի է ունենում քիմիական փոփոխություն, առանց ազատ ռադիկալների գոյացման:

Բացի կառուցվածքային համապատասխանությունից պետք է լինի նաև էներգետիկ համապատասխանություն, այսինքն A—B և C—D սկզբնական կապերի էներգիայի համապատասխանություն կատալիզատորի հետ A, B, C և D քեմոսորբցիոն կապերի էներգիաներին: Փոխազդող նյութերի կապերը կատալիզատորի հետ չպետք է լինեն շատ թույլ, այնպես A—B-ի և C—D-ի սկզբնական կապերը անհրաժեշտ չափով շեն թուլանա: Սակայն նրանք չպետք է լինեն նաև շատ ամուր (դա կհանգեցնի ամուր քեմոսորբցիայի, այսինքն կատալիզատորի մակերեսի թունավորմանը):

Կատալիզի մոլեկուլայինտային տեսությունը նախադրյալներ է ուտեղծում փոխազդող նյութերի մոլեկուլների կառուցի և կատալիզատորների բյուրեղացանցի տեսության հիման վրա ռեակցիաների կատալիզատորների գիտակցական ընտրության համար: Այն թույլ է տալիս նաև կանխադուշակել պրոցեսի ուղղությունը:

Ակտիվ կոմպլեքսի տեսությունը առաջարկվել է Գ. էյրինգի և Մ. Պոլյանիի կողմից 30-ական թվականներին: Նրա հիմնական գաղափարը մոտ է Բալանդինի տեսությանը՝ կապերի վերաբաշխումը իրականացվում է անընդհատ և միջանկյալ ակտիվ կոմպլեքսի միջոցով, որը կարող է գոյանալ և առանց կատալիզատորի՝



Կատալիզատորի վրա կարող է գոյանալ ակտիվ կոմպլեքսի ամենապատասխան փոխդասավորվածություն՝ բաղկացած երեք և հետևապես չորս անդամներից: Այս տեսությունը ներկայումս զարգացվում է Գ. Կ. Բորեսկովի աշխատություններում, որը ռեակցիաների փոխազդեցությունը կատալիզատորի հետ դիտարկում է որպես ռեակցիայի սկիզբի կոմպլեքսի գոյացում:

Շղթայական ռեակցիաների տեսությունը (տես § 74) 50-ական թվականներին լրացվեց նոր դրույթներով, որոնք բացատրեցին հետերոգեն կատալիտիկ ռեակցիաների մեխանիզմը (Ն. Ն. Սեմյոնով): Այդ

տեսությունը համաձայն, կատալիզատորի մակերեսի կողմից փոխազդող նյութերի բնութագրի ժամանակ կարող են գոյանալ չզուգահեռված էլեկտրոնով ազատ ռադիկալներ, որը հետևանք է կատալիզատորների բյուրեղներում էլեկտրոնային գազի առկայությանը: Մակերեսի վրա ամրացված ալոպիսի ազատ ռադիկալները կարող են հարուցել հարթ շղթաներով յուրատեսակ ռեակցիա, այսինքն ռեակցիա, որն ընթանում է երկչափ տարածությունում առանց կատալիզատորից կտրվելու:

2. Բրենստեդի կողմից 20-ական թվականներին ստեղծած թթվա-հիմ-նային կատալիզի տեսությունը բացատրեց բոլոր կատալիտիկ ռեակցիաների գրեթե հիսուն տոկոսը: Այդ տեսության դարգացման գործում մեծ ծառայություններ ունի Ն. Ա. Իզմայլովը: Համաձայն այս տեսության, ռեակենտների կատալիտիկ ակտիվացումը թթվա-հիմնային փոխազդեցության արդյունք է կատալիզատորի հետ: Կատալիզատորը և ռեակենտը պետք է լինեն թթու—հիմք կամ հիմք—թթու: Գույգ: Ընդ որում թթվից H^+ պրոտոնի լրիվ անցում չի կատարվում և գոյանում է ջրածնական կապ (տես § 19), որը պահում է ռեակենտը կատալիզատորի վրա քեմոսորբված վիճակում: Ռեակենտների մոլեկուլներում կապերը ընդունում են խիստ բևեռացված բնույթ և թուլանում են: Թթվա-հիմնային կատալիզի տեսությունը համաձայնեցվում է մոլեկուլային տեսության հետ, որը ցույց է տալիս, թե կապերի թուլացումը ինչպիսի էներգետիկ սահմանում պետք է կատարվի:

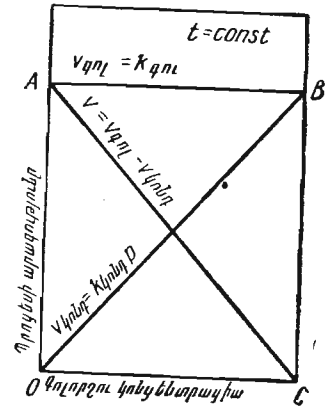
Ներկայումս կատալիզի բնագավառում շատ բան է պարզված: Մոտակա խնդիրն է կատալիզի վերաբերյալ բոլոր հայտնի տվյալների ամփոփումը և կատալիտիկ պրոցեսների ընդհանուր տեսության ստեղծումը: Այդպիսի տեսության առկայության դեպքում ամբողջովին կվերանա ռեակցիաների կատալիզատորների և ակտիվատորների փորձնական ճանապարհով ընտրության անհրաժեշտությունը:

73. Հետերոգեն պրոցեսների կինետիկան

Գործնականում հետերոգեն համակարգերում լայնորեն իրականացվում են ֆիզիկական և քիմիական պրոցեսներ: Այդ պրոցեսները բնութագրվում են ակտիվացման էներգիայի որոշակի մեծությամբ և, պայմաններից կախված, ընթանում են տարբեր արագությամբ: Միակուսումնեմ համակարգերում հետերոգեն պրոցեսները հանգում են նյութի անցմանը մի ֆազից մյուսին և չեն ուղեկցվում ֆազերի քիմիական բաղադրության փոփոխությամբ: Նման պրոցեսներին են պատկանում, օրինակ՝ հալման, գոլորշացման, սուբլիմացման և նրանց հակառակ պնդացման և կոնդենսացման պրոցեսները՝ թվարկված բոլոր պրոցես-

ները փոխադարձաբար դարձելի են, իսկ այս կամ այն պայմաններում դիտարկվող պրոցեսների միակողմանի ընթացքը արդյունք է այն բանի, որ մի պրոցեսի արագությունը գերազանցում է հակառակ պրոցեսի արագությունը:

Դիտարկվող գումարային արագությունը հավասար է ուղիղ և հակադարձ պրոցեսների արագությունների տարբերությանը: Ինչքան մոտ է ֆազերի միջև հավասարակշռության վիճակը, այնքան իրար մոտ են ուղիղ և հակադարձ պրոցեսների արագությունները և այնքան փոքր է պրոցեսի գումարային արագությունը: Դիտարկենք գոլորշացման պրոցեսը, այսինքն հեղուկ $\xrightarrow{\quad}$ գոլորշի համակարգը: Գոլորշացման և նրան հակառակ՝ կոնդենսացման պրոցեսների համար կիրառենք զանգվածների ներգործման օրենքը ($t = \text{const}$): $v_{\text{գոլ}} = K_{\text{գոլ}}$, իսկ $v_{\text{կոնդ}} = K_{\text{կոնդ}}^p$, որտեղ p -ն գոլորշու ճնշումն է տվյալ ջերմաստիճանում, իսկ $K_{\text{գոլ}}$ -ը և $K_{\text{կոնդ}}$ -ը գոլորշացման և կոնդենսացման արագությունների հաստատուններն են: Նկ. 67-ում այդ պրոցեսներին համապատասխանում են AB և OB ուղիղները:



Գոլորշու կոնցենտրացիայի (ճնշման) մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է գոլորշացման պրոցեսի գումարային արագությունը: Հազեցմանը համապատասխանող գոլորշու կոնցենտրացիայի դեպքում գոլորշացման գումարային արագությունը հավասարվում է վրոշի, բանի որ այդ ժամանակ $v_{\text{գոլ}} = v_{\text{կոնդ}}$: Գոլորշու կոնցենտրացիայի փոքրացման հետ գոլորշացման պրոցեսի գումարային արագությունն աճում է և հասնում իր առավելագույն արժեքին՝ երբ գոլորշացումը կատարվում է վակուումում:

Նրկ- և բազմակուսումնեմային համակարգերում հետերոգեն պրոցեսներն են պատկանում լուծման և լուծույթներից բյուրեղացման, հեղուկների խառնուրդներից գոլորշացման և կոնդենսացման պրոցեսները, ֆազերի բաժանման սահմանում ընթացող տարբեր քիմիական ռեակցիաները: Բաժանման սահմանում փոխազդման ժամանակ փոխվում է սահմանային և ֆազերի ներքին շերտերի բաղադրությունը: Պրոցեսի արագությունը տվյալ դեպքում որոշվում է սահմանային շերտերում կոնցենտրացիայի հավասարեցման՝ դիֆուզիայի արագությամբ: Յուրաքանչյուր ֆազին սահմանակցող բարակ անշարժ շերտը կոչվում է դիֆուզիոն շերտ: Ինչքան ինտենսիվ է կատարվում խառնումը, այնքան

ավելի բարակ է դիֆուզիոն շերտը և ավելի փոքր է դիֆուզիայի ազդեցությունը ամբողջ պրոցեսի արագության վրա: Այսպես, հեղուկում բյուրեղների լուծման արագությունը այնքան ավելի մեծ է, ինչքան մեծ է ֆազերի բաժանման մակերեսի մեծությունը և բարակ է դիֆուզիոն շերտը:

Հետևաբար, լուծույթի խառնումը և նյութի մանրացումը նպաստում են հեղուկներում պինդ նյութերի լուծման արագության մեծացմանը (տես § 48): Ընդունենք, որ ֆազերի բաժանման մակերեսի վրա ընթանում է քիմիական ռեակցիա (առանց կատալիզատորի կամ պինդ կատալիզատորի մակերեսի վրա): Յուրաքանչյուր քիմիական պրոցես բնութագրվում է իրեն բնորոշ մեխանիզմով և հաջորդական փուլերի որոշակի թվով:

Հետերոգեն քիմիական պրոցեսը բաժանվում է հետևյալ փուլերի՝

1) ելանյութերի մասնիկների դիֆուզիան դեպի ֆազերի բաժանման մակերես (դեպի ռեակցիոն շերտը կամ դեպի կատալիզատորի մակերես),

2) սահմանային շերտում ելանյութերի մասնիկների ակտիվացրած ադսորբցիան,

3) այդ շերտում ընթացող քիմիական ռեակցիա,

4) սահմանային շերտում գոյացած ռեակցիայի պրոդուկտների դեսորբցիա,

5) ռեակցիայի պրոդուկտների դիֆուզիան ռեակցիոն շերտից դեպի որևէ ֆազի խորքը:

1, 5-րդ փուլերը կոչվում են դիֆուզիոն, իսկ 2, 3, 4-րդ փուլերը՝ կինետիկական:

Կինետիկական փուլերը, որպես կանոն, լիմիտավորող են (այսինքն դիֆուզիայի պրոցեսից ավելի դանդաղ ընթացող) ցածր ջերմաստիճաններում (պրոցեսի կինետիկական մարզ): Այդ դեպքում պրոցեսների բնութագրական յուրահատկություններն են՝ ա) ռեակցիայի ցանկացած կարգը, բ) պրոցեսի արագության խիստ կախվածությունը ջերմաստիճանից, գ) ռեակցիայի արագության կախումը ֆազերի բաժանման մակերեսի մեծությունից, դ) պրոցեսի արագության անկախությունը այն պայմաններից, որոնք ազդում են դիֆուզիայի արագության վրա, օրինակ՝ համակարգի տարբեր մասերում կոնցենտրացիաների, խտությունների կամ ճնշումների տարբերությունից: Վերջին հատկանիշը պրոցեսի կինետիկական մարզում գնալով չի հիմնական չափանիշն է:

Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս դիֆուզիայի արագությունը ավելի դանդաղ է աճում, քան քիմիական ռեակցիայի արագությունը և այդ պատճառով դիֆուզիոն փուլերը կլինեն լիմիտավորող (հետերոգեն կատալիզի դիֆուզիոն մարզ): Դիֆուզիոն մարզում գտնվող պրոցեսների

հիմնական հատկանիշներն են՝ ա) ռեակցիայի առաջին կարգը (առավելապես կարևոր փորձնական ցուցանիշ), բ) ջերմաստիճանից ռեակցիայի արագության թույլ արտահայտված կախումը, գ) ֆազերի բաժանման մակերեսի մեծության աննշան ազդեցությունը պրոցեսի արագության վրա, դ) դիֆուզիայի արագության վրա ներգործող պայմանների խիստ ազդեցությունը:

Դիֆուզիոն մարզում հետերոգեն կատալիտիկ ռեակցիաների արագությունը կախված է կատալիզատորի ծակոտկենության աստիճանից և նրա վրայով գազերի շարժման արագությունից: Կինետիկական մարզում այդ գործոնները էական դեր չեն խաղում:

Դիֆուզիոն փուլերը կարևոր նշանակություն ունեն պինդ վառելանյութերի այրման ժամանակ: Վառելանյութի բոցավառվելը կապված է կինետիկ մարզից դեպի դիֆուզիոն մարզ օքսիդացման ռեակցիայի անցման հետ, երբ ջերմանշատումը դեպի շրջապատ կատարվում է օքսիդացման քիմիական ռեակցիայից ավելի դանդաղ:

Հետերոգեն պրոցեսների մի մարզից մյուսը անցման վրա ազդում են հետևյալ գործոնները՝ ջերմաստիճանը, ճնշումը, հեղուկի կամ գազի շարժման արագությունն ու բնույթը, պինդ ֆազի մանրացման և ծակոտկենության աստիճանը և այլն: Ջերմաստիճանի բարձրացումը, մյուս գործոնների անփոփոխության դեպքում, նպաստում է պրոցեսի անցմանը դեպի դիֆուզիոն մարզ, իսկ ջերմաստիճանի իջեցումը՝ կինետիկ մարզ: Ճնշման մեծացումը նպաստում է գազերի մասնակցությամբ ընթացող իջեցումը՝ կինետիկ մարզ: Փոխելով պայմանները և պարզելով, թե որ մարզում է գտնվում պրոցեսը, կարելի է հայտնաբերել պրոցեսի լիմիտավորող փուլը (մարզը): Հետազայում դա թույլ կտա ռացիոնալ կերպով կառավարել հետերոգեն պրոցեսի ընթացքը:

74. Շղթայական ռեակցիաներ

Քիմիայում հայտնի են մեծ թվով ռեակցիաներ, որոնց նկատմամբ կինետիկայի սովորական օրենքները (օրինակ՝ զանգվածների ներգործման օրենքը) կիրառելի չեն: Այդպիսիներից են ֆոտոքիմիական ռեակցիաները, որոնք ընթանում են լույսի քվանտների ազդեցության տակ, այրման և օքսիդացման գազային ռեակցիաները, օրգանական մոլեկուլների բաղադրության մեջ հալոգենների ներդրման պրոցեսները, կրեկինգի, պոլիմերացման ռեակցիաները, Mg_2SO_3 -ի օքսիդացումը, լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը և այլն:

Այդ բոլոր ռեակցիաները ընթանում են յուրահատուկ շղթայական

մեխանիզմով, որի համար և ստացել են շղթայական ռեակցիաներ անվանումը: Շղթայական մեխանիզմով է կատարվում նաև ծանր տարրերի (U, Pu) միջուկների տրոհումը՝ նրանց նեյտրոններով ճառագայթելիս: Շղթայական ռեակցիաներն ունեն մի շարք բնութագրական առանձնահատկություններ՝

1. Այդ ռեակցիաները ցուցաբերում են բացառիկ մեծ զգայնություն ինչպես դրական, այնպես էլ բացասական կատալիզատորների (ինհիբիտորների) հետքերի նկատմամբ: Օրինակ՝ լրիվ չոր վիճակում (H_2 , CO) գազերի օքսիդացումը թթվածնով չի կատարվում, սակայն աննշան քանակությամբ ջրային գոլորշիների ներմուծումը ապահովում է պրոցեսի նորմալ ընթացքը: $H_2 + Cl_2$ խառնուրդը մթության մեջ, սենյակային ջերմաստիճանում չի փոխազդում, բայց Na-ի գոլորշիների մի փոքր քանակը հանգեցնում է բուռն ռեակցիայի: Նատրիումի սուլֆիդի ջրային լուծույթի օքսիդացման արագությունը զգալիորեն աճում է 1 սմ³-ում 10⁻¹⁴ գ պղնձի պարունակության դեպքում: Այնպիսի տպավորություն է ստեղծվում, որ կատալիզատորի մեկ մոլեկուլը միաժամանակ ազդում է ռեակցիայի բազմաթիվ տարրական ակտերի վրա: Սակայն դա այդպես չէ: Ռեակցիայի արագության մեծացումը կապված է շղթաների գոյացման և աճի հետ:

2. Շղթայական ռեակցիաների արագությունը կախված է այն անոթի երկրաչափական ձևից և նյութից, որի մեջ կատարվում է տվյալ ռեակցիան: Այսպես, նեղ խողովակներում այդ ռեակցիաները ավելի դանդաղ են ընթանում, քան լայներում: Շղթայական ռեակցիաները դանդաղեցվում են անոթի պատերով և ընդհանրապես կարող են դադարեցվել եթե ռեակցիոն անոթը լցնենք ապակու, կվարցի, հալսճապակու կտորներով և այլ պինդ նյութերով: Երբեմն անոթի պատերը արագացնում են պրոցեսը:

3. Գազերի օքսիդացման շղթայական ռեակցիաները ունեն ճնշումների (կոնցենտրացիաների) սառսին և վերին սահմաններ, որոնցից ավելի ներքև և ավելի վերև այդ ռեակցիաները չեն ընթանում և կամ ընթանում են դանդաղ: Իսկ ստորինից մինչև վերին սահմանը ընկած ճնշումներում դիտվում է բոցավառում կամ պայթյուն:

Բոլոր այս առանձնահատկությունները լավ բացատրվում են ռեակցիաների զարգացման շղթայական մեխանիզմով, որի ուսումնասիրության մեջ մեծ դեր է պատկանում սովետական ֆիզիկոս-քիմիկոս Ն. Ն. Սեմյոնովին և անգլիացի գիտնական Ս. Ն. Հինշելվուդին: Շղթայական ռեակցիաների ուսումնասիրության բնագավառում կատարած խոշոր ծառայությունների համար, 1956 թ. այդ գիտնականներին շնորհվել է Նոբելյան մրցանակ: Շղթայական մեխանիզմի ուսումնասիրության վերաբերյալ կարևոր աշխատանքներ են կատարվել սովետական գիտ-

նականներ Վ. Ն. Կոնդրատևի, Ն. Մ. Համետլի, Ա. Ն. Տերենինի և ուրիշների կողմից: Շղթայական պոլիմերացման ռեակցիաների տեսական և փորձնական ուսումնասիրությամբ հաջողությամբ զբաղվել են սովետական գիտնականներ Վ. Ա. Կարգինը, Ս. Ս. Մեդվեդևը և ուրիշներ:

Համաձայն ռեակցիայի շղթայական մեխանիզմի մեկ ակտիվ մասնիկը (ազատ ռադիկալ կամ ատոմ), փոխազդելով՝ նոր ակտիվ մասնիկի սկիզբ է դնում: Պրոցեսը չի սահմանափակվում մեկ տարրական ակտով, այլ կարող է կրկնվել բազում անգամներ, առաջացնելով ոչ ակտիվ մոլեկուլների մեծ թվով փոխարկումներ (շղթա): Այսպիսով, միայն մեկ մոլեկուլի ակտիվացումը իր ետևից բերում է պրոդուկտի տասնյակ և անգամ հարյուր հազարավոր մոլեկուլների գոյացում: Այդպես կատարվում է այնքան ժամանակ, մինչև որ շղթան կհասնի ի հաշիվ որևէ կողմնային պրոցեսի, որը ռեակցիոն խառնուրդից դուրս է հանում ակտիվ մասնիկները կամ էլ շղթան կհասնի անոթի պատերին:

Շղթայական մեխանիզմով ընթացող յուրաքանչյուր ռեակցիա ունի 3 փուլ՝

1) շղթաների ծնունդը (այն պրոցեսն է, որը ռեակցիոն խառնուրդում հանգեցնում է ակտիվ մասնիկների գոյացմանը):

2) Շղթաների զարգացումը (չճյուղավորված կամ ճյուղավորված):

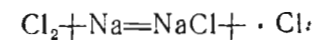
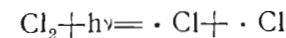
3) Շղթաների հատումը:

Փննարկենք



Շղթաների առաջացման հետևանքով տվյալ դեպքում մեկ մոլեկուլ բլորի ակտիվացումը հանգեցնում է բլորաջրածնի հարյուր հազարավոր մոլեկուլների գոյացմանը (սովորական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիայում առաջացող 2 մոլեկուլի դիմաց): Շղթաների ծնունդը տեղի է ունենում ռեակցիոն խառնուրդում բլորի ազատ ատոմների գոյացման հետևանքով: Այդ կարող է կատարվել լույսի քվանտների ազդեցությամբ կամ ի հաշիվ ինիցիատորի, օրինակ՝ մետաղական նատրիումի գոլորշիների (նատրիումը կատալիզատոր չէ, քանի որ ռեակցիայի վերջում նա չի վերականգնվում իր սկզբնական տեսքով):

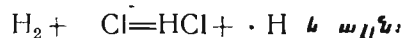
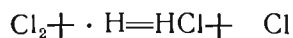
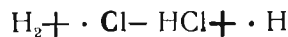
Շղթայի ծնման ռեակցիաները՝



Այս դեպքում գոյանում են ակտիվ մասնիկներ՝ ազատ վալենտականություններ ունեցող ատոմներ (մեկ չզույգավորված էլեկտրոն):

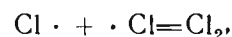
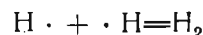
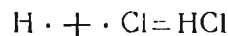
Ազատ վալենտականություններ ունեցող ատոմների ակտիվացման

էներգիան փոքր է, այդ պատճառով էլ նրանք հեշտութեամբ մտնում են շղթաների գոյացմամբ ընթացող ռեակցիաների մեջ, որոնք բաղկացած են բազմաթիվ օղակներից, որոնցից յուրաքանչյուրը HCl-ի մոլեկուլն է՝

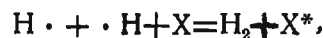


Ընդ որում շղթաները չեն ճյուղավորվում, քանի որ յուրաքանչյուր տարրական ակտի ժամանակ ռեակցիայի մեջ մտնում է մեկ միավալենտ ատոմ և առաջանում է դարձյալ մեկ միավալենտ ատոմ: Ազատ վալենտականությունների թվի ավելացում և, հետևաբար, նոր շղթաների գոյացում, այդ ընթացքում տեղի չի ունենում: Ազատ ատոմների առկայությունը ռեակցիոն խառնուրդում հաստատվել է սպեկտրալ անալիզի միջոցով:

Շղթաների հատմանը նպաստում են պատի վրա ակտիվ ատոմների կրկնակի բախումները.



կամ ծավալում նրանց եռակի բախումները փոխազդող նյութերի մոլեկուլների (կամ խառնուրդների) հետ.



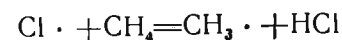
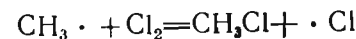
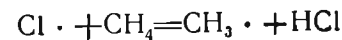
որտեղ X^* -ը ավելցուկային էներգիան հեռացնող՝ փոխազդող նյութերից կամ խառնուրդներից մեկի մոլեկուլն է:

Իներտ գազերի (He, Ne, N₂) մուտքը ռեակցիոն խառնուրդ նպաստում է եռակի բախումների թվի մեծացմանը և շղթաների հատմանը:

Ցածր ճնշումների (կոնցենտրացիաների) դեպքում դիֆուզիայի հետևանքով շղթաները արագ հասնում են պատերին և նրանց վրա հատվում: Բարձր ճնշումներում և նյութերի մեծ կոնցենտրացիաներում մեծանում է եռակի բախումների թիվը և ծավալում շղթաների հատումը: Դրանով է բացատրվում ճնշումների (կոնցենտրացիաների) ստորին և վերին սահմանների գոյությունը, որոնցից ավելի ներքև և ավելի վերև շղթաների զարգացման համար բարենպաստ պայմաններ չեն ստեղծվում և չի դիտվում բռնկում կամ պայթյուն:

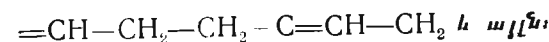
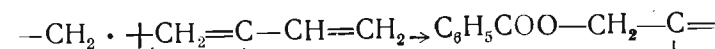
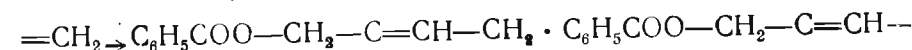
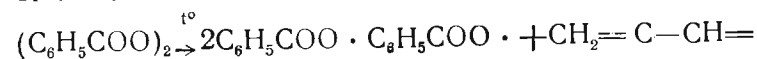
Մի շարք դեպքերում շղթաների զարգացմանը մասնակցում են ազատ ռադիկալները: Դրանց հաջողվում է հայտնաբերել փոխազդող

նյութերի զանգվածում: Օրինակ՝ մեթանի քլորացումը կատարվում է հետևյալ կերպ՝



և այլն, որտեղ $CH_3 \cdot$ -ը բարձր ակտիվությամբ օժտված ազատ մեթիլ ռադիկալ է (ունի մեկ շղույգավորված էլեկտրոն):

Ազատ ռադիկալների գոյացումը հաճախ դիտվում է պոլիմերացման ժամանակ: Իբրև պոլիմերացման շղթայական պրոցեսի ինիցիատորներ մտնում են այնպիսի նյութեր, որոնք տաքացնելիս հեշտությամբ տալիս են ազատ ռադիկալներ: Այդպիսի նյութեր են ջրածնի պերօքսիդը, ացետիլպերօքսիդը, բենզոիլպերօքսիդը և ուրիշներ: Քննարկենք քլորոպրենի պոլիմերացման պրոցեսը ինիցիատորի՝ բենզոիլպերօքսիդի ազդեցության տակ՝



Այդպես գոյանում են բազմաթիվ օղակներից բաղկացած (մոնոմերի մոլեկուլներից) բարձրապոլիմերների երկար մոլեկուլները: Նրանք կարող են լինել տարբեր երկարության: Այդ պատճառով, բարձրապոլիմերային միացությունների դեպքում կարելի է խոսել նյութի միայն միջին մոլեկուլային զանգվածի մասին:

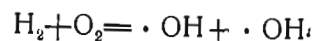
Վերը քննարկված դեպքերում դիտարկվում է նյութական շղթաների գոյացում (այսինքն, այնպիսի շղթաների, որոնք զարգանում են ատոմների կամ ռադիկալների միջոցով և կարող են գրգռված լինել): Առանձին ռեակցիաներում բացառված չէ, այսպես կոչված, էներգետիկ շղթաների զարգացման հնարավորությունը, որոնց դեպքում մեկ մոլեկուլից մյուս մոլեկուլը հաղորդվում է գրգռման էներգիայի ավելցուկը:

Ռեակցիայի արդյունքում գոյացող շղթաները հաճախ ճյուղավորվում են: Ընդ որում գոյանում են ավելի ու ավելի մեծ քանակությամբ ակտիվ մասնիկներ, որոնք նոր շղթաների զարգացման սկիզբ են հանդիսանում: Եթե շղթաների ճյուղավորումը արագ է կատարվում, ապա ի տարբերություն պարզ շղթայական ռեակցիայի, այն կարճ ժամանակահատվածում ընթանում է ինքնարագացմամբ և ավարտվում է պայթյունով կամ բռնկումով:

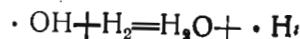
Ներկայումս մանրամասնորեն ուսումնասիրված է ջրածնի այրման ճյուղավորվող պրոցեսը, որը սովորաբար գրանցվում է պարզ քիմիական հավասարման տեսքով՝ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$: Սակայն նշված քիմիական հավասարումը արտահայտում է միայն ռեակցիայի սկիզբը և վերջը, իսկ պրոցեսի մեխանիզմը չափազանց բարդ է: Այն ապացուցված է փորձնականորեն և հաստատված է տեսական հաշվարկներով, հատկապես, սովետական գիտնականների աշխատություններում: Պրոցեսն ընթանում է մի քանի փուլով:

Համակարգում ժամանակ առ ժամանակ տեղի է ունենում ջրածնի և թթվածնի մոլեկուլների միջև ռեակցիա, երկու ազատ $\cdot\text{OH}$ ռադիկալների գոյացմամբ.

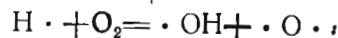
($\cdot\text{OH}$ -ի առկայությունը ապացուցված է սպեկտրալ եղանակով).



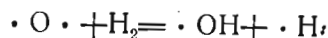
$\cdot\text{OH}$ ռադիկալները չափազանց ռեակցիոնունակ են, հեշտությամբ ռեակցում են H_2 մոլեկուլի հետ՝



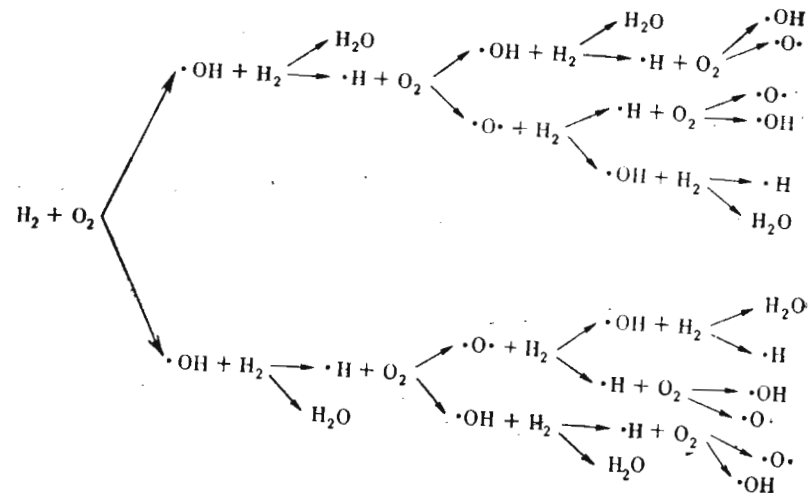
Ջրածնի ատոմը, ռեակցելով թթվածնի մոլեկուլի հետ, հարուցում է ազատ վալենտականությունների թվի մեծացում (մեկի փոխարեն նրանք դառնում են երեքը)՝



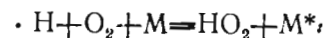
Թթվածնի ատոմը արագ մտնում է ռեակցիայի մեջ ջրածնի մոլեկուլի հետ՝



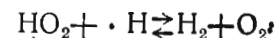
Այսպիսով, ակտիվ $\cdot\text{OH}$ խմբերի քանակը անընդհատ կսկսի աճել, որը նպաստում է նոր շղթաների զարգացմանը և ելանյութերի (H_2 և O_2) ավելի արագ անցմանը ջրի: Հաճախ դա ուղեկցվում է բոցավառմամբ և պայթյունով: Ջրածնի այրման ճյուղավորված պրոցեսը կարելի է պատկերացնել այսպես՝



Շղթաների ճյուղավորման հետ մեկտեղ տեղի է ունենում նաև նրանց հատումը: Ջրածնի այրման շղթայական պրոցեսի ժամանակ շղթաները կարող են հատվել ծավալում՝ եռակի բախումների հետևանքով՝



Ընթացքում գոյանում է քիչ ակտիվ HO_2 ռադիկալը (M^* -ը՝ կողմնակի նյութի կամ փոխազդող նյութերից մեկի մոլեկուլն է): HO_2 ռադիկալը հետո «մեռնում է» պատերի վրա կամ ռեակցիայի հետևանքով՝



Անոթի պատերի վրա տեղի են ունենում $\cdot\text{H} + \cdot\text{H} = \text{H}_2$ կրկնակի բախումներ, որոնք նույնպես հատում են շղթան:

Եթե հատման հավանականությունը մեծ է, ապա ճյուղավորումը չի խորանում, ռեակցիան ընթանում է դանդաղ: Նման երևույթ դիտվում է ցածր ճնշումների տակ (շղթաների հատումը պատերի վրա): Ընշման աճի հետ շղթաների հատումը դժվարանում է, և նրանք խիստ ճյուղավորվում են (ռեակցիայի բուռն ընթացք): Ընշման վերին սահմանին հասնելիս շղթաների ճյուղավորումը նորից դժվարանում է (ուժեղանում է շղթաների հատումը ծավալում ի հաշիվ եռակի բախումների): Ընշումների ստորին սահմանը կախված է անոթի ձևից: Վերին սահմանը դրանից կախված չէ, սակայն նրա վրա խիստ ազդում են կողմնակի նյութերի խառնուրդները:

Բուռն ընթացող և պայթյունով ավարտվող շղթայական ճյուղավորված պրոցես է ծանր տարրերի (^{235}U , Pu և այլն) միջուկների տրոհումը նեյտրոնների ազդեցության տակ:

Բացի այդման և պայթման շղթայական մեխանիզմից, որի ընթացքում ռեակցիայի ինքնարագացումը հարուցվում է ռեակցիոն շղթաների աճող զարգացմամբ, մշակված է նաև ջեռմային պայթյունի տեսությունը: Ջերմային պայթյունի երևույթի հիմքում ընկած է ջերմաստիճանի ազդեցությունը էկզոթերմային քիմիական ռեակցիայի արագության վրա: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ ռեակցիայի արագությունը մեծանում է, և հետևաբար, աճում է անջատված ջերմության քանակը: Եթե ջերմանջատումը դեպի շրջապատ ավելի քիչ է, քան ջերմագոյացումը, ապա ռեակցիոն խառնուրդը ինքնատաքացվում է: Այդ պրոցեսը ընթանում է արագացումով, քանի որ ջերմաստիճանի բարձրացումը էլ ավելի է արագացնում ռեակցիան, որն էլ իր հերթին մեծացնում է ջերմագոյացումը: Ռեակցիայի արագությունը սաստկանում է, միաժամանակ աճում է ինքնատաքացումը և տեղի է ունենում բոցավառում և անգամ պայթյուն:

Այն ջերմաստիճանը, որի ժամանակ խախտվում է ջերմային հավասարակշռությունը և սկսվում է ինքնատաքացումը, կոչվում է ինֆլարեցավառման ջեռմաստիճան: Ջերմային և շղթայական ինքնաբոցավառումների տեսության քանակական արտածումները մեծ նշանակություն ունեն օբսիդացման և այլման պրոցեսների հետ կապված արտադրությունների հաշվարկների համար: Ջերմային պայթյունի և ինքնաբոցավառման տեսությունը որակական տեսքով մշակվել է 1883 թ. Վանտ Հոֆի կողմից: Այդ տեսության մաթեմատիկական մշակումը տվել է Ն. Ն. Սեմյոնովը 1928 թ.: Ապացուցված է, որ պայթման ժամանակ զարգանում են ճյուղավորվող շղթաներ և կատարվում են ջերմային ինքնաբոցավառման ժամանակ դիտարկվող երևույթներ:

Գործնականում, հաճախ հարկ է լինում զսպել քիմիական պրոցեսների ընթացքը, ռեակցիոն խառնուրդի մեջ մտցնելով հատուկ դանդաղեցնող նյութեր, որոնք կոչվում են ինհիբիտորներ: Այսպես, օրինակ, հիդրոքինոնի ավելացումը ակրոլեինին 1:10000 (կշռ. մ.) հարաբերությամբ ամբողջովին ճնշում է վերջինիս օբսիդացումը, ինչը և հնարավորություն է տալիս արդյունաբերական մասշտաբներով ստանալ ակրո-

լեին $\left(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix} \right)$: Պոլիմերացման պրոցեսների ինհիբիտորներ

են ֆենոլները, ծծումբը, քինոնը, տանինը, պղնձի աղերը և այլ նյութեր:

Կայծային այրումով աշխատող ներքին այրման միոցավոր շարժիչներում, որոնք բնութագրվում են բոցի տարածման արտասովոր բարձր արագությամբ և հարվածային ալիքների դոյացմամբ, դիտարկվող դետոնացիայի կանխման համար շարժիչի վառելանյութին ավելացնում են ինհիբիտորներ՝ հակադետոնատորներ, օրինակ՝ տետրաէթիլկապար

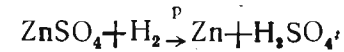
Pb (C₂H₅)₄, երկաթի պենտակարբոնիլ Fe (CO)₅, տետրամեթիլ կապար Pb (CH₃)₄ և այլն:

Պրոցեսների դանդաղեցուցիչները որոշ դեպքերում կատարում են բաղասական կատալիզատորների դեր: Ավելի հաճախ դանդաղեցուցիչների արգելակող դերը հանգում է շղթան կրող ռադիկալների փոխազդեցությանը ինհիբիտորի մոլեկուլների հետ, առաջացնելով քիչ ակտիվ ռադիկալներ, որը վերջնականապես հանգեցնում է շղթաների հատմանը:

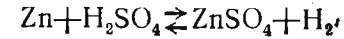
Հարցեր կրկնողության համար

1. Ինչով է չափվում ռեակցիայի արագությունը: Ինչպիսի՞ գործոններ են ազդում նրա մեծության վրա:
2. Ինչպիսի՞ն է քիմիական կինետիկայում ընդունված ռեակցիաների դասակարգումը:
3. Ձևակերպեք մոլեկուլների ակտիվացման տեսության հիմնական դրույթները: Ի՞նչ է ակտիվացման էներգիան:
4. Ի՞նչ է կատալիզը և կատալիզատորը: Ինչպե՞ս են դասակարգում կատալիտիկ ռեակցիաները: Թվարկեք կատալիտիկ ռեակցիաների վրա հիմնված քիմիական արտադրությունները:
5. Ո՞րն է կատալիտիկ ռեակցիաների առանձնահատկությունը: Ի՞նչ են ակտիվատորները և կատալիտիկ ռեակցիաները:
6. Ի՞նչ է հոմոգեն կատալիզը, ավտոկատալիզը (բերեք օրինակներ):
7. Ի՞նչ է ադսորբցիան և որո՞նք են այդ պրոցեսի բնութագրական առանձնահատկությունները:
8. Բնութագրեք հեղուկ-գազ, հեղուկ I — հեղուկ II (I հեղուկի հետ չխառնվող) սահմանում ադսորբցիայի պրոցեսը:
9. Ինչպիսի՞ գործոններ են ազդում պինդ ադսորբենտի մակերեսով զազանման և լուծված նյութերի ադսորբցիայի պրոցեսի վրա:
10. Բերեք Ֆրեյնդլիխի և Լենգմյուրի հավասարումները և ադսորբցիայի իզոթերմի դրաֆիկները:
11. Ո՞րն է իոնական ադսորբցիայի յուրահատկությունը: Ի՞նչ են իոնիտները:
12. Բերեք ադսորբցիոն պրոցեսների պրակտիկ կիրառության օրինակներ: Ո՞րն է ալալիդի բրոմատոգրաֆիական մեթոդի էությունը:
13. Բնութագրեք հետերոգեն (կոնտակտային) կատալիզը: Բանաձևեք հետերոգեն կատալիզի ադսորբցիոն և մոլեկուլայնային տեսության հիմնական դրույթները:
14. Ո՞րն է միակուսպոնենտ հետերոգեն համակարգերում պրոցեսների ընթացքի կինետիկայի յուրահատկությունը:
15. Բնութագրեք հետերոգեն քիմիական պրոցեսի փուլերը: Ինչպիսի՞ն են կինետիկ և դիֆուզիոն մարգերում գտնվող պրոցեսների հատկանիշները:
16. Ինչպիսի՞ն են շղթայական ռեակցիաների ընթացքի յուրահատկությունները: Բերեք շղթայական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաների օրինակներ:
17. Կոնկրետ օրինակով ցույց տվեք շղթայական պրոցեսի հիմնական փուլերը: Ինչպե՞ս կարելի է արգելակել քիմիական պրոցեսները:

օքսիդացումը դուրս մղել մետաղները: Օրինակ՝ փակ անոթում հնարավոր է այսպիսի ռեակցիա՝

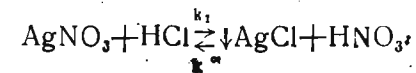


Հետևաբար, Zn-ի փոխադրեցությունը H_2SO_4 -ի հետ փակ անոթում դարձելի պրոցես է՝



Ռեակցիոն անոթում հակադարձ ռեակցիան կուժեղանա ջրածնի կուտակման և նրա ճնշման աճին զուգընթաց:

Այն ռեակցիաները, որոնք ուղեկցվում են դժվարալուծ նստվածքների գոյացմամբ, գործնականորեն անդադրելի են, որովհետև հակադարձ պրոցեսի արագությունը և ելանյութերի կոնցենտրացիաները այնքան փոքր են, որ գործնականորեն չեն ենթարկվում չափման:



Ռեակցիան գործնականորեն դարձելի չէ: Տվյալ դեպքում $k_1 \gg k_2$ Այս պրոցեսը գերազանցապես ընթանում է դժվար լուծվող AgCl -ի ըստ վածքի գոյացման ուղղությամբ:

Դարձելի ռեակցիաները երբեք մինչև վերջ չեն հասնում, այսինքն մինչև ելանյութերի լրիվ սպառվելը և նրանց փոխարկվելը վերջնանյութերի:

Տվյալ պայմաններում դարձելի ռեակցիաների ընթացքի սահման ֆիմիական հավասարակշռությունն է:

Իրական քիմիական հավասարակշռությունը բնութագրվում է հետևյալ ընդհանուր հասկանիչներով:

1. Հավասարակշռության պահին ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաներ արագությունները իրար հավասար են, իսկ ռեակցիային մասնակցող բոլոր նյութերի կոնցենտրացիաները հաստատուն արտաքին պայմաններում հասնելով որոշակի արժեքների, մնում են անփոփոխ որքա հնարավոր է երկար:

2. Քիմիական հավասարակշռությունը շարժուն է: Արտաքին պայմանների (ջերմաստիճանի, ճնշման, նյութերի կոնցենտրացիաների) անգամ աննշան փոփոխությունը խախտում է հավասարակշռություն և տեղաշարժը այս կամ այն կողմը: Որոշ ժամանակ հետո հաստատվում է նոր հավասարակշռություն, որը համապատասխանում է արտաքին պայմանների փոփոխությանը:

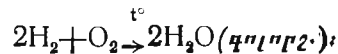
3. Միևնույն քիմիական հավասարակշռության վիճակին կարելի

Գլուխ VII

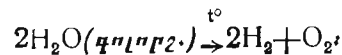
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅՈՒՆ

75. Քիմիական ռեակցիաների դարձելիությունը: Քիմիական հավասարակշռության հասկանիչները

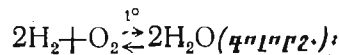
Տեսականորեն բոլոր քիմիական ռեակցիաները այս կամ այն չափով դարձելի են, այսինքն միևնույն պայմաններում կարող են ընթանալ հակառակ ուղղություններով: Ռեակցիաների դարձելիությունը ապացուցվել է հետևյալ փորձով՝ H_2 և O_2 գազերի խառնուրդը անց է կացվել շիկացրած երկաթե խողովակի միջով, որի ընթացքում գոյացել են որոշ քանակությամբ ջրային գոլորշիներ ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝



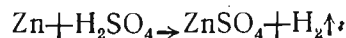
Երբ նույն խողովակով անց են կացվել ջրային գոլորշիներ, դիտվել է ջրի մասնակի քայքայումը ջրածնի և թթվածնի՝



Հետևաբար, ջրածնի և թթվածնի միջև ընթացող ռեակցիան դարձելի է՝



Ցինկի ռեակցիան ծծմբական թթվի հետ ընթանում է հեշտ և ուղեկցվում ջրածնի անշատամբ:



1865 թ. Ն. Ն. Բեկետովը ապացուցեց, որ ճնշման տակ ջրածինը ընդունակ է տարբեր աղերից, ինչպես նաև ալկալիական մետաղների

հասնել երկու կողմից, պրոցեսն իրագործելով ձախից աջ կամ աջից ձախ: Օրինակ՝ $A+B \rightleftharpoons C+D$ դարձելի ռեակցիայի դեպքում կարելի է իբրև ելանյութեր սկզբում վերցնել A-ն և B-ն: Ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են C և D վերջնանյութերը: C_A , C_B , C_C , C_D -ով նշանակենք բոլոր նյութերի հավասարակշռական կոնցենտրացիաները:

Հետո իբրև ելանյութեր օգտագործում են C-ն և D-ն: Նրանց փոխադրեցությունը հանգեցնում է A-ի և B-ի գոյացմանը: Այս դեպքում հավասարակշռական կոնցենտրացիաները կլինեն C'_A , C'_B , C'_C և C'_D :

Միևնույն պայմաններում երկու դեպքերի համար էլ համապատասխան նյութերի հավասարակշռական կոնցենտրացիաները կլինեն միատեսակ (այսինքն, տեղի կունենա միատեսակ հավասարակշռության վիճակ)

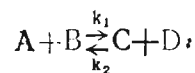
$$C_A = C'_A, \quad C_B = C'_B, \quad C_C = C'_C, \quad C_D = C'_D:$$

4. Հավասարակշռության հասնելու պահին համակարգի ազատ էներգիայի պաշարը նվազագույն է, իսկ էնտրոպիան՝ առավելագույն: Հավասարակշռական վիճակի անցումը անհավասարակշռականի միշտ ուղեկցվում է ազատ էներգիայի մեծացմամբ և համակարգի կայունության իջեցմամբ (տես § 32):

Բաղադրության հաստատունությունը դեռ իրական հավասարակշռության հատկանիշ չէ: Այսպես, օրինակ՝ N_2 , H_2 և NH_3 խառնուրդը սենյակային ջերմաստիճանում երկար ժամանակ պահպանում է իր բաղադրությունը անփոփոխ: Սակայն դա կեղծ հավասարակշռություն է, որովհետև այդ պայմաններում համակարգում բացակայում է քիմիական փոխազդեցությունը:

76. Քիմիական հավասարակշռության հաստատունը

Դիտարկենք համասեռ միջավայրում ընթացող հետևյալ դարձելի քիմիական ռեակցիան՝

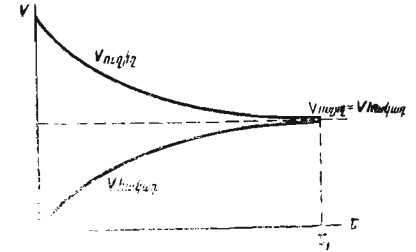


Սկզբնական պահին A և B նյութերի կոնցենտրացիաները կլինեն առավելագույն և համաձայն զանգվածների ներգործման օրենքի, ռեակցիայի արագությունը կլինի առավելագույնը՝ $V_{\text{սկզբ}} = k_1 C_A C_B$:

Քանի որ C_A և C_B կոնցենտրացիաները ժամանակի ընթացքում անընդհատ փոքրանում են, ապա ուղիղ ռեակցիայի արագությունը ժամա-

նակի ընթացքում կնվազի: Հակադարձ ռեակցիայի արագությունը սկզբնական պահին հավասար է զրոյի, քանի որ ռեակցիոն խառնուրդում դեռ չեն գոյացել ռեակցիայի C և D վերջնանյութերը: Այդ նյութերի կուտակմանը զուգընթաց հակադարձ ռեակցիայի արագությունը աստիճանաբար կսկսի մեծանալ՝ $V_{\text{հակա}} = k_2 C_C C_D$:

Փորձը սկսելուց մի որոշ τ_1 ժամանակ անցնելուց հետո ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագությունները կհավասարվեն: Տեղի կունենա քիմիական հավասարակշռություն: Ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում ցույց է տրված նկ. 68-ում:



Նկ. 68. Ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում

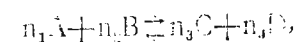
Քանի որ հավասարակշռության ժամանակ $V_{\text{ուղիղ}} = V_{\text{հակա}}$, ապա կարելի է գրանցել, որ $k_1 C_A C_B = k_2 C_C C_D$

կամ $\frac{C_C C_D}{C_A C_B} = \frac{k_1}{k_2}$: k_1 և k_2 հաստատունների հարաբերությունը հաստատուն մեծություն է (K), որը կոչվում է քիմիական հավասարակշռության հաստատուն՝ $k_1/k_2 = K$: Հետևաբար

$$\frac{C_C C_D}{C_A C_B} = K, \quad (189)$$

այսինքն, հաստատուն ջերմաստիճանում քիմիական հավասարակշռության պահին վերջնանյութերի հավասարակշռական (մոլային) կոնցենտրացիաների արտադրյալի հարաբերությունը ելանյութերի հավասարակշռական (մոլային) կոնցենտրացիաների արտադրյալին հաստատուն է:

Հավասարակշռության հաստատունը ցույց է տալիս, թե քանի անգամ ուղիղ ռեակցիայի արագության հաստատունը (k_1) մեծ է (կամ փոքր) հակադարձ ռեակցիայի արագության հաստատունից (k_2): Այն կախված է փոխազդող նյութերի բնույթից և ջերմաստիճանի փոփոխությունից, և կախված չէ նյութերի կոնցենտրացիայից: Ինչպես էլ որ փոխվեն կոնցենտրացիաները, հավասարակշռության պահին նրանց հարաբերությունը միշտ հաստատուն է և քանակությամբ հավասար է ռեակցիայի հավասարակշռության K հաստատունին: Դարձելի ռեակցիայի ընդհանուր տեսքի համար՝



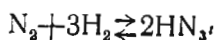
որտեղ n_1, n_2, n_3, n_4 -ը՝ փոխազդող նյութերի մոլերի թվերն են: (189)
հավասարումը գրանցվում է այսպես՝

$$\frac{c_C^{n_3} c_A^{n_4}}{c_A^{n_1} c_B^{n_2}} = K_c \quad (190)$$

C ինդեքսը ցույց է տալիս, որ հավասարակշռության հաստատունը պետք է հաշվարկվի ըստ փոխազդող նյութերի հավասարակշռական (մոլային) կոնցենտրացիաների: Գազային ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները հաշվարկելիս հարմար է օգտվել հավասարակշռական գազային խառնուրդում գազերի պարցիալ ճնշումների մեծություններից, որոնք իրենց հերթին համեմատական են համապատասխան նյութերի հավասարակշռական կոնցենտրացիաներին: Տվյալ դեպքում հավասարակշռության հաստատունը նշանակում են p ինդեքսով (K_p): Վերը բերված ռեակցիայի համար, եթե բոլոր փոխազդող նյութերը գազեր են, կարելի է գրել՝

$$K_p = \frac{p_C^{n_3} p_D^{n_4}}{p_A^{n_1} p_B^{n_2}} \quad (191)$$

(190) և (191) առնչությունները կիրառենք ամոնիակի սինթեզի ռեակցիայի համար՝



Հավասարակշռական խառնուրդի գազերից յուրաքանչյուրի պարցիալ ճնշումները կարելի է որոշել, օգտագործելով իդեալական գազի վիճակի հավասարումը՝

$$p_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{V} RT = c_{NH_3} RT;$$

$$p_{N_2} = c_{N_2} RT; \quad p_{H_2} = c_{H_2} RT,$$

որտեղ $c_{NH_3}, c_{N_2}, c_{H_2}$ -ը գազերի կոնցենտրացիաներն են, մոլ/լ:

K_p -ի համար (191) հավասարման մեջ տեղադրենք գազերի պարցիալ ճնշումների արժեքները՝

$$K_p = \frac{c_{NH_3}^2 (RT)^2}{c_{N_2} (RT) c_{H_2}^3 (RT)^3} = \frac{c_{NH_3}^2}{c_{N_2} c_{H_2}^3} (RT)^{2-1-3} = K_c (RT)^{-2},$$

Հնդհանուր դեպքում ցանկացած գազային ռեակցիայի համար K_p -ի և K_c -ի միջև կապը արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (192)$$

որտեղ Δn -ը ռեակցիային մասնակցող գազերի մոլերի թվի հանրահաշվական գումարն է:

Σn -ը հաշվարկելիս ռեակցիայի արդյունքում գոյացող գազերի մոլերի թիվը վերցնում են դրական, իսկ ելանյութերինը՝ բացասական նշանով, այսինքն՝

$$\Sigma n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$$

Մասնավոր դեպքում, երբ ռեակցիայի ժամանակ գազերի մոլերի թվի փոփոխություն չի դիտվում ($\Sigma n = 0$), $K_p = K_c$, այսինքն՝ երկու հաստատունները թվապես համընկնում են (օրինակ՝ $CO + H_2O_{(գլ.)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ռեակցիայի համար):

(192) հավասարումը հնարավորություն է տալիս հաշվարկել ռեակցիայի K_p -ն, եթե հայտնի է K_c -ն և հակառակը:

Ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները գտնում են կամ փորձնական ճանապարհով՝ որոշելով հավասարակշռական խառնուրդների բաղադրությունը, կամ հաշվարկում են տեսականորեն ըստ բանաձևերի, որոնք կրճարկվեն հետագայում: Դարձելի ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունների գիտենալը հնարավորություն է տալիս հաշվարկելու տվյալ պայմաններում (ջերմաստիճան, ճնշում, փոխազդող նյութերի որոշակի ելային կոնցենտրացիաներ) հավասարակշռական խառնուրդների բաղադրությունը:

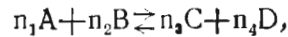
77. Հասկացություն նյութերի քիմիական խնամակցության մասին: Քիմիական ռեակցիայի իզոթերմի հավասարումը

Խնամակցություն տերմինի տակ պետք է հասկանալ նյութերի՝ մեկը մյուսի հետ քիմիական փոխազդեցության մեջ մտնելու ընդունակությունը: Տարբեր նյութերի քիմիական խնամակցությունը տարբեր է և կախված է մի շարք գործոններից՝ փոխազդող նյութերի բնույթից, կոնցենտրացիայից (կամ ճնշումից), ջերմաստիճանից: Այսպես, օրինակ՝ ֆտորը հեշտությամբ փոխազդում է ջրածնի հետ ցածր ջերմաստիճաններում, անգամ մթության մեջ, այն դեպքում, երբ ազոտը այդ նույն պայմաններում ջրածնի հետ չի փոխազդում: Հետևաբար, ջրածնի խնամակցությունը ֆտորի և ազոտի նկատմամբ նույնը չէ: Ցածր ճնշումներում ջրածինը դուրս չի մղում մետաղները աղերի լուծույթներից, իսկ բարձր ճնշումներում այդպիսի դուրս մղումը հնարավոր է (Ն. Ն. Բեկետովի պաշտոնականություն): Շառաշուն խառնուրդի գազերը (2 ծավալ ջրածին և 1 ծավալ թթվածին) սենյակային ջերմաստիճանում մեկը մյուսի հետ չեն փոխազդում: Եթե խառնուրդը տաքացնենք թեկուզ ատանձին մեկ

շերտում մինչև 700° C, փոխազդեցության պրոցեսը ընթանում է բուռն՝ պայթյունով:

Նյութերի քիմիական խնամակցությունը անմիջապես չափել հնարավոր չէ: XIX դարի կեսին Մ. Բերտոլե և Յու. Թոմսենը իբրև քիմիական խնամակցության չափանիշ առաջարկեցին՝ ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը: Նրանց կարծիքով ինչքան շատ ջերմություն է անջատվում ռեակցիայի ժամանակ, այնքան մեծ է նյութերի ունակությունը դեպի փոխազդումը, այսինքն՝ քիմիական խնամակցությունը: Սակայն ռուս գիտնական Ա. Լ. Պոտիլիցինը և հոլանդացի ֆիզիկոս-քիմիկոս Վանտ-Հոֆը ապացուցեցին, որ այդ պնդումը սխալ է, հակասում է բազմաթիվ էնդոթերմային պրոցեսների ինքնաբերաբար ընթանալու փաստին և արդարացի է միայն բացարձակ զրոյում: Կիրառելով թերմոդինամիկայի երկրորդ սկզբունքը քիմիական պրոցեսների նկատմամբ, Վանտ-Հոֆը եկավ այն եզրակացության, որ ռեակցիաները ինքնաբերաբար ընթանում են ոչ թե ջերմության անջատման կողմը, այլ համակարգի՝ ազատ էներգիայի նվազեցման ուղղությամբ: Այսպիսով, ոչ թե ջերմաէֆեկտը, այլ նյութերի քիմիական խնամակցությունը կարող է բնութագրել համակարգի թերմոդինամիկական պոտենցիալների ΔF -ի և ΔG -ի մեծությունների փոփոխությունը (տես § 33):

Ընդհանուր տեսքով բերվող թերմոդինամիկորեն դարձելի ռեակցիայի



թերմոդինամիկական պոտենցիալների փոփոխությունը և քիմիական խնամակցությունը, երբ $T = \text{const}$, հաշվարկում են օգտագործելով Վանտ-Հոֆի կողմից արտածված առնչությունները, որոնք կոչվում են ֆիմիական ռեակցիայի իզոթերմի հավասարումներ՝

$$\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{C_A^{n_1} C_B^{n_2}}{C_C^{n_3} C_D^{n_4}} - \ln K_c \right), \quad (193)$$

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{p_A^{n_1} p_B^{n_2}}{p_C^{n_3} p_D^{n_4}} - \ln K_p \right), \quad (194)$$

որտեղ K_c -ն և K_p -ն T բացարձակ ջերմաստիճանում, որի տակ իրագործվում է պրոցեսը, ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատուններն են, C_A , C_B , C_C և C_D -ն փոխազդող նյութերի անհավասարակշռական կամ ազատ (այսինքն կամայականորեն տրված) կոնցենտրացիաներն են, p_A , p_B , p_C , p_D -ն քիմիական փոխազդող գազերի անհավասարակշռական (ազատ) պարցիալ ճնշումներն են, R -ը մոլային գազային հաստատունն է:

(193) և (194) հավասարումները կարելի է կիրառել նոսր լուծույթներ և իդեալական գազերի խառնուրդների համար: Այդ հավասարումները հնարավորություն են տալիս որոշելու, թե որ ուղղությամբ և մինչև որ սահմանը, այսինքն հավասարակշռության որ վիճակը կարող է ընթանալ ռեակցիան տվյալ պայմաններում (ջերմաստիճան, ճնշում և նյութերի կոնցենտրացիաներ): Այդ հավասարումների օգնությամբ կարելի է որոշել նաև, թե ինչպիսին պետք է լինեն ջերմաստիճանը և ելային ռեակցիոն խառնուրդի բաղադրությունը, որպեսզի ռեակցիան ընթանա պահանջվող ուղղությամբ և անհրաժեշտ չափով: ΔF_T -ի և ΔG_T -ի մոտ բացասական նշանը ցույց է տալիս ուղիղ ռեակցիայի ինքնաբերաբար ընթանալու հնարավորությունը, դրական նշանը վկայում է այն մասին, որ տվյալ պայմաններում ռեակցիան ինքնաբերաբար կարող է ընթանալ միայն հակադարձ ուղղությամբ: Եթե $\Delta F_T = 0$ և $\Delta G_T = 0$, ապա համակարգը հասել է հավասարակշռության վիճակի:

Միևնույն ջերմաստիճանում տարբեր ռեակցիաների քիմիական խնամակցության մեծությունները համադրելու համար օգտվում են քիմիական խնամակցության ստանդարտ մեծություններից, երբ ելային և վերջնանյութերի կոնցենտրացիաներն ու ճնշումները հավասար են մեկի՝

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_c; \quad -\Delta F_T^\circ = RT \ln K_c \quad (195)$$

կամ

$$-\Delta F_T^\circ = 2,303 RT \lg K_c^*, \quad (196)$$

Իզոխորա-իզոթերմային քիմիական պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթանալու ժամանակ, իզոխորային պոտենցիալի մեծության նվազեցման հետևանքով համակարգը կատարում է որոշ օգտակար A_v աշխատանք (տես § 32), այսինքն $-\Delta F_T^\circ = A_v$: Ուստի (195) հավասարումը կարելի է գրել և այսպես՝

$$A_v = RT \ln K_c, \quad (197)$$

Իզոբարային պոտենցիալի մեծության նվազումը հաշվարկում են ըստ հետևյալ բանաձևի.

$$\Delta G_T^\circ = 2,303 \Delta n RT \lg 1,0133 \cdot 10^5 - 2,303 RT \lg K_p^*, \quad (198)$$

որտեղ Δn -ը ռեակցիայում գազանման նյութերի մոլերի թվի փոփոխությունն է, որը հավասար է հետևյալ հանրահաշվական գումարին $\Delta n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$: Ըստ (196) և (198) հավասարումների կարելի է

* Նյութերի կոնցենտրացիաները արտահայտված են կմոլ/մ³ (մոլ/լ)-ով:

** Պարցիալ ճնշումներն արտահայտված են H/U^2 -ով կամ Պա-ով:

հաշվարկել ΔG_{298}^0 -ն ΔF_{298}^0 -ը, ΔG_{298}^0 -ն կարելի է հաշվարկել նաև Δi_{298}^0 -ի աղյուսակային տվյալներով և փոխազդող նյութերի էնտրոպիաների բացարձակ մեծություններով (S_{298}^0):

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta i_{298}^0 - \frac{T \Delta S_{298}^0}{1000} \quad (199)$$

Տեղադրելով ΔG_{298}^0 -ի արժեքը (198)-ի մեջ կարելի է հաշվարկել ΔF_{298}^0 -ի մեծությունը ստանդարտ ջերմաստիճանի (25°C) և նորմալ ճնշման (101325 H/m^2) համար:

78. Հավասարակշռության վրա ազդող գործոնները:

Լե-Շատելյեի սկզբունքը

Ինչպես արդեն նշվել է, դարձելի C_c -ի $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ռեակցիաները ինքնաբերաբար մինչև վերջ ընթանալ չեն կարող՝ տալով վերջնանյութերի հարյուր տոկոսանոց ելք: Շատ դեպքերում հավասարակշռությունը վրա է հասնում արագ, ռեակցիայի մասնակցում, երբ դեռ շատ քիչ ելանյութ է մտել ռեակցիայի մեջ, և վերջնանյութերի ելքը լինում է չնչին: Տպափոխություն է ստեղծվում, թե այդ ռեակցիաները գործնականում իրացնել անհնար է: Սակայն, օգտագործելով հավասարակշռական դարձելի համակարգերի այնպիսի հատկությունը, ինչպիսին շարժունակությունն է, տարբեր արտաքին գործոնների ազդեցությամբ կարելի է հասնել հավասարակշռության տեղաշարժին՝ անհրաժեշտ ուղղությամբ և բավարար չափով վերջնանյութերի լավ ելք ապահովելու համար: Քիմիական հավասարակշռության տեղաշարժը (շեղումը)՝ կարելի է իրագործել փոխազդող նյութերի կոնցենտրացիաների (ճնշման) և ջերմաստիճանի փոփոխությամբ: Կատալիզատորները չեն տեղաշարժում քիմիական հավասարակշռությունը: Իջեցնելով ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների ակտիվացման էներգիան, կատալիզատորը միևնույն չափով մեծացնում է երկու ռեակցիաների արագությունը: Դրա հետևանքով հավասարակշռության վիճակը շատ ավելի արագ է հասնում, բայց վերջինիս խախտում տեղի չի ունենում:

Որակական պատասխանն այն հարցի, թե արտաքին պայմանները փոխելիս որ ուղղությամբ է տեղաշարժվում այս կամ այն դարձելի քիմիական ռեակցիայի հավասարակշռությունը, տալիս է Լե-Շատելյեի սկզբունքը՝ եթե կայուն հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգի

վրա մոծենք արտաֆուտ, փոխելով ջերմաստիճանը, փոխազդող նյութերի կոնցենտրացիան, ապա հավասարակշռությունը տեղափոխվում է այն ուղղությամբ, որի դեպքում կատարած ներգործությունը փոքրագույն է:

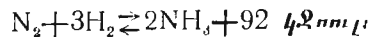
Պահելի փոխազդող նյութերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը $\text{C}_c \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ռեակցիայի վրա: Լե-Շատելյեի սկզբունքի համաձայն H_2O -ի կոնցենտրացիայի մեծացումը կուժեղացնի ուղիղ պրոցեսը իր հերթին նպաստում է այդ նյութերի կոնցենտրացիայի նվազեցմանը CO_2 -ի ու H_2 -ի լրացուցիչ քանակների գոյացմանը, այսինքն՝ արագի հավասարակշռությունը կտեղաշարժվի ձախից դեպի աջ: Որովհետև անց հաստատվում է ռեակցիոն խառնուրդի փոխված բաղադրամասերը նոր հավասարակշռության վիճակ, սակայն կոնցենտրացիայի հարաբերությունը անփոփոխ ջերմաստիճանում կլինի նույնը: Եթե քանակապես հավասար է տվյալ ջերմաստիճանում հավասարության հաստատունին՝

$$K_c = \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$\text{C}_c \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ռեակցիայի հավասարակշռության տեղաշարժը դաժնորեն է իրագործել նաև, եթե հավասարակշռական խառնուրդից հանենք CO_2 -ի որոշ քանակ (օրինակ՝ կապելով այն հիմքով): Կոնցենտրացիայի փոքրացումը կհանգեցնի ուղիղ ռեակցիայի ուժեղացման, որի արդյունքում ռեակցիոն խառնուրդում նորից կգոյանա նույնպես նաև ջրածնի նոր, լրացուցիչ քանակներ: Հետևաբար, հավասարակշռության պայմաններում ռեակցիային մասնակցող բոլոր էլեմենտները կապված են իրար հետ: Նրանցից, ցանկացած փոփոխությունը հանգեցնում է մնացած բոլոր փոխազդող էլեմենտների կոնցենտրացիաների համապատասխան փոփոխման: Հավասարության հաստատունի թվական արժեքը մնում է նախկինը (եթե ջերմաստիճանը հաստատուն է): Նույնպիսի կախում դիտվում է նաև քիմիական ռեակցիայում մասնակցող գազերի պարզիալ ճնշման փոփոխման ժամանակ:

Այսով, հավասարակշռության տեղաշարժը ձախից աջ իրագործելու և անհրաժեշտ է մեծացնել ելանյութերի կոնցենտրացիաները (եթե ճնշումները) կամ փոքրացնել վերջնանյութերից մեկի կոնցենտրացիան (պարզիալ ճնշումը) նրան կապելով, օրինակ, քիմիական հավասարության մեծացումը կամ ելանյութերից որևէ մեկի հեռացումը կամ է հավասարակշռության տեղաշարժի աջից դեպի ձախ:

Քննարկենք ջերմաստիճանի և ճնշման ազդեցությունը ամոնիակի սինթեզի ռեակցիայի օրինակով՝



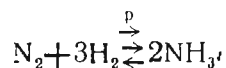
Լե-Շատելյեի սկզբունքի համաձայն ջերմաստիճանի բարձրացումը պետք է ուժեղացնի ջերմության կլանումով ընթացող պրոցեսը (և, հետևաբար, ջերմաստիճանի իջեցումով): Տվյալ դեպքում ուղիղ ռեակցիան էկզոթերմիկ է, հակադարձ ռեակցիան (ամոնիակի քայքայումը) ընթանում է ջերմության կլանումով (յուրաքանչյուր 2 մոլ ամոնիակին 92 կՋ ուր): Հետևաբար, ջերմություն ներմուծելիս ամոնիակի սինթեզի ռեակցիայի հավասարակշռության տեղաշարժը կկատարվի աջից դեպի ձախ:

Ասածի հիման վրա կարելի է անել ընդհանուր ելրակացություն. բոլոր էկզոթերմիական ռեակցիաները տաքացնելով իրականացնելը ձեռնտու չէ, որովհետև հավասարակշռության տեղաշարժը կկատարվի հակադարձ (էնդոթերմիական) ռեակցիայի ուժեղացման կողմը: Այդպիսի պրոցեսները անհրաժեշտ է կատարել ռեակցիայի ընթացքում անջատվող ջերմության անընդհատ հեռացման պայմաններում: Իսկ էնդոթերմիական պրոցեսների իրագործմանը նպաստում է ջերմության ներմուծումը (տեղաշարժ ուղիղ ուղղությամբ):

Ճնշումը տեղաշարժում է գազերի միջև ընթացող ռեակցիաների հավասարակշռությունը միայն այն դեպքում, երբ այդ ռեակցիան ուղեկցվում է փոխադրող դազերի մոլերի թվի փոփոխությամբ: Ճնշումը ոչ մի ազդեցություն չի թողնում, օրինակ՝ հետևյալ հավասարակշռության վրա,

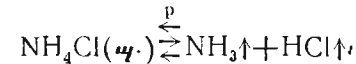


քանի որ գազերի մոլերի թիվը մինչև ռեակցիան և նրանից հետո չի փոխվում: Առաջնորդվելով Լե-Շատելյեի սկզբունքով, կարելի է ասել, որ ճնշման բարձրացման հետ ավելի ինտենսիվ կընթանան գազերի մոլերի թվի նվազմամբ ուղեկցվող ռեակցիաները: Ընդ որում ճնշման մեծացումը կհանգեցնի գազի մոլերի թվի և մոլեկուլների ընդհանուր թվի փոքրացմանը: Արդյունքում՝ համակարգում ճնշումը կիջնի, այսինքն տեղի կունենա արտաքին ներգործությունը թուլացնող պրոցես՝

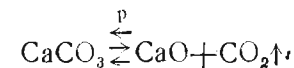


Այսպիսով, ճնշման բարձրացումը տվյալ դեպքում կառաջացնի հավասարակշռության տեղաշարժ ուղիղ ուղղությամբ (դեպի վերջնանյութերի ավելի մեծ ելքը): Գազերի մասնակցությամբ ընթացող դարձելի ռեակցիաների այդ առանձնահատկությունը, որն ուղեկցվում է մոլերի

թվի նվազմամբ, կիրառվում է գործնականում: Այսպես, օրինակ՝ ամոնիակի սինթեզի բոլոր արտադրական սարքավորումները աշխատում են բարձր ճնշման տակ, որն ապահովում է ամոնիակի բավական լավ ելք: Եվ ընդհանրապես, գազերի մոլերի թվի մեծացումով ուղեկցվող ռեակցիաները անհրաժեշտ է կատարել՝ համակարգում ստեղծելով նոսրացում (վակուում): Նման ռեակցիայի օրինակ է ամոնիումի քլորիդի ջերմային քայքայումը՝



Բաց անոթում NH_4Cl -ը շիկացնելով քայքայելը գործնականորեն գնում է մինչև վերջ, որովհետև գոյացող գազերը (NH_3 և HCl) հեռանում են ռեակցիայի միջավայրից դեպի օդ: Փակ անոթում գազերի կուտակմանը զուգընթաց նկատվում է ճնշման բարձրացում, որն էլ կնպաստի հավասարակշռության աստիճանական տեղաշարժին աջից դեպի ձախ՝ NH_4Cl -ի բյուրեղների գոյացմամբ: Այսպիսով, ամոնիումի քլորիդը փակ անոթում տաքացնելիս ամբողջովին չի քայքայվի, նույնպիսի երևույթներ նկատվում են կրաքարի թրծման ժամանակ՝



79. Հավասարակշռության հաստատունի կախումը ջերմաստիճանից: Ռեակցիայի իդրոտի և իդրարի հավասարումները

Հավասարակշռության հաստատունի, և հետևաբար, հավասարակշռական խառնուրդների բաղադրության կախումը ջերմաստիճանից կարելի է դուրս բերել թերմոդինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքների հիման վրա: (110) և (113) հավասարումները կիրառենք $T_1 - T_2 = \Delta T$ ջերմաստիճանների փոքր տարբերության նկատմամբ: Այդ դեպքում կատարվող աշխատանքը նույնպես կլինի փոքր՝ $\Delta A = Q_1 - Q_2$,

$$\frac{\Delta A}{Q} = \frac{\Delta T}{T},$$

Անցնելով անսահման փոքր մեծությունների, կարելի է գրել, որ $\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$, որտեղից $Q = T \frac{dA}{dT}$: Ստացված արտահայտությունը տեղադրենք թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի հավասարման մեջ (79).

$$\Delta U + A = T \frac{dA}{dT}, \quad (200)$$

Թերմոդինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքները կապող այս առընչությունը կոչվում է Գիբբս-Հելմհոլցի հավասարում:

Համաձայն (197)-ի ինքնաբերաբար ընթացող իզոխորա-իզոթերմային քիմիական պրոցեսի աշխատանքը հավասար է $A_v = RT \ln K_c$: Դիֆերենցներ այս հավասարումը ըստ T -ի՝

$$\frac{dA_v}{dT} = R \ln K_c + RT \frac{d \ln K_c}{dT}$$

A_v -ի և $\frac{dA_v}{dT}$ -ի արժեքները տեղադրելով (200) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$\Delta U + RT \ln K_c = RT \ln K_c + RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}$$

կամ $\Delta U = RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}$, որտեղից $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$, սակայն

$\Delta U = -\bar{Q}_v$, հետևաբար,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2} \quad (201)$$

Տվյալ հավասարումը արտածվել է 1884 թ. Վանտ-Հոֆի կողմից: Այն հաստատում է հավասարակշռության հաստատունի կախումը ջերմաստիճանից ռեակցիայի հայտնի իզոխորային ջերմաէֆեկտի դեպքում: (201) հարաբերակցությունը կոչվում է ֆիմիական ռեակցիայի իզոխորի հավասարում և կիրառվում է հաստատուն ծավալում ընթացող պրոցեսների բնութագրման համար:

Հաստատուն ճնշման տակ ընթացող պրոցեսների համար, հայտնի իզոբարային ջերմաէֆեկտի դեպքում, կարելի է արտածել հավասարակշռության K_p հաստատունի կախումը ջերմաստիճանից արտահայտող հավասարում (ռեակցիայի իզոբարի հավասարում)՝

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2} \quad (202)$$

Ռեակցիայի իզոբարի հավասարումը վերաբերում է ինչպես համագեն, այնպես էլ հետերոգեն ռեակցիաներին և լայնորեն կիրառվում է քիմիական հավասարակշռությունները հաշվարկելիս: Քիմիական ռեակցիայի իզոխորի և իզոբարի հավասարումները հնարավորություն են ստեղծում քանակապես բնորոշել հավասարակշռությունների տեղաշարժը ջերմաստիճանը փոփոխելիս, այն դեպքում, երբ Լե-Շատելյեի սկզբունքը

տալիս է հավասարակշռության տեղաշարժի միայն որակական բնութագիրը: Կիրառենք (202) հավասարումը ամոնիակի սինթեզի ռեակցիայի համար՝



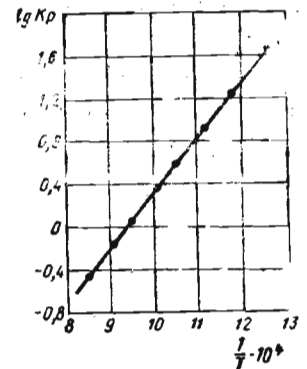
Քանի որ ուղիղ ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը դրական է ($\bar{Q}_p > 0$), ապա (202) հավասարման հիման վրա կարելի է գրել, որ $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$,

այսինքն, տվյալ ռեակցիայի համար, K_p հավասարակշռության հաստատունը ջերմաստիճանի աճի հետ փոքրանում է: Համաձայն (191)-ի

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3},$$

ռեակցիոն խառնուրդում NH_3 -ի պարցիալ ճնշման իջեցման հետ, Հետևաբար, ջերմաստիճանի քարձրացման հետ ուժեղանում է հակադարձ ռեակցիան (NH_3 -ի քայքայումը) և հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է աջից դեպի ձախ: Նման եզրակացության կարելի է հանգել նաև Լե-Շատելյեի սկզբունքը կիրառելիս:

Ջերմաստիճանի փոփոխման ժամանակ որևէ դարձելի ռեակցիայի հավասարակշռության շեղման ուղղությունը և աստիճանը որոշելու համար, սկզբում հաշվարկում են K_c -ն կամ K_p -ն նոր (փոփոխված) ջերմաստիճանում, կիրառելով (201) կամ (202) հավասարումները: Այնուհետև ըստ հաստատունի մեծության հաշվարկում են տվյալ ջերմաստիճանում հավասարակշռական խառնուրդում յուրաքանչյուր նյութի բաղադրությունը: Համադրելով այդ բաղադրությունը սկզբնականին (մինչև ջերմաստիճանի փոփոխվելը) որոշում են թե որ ուղղությամբ և ինչ խորությամբ է տեղաշարժվել հավասարակշռությունը ջերմաստիճանի տվյալ փոփոխության դեպքում:



Նկ. 69. $SO_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons SO_3$ ռեակցիայի $lg K$ -ի կախման գրաֆիկը $1/T$ -ից

Գործնական օգտագործման համար (201) և (202) դիֆերենցիալ հավասարումները ինտեգրում են: Եթե ջերմաստիճանների միջակայքը մեծ չէ կամ եթե ռեակցիան չի ուղեկցվում համակարգի ջերմունակության զգալի փոփոխմամբ, ապա $\bar{Q}_v$ և $\bar{Q}_p$ ջերմաէֆեկտները կարելի է համարել ջերմաստիճանից անկախ մեծություններ: Այդ ժամանակ ինտեգրումը տալիս է գծային հավասարումներ:

$$\ln K_c = \frac{\bar{Q}_v}{RT} + C, \quad (203)$$

$$\ln K_p = \frac{\bar{Q}_p}{RT} + C_2, \quad (204)$$

որտեղ C_1 -ը և C_2 -ը ինտեգրման հաստատուններն են:

Հետևաբար, $\ln K$ -ի կախվածության գրաֆիկը հակադարձ ջերմաստիճանից կարող է կառուցվել երկու տարբեր ջերմաստիճաններում որոշված K -ի ընդամենը երկու արժեքներով: $\bar{Q}$ -ի արժեքը որոշվում է ըստ ուղղի և աբսցիսների առանցքի միջև եղած անկյան: 69-րդ նկարում $\lg K - 1/T$ կոորդինատներում պատկերված է $SO_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons SO_3$ ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի կախումը ջերմաստիճանից: Այսպիսով, տվյալ ջերմաստիճաններում K -ի մեծությունները կարելի է որոշել ինչպես գրաֆիկորեն, այնպես էլ անալիտիկորեն:

(203), (204) հավասարումներում տեղադրելով որևէ ջերմաստիճանի համար հայտնի հավասարակշռության հաստատունների K_c , K_p և $\bar{Q}_v$, $\bar{Q}_p$ ջերմաէֆեկտների մեծությունները, կարելի է հաշվարկել C_1 և C_2 հաստատունները: Այնուհետև հաշվարկում են K_p -ն և K_c -ն այլ ջերմաստիճաններում կամ որոշում են այն ջերմաստիճանը, որի դեպքում հավասարակշռության հաստատունը կհասնի տվյալ արժեքին:

Հաճախ հավասարակշռության հաստատունները հաշվարկելիս օգտվում են ավելի հարմար բանաձևերից, որոնք ստացված են ջերմաստիճանների նեղ սահմաններում ինտեգրելիս՝

$$2,303 \lg \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\bar{Q}_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (205)$$

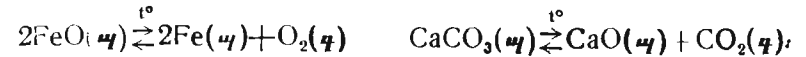
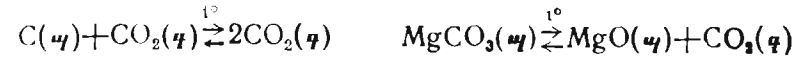
$$2,303 \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\bar{Q}_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (206)$$

Այս հավասարումները թույլ են տալիս անմիջապես հաշվարկել տվյալ T_2 ջերմաստիճանում (K_{c_2} , K_{p_2}) հավասարակշռության հաստատունները, եթե հայտնի են նրանց արժեքները մի այլ T_1 ջերմաստիճանում, ինչպես նաև $\bar{Q}_v$ և $\bar{Q}_p$ ջերմաէֆեկտները: Կարելի է նաև երկու իրար մոտ ջերմաստիճանների համար հաստատունների երկու արժեքներով որոշել ռեակցիայի ջերմաէֆեկտը:

Իզոխորի և իզոբարի դիֆերենցիալ հավասարումների ինտեգրումը, հաշվի առնելով ջերմաէֆեկտների ջերմաստիճանային կախումը (տես Կիրխոֆի օրենքը, § 26), բարդ է և չի քննարկվի:

80. Հավասարակշռությունները հետերոգեն համակարգերում

Մինչև այժմ քննարկվում էին քիմիական հավասարակշռության օրինակափոխությունները հոմոգեն կամ համասեռ համակարգերում, հավասարակշռական վիճակներ դիտվում են նաև հետերոգեն (անհամասեռ) համակարգերում: Իբրև դարձելի հետերոգեն պրոցեսների օրինակներ կարելի է բերել գործնական տեսակետից կարևոր հետևյալ ռեակցիաները՝



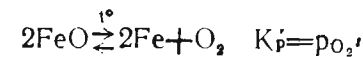
Ավելի մանրամասն քննարկենք կայցիտմի կարբոնատի ջերմային դիսոցման հետերոգեն ռեակցիան՝ այն փակ անոթում տաքացնելիս: Հետերոգեն համակարգերի նկատմամբ զանգվածների ներգործման օրենքի կիրառումը հնարավոր է միայն որոշակի թույլատրելի ենթադրությունների դեպքում: Ենթադրվում է, որ CaO և $CaCO_3$ պինդ նյութերը, թեև չնչին չափով, բայց այնուամենայնիվ ընդունակ են փոխարկվելու գոլորշու, ընդ որում տվյալ ջերմաստիճանում p_{CaO} և p_{CaCO_3} հագեցած գոլորշիների ճնշումը հաստատուն մեծություն է: Հաշվի առնելով միայն գազանման նյութերը և նրանց հավասարակշռական պարբիալ ճնշումները, զանգվածների ներգործման օրենքը կարելի է գրել հետևյալ

$$\text{տեսքով՝} \quad K_p = \frac{p_{CaO} p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}, \text{ երբ } t = \text{const}, \frac{p_{CaO}}{p_{CaCO_3}} = \text{const}', \text{ այդ դեպքում}$$

$$K_p = \text{const}' p_{CO_2}: \text{ Փոխարինելով } K_p / \text{const}' = K'_p, \text{ կստանանք } K'_p = p_{CO_2}:$$

Հետևաբար, յուրաքանչյուր տվյալ ջերմաստիճանին համապատասխանում է CO_2 -ի ընդամենը մեկ, խիստ որոշակի հավասարակշռական պարբիալ ճնշում, որը կոչվում է դիսոցման ճնշում (կամ դիսոցման առաձգականություն):

Նյութային կախում նկատվում է նաև օքսիդների ջերմային դիսոցման ժամանակ և ընդհանրապես բոլոր այն դեպքերում, երբ ռեակցիայի ընթացքում գոյանում է մեկ մոլ գազանման նյութ: Օրինակ՝ հետևյալ ռեակցիայի համար՝



Ընդհանուր դեպքում, հետերոգեն ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները հաշվարկելիս, անհրաժեշտ է հաշվի առնել միայն գազանման նյութերի պարբիալ ճնշումները, վերցնելով նրանց քիմիական ռեակցիայի հավասարման մեջ տվյալ նյութի մոտ եղած ստեխիո-

մետրիկ գործակիցներին հավասար աստիճաններով: Օրինակ՝ $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ ռեակցիայի համար $K'_p = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$, իսկ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ ռեակցիայի համար $K'_p = p_{\text{H}_2}^4/p_{\text{H}_2\text{O}}^3$:

Օքսիդների և կարբոնատների ջերմային դիսոցման ռեակցիաները լավ ուսումնասիրված են: Նրանք կարևոր դեր են կատարում մետալուրգիական պրոցեսներում: Գործնական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում այն ջերմաստիճանը, որի ժամանակ կարբոնատի (կամ օքսիդի) դիսոցման առաձգականությունը հավասարվում է արտաքին (նորմալ) մթնոլորտային ճնշմանը: Այդ ջերմաստիճանը կոչվում է փայլայման ջերմաստիճան: Այդ ջերմաստիճանից ցածր մթնոլորտային ճնշման տակ նշված նյութերի քայքայում գրեթե չի նկատվում: Քայքայման ջերմաստիճանին հասնելիս սկսվում է կարբոնատի կամ օքսիդի ինտենսիվ դիսոցման պրոցես բոլոր շերտերում (նկատվում է պինդ նյութի յուրատեսակ եռում, որը նման է հեղուկի բուռն գոլորշացմանը բոլոր շերտերից եռման ջերմաստիճանին հասնելու պահին):

CaCO_3 -ի քայքայման ջերմաստիճանը հավասար է 880°C , MgCO_3 -ի համար այն հավասար է $\approx 600^\circ\text{C}$: Ինչքան բարձր է քայքայման ջերմաստիճանը, այնքան ավելի կայուն է տվյալ միացությունը: Կարբոնատների քայքայման ջերմաստիճանները հարկ է լինում հաշվի առնել կրի, մագնեզիի, ածխածնի դիօքսիդի և այլ նյութերի ստացման նպատակով կրաքարի, գոլումփտի, մագնեզիտի թրծման ժամանակ:

Մետաղների կարբոնատների կամ օքսիդների դիսոցման ճնշման կախումը ջերմաստիճանից կարելի է հաշվարկել իզոբարի հավասարման օգնությամբ, դրա համար (206) հավասարման մեջ հավասարակշռության հաստատունների փոխարեն տեղադրում են նրանց հավասար նյութերի p_1 և p_2 դիսոցման առաձգականությունները T_1 և T_2 ջերմաստիճաններում:

$$2.303 \lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{Q}_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (207)$$

որտեղ $\bar{Q}_p$ -ն՝ օքսիդի կամ կարբոնատի ջերմային դիսոցման ջերմաէֆեկտն է: Այդպիսի նյութերի ջերմաէֆեկտը ջերմաստիճանից աննշան է փոխվում:

81. Քիմիական պրոցեսների կառավարման մեթոդները

Ժամանակակից քիմիական տեխնոլոգիայում կիրառական մեծ նշանակություն ունեն քիմիական կինետիկան՝ կատալիզի և դարձելի քիմիական ռեակցիաների օրինաչափությունների մասին ուսմունքը: Հայտնի է

որ յուրաքանչյուր նյութ արտադրության պրոցեսում կրում է այս կամ այն փոփոխություն: Այդ փոփոխությունը կարող է լինել ֆիզիկական բնույթի, որի հետևանքով նյութը փոխում է միայն իր ֆիզիկական հատկությունները (ձևը, լուծելիությունը և այլն) կամ քիմիական, երբ դիտվում են նյութի քիմիական բաղադրության և նրա հատկությունների խորը փոփոխություններ: Ինչպես մեկ, այնպես էլ մյուս փոփոխությունները բնթանում են համաձայն որոշակի օրենքների, որոնք ուսումնասիրվում են ֆիզիկալի, քիմիայի, ֆիզիկական քիմիայի, թերմոդինամիկայի, հիդրավլիկայի և այլ դիսոցությունների կողմից:

Ոչ մի գործարանային սարքավորում կամ անդամ նրա առանձին ազդեցատը չեն կարող կառուցվել առանց արտադրության ամբողջ պրոցեսի մանրակրկիտ տեխնաքիմիական հաշվարկի կամ արտադրության այն մասի, որը անմիջապես կապված է կառուցվող ապարատի հետ: Նման հաշվարկ կատարելու համար անհրաժեշտ է նախ լաբորատոր պայմաններում, իսկ հետո կիսագործարանային սարքավորումով մանրազնին ուսումնասիրել ապագա արտադրության հիմքում ընկած ֆիզիկաքիմիական պրոցեսները: Ընդ որում որոշվում են պրոցեսի իրադրման սուսվել բարենպաստ (օպտիմալ) պայմանները (ջերմաստիճանը, ճնշումը), փոխազդող նյութերի շփման ժամանակամիջոցը կատալիզատորի հետ, հաշվարկվում են արտադրության ցիկլի նյութական և ջերմային հաշվեկշիռները, պրոդուկտների և կիսապրոդուկտների ելքերը և այլ ցուցանիշներ: Ստացված փորձնական և հաշվարկային տվյալների համաձայն նախագծվում է արտադրական սարքավորումը և մշակվում անհրաժեշտ տեխնոլոգիական ռեժիմ:

Գործնականում շափազանց կարևոր մթնոլորտային ազդեցիկ կապելու պոթենցիալ բարդ է տեսական իմաստով: Շնորհիվ բազմաթիվ հետազոտական աշխատանքների, ներկայումս այդ խնդիրը հաջողությամբ լուծված է, գլխավորապես ազոտից և ջրածնից ամոնիակի սինթեզի արտադրական իրազդրմամբ՝ $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 92 \text{ կՋոուլ}$: Այս ռեակցիան դարձել է, ընթանում է ծավալի փոքրացումով և ջերմության անջատմամբ, այդ պատճառով էլ ջրածնի միացմանը ազոտին սկսած է նպաստեն ցածր ջերմաստիճանները և բարձր ճնշումները:

Սակայն ցածր ջերմաստիճաններում գազերի փոխազդման արագությունն աննշան է: Ջերմաստիճանի բարձրացումը արագացնում է պրոցեսը, բայց միաժամանակ տեղաշարժում է հավասարակշռությունը դեպի ձախ և ամոնիակի ելքը նվազում է: Փորձնական ճանապարհով, կախված ճնշումից, որոշվել է ամոնիակի հավասարակշռական ելքը տարբեր ջերմաստիճաններում: Արտադրական նպատակների համար ռեակցիան իրադրվում են $400-500^\circ\text{C}$ -ից ոչ ցածր ջերմաստիճաններում, ընդ որում իռանուրդում $20-40\%$ ամոնիակ ստանալու համար պահանջվում

է մի քանի հարյուր մթնոլորտ ճնշում: Իբրև կատալիզատոր ծառայում է ևրկաթը (ալյումինիումի և կալիումի օքսիդների հետ միասին), որն ունի բավարար ակտիվություն $500-550^{\circ}\text{C}$ -ում:

Պրոցեսի արագության վրա բացասական ազդեցություն են թողնում գազում պարունակվող վնասակար խառնուրդները, որոնք իջեցնում են կատալիզատորի ակտիվությունը (ծծմբաջրածին, ածխածնի օքսիդ, ջրի գոլորշիներ և այլն): Ամոնիակի սինթեզի ժամանակ այդ վնասակար խառնուրդների հեռացումը ազդեցություն ունի խառնուրդից պարտադիր է: Բացի ջերմաստիճանից, ճնշումից, կատալիզատորի բնույթից ամոնիակի առաջացման պրոցեսի վրա չափազանց էական ազդեցություն է թողնում գազերի շփման երկարատևությունը, որը չափվում է ծավալային արագությամբ (մեկ ժամում կատալիզատորի մեկ ծավալով անցնող ազդեցության և խառնուրդի ծավալների թվով): Ներկայումս աշխատում են մեծ ծավալային արագություններով ($25-50$ հազար և ավելի): Այսպիսով, քիմիական ռեակցիայի ընթացքի վրա ներգործող գործոնների հմուտ, գիտականորեն հիմնավորված ընտրությամբ հաջողից իրականացնել դժվար, արտադրական մեծ մասշտաբներում անիրագործելի թվացող ամոնիակի սինթեզի ռեակցիան: Այս ռեակցիան քիմիական արդյունաբերության կարևորագույն ճյուղերից մեկի՝ ազոտատուկային*, զարգացման հիմնական օղակներից մեկն է: Էժան և մատչելի ամոնիակը հնարավորություն է տալիս ստանալու մեծ քանակությամբ ազոտական պարարտանյութեր, որոնք անհրաժեշտ են գյուղատնտեսական կուլտուրաների բերքատվությունը բարձրացնելու համար, ինչպես նաև ազոտական թթուն, որը լայն չափով կիրառվում է քիմիական արդյունաբերության մեջ (պլաստիկ զանգվածների, ֆոտո և կինոթապավենների, նիտրոլաքերի, արհեստական մանրաթելերի, պայթուցիկ նյութերի և այլ թանկարժեք պրոդուկտների արտադրության մեջ):

Հարցեր կրկնողության համար

1. Ո՞ր ռեակցիաներն են կոչվում դարձելի, որոնք՝ գործնականորեն ոչ դարձելի: Բերե՛ք օրինակներ:

2. Որո՞նք են իրական քիմիական հավասարակշռության հասկանիչները:

3. Ի՞նչ է քիմիական հավասարակշռության հաստատունը: Ինչպիսի՞ հարաբերակցությամբ են կապված K_p -ն և K_c -ն:

4. Ի՞նչ է նյութերի քիմիական խնամակցությունը: Ինչպիսի՞ գործոններ են ազդում նրա արժեքի վրա:

* Ազոտատուկային արտադրություն ասելով պետք է հասկանալ ազոտական հանքային պարարտանյութերի արտադրություն (ժանոթ. խմբագրի):

5. Գրե՛ք քիմիական ռեակցիայի իզոթերմի հավասարումը: Ինչպիսի՞ հաշվարկներում են նրանք օգտագործվում:

6. Ինչպե՞ս կարելի է խախտել (տեղաշարժել) քիմիական հավասարակշռությունը:

7. Ձեակերպե՛ք Լե-Շատելյեի սկզբունքը և ցույց տվե՛ք նրա ճշտությունը կոնկրետ օրինակներով:

8. Գրե՛ք քիմիական ռեակցիայի իզոխորի և իզոբարի հավասարումները: Ո՞ր դեպքերում են օգտագործվում այդ հավասարումները:

9. Ինչպե՞ս են հաշվարկում քիմիական հավասարակշռության հաստատունը դարձելի հետերոգեն ռեակցիաների դեպքում:

10. Ի՞նչ է օքսիդի (կարբոնատի) քայքայման ջերմաստիճանը: Ո՞ր բանաձևով կարելի է հաշվարկել այդ ջերմաստիճանը:

Գլուխ VIII

ԷԼԵԿՏՐԱՔԵՄԻԱ

Ա. ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՎԱՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

82. Առաջին և երկրորդ կարգի հաղորդիչներ

Էլեկտրաֆիմիան ֆիզիկական քիմիայի այն բաժինն է, որը զբաղվում է էլեկտրական և քիմիական էներգիաների փոխադարձ փոխարկումների օրինաչափությունների ուսումնասիրությամբ: Էլեկտրաքիմիան քննարկում է լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը, գալվանական էլեմենտների աշխատանքը, էլեկտրոլիզի պրոցեսները և ունի տեսական և կիրառական մեծ նշանակություն:

Էլեկտրաքիմիայի զարգացման գործում կարևոր դեր խաղացին մի շարք արտասահմանյան գիտնականների՝ Ա. Վոլտի, Մ. Ֆարադեյի, Վ. Ներնստի, Ս. Արրենիուսի, Վ. Օստվալդի, Դ. Դանիելի, Յու. Էվանսի և ուրիշների աշխատությունները:

Այդ գործում փոքր չէ նաև ոռոս և սովետական գիտնականների ծառայությունը: Ռուսաստանում էլեկտրաքիմիայի զարգացման սկիզբը դրեցին Վ. Վ. Պետրովի աշխատությունները՝ նվիրված մետաղների էլեկտրավերականգնմանը նրանց օքսիդներից (1803): 1805 թ. Տ. Գրոտգուսը սովեց էլեկտրոլիզի մեխանիզմի առաջին բացատրությունը: Բ. Յակոբին առաջարկեց հոսանքի քիմիական աղբյուրների մի շարք կառուցվածքներ և մշակեց գալվանապոստիկայի մեթոդը (1837), որը նպաստեց էլեկտրոլիզի գործնական օգտագործմանը: Բևեռացման երևույթի օրինաչափությունները, որոնք հետագայում օգտագործվեցին հոսանքի երկրորդական աղբյուրների՝ ակումուլյատորների ստեղծման համար, ապացուցվեցին Ռուսաստանում է. Խ. Լենցի և Ա. Ս. Սավելևի կողմից (1842—1845): Ռուս քիմիկոս Ի. Ա. Կաբլուկովը առաջինը նշեց, որ անհրաժեշտ է հաշվի

առնել իոնների քիմիական փոխազդեցությունը լուծիչի հետ: Անջուլբ-միշաֆայրում իոնիզացման տեսությունը մշակված է Ի. Ա. Կաբլուկովի, Պ. Ի. Վալդենի, Վ. Ա. Պլոտնիկովի և ուրիշների աշխատություններում: Էլեկտրակապիլյարային երևույթների և մետաղ-լուծույթ սահմանի վրա կրկնակի էլեկտրական շերտի կառուցվածքի ուսումնասիրությամբ զբաղվել է սովետական գիտնական Ա. Ն. Ֆրումկինը: Կառուցային էլեկտրաքիմիական տեսությունը զարգացվել է Գ. Վ. Ակիմովի, Վ. Ա. Կիստյակովսկու և ուրիշների աշխատություններում:

Ըստ հոսանքի էլեկտրահաղորդականության բոլոր նյութերը բաժանվում են՝ հաղորդիչների, կիսահաղորդիչների և մեկուսիչների (դիէլեկտրիկների): Տարբերում են I և II կարգի հաղորդիչներ: Առաջին կարգի հաղորդիչներ են բոլոր մետաղները և նրանց համաձուլվածքները, ինչպես նաև ածուխը և գրաֆիտը: Մետաղական հաղորդիչների էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է նրանց բյուրեղացանցներում ազատ և թույլ կապված էլեկտրոնների առկայությամբ (էլեկտրոնային հաղորդականություն): I կարգի հաղորդիչների էլեկտրահաղորդականությունը չի ուղեկցվում նյութի տեղափոխումով և չի հանգեցնում այն նյութի քիմիական փոխարկմանը, որից պատրաստված է հաղորդիչը: Զերմաստիճանը բարձրացնելիս մետաղների էլեկտրահաղորդականությունը փոքրանում է, իսկ դիմադրությունը՝ մեծանում, քանի որ բյուրեղացանցում մասնիկների ուժեղացող ջերմային շարժումը խանգարում է էլեկտրոնների կանոնավորված շարժմանը:

II կարգի հաղորդիչներ են լուծույթները և էլեկտրոլիտների հալույթները: Տվյալ դեպքում էլեկտրականության փոխանցումը իրագործվում է էլեկտրոլիտի իոններով (իոնական հաղորդականություն), որի հետևանքով նկատվում է նյութի քիմիական քայքայում: Զերմաստիճանի բարձրացման հետ II կարգի հաղորդիչների էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է, քանի որ այդ ժամանակ փոքրանում է միջավայրի մածուցիկությունը, որտեղ տեղաշարժվում են իոնները, և մեծանում է դեպի էլեկտրոդները իոնների տեղափոխության արագությունը: Երկրորդ կարգի հաղորդիչները առաջին կարգի հաղորդիչների համեմատ շատ ավելի փոքր հաղորդականությամբ են օժտված, սակայն էլեկտրաքիմիայում նրանք կարևոր դեր են խաղում: Հիմնական էլեկտրաքիմիական պրոցեսներն ընթանում են I և II կարգի հաղորդիչների միջև բաժանման սահմաններում:

83. Լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և նրա չափումը

էլեկտրահաղորդականություն է կոչվում նյութերի էլեկտրական լարվածության ազդեցության տակ իրենց միջով էլեկտրական հոսանք անցկացնելու հատկությունը: Էլեկտրահաղորդականությունը դիմադրությանը հակառակ մեծություն է $(1/R)$: Միավորների Միջազգային համակարգում (ՄԻ) իբրև էլեկտրահաղորդականության միավոր ընդունված է սիմենսը (ՍՄ): Սիմենսը հավասար է 1 Օհմ դիմադրությամբ հաղորդչի էլեկտրահաղորդականությանը: Հաղորդչի դիմադրությունը հաշվարկում են

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (208)$$

բանաձևով, որտեղ l -ը հաղորդչի երկարությունն է, S -ը՝ լայնակի կտրվածքի մակերեսը, ρ -ն՝ տեսակարար դիմադրությունը, այսինքն 1 մ² լայնակի կտրվածքով, 1 մ երկարությամբ նյութի սյան դիմադրությունը:

Տեսակարար դիմադրությանը հակադարձ մեծությունը կոչվում է տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն χ Սմ/մ:

(208)-ից

$$\begin{aligned} \rho &= R \frac{S}{l}; \quad \chi = \frac{1}{\rho}; \\ \chi &= \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}; \end{aligned} \quad (209)$$

Ծրկրորդ կարգի հաղորդիչների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը կոչվում է մեկը մյուսից 1 մ հեռավորության վրա գտնվող 1 մ² մակերեսով պլատինե էլեկտրոդների միջև ներփակված 1 մ³ լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը:

Լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը որոշում են փորձնական ճանապարհով: Դրա համար հետադոտվող լուծույթը լցնում են հատուկ ապակյա անոթի մեջ, որտեղ մեկը մյուսից l հեռավորության վրա իրար զուգահեռ անշարժ ներկողված են S մակերեսով պլատինե թիթեղներ, որոնք ծածկված են պլատինե սևով: l/S -ի հարաբերությունը տվյալ էլեկտրոլիտիկ անոթի համար հաստատուն մեծություն է և կոչվում է անոթի հաստատուն: Եթե տվյալ անոթի հաստատունը հայտնի է, ապա փորձնական ճանապարհով որոշելով լուծույթի ընդհանուր R դիմադրությունը, (209) հավասարումով հեշտու-

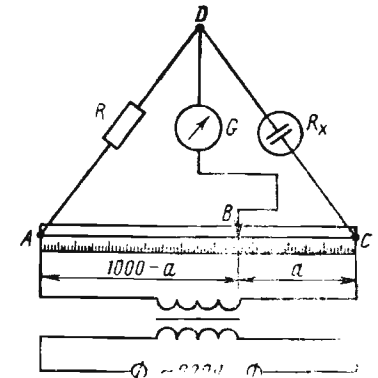
թյամբ կարելի է հաշվարկել լուծույթի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը:

l/S -ը որոշելու համար անոթի մեջ լցնում են հայտնի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությամբ նյութի լուծույթ: Սովորաբար օգտագործում են 1 ն., 0,1 ն. կամ 0,01 ն-ոց կալիումի քլորիդի լուծույթները, որոնց համար գոյություն ունեն, տարբեր ջերմաստիճաններում չափված տեսակարար էլեկտրահաղորդականության աղյուսակային տվյալներ: Փորձնական ճանապարհով որոշելով վերցրած կալիումի քլորիդի լուծույթի R_{KCl} -ը և աղյուսակից գտնելով KCl -ի լուծույթի χ -ի արժեքը, (209) հավասարումով հաշվարկում են անոթի հաստատունը՝

$$l/S = \chi_{KCl} R_{KCl}$$

Լուծույթի ընդհանուր դիմադրությունը գտնելու համար օգտվում են քարձր հաճախականության փոփոխական հոսանքի կիրառմամբ դիմադրությունների կամրջակի էլեկտրական սխեմայից (նկ. 70):

Էլեկտրոլիտների լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը չափելիս հաստատուն հոսանք չի կիրառվում, որովհետև տեղի կունենա էլեկտրոլիզի պրոցես, որն իր հերթին կառաջացնի նյութի կոնցենտրացիայի նվազում, էլեկտրոդների բեռացում և հաղորդականության անկում: Լուծույթների էլեկտրահաղորդականության չափման սարքը սնվում է 1000-հց-ից ոչ ավելի հաճախականության փոփոխական հոսանքով, որը ստացվում է կամ Ռումկորֆի կոճի երկրորդական փաթույթից, կամ ձայնի հաճախականության զեներատորից: Դիմադրությունների կամրջը (ACD կոնտուրը) բաղկացած է R հայտնի դիմադրությամբ (սովորաբար վերցնում են դիմադրությունների պահեստատուի) հետադոտվող լուծույթով լցված (R_x) էլեկտրոլիտիկ անոթից և քանոնի վրա ձգված, 1 մ երկարությամբ միևնույն կտրվածք ունեցող ռեոստր-յային լարից: Ռեոստրոդային հաղորդալարի երկարությամբ, որը որոշակի դիմադրություն է, տեղաշարժվում է սահող B կոնտակտը: Նվազանցվող DB ճյուղավորման մեջ տեղադրված է զրո-գործիք (հեռախոս կամ փոփոխական հոսանքի G զալվանաչափ): Տեղաշարժելով B կոնտակտը AC ռեոստրոդի երկարությամբ, գտնում են այնպիսի դիրք, երբ DB ճյուղավորման մեջ հոսանքը գործնականորեն բացակայում է (զալվանաչափի



Նկ. 70. Լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը որոշելու սարքի սխեման

սլաքը կանգնած է 0-ի վրա կամ հեռախոսում ձայնի բարձրությունը նվազագույն է): Դա հնարավոր է, երբ՝

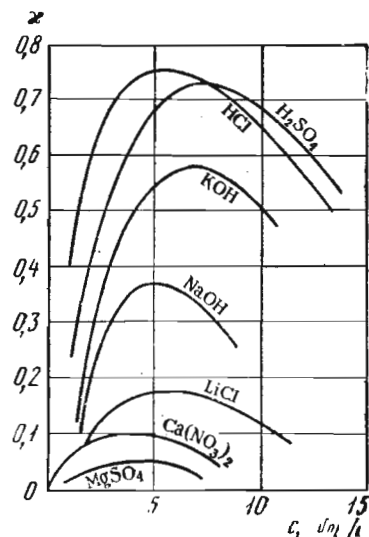
անոթի R_x դիմադրությունը	R (հայտնի) դիմադրությունը
a մմ երկարության հաղորդալարի հատվածի դիմադրությունը	$1000-a$ մմ երկարության հատվածի դիմադրությունը

Քանի որ հաղորդալարը համասեռ է և իր ամբողջ երկարությամբ ունի միևնույն կտրվածքը, ապա նրա a և $1000-a$ հատվածների դիմադրությունները կլինեն այդ երկարություններին ուղիղ համեմատական, այսինքն՝

$$\frac{R_x}{a} = \frac{R}{1000-a}, \text{ որտեղից}$$

$$R_x = R \frac{a}{1000-a}, \quad (210)$$

Այսպես որոշելով R_x -ը և իմանալով անոթի l/S հաստատունը, (209) հավասարումից հաշվարկում են լուծույթի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը: Նույն ձևով շահում են KCl -ի հայտնի կոնցենտրացիայի լուծույթի R_{KCl} դիմադրությունը էլեկտրոլիտի անոթի l/S հաստատունը որոշելիս:



Նկ. 71. Տեսակարար էլեկտրահաղորդականության կախումը լուծույթների նոսրացումից (կոնցենտրացիայից)

Լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունները շահում են հաստատուն ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է յուրաքանչյուր աստիճանին համապատասխան մոտավորապես 2 %-ով: Դա պայմանավորված է միջավայրի մածուցիկության և իոնների հիդրատացման աստիճանի փոքրացումով, որի հետևանքով մեծանում է իոնների տեղաշարժի արագությունը դեպի էլեկտրոդները և մեծանում է լուծույթի հաղորդականությունը: Կոնցենտրացիայից լուծույթները նոսրացնելիս նրանց էլեկտրահաղորդականությունը սկզբում աճում է, որոշ կոնցենտրացիայում հասնում է առավելագույն արժեքին, իսկ հետո սկսում է ընկնել: Դա բացատրվում է նրանով, որ ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում

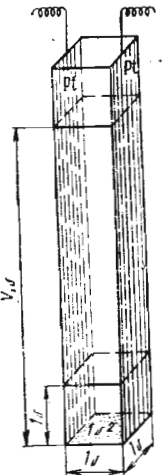
նոսրացման սկզբնական շրջանում թուլանում են միջիոնական էլեկտրական փոխազդեցությունները և մեծանում է էլեկտրականություն փոխանցողների՝ իոնների, շարժման արագությունը (նոսրացումը այդ ընթացքում է ազդում): Հետագա նոսրացման ժամանակ ավելի ուժեղ է սկսում արտահայտվել էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի ընդհանուր փոքրացումը: Այդ պատճառով էլեկտրահաղորդականության կորերը, անցնելով մաքսիմումով, սկսում են իջնել (նկ. 71):

Նկ. 71-ում երևում է, որ ամենամեծ էլեկտրահաղորդականություն ունեն ուժեղ թթուների և հիմքերի լուծույթները: Զգալիորեն փոքր է աղերի լուծույթներինը: էլեկտրահաղորդականության աննշան մեծություններով են օժտված թույլ էլեկտրոլիտները, որովհետև նրանց լուծույթներում պարունակվում են քիչ քանակությամբ իոններ:

84. Էկվիվալենտական էլեկտրահաղորդականություն

Տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը՝ χ -ը կախված է շատ գործոններից: Առանձնապես բարդ է (և տարբեր է տարբեր էլեկտրոլիտների մոտ) χ -ի կախումը լուծույթի կոնցենտրացիայից (նոսրացումից) (տես նկ. 71): Կոնցենտրացիայից χ -ի փոփոխման ոչ միատեսակ բնույթը դժվարացնում է հաշվարկումները և հնարավորություն չի տալիս ստանալ համադրելի արդյունքներ: Այդ իսկ պատճառով լուծույթներն ուսումնասիրելիս հաճախ օգտվում են էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունից (λ), որը վերագրում են 1 գ. էկվ. նյութին:

Գտնենք լուծույթի տեսակարար և էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունների կապը: Պատկերացնենք բառակուսի հիմքով, բարձր պրիզմայաձև անոթ, որի երկու հակադիր պատերը պատրաստված են պլատինից, իսկ մյուս երկուսը՝ ապակուց են: Պատերի միջև հեռավորությունը 1 մ է: Իրեն էլեկտրոդ ծառայող պլատինե պատերին միացված է էլեկտրական հոսանք (նկ. 72), վերջիններ մի լուծույթ, որի V մ³-ում պարունակվում է m կգ էլեկտրոլիտ: Այդ լուծույթից 1 մ³-ը լցնենք անոթի մեջ: Հեղուկի սյան բարձրությունը կլինի 1 մ, իսկ հիմքի մակերեսը՝ 1 մ²: Հետևաբար, այդպիսի ծավալի էլեկտրահաղորդականությունը կներկայացնի χ տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը: Եթե այդ նույն անոթի մեջ



Նկ. 72. Տեսակարար և էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության փոխադարձ կապի սխեմատիկ պատկերումը

լցնենք այդ լուծույթից 2, 5, 10 մ³ և այլն, ապա էլեկտրահաղորդականությունը համապատասխանաբար հավասար կլինի 2 χ , 5 χ , 10 χ և այլն, այսինքն կմեծանա: Իսկ եթե տվյալ անոթի մեջ տեղավորենք V ծավալի լուծույթ, որի մեջ պարունակվում է 1 կգ. էկվ. էլեկտրոլիտ, ապա այդ ծավալի էլեկտրահաղորդականությունը կհամապատասխանի էկվիվալենտականին (նշանակվում է λ_v -ով):

Այսպիսով, էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը կոչվում է իրարից 1 մ հեռավորության վրա գտնվող երկու էլեկտրոդների միջև զետեղված 1 կգ. էկվ էլեկտրոլիտ պարունակող լուծույթի սյան հաղորդականությունը:

Նկ. 72-ում ցույց է տրված, որ էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը V անգամ ավելի է տեսակարարից, այսինքն՝

$$\lambda_v = \chi V, \quad (211)$$

Լուծույթի խորանարդ մետրերի թիվը (V), որի մեջ պարունակվում է 1 կգ. էկվ. լուծված էլեկտրոլիտ, կոչվում է լուծույթի նստացում:

Էլեկտրոլիտի էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը (λ_v) հավասար է նրա տեսակարար էլեկտրահաղորդականությանը՝ բազմապատկած լուծույթի նստացումով (մ³ կգ. էկվ): λ_v -ի ընդհանուր արտահայտությունն է [Սմ · մ² · կգ. էկվ⁻¹]:

Նոսրացումը՝ լուծույթի կոնցենտրացիային հակադարձ մեծությունն է $V=1/c$:

(211) առնչությունը կարելի է գրել այլ կերպ՝

$$\lambda_v = \chi / c, \quad (212)$$

որտեղ c-ն՝ կոնցենտրացիան է, արտահայտված 1 մ³ լուծույթում եղած նյութի կիլոգրամ-էկվիվալենտների թվով:

Էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը, այնպես ինչպես և տեսակարարը, անընդհատ մեծանում է ջերմաստիճանի աճի հետ:

Էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության կախումը լուծույթի նոսրացումից շատ ավելի պարզ է, քան χ -ը և բոլոր էլեկտրոլիտների մոտ նույնատիպ է:

Նախկինում արդեն նշվել է (տես § 50), որ շնորհիվ իոնների միմյանց վրա էլեկտրաստատիկ ազդեցությանը, ուժեղ էլեկտրոլիտի լուծույթում իոնների էֆեկտիվ կոնցենտրացիան միշտ ավելի փոքր է, քան դա համապատասխանում է հարյուր տոկոսանոց դիսոցմանը, հետևաբար, և այդպիսի լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը կլինի ավելի փոքր, քան կարելի էր սպասել տվյալ կոնցենտրացիայում:

Լուծույթի նոսրացման հետ մեծանում են միջիոնական տարածությունները, փոքրանում են նրանց միջև փոխազդման ուժերը, մեծանում

է դեպի էլեկտրոդները իոնների տեղաշարժման արագությունը և միաժամանակ մեծանում է էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը: Տվյալ դեպքում նոսրացումը չի արտահայտվում, որովհետև յուրաքանչյուր անգամ հաշվի է առնվում 1 կգ. էկվ. նյութ պարունակող լուծույթի ամբողջ ծավալը, անկախ լուծույթի նոսրացման աստիճանից: Անսահման մեծ նոսրացման դեպքում իոնների ազդեցությունը մեկը մյուսի վրա արդեն չի արտահայտվում, և էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը հասնում է իր առավելագույն արժեքին (λ_∞), որն արդեն հետագա նոսրացման ժամանակ չի փոխվի, այսինքն $\lambda_v = \lambda_\infty = \text{const}$: Մնացած բոլոր (վերջնական) նոսրացումների ժամանակ $\lambda_v < \lambda_\infty$:

Ուժեղ էլեկտրոլիտների $\lambda_v / \lambda_\infty$ առնչությունը կոչվում է էլեկտրահաղորդականության գործակից f_λ .

$$f_\lambda = \lambda_v / \lambda_\infty, \quad (213)$$

Այն ցույց է տալիս, թե էլեկտրահաղորդականության իրական արժեքը քանի անգամ է փոքր իդեալականից: $\lambda_v / \lambda_\infty$ առնչությունը երբեմն անվանում են ուժեղ էլեկտրոլիտի թվացող դիսոցման աստիճան:

Թույլ էլեկտրոլիտների այդ առնչությունը բնութագրում է լուծույթում էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանի իրական արժեքը, այսինքն.

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty, \quad (214)$$

որտեղ λ_∞ -ը էլեկտրահաղորդականությունն է լուծույթի անսահման մեծ նոսրացման ժամանակ, երբ էլեկտրոլիտը ամբողջովին դիսոցված է իոնների:

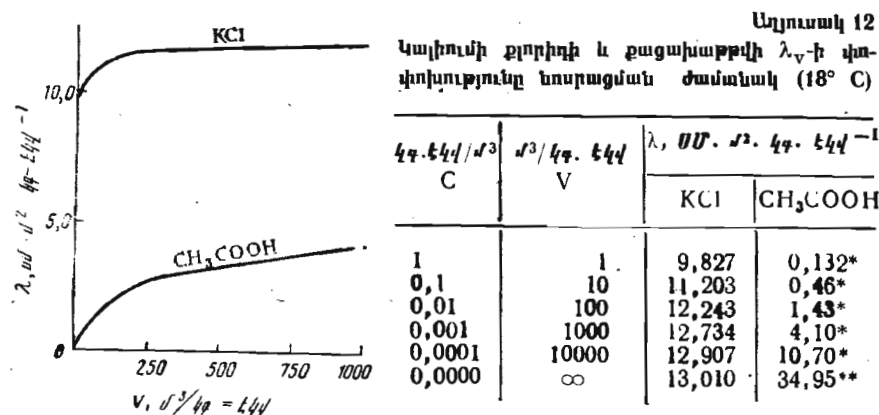
(214) առնչությունը արտածվել է Ս. Արրենիուսի կողմից և օգտագործվում է լուծույթում էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը հաշվարկելու համար ըստ λ_v -ի մեծության, որը չափվում է փորձով:

Թույլ էլեկտրոլիտների էլեկտրահաղորդականության աճը նոսրացման ժամանակ հարուցվում է դիսոցման աստիճանի՝ α -ի և իոնների թվի մեծացումով, երբ նրանց շարժման արագությունը անփոփոխ է, այն դեպքում, երբ ուժեղ էլեկտրոլիտների իոնների թիվը լուծույթում մնում է հաստատուն, բայց նոսրացման հետ մեծանում է նրանց շարժունակությունը: Սակայն գործնականում միևնույնն է, թե էլեկտրահաղորդականության աճը պայմանավորված է դիսոցման աստիճանի մեծացմամբ, թե իոնների միջև էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության փոքրացմամբ, որը արդյունք է վերջիններիս կոնցենտրացիայի նվազման:

Ինչպես ցույց տվեց Կոլրաուշը գոյություն ունեն լուծույթի նոսրացման հետ կապված էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության փոփոխման երկու տիպի կորեր:

Ուժեղ էլեկտրոլիտների (օրինակ՝ KCl) էկվիվալենտ էլեկտրահա-

դորդականությունը սկզբում աճում է, բայց լուծույթի հետագա նոսրացման ժամանակ այդ աճը դադարում է աննշան, մոտենալով ինչ-որ սահմանի (λ_∞): Թույլ էլեկտրոլիտների (օրինակ՝ CH_3COOH) էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը կոնցենտրացիաների բոլոր արժեքների դեպքում անընդհատ աճում է: Այդպիսի էլեկտրոլիտների էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության սահմանային, մաքսիմալ հնարավոր և հաստատուն արժեքները հաշվարկվում են տեսականորեն: Ուժեղ և թույլ էլեկտրոլիտների նոսրացման ժամանակ էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության ոչ միատեսակ փոփոխությունը հաստատվում է 12-րդ աղյուսակի տվյալներով և գրաֆիկորեն (նկ. 73):



Նկ. 73. KCl-ի և CH_3COOH -ի էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության փոփոխությունը լուծույթների նոսրացումից

* Գտնված է փորձնական ճանապարհով
 ** Հաշվարկված է տեսականորեն

85. Իոնների շարժունակությունն ու արագությունը:

Կուլրաուշի օրենքը

էլեկտրոլիտների լուծույթներում էլեկտրական հոսանքը փոխանցվում է իոնների միջոցով (կատիոններով և անիոններով): Տվյալ լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը կախված է դեպի էլեկտրոդները իոնների տեղաշարժման արագությունից: Իոնների շարժման արագությունը կախված է իրենց սեփական բնույթից, լուծիչի բնույթից, լուծույթի ջերմաստիճանից և կոնցենտրացիայից: Իոնների շարժման արագությունները չափազանց փոքր են, շատ անգամ ավելի փոքր, քան գազերում մոլեկուլների շարժման արագությունները: Այսպես, օրինակ՝

18° C-ում ջրածնի իոնի շարժման բացարձակ արագությունը ընդամենը 0,0032 սմ/վ է, այն դեպքում, երբ գազային մոլեկուլների արագությունները արտահայտվում են վայրկյանում հարյուրավոր մետրերով: Շարժման փոքր արագությունները բացատրվում են, նախ և առաջ, նրանով, որ իոնները շարժվում են լուծիչի մածուցիկ միջավայրում, որի մոլեկուլների քառասյին շարժումը արգելք է հանդիսանում դեպի էլեկտրոդները իոնների կարգավորված շարժմանը: Երկրորդ, իոնների տեղաշարժման վրա արգելակող ազդեցություն ունի լուծույթում յուրաքանչյուր իոնի՝ հակառակ նշանի իոններով շրջապատված ամպը: Բացի այդ, շարժման արագության վրա բացասաբար է ազդում իոնների հիդրատացիան (սովատացիան): Ընդ որում առանձին իոնների փոխարեն լուծույթներում տեղաշարժվում են լուծիչի մեծ թվով մոլեկուլներ պարունակող կոմպլեքսներ: (էլեկտրոլիտների հալույթներում այդ գործոնը չի արտահայտվում):

Գտնավորված իոնների (օրինակ՝ Cu^{2+} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ և այլն) շարժման արագությունները կարելի է որոշել ժամանակի միավորի ընթացքում էլեկտրոլիտի գունավոր սահմանի տեղաշարժումով՝ լուծույթի միջով էլեկտրական հոսանք անցկացնելիս: Ակնհայտ է, որ իոնների շարժման արագության մեծությունը կփոխվի կախված էլեկտրոդներին գործադրած պոտենցիալների տարբերությունից: Այդ պատճառով իոնների բացարձակ արագություններ են կոչվում նրանց արագությունները, արտահայտված մետր վայրկյանում, երբ պոտենցիալների տարբերությունը 1 վ է 1 մ երկարության վրա [չափողականությունը մ²/վ (վրկ. վ)]:

Ավելի հաճախ իոնների շարժման արագությունները հաշվարկվում են էլեկտրահաղորդականության արժեքներից: Բացարձակ արագությունների ամենամեծ արժեքներն ունեն ջրածին և հիդրօքսիլ իոնները: Դրանով է բացատրվում ուժեղ թթուների և հիմքերի ավելի լավ էլեկտրահաղորդականությունը՝ աղերի լուծույթների հաղորդականության համեմատ (տես նկ. 71):

Եթե U_k -ով նշանակենք էլեկտրոլիտի կատիոնների շարժման բացարձակ արագությունը, իսկ U_∞ -ով՝ նրա անիոնների շարժման բացարձակ արագությունը, ապա հարաբերական արագությունները՝

$$n_k = \frac{U_k}{U_k + U_\infty} \text{ և } n_\infty = \frac{U_\infty}{U_k + U_\infty}, \quad (215)$$

կոչվում են փոխանցման թվեր:

Լուծույթով անցած էլեկտրականության ամբողջ քանակը համեմատական է $U_k + U_\infty$ արագությունների գումարին: Փոխանցման թվերը բնութագրում են կատիոններով և անիոններով դեպի էլեկտրոդները փոխանցվող էլեկտրականության բաժինը,

$$n_4 + n_- = 1; \quad (216)$$

Քանի որ էլեկտրականության փոխանցումը լուծույթի միջով աղեկցվում է էլեկտրոդամերձ տարածություններում էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի փոփոխությամբ, ապա չափելով այդ փոփոխությունը, կարելի է որոշել փոխանցման թվերը: Ի. Գիտտորֆի կողմից ապացուցվել է, որ անցած էլեկտրականության ցանկացած քանակության դեպքում՝

$$\Delta c_k / \Delta c_- = n_- / n_k, \quad (217)$$

որտեղ Δc_k -ն և Δc_- -ն նյութերի կոնցենտրացիաների փոքրացումներն են կատոդի և անոդի մոտ:

Այն չափում են փորձնական ճանապարհով (օրինակ՝ տիտրելով): Կազմելով համեմատության ածանցյալները և հաշվի առնելով (216)-ը, կարելի է գրել, որ

$$\frac{\Delta c_-}{\Delta c_k + \Delta c_-} = n_k \text{ և } \frac{\Delta c_k}{\Delta c_k + \Delta c_-} = n_-, \quad (218)$$

Փոխանցման թվերի փորձնական չափման ժամանակ բավական է անալիտիկ եղանակով գտնել էլեկտրոդներից միայն մեկի կոնցենտրացիայի փոփոխությունը, քանի որ $\Delta c_k + \Delta c_-$ գումարը կիրառված էլեկտրականության հավասար է անցկացրած էլեկտրականության քանակին, ըստ կուլոնաչափի ցուցմունքի, բաժանած Ֆարադեյի հաստատունի՝ $F = 9,65 \cdot 10^7$ Կլ/գ-էկվ:

(215)-ից հետևում է, որ տվյալ իոնի փոխանցման թիվը կախված է երկու իոնների արագություններից, այսինքն, այն տարբեր է տարբեր էլեկտրոլիտների լուծույթների համար: Փոխանցման թվի վրա ազդում են բոլոր այն գործոնները, որոնք փոխում են իոնների շարժման արագությունը (կոնցենտրացիա, ջերմաստիճան, լուծիչի բնույթ), բայց տվյալ դեպքում ավելի թույլ են ազդում, քան արագությունների վրա, որովհետև նրանք մոտավորապես միևնույն չափով են փոխում U_k -ն և U_- -ն:

Բազմազան իոնների համար փոխանցման թվերի որոշման արտահայտությունների մեջ (215) պետք է մտնեն նրանց արագությունները՝ բաժանած իոնի լիցքի վրա. այսպես, SO_4^{2-} իոնը երկու անգամ ավելի շատ էլեկտրականություն է փոխանցում, քան Cl^- իոնը, նրանց միևնույն արագությունների դեպքում: Փորձնական ճանապարհով որոշելով տվյալ էլեկտրոլիտի իոնների փոխանցման թվերը, (215) հավասարումից կարելի է հաշվարկել կատոդի և անոդի շարժման բարձակ արագությունները:

Իոնների U_k և U_- բացարձակ արագությունների փոխարեն հարմար

է օգտվել նրանց համեմատական l_k և l_- շարժունակությունների մեծություններից:

$$l_k = FU_k, \quad l_- = FU_-, \quad (219)$$

Բազմազան իոնների դեպքում շարժունակությունը վերագրում են լիցքի միավորին՝ նշանակելով $l_{1/2Ca^{2+}}$, $l_{1/3Al^{3+}}$ և այլն:

Ամենամեծ շարժունակությամբ օժտված են H^+ և OH^- իոնները (աղյուսակ 13):

Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ իոնների շարժունակությունը խիստ մեծանում է, որը բացատրվում է միջավայրի մածուցիկության և իոնների հիդրատացման աստիճանի փոքրացմամբ (աղյուսակ 14):

Աղյուսակ 13

Որոշ իոնների շարժունակությունը
18° C-ում

Իոնները	ս.մ. մ. 47. էկվ ⁻¹	Անիոններ ս.մ. մ. 47. էկվ ⁻¹	Կատոններ ս.մ. մ. 47. էկվ ⁻¹
H^+	31,30	OH^-	17,40
K^+	6,45	Br^-	6,71
Na^+	4,33	I^-	6,61
Ag^+	5,40	NO_3^-	6,16
$1/2 Cu^{2+}$	4,55	$1/2 SO_4^{2-}$	6,79

Աղյուսակ 14

Իոնների* շարժունակությունը տարբեր
ջերմաստիճաններում (°C)

Իոններ	Իոնների շարժունակությունը 25, 50, 75, 100 °C-ում	18	100
Na^+	2,11	4,33	15,20
K^+	4,06	6,45	19,80
Cl^-	4,16	6,53	20,80
NO_3^-	4,00	6,16	18,65

* Անսահման նոսրացման ժամանակ

Իոնների արագությունն ու շարժունակությունը որոշակի կերպով կապված են իոնների չափսերի և զանգվածի հետ: Աղերի հալույթներում իոնների չափսերի մեծացման հետ դիտվում է շարժունակության և/էլեկտրահաղորդականության նվազում: Ջրային լուծույթներում այդ կախումը հաճախ աղավաղվում է իոնների տարբեր աստիճանի հիդրատացման հետևանքով: Օրինակ՝ լիթիումի իոնի շարժունակությունը ջրային լուծույթում ավելի փոքր է Na^+ և մյուս ալկալիական մետաղների իոնների շարժունակությունից, (լիթիում իոնի հիդրատացման բարձր աստիճան), իսկ հալույթներում նրա շարժունակությունը ամենամեծն է համեմատած Na^+ , K^+ և այլնի հետ, ինչպես և պետք է սպասել՝ ելնելով նշված իոնների չափսերից: Իոնների շարժունակությունը խիստ կերպով կախված է լուծիչի բնույթից: Այսպես, օրինակ՝ անսահման նոսրացման ժամանակ ջրածնի իոնի շարժունակությունը ջրում 25° C-ում հավասար է

35,0, մեթիլ սպիրտում՝ 14,3, էթիլ սպիրտում՝ 6,2 (արտահայտվում է միջավայրի մածուցիկության ազդեցությունը և իոնների սովորապես ունեցող միատեսակ աստիճանը):

Լուծույթների կոնցենտրացիայի մեծացման հետ մեծանում է իոնների մեկը մյուսի վրա արգելակող էլեկտրաստատիկ ազդեցությունը, որի հետևանքով նվազում են շարժունակությունն ու էլեկտրահաղորդականությունը (աղյ. 15): Այս դեպքում նույնպես դրսևորվում է լուծույթի մածուցիկության մեծացումը:

Աղյուսակ 15
Կոնցենտրացիայի ազդեցությունը իոնների շարժունակության վրա ջրում, 25° C-ում

Իոն	Անսահման* նոսրացում	0,01 ն	0,1 ն	1,0 ն
H ⁺ BHCl	34,98	33,99	32,53	28,0
K ⁺ BKCl	7,352	6,926	6,318	5,46
Cl ⁻ BHCl	7,634	7,206	6,598	5,22

* Իոնների շարժունակությունը անսահման նոսրացման ժամանակ գտնում են վերջնական կոնցենտրացիաներով լուծույթների համար չափված մեծությունների էքստրապոլյացիայով:

Ինչպես ցույց տվեց Յ. Կոլրաուշը, հաստատուն ջերմաստիճանում, անսահման նոսրացման ժամանակ, էլեկտրոլիտների էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը որոշվում է միայն կատիոնի և անիոնի էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունների (շարժունակությունների) գումարով (Կոլրաուշի օրենք), այսինքն.

$$\lambda_{\infty} = L_+ + L_- \quad (220)$$

Հաշվի առնելով (219), կարելի է գրել նաև, որ

$$\lambda_{\infty} = F(U_+ + U_-), \quad (221)$$

որտեղ U_+ -ն և U_- -ն անսահման նոսրացման ժամանակ կատիոնի և անիոնի շարժման բացարձակ արագությունների սահմանային արժեքներն են:

Քանի որ անսահման նոսր լուծույթներում իոնները չեն փոխազդում և յուրաքանչյուր իոն շարժվում է մյուսներից անկախ, ուստի և (220)-ի գումարելիները կախված չեն երկրորդ իոնի բնույթից: Օրինակ՝ կալիումի իոնի շարժունակությունը KCl-ի, KNO₃-ի, K₂SO₄-ի և այլ լուծույթներում միատեսակ է: Այդ կարելի է ապացուցել համադրելով միևնույն ջերմաստիճանում և միևնույն լուծիչում տարբեր թթուների կալիումի աղերի լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը (λ_{∞}): 0,01—0,01 ն-ից բարձր կոնցենտրացիաներում արտահայտվում է իոնների փոխազդեցությունը, և Կոլրաուշի օրենքը կորցնում է իր ճշգրտությունը: Խիստ լուծույթների նկատմամբ այն բոլորովին կիրառելի չէ: Կոլրաուշի օրենքը թույլ է տալիս իոնների շարժունակությունների աղյուսակային տվյալ-

ների հիման վրա հաշվարկել λ_{∞} -ը: Օրինակ՝ 15-րդ աղյուսակի տվյալների համաձայն 25° C-ում՝

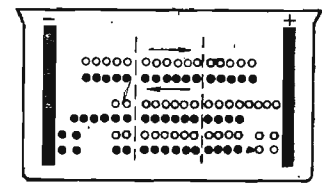
$$\lambda_{\infty \text{ KCl}} = L_{K^+} + L_{Cl^-} = 7,352 + 7,634 = 14,986 \text{ Սմ.մ}^2\text{.կգ.էկգ}^{-1}:$$

Հաշվարկային ճանապարհով գտնելով լուծույթի λ_{∞} -ը և փորձով որոշելով տվյալ (վերջնական) նոսրացման դեպքում էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը λ_N -ն, ըստ (214) հավասարման կարելի է հաշվարկել լուծույթում էլեկտրոլիտի դիսոցիացման աստիճանի իրական կամ թվացող (ուժեղ էլեկտրոլիտների համար) արժեքը: Սա էլեկտրոլիտների դիսոցիացման աստիճանի որոշման առավել կիրառելի և հուսալի մեթոդն է:

86. Իոններով էլեկտրականության փոխանցման մեխանիզմը

էլեկտրականության փոխանցումը իրականացվում է իոններով՝ կատիոնները փոխանցում են դրական լիցքերը դեպի կատոդ, իսկ անիոնները՝ բացասական լիցքերը դեպի անոդ:

էլեկտրոլիտի լուծույթի միջով հոսանքի անցման մեխանիզմի բացատրությունը տրվել է 1853 թ. Ի. Գիտտորֆի կողմից, երբ Ֆարադեյը հայտնագործեց էլեկտրոլիզի օրենքները: Ինչպես ցույց տվեց Գիտտորֆը, Ֆարադեյի օրենքի համաձայն դեպի էլեկտրոդները միշտ ուղարկվում են միևնույն քանակությամբ հակադարձ լիցքեր, չնայած նրան, որ կատիոններն ու անիոնները կարող են շարժվել տարբեր արագություններով: էլեկտրոլիզի ժամանակ իոնների սխեմատիկ շարժումը (շղթայաշարքի տեսքով) ըստ Գիտտորֆի, ներկայացված է նկ. 74-ում: Միջէլեկտրոդային տարածությունը մտովին բաժանենք երեք մասի՝ կատոդային, միջին և անոդային: Իոնների սկզբնական բաշխումը ցույց է տրված կլորակների վերին շարքերով: Ընդունենք, որ երկու տեսակի իոնները միավալենտ են, բայց անիոնները շարժվում են երեք անգամ ավելի արագ, քան կատիոնները: Երբ անիոնների շղթայաշարքը կտեղաշարժվի երեք տեղով դեպի աջ, այդ նույն ժամանակահատվածում կատիոնների շղթայաշարքը ընդամենը մեկ տեղով կտեղաշարժվի դեպի ձախ, ինչպես այդ ցույց է տրված կլորակների միջին հորիզոնական շարքերում: Ընդ որում միջին տարածությունում իոնների



Նկ. 74. Իոնների շարժման սխեման էլեկտրոլիզի ժամանակ ըստ Գիտտորֆի
○—անիոններ, ●—կատիոններ

քանակը չի փոխվի, իսկ կատոդային և անոդային տարածություններում երևան կգան շորսական իոն, որոնց լիցքերը կոմպենսացված չեն հակադարձ նշանի իոններով: Այդ ավելցուկային իոնները լիցքաթափվում են էլեկտրոդների վրա: Այսպիսով, շնայած կատիոնների և անիոնների շարժման արագությունների տարբերությանը, էլեկտրոդների վրա լիցքաթափվում է իոնների միևնույն քանակությունը: Իսկ նյութի կոնցենտրացիաների փոփոխությունը էլեկտրոդամերձ տարածություններում միատեսակ չէ: Կատոդային տարածությունում մնում է երկու զույգ, իսկ անոդայինում՝ չորս զույգ իոն սկզբնական հինգ զույգի փոխարեն (տես կլորակների ստորին երկու շաբոն):

Այսպիսով, կարելի է անել հետևյալ եզրակացությունը՝ կոնցենտրացիայի նվազումը ավելի շատ է այն էլեկտրոդի մոտ, որից հեռանում է ավելի մեծ արագությամբ օժտված իոնը: Իոնի շարժման արագության և կոնցենտրացիայի նվազման միջև քանակական կախումը արտահայտվում է նախկինում բերված (217) հարաբերակցությամբ՝

$$\frac{\Delta c_i}{\Delta c_\infty} = \frac{n_\infty}{n_i} \quad \text{կամ} \quad \frac{\Delta c_i}{\Delta c_\infty} = \frac{U_i}{U_\infty},$$

այսինքն, կոնցենտրացիայի նվազումը կատոդի մոտ այնպես է հարաբերում կոնցենտրացիայի նվազմանը անոդի մոտ, ինչպես անիոնի բացարձակ արագությունը կատիոնի բացարձակ արագությանը: Ինչքան ավելի մեծ է անիոնի արագությունը, այնքան ավելի մեծ կլինի կատոդային տարածությունում նյութի նվազումը, և ինչքան ավելի փոքր է կատիոնի արագությունը, այնքան ավելի փոքր է անոդային տարածությունում նյութի նվազումը (նկ. 74): Սեփական մեթոդի օգնությամբ Գիտտորֆին հաջողվեց հերքել գոյություն ունեցող սխալ պատկերացումները այն մասին, թե հակադարձորեն լիցքավորված իոնների արագությունները պետք է լինեն իրար հավասար: Նա ապացուցեց նաև, որ փոխանցման թվերը տարբեր են, ինչպես տարբեր իոնների մոտ, այնպես էլ միևնույն իոնի մոտ տարբեր միացություններում: Օրինակ՝ աղաթթվում քլոր իոնի կողմից փոխանցվում է լուծույթով անցած էլեկտրականության ընդհանուր քանակության 0,156-ը մասը, այն ժամանակ, երբ նույն կոնցենտրացիայի NaCl-ի լուծույթում՝ 0,637-ը: Իոնների շարժման սխեման, ըստ Գիտտորֆի (նկ. 74) պարզեցված է. իրականում իոնները գտնվում են քառասյին շարժման մեջ և էլեկտրական դաշտում տեղաշարժվում են ոչ թե շղթայաշարքով, այլ բարդ ուղիներով, խցկվելով լուծիչի մոլեկուլների միջև: Հաճախ էլեկտրականության փոխանցման պրոցեսում մասնակցում են մի տեսակի իոններ, իսկ էլեկտրոդների վրա

լիցքաթափվում ուրիշները (օրինակ՝ Na₂SO₄-ի լուծույթի էլեկտրոլիզի ժամանակ էլեկտրոդների վրա լիցքաթափվում են H⁺ և OH⁻ իոնները, իսկ էլեկտրականության փոխանցումը իրականացվում է Na⁺ և SO₄²⁻ իոններով): Հետագայում հետազոտողների կողմից ուղղում մտցվեց էլեկտրականության փոխանցման պրոցեսում լուծիչի մոլեկուլների մասնակցության վերաբերյալ, որը Գիտտորֆի կողմից հաշվի առնված չէր:

87. Նոսրացման օրենքը

Թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցումը դարձելի պրոցես է: Ցանկացած ջերմաստիճանում թույլ էլեկտրոլիտի լուծույթում հավասարակշռության մեջ են գտնվում կատիոնները, անիոնները և չդիսոցված մոլեկուլները: էլեկտրոլիտիկ դիսոցման տեսության համաձայն α դիսոցման աստիճանը կախված է նոսրացումից: Նոսրացումը մեծացնելիս մեծանում է դիսոցման աստիճանը, կոնցենտրացիան մեծացնելիս (նոսրացումը փոքրացնելիս) այն փոքրանում է, քանի որ իոնների մի մասը նորից միանում է գոյացնելով չդիսոցված մոլեկուլներ: էլեկտրոլիտիկ դիսոցման դարձելի պրոցեսի համար կարելի է կիրառել դանդաղացման օրենքը և այն արտահայտել հավասարակշռության հաստատունի տեսքով (190):

Ընդունենք, որ լուծույթում կա թույլ էլեկտրոլիտ, որը դիսոցվելիս գոյացնում է երկու իոն, օրինակ՝ քացախաթթուն՝



Տվյալ դարձելի պրոցեսի համար կիրառենք (190) հարաբերակցությունը՝

$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad \text{կամ} \quad K = \frac{c_i \cdot c_\infty}{c_{\text{չդիսոց. մոլեկ.}}},$$

Հավասարակշռության K հաստատունը տվյալ դեպքում կոչվում է դիսոցման հաստատուն: Տվյալ էլեկտրոլիտի, լուծիչի և ջերմաստիճանի համար այն ունի որոշակի արժեք: Թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցման հաստատունը կարելի է հաշվարկել ըստ լուծույթի էլեկտրահաղորդականության:

Ընդունենք, որ V_լ լուծույթում պարունակվում է a մոլ քացախաթթու, x մոլը տրոհվել է անիոնների, որի հետևանքով գոյացել են x/v թվով կատիոններ և նույնքան անիոններ (գ. իոն/լ): Չդիսոցված մոլեկուլների կոնցենտրացիան հավասար է $\frac{a-x}{v}$: Տեղադրելով իոնների և

մուկուլների կոնցենտրացիաները, կգտնենք քաջախաթթվի դիսոցման հաստատունը՝ $K = \frac{(x/v)(x/v)}{a-x}$ կամ $K = \frac{x^2}{(a-x)v}$ Սակայն՝

$$\alpha = \frac{\text{դիսոցված մուկուլների թիվը}}{\text{լուծված մուկուլների ընդհանուր թիվը}} = \frac{x}{a},$$

որտեղից $x = \alpha \cdot a$:

Տեղադրելով x -ի արժեքը, կստանանք՝

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{a}{v},$$

Քանի որ $a/v = c$, հետևաբար՝

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \quad (222)$$

որտեղ c -ն կոնցենտրացիա է, մոլ/լ:

Հաշվի առնելով (214)-ը (222) հավասարումը կարելի է գրել այսպես՝

$$K = \frac{\lambda_v^2 c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}, \quad (223)$$

c կոնցենտրացիայի փոխարեն տեղադրելով $V=1/c$ նոսրացումը կստանանք՝

$$K = \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v) V}, \quad (224)$$

Դիսոցման աստիճանի և էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի (222), ինչպես նաև էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականության և կոնցենտրացիայի կամ նոսրացման (223), (224) միջև եղած հարաբերակցությունները նոսրացման օրենքի մաթեմատիկական արտահայտություններն են: Այդ օրենքի էությունը հետևյալում է՝ լուծույթի նոսրացման հետ (կոնցենտրացիայի փոքրացման) մեծանում է թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը և նրա էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդականությունը, իսկ դիսոցման հաստատունը, տվյալ ջերմաստիճանում, հաստատուն մեծություն է: Այս օրենքը փորձնականորեն հաստատված է հաստատունի անփոփոխությամբ, որը հաշվարկվել է ըստ տարբեր կոնցենտրացիաների լուծույթների էլեկտրահաղորդականության որոշման արդյունքների, ինչպես նաև (224) հավասարումով հաշվարկված և փորձնական ճանաչարհով որոշված հաղորդականության արժեքների համադրմամբ:

Նոսրացման օրենքը կիրառելի է միայն թույլ բինար էլեկտրոլիտ-

ների համար (օրինակ՝ NH_4OH , HCN և այլն): Տվյալ օրենքից զգալի շեղումներ են ցուցաբերում այն էլեկտրոլիտները, որոնք դիսոցվելիս դոյացնում են երեք իոններ: Ուժեղ էլեկտրոլիտների լուծույթները բոլորովին չեն ենթարկվում տվյալ օրենքին:

Հավասարակշռությունների շեղման սկզբունքի համաձայն, ջերմաստիճանի բարձրացման հետ էլեկտրոլիտների մեծ մասի մոտ դիսոցման աստիճանը աճում է (իբրև օրենք դիսոցումը ուղեկցվում է ջերմության կլանումով): Դրա հետ մեկտեղ աճում է և դիսոցման հաստատունը:

88. Լուծույթների էլեկտրահաղորդականության

գործնական կիրառությունը:

Կոնդուկտոմետրական տիտրում

Փորձնականորեն գտնված լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը հաճախ օգտագործում են կարևոր տեսական և գործնական խնդիրներ լուծելիս:

Նախկինում արդեն նկարագրվել է թույլ էլեկտրոլիտների α դիսոցման աստիճանի և K դիսոցման հաստատունի որոշման էությունը տվյալ կոնցենտրացիայի դեպքում, նրանց տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը չափելով: Այդ մեթոդով կատարված որոշումների արդյունքները լինում են շատ ավելի ճշգրիտ, քան երբ α -ն որոշվում է ըստ օսմոտիկ ճնշման ΔT_v -ի, ΔT_∞ -ի և այլ ցուցանիշներով (տես § 50, 51, 52): Էլեկտրահաղորդականության օգնությամբ հաջողվել է որոշել մաքուր ջրի չափազանց փոքր դիսոցման աստիճանը $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$: Ինչպես հայտնի է, ջրի դիսոցումը հարկ է լինում հաշվի առնել հիդրոլիզի պրոցեսներում և մի շարք այլ դեպքերում:

Դժվարալուծ աղի հազեցած լուծույթի էլեկտրահաղորդականության մեծությամբ կարելի է հաշվարկել այդ աղի լուծելիությունը և լուծելիության արտադրյալը: Էլեկտրահաղորդականությունը կարևոր ֆիզիկական հատկություն է, որի չափման հիման վրա, ֆիզիկաքիմիական անալիզ կատարելիս կարելի է եզրակացնել տարբեր բաղադրության խառնուրդներում կոմպոնենտների փոխազդեցության բնույթի մասին:

Անալիզում լայն կիրառություն է ստացել ֆիզիկաքիմիական մեթոդներից մեկը՝ կոնդուկտոմետրական տիտրումը: Կոնդուկտոմետրիկորեն, օրինակ, հարմար է որոշել գունավորված և պղտոր միջավայրերի հիմնայնությունն ու թթվայնությունը, երբ սովորական գունավոր ին-

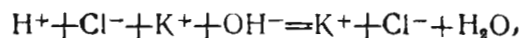
* Ջրի էլեկտրոլիտիկ դիսոցման քանակական բնութագիր է ջրի իոնական արտադրյալը՝ $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$: 22°C -ում $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$:

դիկատորներն օգտագործելը անհնար է: Տիտրման ընթացքում անընդհատ շափում են լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը: Ստացված տվյալները արտահայտում են գրաֆիկի տեսքով՝ տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն-աշխատանքային լուծույթի ծավալ կոորդինատներում:

Ընթացքներ, թե 25°C -ում կոնդուկտոմետրական եղանակով անհրաժեշտ է որոշել աղաթթվի պարունակությունը լուծույթում, որի կոնցենտրացիան կազմում է մոտավորապես 0,1 ն: Օգտագործելով աղյուսակ 15-ի տվյալները, մոտավորապես կարելի է հաշվարկել թթվի ելային լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը՝

$$\lambda_{\text{HCl}} = 32,53 + 6,598 = 39,128 \text{ Սմ.մ}^2. \text{կգ.էկվ}^{-1},$$

Բյուրեղակալից KOH-ի աշխատանքային լուծույթի ավելացմանը զուգընթաց ընթանում է ռեակցիա.



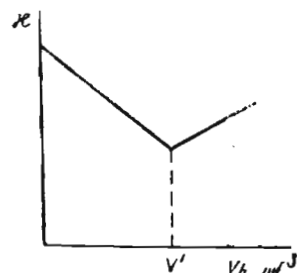
որի հետևանքով առավել շարժուն H^+ իոնները կապվում են՝ գոյացնելով թույլ դիսոցիվող ջրի մոլեկուլներ, իսկ նրանց փոխարեն լուծույթում կուտակվում են ավելի քիչ շարժունակ K^+ իոնները ($\lambda_{\text{K}^+} = 6,318$): Այդ պատճառով տիտրման ժամանակ լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը աստիճանաբար փոքրանում է:

Հաղորդականության ամենափոքր արժեքը կդիտարկվի էկվիվալենտության կետում և կորոշվի աղի իոնների շարժունակությունների գումարով՝

$$\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 6,318 + 6,598 = 12,916 \text{ Սմ.մ}^2. \text{կգ.էկվ}^{-1},$$

էկվիվալենտ կետից հետո լուծույթում գոյանում է հիմքի ավելցուկ, որը պարունակում է մեծ շարժունակությամբ օժտված OH^- իոններ ($\lambda_{\text{OH}^-} = 19,83$): Արդյունքում լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը աստիճանաբար մեծանում է: Այսպիսով, լուծույթի հաղորդականության նվազագույն արժեքը ցույց է տալիս համարժեքության կետին հասնելը: $x - V_{\text{է.թ.}}$ կոորդինատներում կառուցելով գրաֆիկ, x -ի նվազագույն արժեքը պրոյեկտում են ծավալների առանցքի վրա և գտնում թթուն տիտրելու համար ծախսված հիմքի ծավալը: Լուծույթում աղաթթվի զանգվածը հաշվարկում են ըստ

$$m_{\text{HCl}} = T_{\text{KOH/HCl}} V',$$



Նկ. 75. Ուժեղ հիմքով ուժեղ թթվի կոնդուկտոմետրական տիտրման կորը

բանաձևի, որտեղ $T_{\text{KOH/HCl}}$ -ը որոշվող նյութով (HCl) արտահայտված KOH-ի լուծույթի տիտրն է, V' -ը էկվիվալենտության պահին համապատասխանող հիմքի ծավալն է:

Ուժեղ հիմքով ուժեղ թթվի տիտրումը բնութագրող գրաֆիկը պատկերված է նկ. 75-ում: Բոլոր այն դեպքերում, երբ տիտրման ընթացքում ավելի շարժուն իոնը փոխարինվում է պակաս շարժուն իոնով, դիտվում է կոնդուկտոմետրական տիտրման կորի նման տեսք (օրինակ՝ ուժեղ թթվով ուժեղ հիմքի տիտրման ժամանակ և ուրիշ դեպքերում): Որպեսզի փոքրացնենք նոսրացման ազդեցությունը հետազոտվող լուծույթի էլեկտրահաղորդականության վրա, աշխատանքային լուծույթի կոնցենտրացիան մոտավորապես տասն անգամ պետք է ավելի լինի, քան տիտրվողին է: Կոնդուկտոմետրիկորեն կարելի է որոշել ուժեղ և թույլ թթուների պարունակությունը լուծույթում, անջատ առ անջատ որոշել հալոգեն իոնների քանակը նրանց խառնուրդում: Ինդիկատորները կիրառելիս որոշվում է միայն այդ նյութերի և իոնների գումարը: Խառնուրդների կոնդուկտոմետրական տիտրման ժամանակ տիտրման կորերի վրա գոյանում է երկու կամ ավելի բեկվածք, որոնք համապատասխանում են խառնուրդների կոմպոնենտների հաջորդաբար կապվելուն:

Այսպիսով, կոնդուկտոմետրական տիտրման հնարավորությունները ավելի մեծ են, քան ինդիկատորային քիմիական տիտրմանը: Ֆիզիկաքիմիական անալիզի ոչ ինդիկատորային մեթոդի՝ կոնդուկտոմետրական տիտրման առավելությունները քիմիականի համեմատ նրանում է, որ նա ավելի ճշգրիտ է և օբյեկտիվ, որովհետև հիմնված է զգայուն ֆիզիկական սարքերի ցուցմունքների վրա:

Էլեկտրահաղորդականության չափումները հաճախ կատարում են աղերի բաղադրությունը որոշելիս (օրինակ՝ կաթսայաջրում, կաթի խտացման ժամանակ և մի շարք այլ դեպքերում): Որոշ արտադրություններում էլեկտրահաղորդականության չափման սարքերը ավտոմատ սարքերի զուգակցությամբ հնարավորություն են տալիս այս կամ այն արտադրական պրոցեսներում կիրառվող լուծույթների կոնցենտրացիան պահել հաստատուն:

Բ. ԳԱՆՎԱՆԱԿԱՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐ

89. Գալվանական էլեմենտներում էլեկտրական հոսանքի ստացման տեսությունը

Գալվանական էլեմենտ է կոչվում այն սարքը, որի մեջ ընթացող քիմիական ռեակցիաների էներգիան անմիջապես փոխարկվում է էլեկ-

տրրականի: Պարզագույն դեպքում գալվանական էլեմենտները բաղկացած են էլեկտրոլիտների լուծույթների մեջ ընկղմված երկու տարբեր մետաղներից, ընդ որում հիմնական պրոցեսները ընթանում են I և II կարգի հաղորդիչների կոնտակտի վրա: Գալվանական էլեմենտները՝ իբրև հաստատուն հոսանքի աղբյուրներ, լայն կիրառություն են գտել արդյունաբերության մեջ, տրանսպորտում, ռազմական գործում, լաբորատոր պրակտիկայում, բժշկության մեջ և ժողովրդական տնտեսության ու գիտության այլ բնագավառներում:

Գալվանական էլեմենտներում անընդհատ ընթանում են էլեկտրոնային օքսիդացման-վերականգնման պրոցեսներ: Արդյունքում՝ գալվանական էլեմենտի էլեկտրոդների վրա պահպանվում է պոտենցիալների տարբերություն, որը էլեմենտի էլեկտրաշարժիչ ուժն է (էլ.շ.ու.): Պարզաբանելու համար, թե գալվանական էլեմենտներում ինչպես է քիմիական էներգիան փոխարկվում էլեկտրականի, քննարկենք առանձին էլեկտրոդների վրա ընթացող պրոցեսները:

Ջրի մեջ մետաղը, օրինակ՝ ցինկը, ընկղմելիս, մետաղի իոնները, որոնք մտնում են բյուրեղացանցի մեջ, ջրի դիպոլների ազդեցության տակ պոկվում են և անցնում լուծույթի մեջ: Տեղի է ունենում մետաղի մակերեսային լուծում, որի հետևանքով ցինկի թիթեղիկի վրա մնում են ավելցուկով էլեկտրոններ, այսինքն այն լիցքավորվում է բացասականորեն: Գոյացած բացասական լիցքը կսկսի ավելի մեծ չափով արգելակել ցինկի դրական լիցքերի հեռացումը դեպի լուծույթ: Մետաղի լուծումը ընդհանրապես կդադարի, ավելի ճիշտ թիթեղի և լուծույթի միջև կհաստատվի հագեցած լուծույթում դիտարկվող հավասարակշռությանը համանման դինամիկ հավասարակշռություն (մետաղի լուծման արագությունը կհավասարվի լուծույթից դեպի բյուրեղացանց ցինկի դրական իոնների ներգրավման արագությանը): Լուծույթի մեջ անցած ցինկի դրական իոնները, էլեկտրաստատիկ ձգողության հետևանքով, հեղուկում դասավորվում են մետաղական մակերեսի մոտակայքում կրկնակի էլեկտրական շերտի տեսքով: Այդ շերտի մի մասը գտնվում է թիթեղի մակերեսին, իսկ երկրորդը՝ նրան սահմանակից հեղուկում: Մետաղ-հեղուկ սահմանում գոյանում է պոտենցիալների հավասարակշռական տարբերություն, որը կոչվում է էլեկտրոդային պոտենցիալ:

Լուծելիությունը կախված է մետաղի բնույթից և ջերմաստիճանից: Տվյալ մետաղի համար, տվյալ ջերմաստիճանում այն հաստատուն է: Տարբեր մետաղների բյուրեղացանցում ատոմների կապի տարբեր էներգիաների և դեպի հիդրատացիան նրանց կատիոնների տարբեր ընդունակության հետևանքով, մակերեսային լուծումը ընթանում է ոչ միևնույն չափով, և հետևաբար, մետաղ-հեղուկ սահմանի վրա գոյացող հավասարակշռական էլեկտրոդային պոտենցիալները կլինեն տարբեր:

Նման պրոցեսներ դիտարկվում են նաև այն դեպքում, եթե ցինկի թիթեղը ընկղմենք ցինկի որևէ լուծելի աղի լուծույթի մեջ: Բայց այդ դեպքում թիթեղից դեպի լուծույթ կանցնի ցինկի իոնների ավելի փոքր քանակ և մետաղ-լուծույթ սահմանում հավասարակշռությունը կհաստատվի ավելի արագ, ավելի փոքր պոտենցիալների տարբերության դեպքում: Դա պայմանավորված է նրանով, որ լուծույթում գտնվող ցինկի իոնները կնպաստեն հավասարակշռության տեղաշարժին լուծույթից թիթեղի վրա ցինկի իոնների նստեցման արագության մեծացման կողմը: Ըստ երևույթին, այդ ժամանակ հնարավոր է լուծույթի այնպիսի կոնցենտրացիա, որի դեպքում մետաղի մակերեսից դեպի սահմանակից լուծույթի շերտը անջատվող կատիոնների թիվը հավասարակշռված կլինի մետաղի մակերեսի վրա արտադատվող կատիոնների թվով, այդ ժամանակ էլեկտրոդային պոտենցիալի արժեքը կհավասարվի զրոյի:

Քիմիապես ակտիվ (ոչ աղնիվ) մետաղները (Mg, Al, Zn, Fe և այլն) բնութագրվում են մակերեսային լուծման մեծ արժեքներով: Նրանց աղերի ցանկացած կոնցենտրացիաների դեպքում, որոնք կարելի է ստանալ գործնականում, այդ մետաղները միշտ ավելի կամ պակաս չափով կլուծվեն, իսկ գոյացող էլեկտրոդային պոտենցիալները կլինեն բացասական, այսինքն՝ $E < 0$:

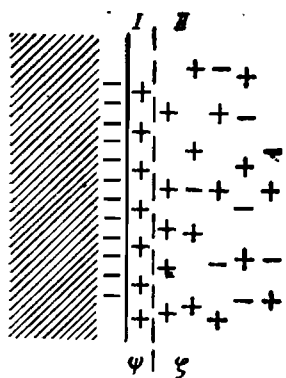
Այլ հատկություններով են օժտված քիմիապես քիչ ակտիվ (աղնիվ) մետաղները՝ Cu, Hg, Ag, Au, Pt և այլն: Նրանց մակերեսային լուծման մեծությունները աննշան են: Այդ պատճառով այդ մետաղների աղերի, անգամ փոքր կոնցենտրացիաներում, մետաղ-լուծույթ սահմանում կգերակշռի հետադարձ՝ լուծույթից մետաղական մակերեսի վրա մետաղի դրական իոնների արտադատման պրոցեսը: Իսկ իոնների անցումը թիթեղից դեպի լուծույթ դիտարկվում է աննշան չափով: Արդյունքում՝ բոլոր աղնիվ մետաղները սեփական աղերի լուծույթներում լիցքավորվում են դրականապես և ունեն $E > 0$ պոտենցիալ: էլեկտրոդին՝ սահմանակցող լուծույթը պարունակում է բացասական իոնների ավելցուկ (աղի անիոններ):

էլ.շ.ու.-ի գոյացման համար անհրաժեշտ է տարբեր մետաղներից պատրաստված երկու էլեկտրոդները (գալվանական զույգ) ընկղմել նույն մետաղների աղերի լուծույթների մեջ և ապահովել շփումը էլեկտրոդների և լուծույթների միջև: Այդպիսի համակարգն էլ հենց կկոչվի գալվանական էլեմենտ: Պետք է նշել, որ ավելի լավ է մետաղներից մեկը վերցնել ոչ աղնիվ, իսկ երկրորդը՝ աղնիվ: Այդ ժամանակ յուրաքանչյուր էլեկտրոդի և լուծույթի սահմանին առաջանում է կրկնակի էլեկտրական շերտ, գոյանում են էլեկտրոդային պոտենցիալների ար-

ժեքների զգալի տարբերություններ և համապատասխանաբար էլ-շ.ու.-ի բավական մեծ արժեք:

Մետաղ-լուծույթ սահմանում կրկնակի էլեկտրական շերտի կառուցվածքի պարզաբանմանը նվիրվել են մեծ քանակությամբ աշխատություններ: Սկզբում կարծում էին, որ կրկնակի էլեկտրական շերտը ունի հարթ կառուցվածք: Այն նմանեցվում էր կոնդենսատորի, որի մի շրջագիրը գտնվում է մետաղի մակերեսի վրա, իսկ երկրորդը՝ էլեկտրոդին սահմանակցող հեղուկի շերտում: Շրջագիրների միջև տարածությունը հավասար է մոլեկուլային տրամագծին (Պերրեն): Ընդ որում հաշվի են առնել միայն հակադարձ նշանների լիցքերի միջև արտահայտվող էլեկտրաստատիկ փոխազդման ուժերը (Գ. Հելմհոլց): Ներկայումս ապացուցված է, որ հեղուկում դասավորվող իոնների շերտը, շնորհիվ երկու հակադարձորեն ուղղված ուժերի ազդեցության (էլեկտրաստատիկ ձգողության և շերմային շարժման), ունի դիֆուզիոն կառուցվածք, այսինքն այն որոշ խորությամբ ներթափանցում է հեղուկի մեջ (նկ. 76):

Կրկնակի էլեկտրական շերտը բաղկացած է երկու մասից՝ 1) անշարժ I շերտից, այսինքն՝ այն իոնների շերտից, որոնք տեղավորված են էլեկտրոդի մակերեսը թրջող հեղուկի թաղանթում: Անշարժ էլեկտրոդի նկատմամբ հեղուկի տեղաշարժման ժամանակ իոնների այդ շերտը չի շարժվում, 2) շարժունակ (դիֆուզիոն) II շերտից, որը հեղուկի շարժման ժամանակ տեղաշարժվում է նրա հետ: Մակերեսից դեպի հեղուկի խորքը հեռանալուն զուգընթաց էլեկտրական լիցքերի խտությունը այդ շերտում փոքրանում է:



Նկ. 76. Իոնների դասավորությունը կրկնակի էլեկտրական շերտում:

Այսպիսով, մետաղ-լուծույթ սահմանի վրա էլեկտրոդային պոտենցիալը երկու գումարելիների գումար է՝ թիթեղի և իոնների անշարժ շերտի միջև ψ պոտենցիալի և անշարժ ու շարժուն շերտի միջև ξ պոտենցիալի, որը կոչվում է էլեկտրակինետիկական պոտենցիալ կամ ձեռտա-պոտենցիալ՝

$$E = \psi + \xi:$$

ξ պոտենցիալը ի հայտ է գալիս պինդ մակերեսի հանդեպ՝ հեղուկի շարժման ժամանակ:

Կրկնակի էլեկտրական շերտի ուսումնասիրումը ունի էական նշանակություն այնպիսի գործնականորեն կարևոր պրոցեսների բժշկական համար, ինչպիսիք են էլեկտրոլիզը, էլեկտրաբիմիական ռեակցիաները գալվանական էլեմենտներում, կոլոիդների կոագուլյացիան, ֆլոտացիան և այլն: Պինդ ֆազ-

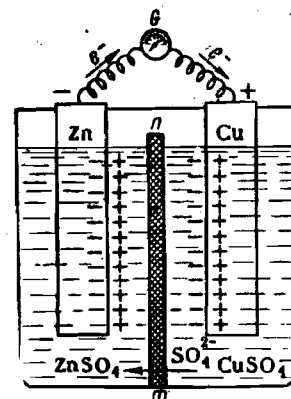
հեղուկ սահմանում կրկնակի էլեկտրական շերտի կառուցվածքի ժամանակակից տեսության մշակման գործում և նրա հետազոտման մեթոդների բնագավառում առաջատար դերը պատկանում է սովետական գիտնականներին, գլխավորապես սովետական էլեկտրաքիմիկոս Ա. Ն. Ֆրումկինին և նրա դպրոցին:

90. Յակոբի-Դանիելի էլեմենտի կառուցվածքը և աշխատանքը: Վեստոնի էլեմենտը

Քննարկենք երկու տիպի գալվանական էլեմենտների՝ Յակոբի-Դանիելի և Վեստոնի էլեմենտների կառուցվածքը և աշխատանքի սկզբունքը, Յակոբի-Դանիելի էլեմենտը (նկ. 77) բաղկացած է ցինկե և պղնձյա էլեկտրոդներից, որոնք ընկղմված են համապատասխանաբար ցինկի սուլֆատի և պղնձի սուլֆատի լուծույթների մեջ: Աղերի լուծույթները բաժանված են ծակոտկեն լուծ միջնապատով, որով կարող են դիֆուզվել լուծված նյութերի իոնները: Այդ էլեմենտի գրանցման տեսքը հետևյալն է՝



Մեկ ուղղահայաց գծով ցույց է տրված մետաղի և աղի լուծույթի միջև եղած սահմանը, երկու գծերով՝ երկու աղերի լուծույթների միջև եղած սահմանը: Քանի ղեռ էլեկտրոդները միացված չեն, նախորդ պարագրաֆում նկարագրված պրոցեսների ընթանալու հետևանքով, էլեկտրոդների և աղերի լուծույթների միջև գոյանում են հավասարակշռական պոտենցիալներ: Ցինկե թիթեղի պոտենցիալը շնորհիվ նրա վրա էլեկտրոնների ավելցուկի գոյացման, բացասական է ($E < 0$), իսկ պղնձյա թիթեղի պոտենցիալը, նրա վրա որոշ քանակությամբ դրականորեն լիցքավորված պղնձի իոնների (Cu^{2+}) արտադատման շնորհիվ, դրական է ($E > 0$): Հավասարակշռությունը խախտվում է, եթե երկու էլեկտրոդները միացնենք միմյանց մետաղալարով: Ընդ որում ավելցուկ էլեկտրոնները ցինկե թիթեղից կսկսեն անցնել պղնձյա թիթեղի վրա, այսինքն ցինկի և պղնձի միջև արտաքին շղթայում գոյանում է էլեկտրական հոսանք: Պղնձյա էլեկտրոդի վրա հանդիպելով պղնձի դրական լիցքավորված իոններին, էլեկտրոնները նրանց չեզոքացնում

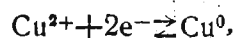


Նկ. 77. Յակոբի-Դանիելի գալվանական էլեմենտի սխեման

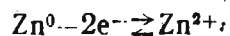
են: Մետաղ—նույն մետաղի աղի լուծույթ սահմանում տարբեր գործոնների ազդեցության տակ (մետաղի լուծում և էլեկտրոդի մակերեսին լուծույթից մետաղի իոնների արտազատում) ցինկի իոնների որոշ քանակ ցինկե թիթեղից նորից կանցնի $ZnSO_4$ -ի լուծույթի մեջ, իսկ պղնձյա էլեկտրոդի վրա տեղի կունենա $CuSO_4$ -ի լուծույթից պղնձի իոնների արտազատում, որոնք շեղոքացվում են ցինկե թիթեղից եկած էլեկտրոններով և այլն:

Յակոբի-Դանիելի գալվանական էլեմենտի աշխատանքի ընթացքում անընդատ տեղի են ունենում քիմիական օքսիդացման-վերականգնման պրոցեսներ՝

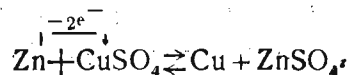
պղնձյա էլեկտրոդի վրա՝ վերականգնման պրոցես՝



ցինկե էլեկտրոդի վրա՝ օքսիդացման պրոցես՝



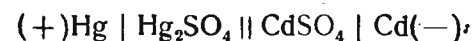
Այդ երկու պրոցեսները կարելի է արտահայտել գումարային ռեակցիայով՝



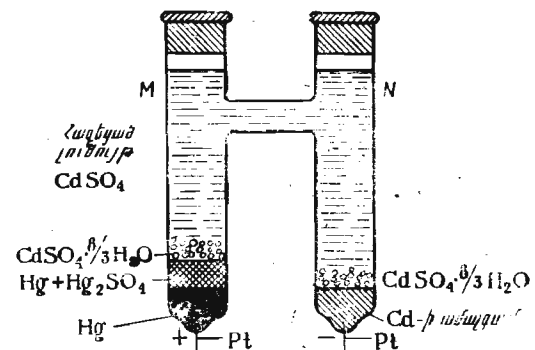
Տվյալ գալվանական էլեմենտում ներքին շղթան փակվում է mn ծակոտկեն միջնապատի միջով Zn^{2+} իոններին ընդառաջ եկող SO_4^{2-} իոնների հետևանքով: Եթե պարբերաբար փոխենք աշխատանքի ընթացքում ծախսվող $CuSO_4$ -ի լուծույթը և լուծվող ցինկի էլեկտրոդը, ապա Յակոբի-Դանիելի էլեմենտից գործնականորեն կարելի է երկար ժամանակ հոսանք ստանալ:

Վեստոնի էլեմենտի աշխատանքի ընթացքում կատարվող պրոցեսները համանման են Յակոբի-Դանիելի էլեմենտում ընթացող քննարկված պրոցեսներին: Վեստոնի էլեմենտը (նկ. 78) բաղկացած է միմյանց միացված M և N երկու փորձանոթներից, որոնց ներքևի մասում ներդրված են պլատինե լարեր: M ծնկի հատակում գտնվում է մաքուր սնդիկ, որի վրա լցված է մածուկ՝ պատրաստված կադմիումի սուլֆատի հազեցած լուծույթի հետ Hg_2SO_4 և $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ բյուրեղական աղերի խառնուրդից, որին ավելացված է մի քանի կաթիլ սնդիկ: N ծնկում գտնվում է կադմիումի ամալգամ (1 կշո. մ. կադմիում և 7 կշո. մ. սընդիկ): Երկու փորձանոթները լցված են կադմիումի սուլֆատի հազեցած լուծույթով և պարունակում են $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ -ի բյուրեղներ:

Տվյալ էլեմենտի կրճատ բանաձևը հետևյալն է՝



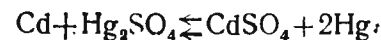
Ամալգամում պարունակվող կադմիումը ավելի ակտիվ մետաղ է, քան սնդիկը: Այդ պատճառով, երբ կադմիումի ամալգամը շփվում է աղի լուծույթի հետ, լիցքավորվում է բացասաբար՝ կադմիումի իոնների մի մասի լուծույթ անցնելու հետևանքով, իսկ նրան սահմանակից լուծույթը՝ դրականորեն: Սնդիկի վրա եղած մածուկից արտազատվում են որոշ քանակությամբ սնդիկի իոններ, որոնք նրա վրա ստեղծում են դրական լիցք: Մածուկում մնում է SO_4^{2-} բացասական իոնների ավելցուկ: էլեմենտը շղթային միացնելիս, էլեկտրոնները հաղորդչի միջոցով կադմիումի ամալգամից անցնում են սնդիկի վրա և շեղոքացնում նրա վրա արտազատված սնդիկի իոնները՝ $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg^0$ (վերականգնման պրոցես): Այդպիսի պրոցես սնդիկե էլեկտրոդի վրա կատարվում է տվյալ էլեմենտի ամբողջ աշխատանքի ընթացքում: Առաջացած սնդիկի շեղոքատումները նստում են սնդիկի վրա:



Նկ. 78. Վեստոնի գալվանական էլեմենտի կառուցվածքի սխեման

Միաժամանակ մյուս էլեկտրոդի վրա տեղի է ունենում կադմիումի լուծման պրոցեսը $Cd^0 - 2e^- \rightleftharpoons Cd^{2+}$ (օքսիդացման պրոցես), SO_4^{2-} իոնները լայնակի խողովակի միջով տեղաշարժվում են սարքի ձախ բաժանմունքից դեպի աջ՝ Cd^{2+} իոնները շարժվում են նրանց ընդառաջ: Նշված օքսիդացման-վերականգնման պրոցեսները, ինչպես նաև իոնների դիֆուզիան առաջացնում են էլ.շ.ու.:

Վեստոնի աշխատող էլեմենտում պրոցեսները կարելի է պատկերացնել քիմիական ռեակցիայի հավասարման տեսքով.



Վեստոնի էլեմենտը իբրև հոսանքի աղբյուր, չի օգտագործվում, այն նորմալ էլեմենտ է: Նորմալ են կոչվում այնպիսի էլեմենտները, որոնք օժտված են ժամանակի ընթացքում չփոխվող և ջերմաստիճանի փոփոխումից քիչ կախված, կայուն և որոշակի էլ.շ.ու.-ով: Նորմալ էլեմենտները օգտագործվում են իբրև նմուշ այլ էլեմենտների էլ.շ.ու.-ները

չափելիս: Բոլոր այդ պահանջներին բավարարում է վեստոնի էլեմենտը՝ կամ, ինչպես նրան անվանում են, նորմալ կադմիումական էլեմենտը՝ 20°C -ում $E_w=1,0183$ վ:

Նրա էլեշտան չափված է ճշգրտորեն 20 Գ-ում և 1,5 մետր չափերի վեհատների էլեմենտի ջերմաստիճանային գործակիցը շատ փոքր է։

վեստոնի էլեմենտի ջերմաստիճանային փոփոխությունը
վեստոնի էլեմենտը միացնում են շղթային կարճատև և փոքր հոսանքի
պահպանում: Այն չի կարելի կարճ միացնել և վայր գցել: Դա անհնար է:

ՀԱՅԿԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՔՐԴԱԴԱՐԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ

ՀԱՅԿԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԴԱՐՄԱՆ ԱԶԳԱՅԻՆ ԲԱՆԿԻ

1. Երկու էլ.շ.ու.-ի հաժապարության դեպքում շղթայում հոսանք չի լինի և էլեմենտի ներսում ոչ մի էլեկտրաքիմիական առաջիկա չի բնթանա,

2. արտաքին էլ.շ.ու.-ն փոքրացնելիս էլեմենտը սկսում է հոսանք տալ ցինկի լուծման և պղնձի իոնների արտազատման էլեկտրաքիմիական ռեակցիաների ընթանալու հետևանքով,

3. երբ արտաքին էլ-շ.ու.-ն կգերազանցի Յակոբի-Դանիելի էլեմենտի էլ-շ.ու.-ին, ապա էլեմենտի միջով հոսանքը կգնա հակառակ ուղղությամբ և կառաջացնի հակառակ էլեկտրաքիմիական ռեակցիաներ՝ պղնձի լուծում և լուծույթից ցինկի իոնների արտադատում ցինկի թիթեղի վրա:

դի վրա:
Նման պատկեր կդիտվի Վեստոնի էլեմենտի միջով հակառակ ուղղու-
ված արտաքին էլ.շ.ու. անցկացնելիս: Իսկ եթե ցինկե և պղնձյա
էլեկտրոդները ընկղմենք ոչ թե իրենց աղերի լուծույթների, այլ նոսր
ծծմբական թթվի լուծույթի մեջ, ապա կգոյանա ոչ դարձելի գալվանա-
կան էլեմենտ: Այդպիսի էլեմենտի աշխատանքի ժամանակ ցինկը անց-
նում է լուծույթի մեջ, իսկ պղնձյա էլեկտրոդի վրա անջատվում է ջրա-
նում է լուծույթի մեջ, իսկ պղնձյա էլեկտրոդի վրա անջատվում է ջրա-
նում է լուծույթի մեջ, իսկ ցինկի էլեկտրոդի վրա անջատվում է
անցնում է լուծույթի մեջ, իսկ ցինկի էլեկտրոդի վրա անջատվում է
ջրածին: Հետևաբար, հակառակ ուղղությամբ գործող արտաքին էլ.շ.ու.-ի
գործադրումը, ոչ դարձելի գալվանական էլեմենտներում համակարգը չի
վերադարձնում իր սկզբնական վիճակին: Գործնականում օգտագործում
են գլխավորապես դարձելի էլեմենտներ, որոնց էլ.շ.ու.-ն կայուն է: Ոչ
դարձելի էլեմենտներում էլ.շ.ու.-ն արագ նվազում է:

Գալվաճական էլեմենտը բաղկացած է երկու էլեկտրոդներից: Նրանցից յուրաքանչյուրն ունի իր սեփական էլեկտրական պոտենցիալը, որը կոչվում է էլեկտրոդային պոտենցիալ:

Մետաղ-լուծույթ սահմանում դիտարկվող երևույթները քանակական տեսակետից ուսումնասիրելիս պարզվել է, որ $E_{\text{Me/Me}^n} + \text{հալասարա-}$
կըշռական էլեկտրոդային պոտենցիալի մեծությունը կախված է այն մետաղի բնույթից, որից պատրաստված է էլեկտրոդը, ջերմաստիճանից և աղի լուծույթում մետաղի իոնների կոնցենտրացիայից: Իմանալով այդ մեծությունները կարելի է հաշվարկել էլեկտրոդային պոտենցիալը ըստ հետևյալ բանաձևի (Ներնստի հավասարում).

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c, \quad (22)$$

որտեղ n -ը այն էլեկտրոնների թիվն է, որը կորցնում է մետաղի ատոմը, փոխարկվելով Me^{n+} իոնի կամ ձեռք է բերում մետաղի իոնը վերականգնվելիս (հավասար է մետաղի վալենտականությանը տվյալ միացությունում), R -ը մոլային զազային հաստատունն է, որը հավասար է $8,314$ ջոուլ/ (Կ. մոլ.), T -ն բացարձակ ջերմաստիճանն է, K , F -ը՝ Ֆարադեյի հաստատունը, C -ն տվյալ լուծույթում մետաղի իոնների կոնցենտրացիան է, գ. իոն/լ., E° -ն վերցված մետաղի բնույթից կախված պոտենցիալի բաղադրիչն է (այդ մեծության իմաստը կպարզաբանվի ավելի ուշ):

(225) հավասարման մեջ տեղադրելով R-ի և F-ի թվական արժեքները և հաշվի առնելով բնական լոգարիթմից տասնորդականին անցնելու գործակիցը (2,303) կստանանք.

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,000188T}{n} \lg c, \quad (226)$$

(226) բանաձևը հնարավորությոն է տալիս տեսականորեն հաշվարկել էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքները ցանկացած ջերմաստիճաններում: Ստանդարտ ջերմաստիճանում (25°C կամ 298K)՝

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c, \quad (227)$$

(226) և (227) բանաձևերը կիրառելի են նույն լուծույթների համար: Խիստ լուծույթների դեպքում նշված հավասարումներում իոնների կոն-

ցենտրացիաների փոխարեն տեղադրում են նրանց ակտիվությունները (տես § 50)

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg a_{Me^{n+}}, \quad (228)$$

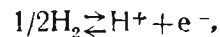
որտեղ $a_{Me^{n+}}$ -ը տվյալ մետաղի իոնների ակտիվությունն է լուծույթում:

Ընդունենք, որ մետաղի իոնների կոնցենտրացիան կամ ակտիվությունը լուծույթում հավասար է մեկի, ապա $E = E^0$: Հետևաբար E^0 -ն՝ տվյալ մետաղի էլեկտրոդային պոտենցիալն է, եթե ընկղմված է մի լուծույթի մեջ, որտեղ մետաղի իոնների կոնցենտրացիան հավասար է 1 գ-իոն/լ (կամ $a_{Me^{n+}} = 1$): Այն անվանում են նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալ: Տարբեր մետաղների նորմալ պոտենցիալները տարբեր են և որոշվում են փորձնական ճանապարհով:

Առանձին էլեկտրոդային պոտենցիալների չափման պարզ եղանակ դեռ գտնված չէ: Սովորաբար տվյալ մետաղի պոտենցիալի չափման համար կազմում են գալվանական շղթա, որը բաղկացած է հետադուռով էլեկտրոդից և համեմատական էլեկտրոդից, որի պոտենցիալը ստույգ հայտնի է: Չափում են կազմած շղթայի էլ.շ.ու.-ն: Հիմնականում այն որոշվում է էլեկտրոդային պոտենցիալների $E = E_{հետադ.} - E_{համեմատ. էլ. տարբերությամբ}$:

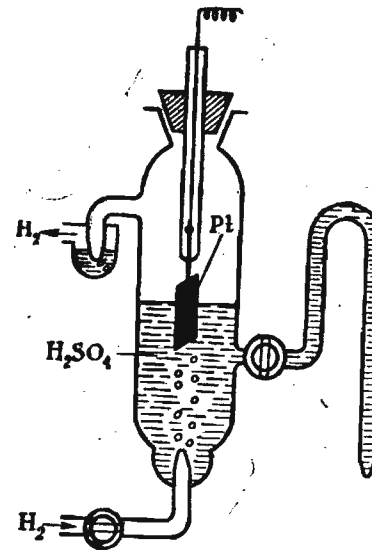
Գիտնական գալվանական շղթայի էլ.շ.ու.-ն և համեմատման էլեկտրոդի պոտենցիալի մեծությունը, կարելի է որոշել $E_{հետադ.}$ -ը: Իբրև համեմատման էլեկտրոդներ օգտագործում են ջրածնական կամ կալոմելային էլեկտրոդները (նկ. նկ. 79 և 80): Նորմալ ջրածնական էլեկտրոդը (նկ. 79) կառուցված է հետևյալ կերպ՝ պլատինե թիթեղը, որը էլեկտրոլիտիկորեն ծածկված է պլատինի շերտով (պլատինի սևով), ընկղմվում են ծծմբական թթվի լուծույթի մեջ, որը պարունակում է 1 գ իոն/լ քանակությամբ H^+ իոններ: Լուծույթի միջով նորմալ ճնշման տակ անց են կացնում մաքուր ջրածնի շիթ: Ջրածինը մեծ քանակությամբ կլանվում է պլատինի կողմից, որի հետևանքով թիթեղի մակերեսը պատվում է գազանման ջրածնից կազմված թաղանթով: Հավասարակշռական էլեկտրոդային պոտենցիալը հաստատվում է հետևյալ սահմանի վրա՝ գազանման ջրածնի թիթեղի վրա, ջրածնի իոն լուծույթում: Ջրածնական էլեկտրոդի սխեման կարելի է գրել այսպես՝ $Pt|H_2|H^+$:

Երկրորդ էլեկտրոդի բնույթից կախված ջրածնական էլեկտրոդի վրա ընթանում է դարձելի ռեակցիա.

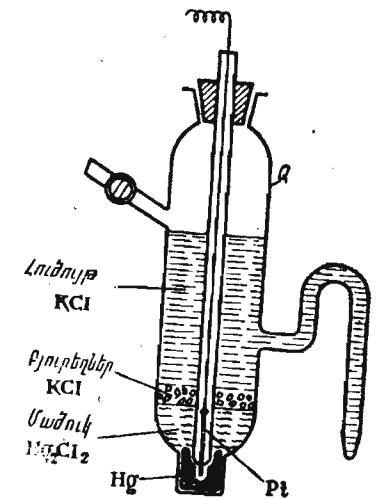


այսինքն՝ կատարվում է էլեկտրոնների կամ միացում, կամ կորուստ: ($P_{H_2} = 101325 \text{ H/մ}^2$; $c_{H^+} = 1 \text{ գ. իոն/լ}$) նշված պայմաններում ջրած-

նական էլեկտրոդի նորմալ E_{H_2/H^+}^0 պոտենցիալը պայմանականորեն ընդունում են հավասար զրոյի: Պոտենցիալի զրոյական արժեքով այդպիսի էլեկտրոդի նկատմամբ հարմար է չափել այլ մետաղների պոտենցիալները: Տվյալ դեպքում չափված էլ.շ.ու.-ն քանակապես հավասարվում է $E_{հետադ.}$:



Նկ. 79. Ջրածնական էլեկտրոդի կառուցվածքի սխեման



Նկ. 80. Կալոմելային էլեկտրոդի կառուցվածքի սխեման

Օրինակ՝ ջրածնական էլեկտրոդի համեմատ պղնձի պոտենցիալը չափելիս $E = E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{H_2/H^+}^0$, բայց $E_{H_2/H^+}^0 = 0$, ուրեմն $E = E_{Cu/Cu^{2+}}$: Ցինկի համար՝

$$E = E_{H_2/H^+}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}} = -E_{Zn/Zn^{2+}}$$

Նույն ձևով կարելի է չափել և նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալները, այսինքն՝ այնպիսի էլեկտրոդների պոտենցիալները, որոնք ընկղմված են աղերի լուծույթների մեջ, որտեղ մետաղների իոնների կոնցենտրացիան հավասար է 1 գ. իոն/լ: Եթե $[H^+] \neq 1 \text{ գ. իոն/լ}$, ապա ջրածնական էլեկտրոդի պոտենցիալը հավասար չէ զրոյի:

Այն հաշվարկում են հետևյալ բանաձևով.

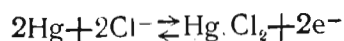
$$E_{H_2/H^+}^{25} = 0.059 \lg c_{H^+}, \quad (229)$$

Ջրածնական էլեկտրոդի հավասարակշռական պոտենցիալը հաստատվում է բավական երկար ժամանակից հետո: Ջրածնական էլեկտրոդով աշխատելիս պահանջվում է ջրածնի շիթի ճնշումը պահպանել ճիշտ նորմալ ճնշմանը հավասար և օդադոսի մաքուր ջրածին: Գազի ճնշման փոփոխման հետ լուծույթում փոխվում է ջրածնի իոնների կոնցենտրացիան և այն ժամանակ արդեն պոտենցիալը $E_{H_2/H^+} \neq 0$: Լուծույթում օքսիդիչների առկայության դեպքում ջրածնական էլեկտրոդ օդադոսի չի կարելի:

Էլեկտրոդային պոտենցիալների չափումը ավելի հարմար է կատարել, իբրև համեմատման էլեկտրոդ օդադոսի չափում կալոմելային էլեկտրոդը՝



Կալոմելային էլեկտրոդ պատրաստելու համար Q անոթի հատակին (նկ. 80) լցնում են սնդիկ, վերևից այն ծածկում են Hg_2Cl_2 կալոմելից պատրաստված մածուկով և տեղադրում պլատինե լար, որը ներծնկված է ապակու մեջ և ծառայում է էլեկտրոդները մոտեցնելու և հեռացնելու համար: Անոթի պարունակությունը լրացնում են 1 ն. կամ 0,1 ն կալիումի քլորիդի հազեցած լուծույթով (Hg_2Cl_2 -ով հաղեցված): Կալոմելը՝ Hg_2Cl_2 -ը, ջրում դժվարությամբ լուծվող աղ է, հետևաբար Hg_2^{2+} սնդիկի իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում շատ փոքր է: Այն ավելի ուժեղ կերպով նվազում է նույնանիւն (Hg_2Cl_2 -ի հետ) Cl^- -իոնի առկայությամբ (KCl -ի լուծույթում): Կալոմելային էլեկտրոդի աշխատանքի ժամանակ ընթանում է ռեակցիա.



Հաստատուն ջերմաստիճանում սնդիկի իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում հաստատուն է, որը ապահովում է կալոմելային էլեկտրոդի պոտենցիալի անհրաժեշտ կայունությունը: Hg/Hg_2Cl_2 սահմանում հաստատվող պոտենցիալը կախված է վերցրած կալիումի քլորիդի լուծույթի կոնցենտրացիայից:

Ներկայումս 0,1 ն, 1 ն և հազեցած կալոմելային էլեկտրոդների պոտենցիալները չափված են ջրածնական էլեկտրոդի համեմատ (գոյություն ունեն տարբեր ջերմաստիճանների և KCl -ի նշված կոնցենտրացիաների E_{H_2} -ի արժեքների աղյուսակներ): Այդ պոտենցիալները օդադոսի չափում են հետադոսով էլեկտրոդ-կալոմելային էլեկտրոդ շղթայի էլ.շ.ու.ի չափման մեթոդով էլեկտրոդային պոտենցիալների փորձնական որոշման ժամանակ: Ընդունենք, որ փորձնական ճանապարհով գտնված շղթայի էլ.շ.ու.-ն, որը կազմված է $ZnSO_4$ -ի լուծույթի

մեջ ընկղմված ցինկի էլեկտրոդից և (1 ն) կալոմելային էլեկտրոդից, $25^\circ C$ -ում հավասար է 1,043 Վ՝

$$E_{H_2} = 0,283 \text{ Վ } (25^\circ C); E = E_{H_2} - E_{Zn/Zn^{2+}}:$$

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = 0,283 - 1,043 = -0,76 \text{ Վ.}$$

Այսպես կարելի է որոշել ցանկացած այլ մետաղների էլեկտրոդային պոտենցիալները:

Կալոմելային էլեկտրոդը երկրորդ կարգի էլեկտրոդ է: Երկրորդ կարգի էլեկտրոդները բաղկացած են մետաղից, որը ծածկված է իր դժվարալուծ աղի շերտով և ընկղմված է միևնույն անիոնով ունեցող հեշտ լուծվող աղի լուծույթի մեջ: Այդպիսի էլեկտրոդները այդ անիոնի հանդեպ դարձելի են: Երկրորդ կարգի էլեկտրոդ է (բացի քննարկված կալոմելայինից) քլորարծաթային էլեկտրոդը $Ag | AgCl | KCl$, որտեղ ընթանում է $AgCl$ -ի գոյացման դարձելի ռեակցիա՝ էլեկտրոդի արծաթից և լուծույթի քլոր-իոնից $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$: Այդ էլեկտրոդի պոտենցիալը, ինչպես և կալոմելային էլեկտրոդին, որոշվում է լուծված քլորիդի կոնցենտրացիայով (կամ ակտիվությամբ):

Համանման տիպի էլեկտրոդ է նաև SO_4^{2-} -ի նկատմամբ դարձելի $Hg | Hg_2SO_4 | CdSO$ (հազ.) էլեկտրոդը, որը մտնում է Վեստնի նորմալ էլեմենտի մեջ (տես § 90): Երկրորդ կարգի էլեկտրոդները աչքի են ընկնում լավ վերականգնվելու ընդունակությամբ, պոտենցիալի հաստատունությամբ և պատրաստման հեշտությամբ: Այդ պատճառով նրանց (հատկապես կալոմելային էլեկտրոդը) լայնորեն կիրառում են իբրև նմուշային էլեկտրոդներ:

Նույն մետաղի իոններ պարունակող լուծույթի մեջ ընկղմված մետաղից պատրաստված էլեկտրոդները (օրինակ՝ Zn/Zn^{2+} , Cu/Cu^{2+} և այլն) կոչվում են առաջին կարգի էլեկտրոդներ: Այդ էլեկտրոդները լուծույթի հետ դարձելիորեն փոխանակում են կատիոնները $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$, որտեղ n -ը տրվող (կամ ձեռք բերվող) էլեկտրոնների (e^-) թիվն է: Եթե էլեկտրոդն ունի ավելի բացասական պոտենցիալ, քան երկրորդ էլեկտրոդի պոտենցիալն է, որի հետ այն միացված է, ռեակցիան ընթանում է ձախից դեպի աջ: Եթե մետաղի պոտենցիալը ավելի դրական է, ռեակցիան ընթանում է հակադարձ ուղղությամբ:

Ջրածնական (զազային) էլեկտրոդը ջրածնի $[H^+]$ իոնների հանդեպ դարձելի է: Նրա պոտենցիալը կախված է լուծույթում այդ իոնների կոնցենտրացիայից:

92. Լարվածության շարք

Տարբեր մետաղների նորմալ պոտենցիալները ջրածնական էլեկտրոդի նկատմամբ տարբեր են ինչպես բացարձակ արժեքներով, այնպես էլ իրենց նշանով: Եթե մետաղները դասավորենք ըստ նրանց նորմալ պոտենցիալների հանրահաշվական արժեքների աճման կարգի, ապա կստացվի, այսպես կոչված, Լարվածության շարքը:

16-րդ աղյուսակում բերված են ավելի հաճախ կիրառվող մետաղների նորմալ պոտենցիալները մեծությունները 25° C-ում:

Աղյուսակ 16

Լարվածության շարքը: Նորմալ (ստանդարտ) էլեկտրոդային պոտենցիալները (E°) 25° C-ում:

Էլեկտրոդ	Էլեկտրոդային պրոցես	E°, վ	Էլեկտրոդ	Էլեկտրոդային պրոցես	E°, վ
Li/Li ⁺	Li ⇌ Li ⁺ + e ⁻	-3,01	Tl/Tl ⁺	Tl ⇌ Tl ⁺ + e ⁻	-0,335
Rb/Rb ⁺	Rb ⇌ Rb ⁺ + e ⁻	-2,98	Co/Co ²⁺	Co ⇌ Co ²⁺ + 2e ⁻	-0,27
K/K ⁺	K ⇌ K ⁺ + e ⁻	-2,92	Ni/Ni ²⁺	Ni ⇌ Ni ²⁺ + 2e ⁻	-0,23
Ba/Ba ²⁺	Ba ⇌ Ba ²⁺ + 2e ⁻	-2,84	Sn/Sn ²⁺	Sn ⇌ Sn ²⁺ + 2e ⁻	-0,140
Ca/Ca ²⁺	Ca ⇌ Ca ²⁺ + 2e ⁻	-2,713	Pb/Pb ²⁺	Pb ⇌ Pb ²⁺ + 2e ⁻	-0,126
Na/Na ⁺	Na ⇌ Na ⁺ + e ⁻	-2,38	H ₂ /H ⁺	H ₂ ⇌ 2H ⁺ + 2e ⁻	0,0000
Mg/Mg ²⁺	Mg ⇌ Mg ²⁺ + 2e ⁻	-1,66	Cu/Cu ²⁺	Cu ⇌ Cu ²⁺ + 2e ⁻	+0,34
Al/Al ³⁺	Al ⇌ Al ³⁺ + 3e ⁻	-1,05	2Hg/Hg ₂ ²⁺	2Hg ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻	+0,798
Mn/Mn ²⁺	Mn ⇌ Mn ²⁺ + 2e ⁻	-0,763	Ag/Ag ⁺	Ag ⇌ Ag ⁺ + e ⁻	+0,799
Zn/Zn ²⁺	Zn ⇌ Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0,44	H ₂ /Hg ²⁺	Hg ⇌ Hg ²⁺ + 2e ⁻	+0,854
Fe/Fe ²⁺	Fe ⇌ Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0,402	Au/Au ⁺	Au ⇌ Au ⁺ + e ⁻	+1,7
Cd/Cd ²⁺	Cd ⇌ Cd ²⁺ + 2e ⁻				

Լարվածության շարքը տարրերի շատ կարևոր դասակարգում է ըստ էլեկտրաքիմիական հատկությունների: Այն կապ է հաստատում տարրերի քիմիական և էլեկտրաքիմիական հատկությունների միջև: Շարքի սկզբում գտնվում են քիմիապես ավելի ակտիվ մետաղները, որոնք ռեակցիաների ժամանակ հեշտությամբ տալիս են իրենց վալենտական էլեկտրոնները (ալկալիական, հողալկալիական, Mg, Al և այլն): Սրանք բոլորն էլ օժտված են նորմալ պոտենցիալների բացասական բարձր արժեքներով: Աստիճանաբար բացասական պոտենցիալի արժեքը փոքրանում է (իսկ պոտենցիալը ընդհանուր առմամբ աճում է), դրա հետ մեկտեղ փոքրանում է և քիմիական ակտիվությունը: Բոլոր մետաղները, որոնք Լարվածության շարքում դասավորված են մինչև ջրածինը, կոչվում են ռչ ազնիվ: Նրանք հեշտությամբ օքսիդանում են և բնության մեջ ազատ վիճակում չեն հանդիպում: Լարվածության շարքի վերջում գտնվող մետաղները օժտված են նորմալ պոտենցիալների բարձր դրական արժեքներով: Նրանք քիմիապես քիչ ակտիվ և դժվար օքսիդացվող մետաղներ են, որոնց անվանում են ազնիվ:

Մետաղների շարքում կա նաև ոչ մետաղ ջրածինը: Ունենալով մեկ էլեկտրոն, ջրածնի ատոմը միավալենտ մետաղների նման ընդունակ է այն տրամադրելու ուրիշ ատոմներին՝ փոխարկվելով H⁺-իոնի: Ջրածնի $p = 101325 \text{ H}/\text{մ}^2$ ճնշման տակ և 1 գ. իոն/լ H⁺-ի պարունակությամբ թթվի լուծույթի մեջ ընկղմված պլատինե թիթեղի վրա գտնվող ջրածնի այդպիսի անցման ընդունակությունը գնահատվում է նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալի զրոյական արժեքով:

Լարվածության շարքում ավելի բարձր գտնվող բոլոր մետաղները, որպես ավելի ակտիվ, կարող են դուրս մղել աղերի լուծույթներից այն մետաղները, որոնք դասավորված են նրանցից ավելի ներքև, այսինքն ավելի քիչ ակտիվներին: Լարվածության շարքում մինչև ջրածինը գտնվող մետաղները ընդունակ են դուրս մղել ջրածինը թթուներից, իսկ ջրածնից հետո դասավորված մետաղները այդպիսի ունակությամբ օժտված չեն: Լարվածության շարքը կիրառում են էլեկտրոդային պոտենցիալների և գալվանական էլեմենտների էլ.շ.ու.-ն հաշվարկելիս: Առաջնորդվելով Լարվածության շարքով, մոտավորապես կարելի է որոշել, թե ինչպիսի էլ.շ.ու. կարելի է ստանալ, վերցնելով այս կամ այն մետաղների գալվանական զույգը (ինչպես ցույց է տալիս հաշվարկը, էլեկտրոդային պոտենցիալները հիմնականում որոշվում են նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալների մեծություններով: Մետաղների իոնների կոնցենտրացիաների ազդեցությունը լուծույթներում արտահայտվում է շնչին չափով): Օրինակ՝ պղինձ-ցինկային էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն մոտավորապես հավասար կլինի՝

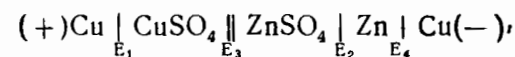
$$E = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = 0,34 - (-0,763) \approx 1,1 \text{ վ.}$$

Գալվանական էլեմենտից հնարավոր չափով ավելի մեծ էլ.շ.ու. ստանալու համար պետք է ընտրել այնպիսի մետաղներ, որոնք Լարվածության շարքում մեկը մյուսից հնարավորին չափ հեռու են գտնվում: Օրինակ՝ Mg—Ag կամ Al—Au և այլն: Sn—Pb, Ni—Co, Hg—Ag գալվանական զույգերը կտան էլ.շ.ու.-ի աննշան արժեքներ:

93. Գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը:

Էլ.շ.ու.-ի չափումը

Հայտնի է, որ էլեկտրական հոսանքի գոյացման պատճառը էլեկտրաշարժ ուժն է: Որպես էլ.շ.ու.-ի չափանիշ ընդունում են շփվող մարմինների պոտենցիալների տարբերությունը: Գտնենք Ցակոբի-Պանիելի գալվանական էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն՝



էլեմենտի ներսում շղթայի տարբեր հատվածների շփման տեղերում գոյանում են E_1, E_2, E_3, E_4 պոտենցիալների թռիչքներ, որտեղ E_1 -ը $Cu | CuSO_4$ -ի լուծույթ սահմանում պոտենցիալների տարբերությունն է, E_2 -ը պոտենցիալների տարբերությունն է $ZnSO_4$ -ի լուծույթ | Zn սահմանում, E_3 -ը $CuSO_4$ -ի լուծույթ | $ZnSO_4$ -ի լուծույթ սահմանում եղած պոտենցիալների տարբերությունն է, E_4 -ը՝ երկու մետաղների միացնող պղնձյա լարի հետ, կոնտակտի ժամանակ, էլեմենտի ներսում տրոհի և արտաքին շղթայում ցինկի էլեկտրոդը պղնձի էլեկտրոդին միացնող պղնձյա լարի հետ, կոնտակտի ժամանակ, էլեմենտի ներսում երկու էլեկտրոդների շփման տեղում եղած E_3 պոտենցիալների տարբերությունը (դիֆուզիոն պոտենցիալը) հատուկ եղանակներով (նրանց մասին կիսովի ավելի ուշ) ուժեղ կերպով իջեցնում են և այդ պատճառով հաշվարկներում հաշվի չեն առնում: Երկու տարբեր մետաղների շփման պոտենցիալ) իբրև փոքր մեծություն հաշվարկներում նույնպես անտեսում են: Հետևաբար, գալվանական էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն հիմնականում պայմանավորվում է E_1 և E_2 էլեկտրոդային պոտենցիալների տարբերությամբ՝

$$E = E_1 - E_2 = E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{Zn/Zn^{2+}}$$

Օգտագործելով (227) բանաձևը, նոսր լուծույթների համար կարելի է գրել.

$$\begin{aligned} E_{Cu/Cu^{2+}} &= E_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg C_{Cu^{2+}}, \\ E_{Zn/Zn^{2+}} &= E_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg C_{Zn^{2+}}, \\ E &= E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}, \end{aligned} \quad (230)$$

Ընդհանուր դեպքում գալվանական էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն $25^\circ C$ -ում հաշվարկում են ըստ հետևյալ բանաձևի՝

$$E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg C_1 - \frac{0.059}{n_2} \lg C_2, \quad (231)$$

որտեղ n_1 -ը և n_2 -ը առաջին և երկրորդ մետաղների իոնների վալենտականությունն են, C_1 -ը և C_2 -ը մետաղների իոնների կոնցենտրացիաներն են նրանց աղերի լուծույթներում, գ-իոն/լ:

Խիտ լուծույթների համար իոնների կոնցենտրացիաների փոխարեն հարկավոր է տեղադրել նրանց a_1 և a_2 ակտիվությունները՝

$$E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg a_1 - \frac{0.059}{n_2} \lg a_2, \quad (232)$$

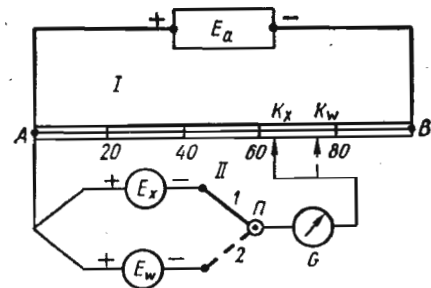
էլ.շ.ու.-ն հաշվելիս, առաջնորդելով լարվածության շարքով, ավելի մեծ E_1 պոտենցիալից հանում են ավելի փոքր E_2 պոտենցիալը:

Գալվանական էլեմենտի էլ.շ.ու.-ի իրական արժեքը հնարավոր չէ որոշել վոլտմետրին միացնելով, որովհետև սարքը ցույց կտա էլ.շ.ու.-ի մի մասը միայն, որը կոչվում է աշխատանքային լարում:

Երբ գալվանական էլեմենտը աշխատում է, այսինքն տալիս է նրանում գոյացող էլեկտրաէներգիան, աշխատանքային լարումը միշտ ավելի փոքր է լինում, քան հավասարակշռական էլեկտրոդային պոտենցիալների մեծությունների տարբերությունն է: Դա կապված է էլեկտրոդներում և էլեկտրոլիտում լարման կորուստների հետ, քիմիական ռեակցիաների ընթանալու հետևանքով էլեկտրոդների իոնների կոնցենտրացիաների փոփոխությամբ և էլեմենտում ներքին օժանդակության առկայությամբ: Այսպիսով, էլ.շ.ու.-ի իրական մեծությունը պետք է չափել անջատված էլեկտրոդների դեպքում, այսինքն այնպիսի պայմաններում, երբ գալվանական էլեմենտի միջով հոսանք չի անցնում: Այդ պահանջին բավարարում է լաբորատոր պրակտիկայում լայնորեն կիրառվող կոմպենսացիայի մեթոդը:

Նկ. 81-ում ցույց է տրված կոմպենսացիայի մեթոդով աշխատող սարքավորման սխեման: Այն բաղկացած է ակումուլյատորի I շղթայից և II կողմնային շղթայից. I շղթայում հոսանքը ակումուլյատորից (E_a) տրվում է 1 մ երկարությամբ ռեոստորդային AB հաղորդալարին, որը ձգված է քանոնի երկարությամբ և որոշակի արժեքով դիմադրություն է:

Կողմնային II շղթայում ակումուլյատորի էլ.շ.ու.-ի նկատմամբ ղուգահեռ Π հոսանքափոխիչի օգնությամբ միացվում է էլեմենտներից որևէ մեկը՝ այն էլեմենտը, որի էլ.շ.ու.-ն պետք է չափել E_x (հոսանքափոխիչը 1-ին դիրքում է) կամ վեստոնի նորմալ էլեմենտը E_w (հոսանքափոխիչը 2-րդ դիրքում է): Այստեղ զրոնըվում է նաև G զգայուն գալվանաչափը, որը միացված է հաղորդալարի միջոցով ռեոստորդի K շարժական կոնտակտին:



Նկ. 81. Կոմպենսացիոն մեթոդով էլ.շ.ու.-ի չափման սարքավորման սխեման

Ակումուլյատորը և E_x կամ E_w էլեմենտը զուգահեռ միացնելիս էլ.2.ու.-ն և I ու II շղթաներում հոսանքները ուղղված կլինեն հակառակ կողմերը: Տեղաշարժելով K կոնտակտը ռեոստոպի հաղորդալարի երկայնքով, կարելի է գտնել այնպիսի մի դիրք, որի ժամանակ կողմնային II շղթայում հոսանք չի լինի: Այդ պահը համապատասխանում է հետազոտվող E_x էլեմենտի էլ.2.ու.-ի կոմպենսացիային ակումուլյատորի էլ.2.ու.-ի որոշ մասով: Ընդունենք, որ E_x -ը միացնելիս կոմպենսացիան կատարվել է շարժական կոնտակտի K_x կետում: Լարման անկումը հաղորդալարի երկայնքով կատարվում է նրա երկարությանը համեմատական կերպով: Հաշվարկենք, թե ինչպիսին է լարման անկումը ռեոստոպային հաղորդալարի* 1 մ երկարության վրա: Ակումուլյատորի էլ.2.ու.-ն հավասար է ≈ 2 վ, իսկ ռեոստոպային հաղորդալարի երկարությունը 1 մ է (1000 մմ): Հետևաբար, 1 մ երկարությանը համապատասխանում է $2/1000 \approx 0,002$ վ լարման անկում: Քանի որ ակումուլյատորի E_w լարման լրիվ անկումը կատարվում է AB հաղորդալարի ամբողջ երկարությամբ, իսկ հետազոտվող E_x էլեմենտի լարման լրիվ անկումը՝ կոմպենսացիայի պահին AK_x -ին հավասար նրա մի մասում, ապա կարելի է գրել՝

$$\frac{E_w}{E_x} = \frac{AB}{AK_x} \quad \text{կամ} \quad E_x = E_w \frac{AK_x}{AB}, \quad (233)$$

Թվում էր, թե չափելով ռեոստոպային հաղորդալարի երկարությունը հետազոտվող էլեմենտի կոմպենսացիայի պահին և խմանալով E_w -ի մեծությունը, ըստ (233) բանաձևի կարելի կլիներ հաշվարկել E_x -ը: Բայց ակումուլյատորի E_w էլ.2.ու.-ն հաստատուն մեծություն չէ: Ակումուլյատորի աշխատանքի ժամանակ այն քիչ-քիչ փոխվում է: E_w -ի փոփոխական արժեքը հաշվարկներում բացառելու նպատակով կատարում են ևս մեկ փորձ: II հոսանքափոխիչի միջոցով անջատում են E_x հետազոտվող էլեմենտը և կողմնային շղթայում միացնում են հայտնի և հաստատուն էլ.2.ու.-ով Վեստոնի էտալոնային էլեմենտը:

Ինչպես և առաջին դեպքում, տեղաշարժելով K կոնտակտը, գտնում են K_w դիրքը, որի դեպքում կատարվում է Վեստոնի էլեմենտի էլ.2.ու.-ի կոմպենսացիան: Այս դեպքում՝

$$\frac{E_w}{E_w} = \frac{AB}{AK_w} \quad \text{և} \quad E_w = E_w \frac{AK_w}{AB}, \quad (234)$$

Բաժանելով անդամ առ անդամ (233)-ը և (234)-ը կստանանք՝

$$\frac{E_x}{E_w} = \frac{AK_x}{AK_w} \quad \text{և} \quad E_x = E_w \frac{AK_x}{AK_w}, \quad (235)$$

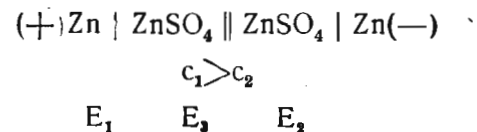
* Ընդունենք, որ այդ լարի լայնական կտրվածքը ամբողջ երկարությամբ նույնն է:

Այսպիսով, գալվանական էլեմենտի իրական էլ.2.ու.-ն որոշելու համար բավական է փորձնական ճանապարհով չափել ռեոստոպային հաղորդալարի հատվածների երկարությունները հետազոտվող էլեմենտի (AK_x) և Վեստոնի էլեմենտի (AK_w) կոմպենսացման ժամանակ: Հիշեցնենք, որ Վեստոնի էլեմենտի էլ.2.ու.-ն հայտնի է և հավասար է 1,0183 վ: Նկարագրված եղանակով աշխատելիս ակումուլյատորի էլ.2.ու.-ի բացարձակ արժեքը էական չէ, սակայն անհրաժեշտ է որպեսզի հետազոտվող էլեմենտի էլ.2.ու.-ն չգերազանցի ակումուլյատորի էլ.2.ու.-ին: էլ.2.ու.-ի չափումը կոմպենսացման մեթոդով կատարում են, երբ փորձնական եղանակով որոշում են էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքները, լուծույթների pH-ը և պոտենցիոմետրիկ տիտրման ժամանակը:

Ներկայումս կոմպենսացիոն եղանակով էլ.2.ու.-ն չափելու համար, արտադրում են ավելի հարմար և ճշգրիտ սարքեր՝ պոտենցիոմետրեր: Նրանց մեջ ռեոստոպային հաղորդալարի փոխարեն կան դիմադրությունների հավաքածուներ, որոնք հաջորդաբար միացնելիս հասնում են կոմպենսացման պահի ավելի ճշգրիտ որոշմանը: էլ.2.ու.-ի չափման ճշգրտությունը պոտենցիոմետրերի միջոցով կազմում է 10^{-5} — 10^{-6} վ (ՈՒՄՏ-1, P-375, P-307 և այլ տիպի պոտենցիոմետրեր):

94. Կոնցենտրացիոն շղթաներ: Դիֆուզիոն պոտենցիալ

Մինչև այժմ քննարկվում էին այնպիսի գալվանական էլեմենտներ, որոնք բաղկացած են տարբեր մետաղներից պատրաստված և նույն մետաղների աղերի լուծույթների մեջ ընկղմված երկու էլեկտրոդներից: Պարզվում է, որ էլեկտրական հոսանք կարելի է ստանալ նաև այնպիսի էլեմենտից, որի երկու էլեկտրոդները պատրաստված են միևնույն մետաղից և ընկղմված են այդ նույն մետաղի տարբեր կոնցենտրացիաների (C_1 և C_2) լուծույթների մեջ: Նման գալվանական էլեմենտի օրինակ է հետևյալ շղթան՝

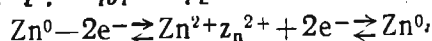


Այսպիսի էլեմենտները կոչվում են կոնցենտրացիոն:

Քանի որ էլեկտրոդների մետաղը նույնն է (Zn), ապա երկու էլեկտրոդների լուծելիությունը կլինի միատեսակ: Սակայն լուծույթների կոնցենտրացիաների տարբերության հետևանքով $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

հավասարակշռությունը երկու էլեկտրոդների մակերեսի մոտ կլինի տարբեր: Ավելի մեծ կոնցենտրացիայով լուծույթում՝ համեմատած ավելի փոքր կոնցենտրացիայով լուծույթի հավասարակշռության հետ, այն որոշ չափով տեղաշարժված կլինի դեպի ձախ: Այդ պատճառով փոքր կոնցենտրացիայով լուծույթում ընկղմված էլեկտրոդի վրա էլեկտրոնների ավելցուկը կլինի ավելի և այդ էլեկտրոդը կլինի ավելի բացասական, իսկ երկրորդը՝ ավելի քիչ էլեկտրաբացասական:

էլեկտրոդները միացնելիս առաջանում է հոսանք: էլեմենտի աշխատանքի հետևանքով լուծույթների կոնցենտրացիաները աստիճանաբար հավասարվում են: Ավելի փոքր կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթում $ZnSO_4$ -ի պարունակությունը մեծանում է թիթեղից դեպի լուծույթ ցինկի իոնների անցման հետևանքով և ավելի բարձր կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթից ծակոտկեն միջնապատի միջով SO_4^{2-} իոնների անցման շնորհիվ: Բարձր կոնցենտրացիայի լուծույթում ցինկի իոնների քանակը փոքրանում է թիթեղի մակերեսի վրա նրանց արտադատման շնորհիվ: Միևնույն ժամանակ ազատված SO_4^{2-} իոնները շարժվում են դեպի ավելի ցածր կոնցենտրացիայի լուծույթ: Հետևաբար, $ZnSO_4$ -ի կոնցենտրացիան լուծույթում փոքրանում է: $ZnSO_4$ -ի մեծ և փոքր կոնցենտրացիայի լուծույթներում գտնվող էլեկտրոդների վրա կատարվում են հետևյալ դեակցիաները՝



Ինչքան մեծ է վերցված լուծույթների կոնցենտրացիաների տարբերությունը, այնքան ավելի մեծ է կոնցենտրացիոն էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն: Երբ լուծույթների կոնցենտրացիաները կհավասարվեն, էլեմենտը կդադարի հոսանք տալուց ($E=0$): Նկարագրված պրոցեսներին նման պրոցեսներ կատարվում են նաև այնպիսի էլեմենտներում, որոնք բաղկացած են երկու արծաթյա, երկու պղնձյա, երկու երկաթյա և այլ էլեկտրոդներից, որոնք ընկղմված են այդ մետաղների աղերի տարբեր կոնցենտրացիաների լուծույթների մեջ: Ցանկացած կոնցենտրացիոն գալվանական շղթաներում միշտ ավելի դրականը այն էլեկտրոդն է, որը ընկղմված է ավելի մեծ կոնցենտրացիայով լուծույթի մեջ, իսկ ավելի բացասականը (քիչ դրական)՝ այն էլեկտրոդը, որը շփման մեջ է գտնվում փոքր կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթի հետ:

Քանի որ միևնույն մետաղի համար նորմալ պոտենցիալների տարբերությունը հավասար է զրոյի, և իոնների լիցքը միատեսակ է, ապա կոնցենտրացիոն էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն հաշվարկում են (231)-ի հիման վրա ըստ հետևյալ բանաձևի ($25^\circ C$)՝

$$E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}, \quad (236)$$

որտեղ n -ը աղի մեջ կատիոնի լիցքն է, c_1 -ը ավելի կոնցենտրիկ լուծույթում մետաղի իոնների կոնցենտրացիան է, c_2 -ը ավելի քիչ կոնցենտրիկ լուծույթում մետաղի իոնների կոնցենտրացիան է:

Ավելի ճշգրիտ արդյունքներ են ստացվում, երբ էլ.շ.ու.-ն հաշվարկելիս իոնների կոնցենտրացիաների փոխարեն վերցնում ենք նրանց ակտիվությունը՝

$$E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (237)$$

կամ

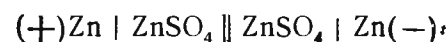
$$E = \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2}, \quad (238)$$

որտեղ c_1 -ը և c_2 -ը՝ աղերի կոնցենտրացիաներն են լուծույթներում; f_1 -ը և f_2 -ը՝ լուծույթներում էլեկտրոլիտների ակտիվության գործակիցները:

Չափելով համապատասխան կոնցենտրացիոն էլեմենտների էլ.շ.ու.-ն, կարելի է մեծ ճշգրտությամբ գտնել լուծույթներում էլեկտրոլիտների ակտիվության գործակիցները:

Գալվանական էլեմենտներում բացի մետաղ-լուծույթ սահմանում գոյացող էլեկտրոդային պոտենցիալների, նկատվում է նաև երկու լուծույթների շփման սահմանում փոքր պոտենցիալի ($0,03$ Վ չգերազանցող) գոյացում: Դա, այսպես կոչված, դիֆուզիոն պոտենցիալն է, որը գոյանում է այն դեպքերում, երբ շփվող լուծույթներում կա իոնների շարժունակության տարբերություն:

Քննարկենք դիֆուզիոն (E_3) պոտենցիալի գոյացման մի մասնավոր դեպք՝ նախկինում քննարկված կոնցենտրացիոն գալվանական էլեմենտի օրինակով՝



$$c_1 > c_2$$

$$E_1 \quad E_3 \quad E_2$$

Կատարվում է $ZnSO_4$ -ի դիֆուզիա c_1 կոնցենտրացիայով լուծույթից դեպի c_2 կոնցենտրացիայով լուծույթը: SO_4^{2-} իոնը, իբրև ավելի շարժունակ ($l_{1/2} SO_4^{2-} = 6,87$; $l_{1/2} Zn^{2+} = 4,50$), առաջ է անցնում ավելի նվազ շարժունակ Zn^{2+} -ի իոնից: Դրա հետևանքով ավելի փոքր կոնցենտրացիայով լուծույթում կգոյանա SO_4^{2-} իոնների ավելցուկ և լուծույթը կլիցքավորվի բացասականորեն: Եվ ընդհակառակը, ավելի կոնցենտրիկ լուծույթում կլինի դրականորեն լիցքավորված Zn^{2+} իոնների ավելցուկ և այն ձեռք կբերի դրական լիցք: SO_4^{2-} և Zn^{2+} իոնների տարբեր շարժունակության հետևանքով առաջանում է պոտենցիալների տարբերու-

թյուն: իոններից գոյացած կրկնակի շերտը հետագայում դանդաղեցնում է SO_4^{2-} իոնների ավելի արագ շարժումը և, հակառակը, արագացնում է ցինկի իոնների ավելի դանդաղ շարժումը, որի արդյունքում իոնների լրիվ շերտը ամբողջությամբ տեղաշարժվում է նոսր լուծույթի կողմը, ըստ որում պահպանվում է պոտենցիալի թռիչքը: Դիֆուզիոն պոտենցիալը հաշվարկում են ըստ հետևյալ բանաձևի՝

$$E_{\text{դիֆ}} = \frac{l_- - l_+}{l_+ + l_-} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_+}{c_-}, \quad (239)$$

որտեղ l_- -ն և l_+ -ն՝ անիոնի և կատիոնի շարժունակություններն են; c_+ -ը և c_- -ը՝ աղերի կոնցենտրացիաները լուծույթներում:

Դիֆուզիոն պոտենցիալը համեմատական է անիոնի և կատիոնի շարժունակությունների տարբերությանը, ըստ որում ավելի նոսր լուծույթը միշտ ընդունում է ավելի շարժունակ իոնի լիցքի նշանը: Եթե $l_+ = l_-$, ապա դիֆուզիոն պոտենցիալը հավասար է զրոյի:

Քլ-շու-ի ճշգրիտ հաշվարկների ժամանակ անհրաժեշտ է հաշվի առնել դիֆուզիոն պոտենցիալի մեծությունը: Սովորաբար $E_{\text{դիֆ}}$ -ը աշխատում են զգալիորեն իջեցնել, որպեսզի հետագայում այն անտեսեն: Դրան հասնում են կիսաէլեմենտների միջև մտցնելով միջանկյալ չեզոք էլեկտրոլիտ, որի կոնցենտրացիան շատ ավելի մեծ է, քան կիսաէլեմենտներում լուծույթների կոնցենտրացիան: Այդ նպատակի համար, սովորաբար օգտագործում են KCl -ի և KNO_3 -ի լուծույթները, որոնց իոնների շարժունակություններում գրեթե չկա տարբերություն:

Կիսաէլեմենտների լուծույթները իրար միացնելու համար շատ հաճախ օգտագործում են U -աձև խողովակների տեսքով աղային կամըր-չակներ, որոնք լցված են կալիումի քլորիդի հազեցած լուծույթով կամ կալիումի քլորիդի և ագար-ագարի դոնդողով:

95. Օքսիդացման-վերականգնման շղթաներ

Գալվանական էլեմենտների աշխատանքի ժամանակ էլեկտրոդների վրա կատարվում են օքսիդացման-վերականգնման պրոցեսներ: Սակայն էլեկտրոդի նյութը այդ պրոցեսներում միշտ չէ որ փոխվում է: Մի շարք դեպքերում էլեկտրոդի նյութը ոչ մի մասնակցություն չի ունենում էլեկտրաքիմիական ռեակցիաներում, այլ ծառայում է միայն էլեկտրոդների մատուցելու և հեռացնելու համար, որոնք առաջանում են այլ նյութերի միջև քիմիական ռեակցիայի հետևանքով: Քիմիապես իներտ մետաղներից պատրաստված ալոպիսի էլեկտրոդները անվանվեցին օֆսիդացման-վերականգնման էլեկտրոդներ, իսկ նրանցից կազմված շղթաները՝

օֆսիդացման-վերականգնման շղթաներ: Օքսիդացման-վերականգնման էլեկտրոդի կամ ռեդօֆս-էլեկտրոդի* օրինակ կարող է ծառայել պլատինե թիթեղը, որը ընկղմված է երկաթի (III) և (II) քլորիդների աղերի խառնուրդ պարունակող լուծույթի մեջ: Օքսիդացման ցածր աստիճանով էլեմենտի միացությունը անվանում են վերականգնված, իսկ օքսիդացման բարձր աստիճանով նրա միացությունը՝ օքսիդացված ձև: Եթե ալոպիսի էլեկտրոդը միացնենք որևէ այլ էլեկտրոդին և կազմենք գալվանական էլեմենտ, ապա այդ էլեկտրոդի վրա կընթանա դարձելի $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ ռեակցիա:

Ռեակցիայի ուղղությունը կախված է շղթայում տվյալ էլեկտրոդի բացասական կամ դրական լինելուց: Այն դեպքում, երբ էլեկտրոդը բացասական է, այն տալիս է էլեկտրոններ երկրորդ էլեկտրոդին, և ռեակցիան ընթանում է օքսիդացման կողմը: Երբ այն դրական է, ապա ի հաշիվ ստացվող էլեկտրոնների, ռեակցիան ընթանում է հակառակ ուղղությամբ (վերականգնման կողմը):

Օքսիդացման-վերականգնման էլեկտրոդների վրա կարող են օքսիդանալ (կամ վերականգնվել) ամենատարբեր կատիոններ, անիոններ, ինչպես նաև անօրգանական և օրգանական նյութերի չեզոք մոլեկուլներ: Ալոպիսի էլեկտրոդների պոտենցիալները կախված են օքսիդացման-վերականգնման պրոցեսին մասնակցող իոնների կամ մոլեկուլների բնույթից, օֆսիդացված և վերականգնված ձևերի կոնցենտրացիաներից և ջերմաստիճանից:

Ակնհայտ է, որ Fe^{3+} իոնների օքսիդիչ ակտիվությունը (օֆսիդացված ձև) այնքան ավելի մեծ կլինի, ինչքան մեծ է նրանց կոնցենտրացիան լուծույթում և ինչքան փոքր է Fe^{2+} -ի կոնցենտրացիան (վերականգնված ձև): Հետևաբար, տվյալ իոնների զույգի օքսիդացման պոտենցիալը պետք է աճի $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ հարաբերակցության աճի հետ կամ, ընդհանուր դեպքում, օքսիդացված և վերականգնված ձևերի կոնցենտրացիաների հարաբերակցության մեծացման հետ:

Օքսիդացման պոտենցիալների հաշվարկը կատարում են ըստ հետևյալ բանաձևի՝

$$E_{\text{օքսիդ}} = E_{\text{օքսիդ}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{օքսիդ.}]}{[\text{վերականգն.}]}, \quad (240)$$

որտեղ $E_{\text{օքսիդ}}$ -ը տվյալ զույգի օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալն է՝ Վ, [օքսիդ], [վերականգն.] օքսիդացված և վերականգնված

* Ռեդօֆս անվանումը կազմվել է redictio (վերականգնում) և oxydatio (օքսիդացում) բառերի սկզբնական վանկերից:

ձևերի կոնցենտրացիաներն են (ավելի ճիշտ, ակտիվությունները),
 ուր էլեկտրոնների թիվն է, որոնք ստացվում են (կամ կորչում են), երբ
 օքսիդացված ձևը փոխարկվում է վերականգնված ձևի (կամ հակառակը),
 $E^{\circ}_{\text{օքսիդ.}}$ -ը նորմալ օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալն է:

(240) Հավասարումից հետևում է, որ եթե $[\text{օքսիդ.}] = [\text{վերա-}$
 $\text{կանգն.}]$, ապա $E_{\text{օքսիդ.}} = E^{\circ}_{\text{օքսիդ.}}$, այսինքն ռեդօքս համակարգի պո-
 տենցիալը, որը դիտվում է օքսիդացված և վերականգնված ձևերի կոն-
 ցենտրացիաների (ակտիվությունների) հավասարության դեպքում, նոր-
 մալ օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալն է: Ներկայումս բաղ-
 մաթիվ համակարգերի նորմալ օքսիդացման-վերականգնման պոտեն-
 ցիալները չափված են նորմալ ջրածնական էլեկտրոդի նկատմամբ: Այդ
 պոտենցիալներից մի քանիսը բերված են 17-րդ աղյուսակում:

Աղյուսակ 17

Նորմալ օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալները ջրում 25° C-ում

էլեկտրոդ	էլեկտրոդային պրոցես	$E^{\circ}_{\text{օքս.}}, \text{ V}$
$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,4
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,153
$\text{Cu}^{+}, \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+0,167
Հիդրոքսիդային ֆինոն H^{+}	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,6994
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Ti}^{+}, \text{Ti}^{3+}$	$\text{Ti}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^{+}$	+1,25
$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+}$	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{PbO}_2, \text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{+} + \text{SO}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$2\text{F}^{-}, \text{F}_2$	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^{-}$	+2,85

Քանի որ օքսիդացման պոտենցիալների մեծացման հետ նյութերի
 օքսիդացման ընդունակությունն աճում է, իսկ վերականգնմանը՝ նվա-
 ճում, ապա առավել ուժեղ օքսիդիչները տեղավորված են աղյուսակի
 ստորին մասում ($\text{F}_2, \text{PbO}_2, \text{MnO}_4^{-}$ և այլն): Բոլոր օքսիդիչներից ուժե-
 ղագույնը ֆտորն է ($E^{\circ}_{\text{օքս.}} = 2,85 \text{ V}$): Աղյուսակի վերևում զետեղված են
 օքսիդացման փոքր արժեքներ ունեցող իոնները, այսինքն այն իոնները,
 որոնք օժտված են վերականգնման նորմալ պոտենցիալի մեծ արժեքով
 ($\text{Cr}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ և այլն): Յուրաքանչյուր էլեկտրոդ իրենից ներքև գտնվող
 որևէ մեկ այլ էլեկտրոդի հետ կազմելով զույգ՝ դառնում է գալվանա-
 կան էլեմենտի բացասական էլեկտրոդը, այսինքն նրա վրա կընթանա
 օքսիդացման պրոցեսը: Երկրորդ էլեկտրոդը, օժտված լինելով պոտեն-
 ցիալի ավելի մեծ դրական արժեքով, դրական էլեկտրոդ է, և նրա վրա
 էլեմենտի աշխատանքի ժամանակ կատարվում է վերականգնման պրո-

ցեսը: 17-րդ աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ շատ օքսիդացման-
 վերականգնման ռեակցիաներ ընթանում են H^{+} -ի մասնակցությամբ:
 Այդպիսի համակարգերի օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալը
 կախված կլինի ոչ միայն օքսիդացված և վերականգնված ձևերի կոնցեն-
 տրացիաներից (ակտիվությունից), այլ նաև լուծույթում եղած ջրածնի
 իոնների ակտիվ կոնցենտրացիայից:

Հաջորդ պարագրաֆում ցույց կտրվի, թե ինչպես քինոն-հիդրոքինոն
 համակարգի օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալի չափումը կա-
 րող է օգտագործվել ջրածնի իոնների ակտիվության և միջավայրի
 ջրածնական ցուցիչի (pH) որոշման համար:

Օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալների և այս կամ այն
 քիմիական համակարգում նրա մեծության վրա ազդող գործոնների մասին
 ուսմունքը լայնորեն կիրառվում է անալիտիկ քիմիայում՝ օքսիդաչափման
 մեթոդում:

96. Ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայի պոտենցիոմետ- րական որոշումը

Ջրածնական իոնները մեծ ազդեցություն են գործում շատ քիմիա-
 կան և կենսաքիմիական պրոցեսների ընթացքի վրա: Այդ պատճառով
 ծայրաստիճան անհրաժեշտ է այդ իոնների ճշգրիտ որոշումը, նրանց
 պարունակության կարգավորումը այս կամ այն համակարգերում, ինչպես
 լաբորատոր հետազոտություններում, այնպես էլ արտադրության մեջ
 (օրինակ՝ տեքստիլ, սննդի, կաշվի արտադրություններում, թղթի արտա-
 դրության մեջ, ինչպես նաև էլեկտրոլիզով մետաղների ստացման և զրտ-
 ման ժամանակ, գալվանատեխնիկայում):

Լուծույթում ջրածնական իոնների կոնցենտրացիայի արտահայտման
 ամենահարմար և ընդունված եղանակը ջրածնական ցուցիչն է՝ pH-ը,
 որը լուծույթում եղած ջրածնական իոնների կոնցենտրացիայի բացասա-
 կան լոգարիթմն է՝

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^{+}} \quad (241)$$

Փորձնական որոշման ժամանակ գտնում են ոչ թե ջրածնական
 իոնների կոնցենտրացիան, այլ նրանց $a_{\text{H}^{+}}$ -ը՝ ակտիվությունը, այդ
 պատճառով էլ ավելի ճիշտ կլինի գրել.

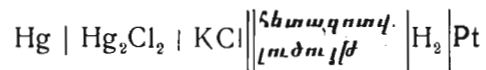
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^{+}} \quad (242)$$

Սակայն գործնականում բավական նոսր լուծույթների հետ աշխա-
 տելիս հաճախ անտեսում են ջրածնական իոնների ակտիվության և

կոնցենտրացիայի միջև եղած տարբերությունը: Հետագա դատողություններում կօգտագործվի (241) հարաբերակցությունը:

Լուծույթների pH-ը որոշելու համար կիրառում են կոլորիմետրական և պոտենցիոմետրական մեթոդները: Կոլորիմետրական որոշման ժամանակ օգտագործում են գունավոր ինդիկատորներ: Մեթոդը բավարար չափով ճշգրիտ չէ: Ավելի ճշգրիտ են pH-ի պոտենցիոմետրական չափումները: Այդպիսի չափումների էությունը հանգում է գալվանական շղթայի էլ.շ.ու.-ի որոշմանը, որը բաղկացած է, այսպես կոչված, ինդիկատորային և համեմատական էլեկտրոդից: pH-ի որոշման ժամանակ իբրև ինդիկատորային էլեկտրոդներ օգտագործում են ջրածնական, քինհիդրոնային և այլ էլեկտրոդներ, որոնք դարձելի են ջրածնի իոնների նկատմամբ: Այդ էլեկտրոդների պոտենցիալները կախված են լուծույթում ջրածնական իոնների կոնցենտրացիայից: Համեմատման էլեկտրոդի պոտենցիալը կախված չէ որոշվող իոնների կոնցենտրացիայից: Սովորաբար իբրև համեմատման էլեկտրոդներ ծառայում են կալոմելային կամ քլորարծաթային էլեկտրոդները: Նրանց օգնությամբ որոշվում է միայն ինդիկատորային էլեկտրոդի պոտենցիալը (ըստ էլ.շ.ու.-ի), որի մեծությունը կախված է տվյալ լուծույթում ջրածնական իոնների կոնցենտրացիայից:

Քննարկենք ջրածնական և քինհիդրոնային էլեկտրոդներով pH-ի պոտենցիոմետրական որոշումների էությունը: Ջրածնական էլեկտրոդով աշխատելիս գալվանական շղթան կազմում են կալոմելային և ջրածնական էլեկտրոդներով՝



և չափում այդ շղթայի էլ.շ.ու.-ն կոմպենսացիոն մեթոդով (տես § 93): Ջրածնական-կալոմելային շղթայի էլ.շ.ու.-ն՝ $E = E_{4.4} - E_{2p.4}$

$$E_{2p.4} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+} + 0.0591 \lg C_{\text{H}^+}$$

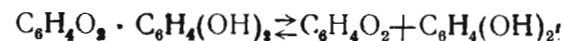
Քանի որ $E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$, ապա $E_{2p.4} = 0.0591 \lg C_{\text{H}^+} (25^\circ\text{C}-ում)$: Այդ ջերմաստիճանում հազեցած կալոմելային էլեկտրոդի պոտենցիալը գտնում են տեղեկատվից: Տեղադրելով $E_{2p.4}$ -ի և $E_{4.4}$ -ի արժեքները, կստանանք $E = 0.2438 - 0.059 \lg C_{\text{H}^+}$: Հաշվի առնելով (241)-ը, կարելի է գրել.

$$E = 0.2438 + 0.059 \text{pH}, \quad (243)$$

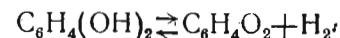
որտեղից

$$\text{pH} = \frac{E - 0.2438}{0.059}, \quad (244)$$

Այսպիսով, ճշգրտորեն չափելով շղթայի էլ.շ.ու.-ն, (244) հավասարումով կարելի է հաշվարկել pH-ը (հետևաբար և ջրածնի իոնների կոնցենտրացիան կամ նրանց ակտիվությունը տվյալ լուծույթում): Սակայն գազանման ջրածնի շիթի ճնշման կարգավորման հետ կապված բարդությունների պատճառով (տես § 91) լուծույթների pH-ը չափելիս հազվադեպ են օգտագործում ջրածնական էլեկտրոդ: Ավելի հաճախ այդ նպատակների համար օգտագործվում է իր կառուցվածքով ավելի պարզ ֆիննիդրոնային էլեկտրոդը: Դա հարթ պլատինե էլեկտրոդ է, որն ընկերված է H^+ իոններ պարունակող հետազոտվող լուծույթի մեջ, որտեղ մինչև հազեցման աստիճանը լցված է քինհիդրոն: Քինհիդրոնը՝ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \times \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ քինոնի և հիդրոքինոնի էկվիմոլեկուլային միացությունն է ջրածնական կապի առկայությամբ (տես § 19) և ջրում դժվարալուծ, մուգ կանաչ գույնի փայլուն բյուրեղներ է: Ջրածնական կապի առկայության շնորհիվ քինհիդրոնը (ք.հ) լուծույթում դարձելիորեն տրոհվում է քինոնի (ք) և հիդրոքինոնի (հ.ք)՝



Հիդրոքինոնը իր հերթին մասամբ տրոհվում է, գոյացնելով քինոն և մոլեկուլային ջրածին, ըստ հետևյալ ռեակցիայի՝



Այդ տրոհման հավասարակշռության հաստատունը հավասար է՝

$$K = \frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{ք}}}{C_{\text{հ.ք}}}$$

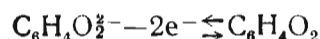
Քանի որ հազեցած լուծույթում քինոնի և հիդրոքինոնի կոնցենտրացիաները հաստատուն են, ապա ջրածնի կոնցենտրացիան այդպիսի լուծույթում նույնպես կլինի հաստատուն մեծություն: Այդ ջրածինը մասամբ ծախսվում է պլատինե էլեկտրոդի հազեցման վրա, իսկ մասամբ էլ գտնվում է լուծույթում: Բայց տվյալ դեպքում մաքուր ջրածին չի տրվում համակարգի մեջ, այլ գոյանում է լուծույթում հիդրոքինոնի քինոնի քիմիական փոխարկման շնորհիվ:

Ի տարբերություն ջրածնական էլեկտրոդի, որտեղ անհրաժեշտ պահպանել H_2 -ի 101325 H/մ² ճնշում, քինհիդրոնային էլեկտրոդու պլատինի հազեցումը կատարվում է ջրածնի հաստատուն և անշաղճաճնշման տակ: Հիդրոքինոնի դարձելի փոխարկումը քինոնի կարող է կատարվել գալվանական էլեմենտի աշխատանքի ժամանակ, որի մի էլեկտրոդը քինհիդրոնային էլեկտրոդ է: Այդ դեպքում ընթանում է օքսիդացման-վերականգնման դարձելի պրոցես, որի ուղղությունը կախված է նրանից, թե քինհիդրոնային էլեկտրոդը դրական էլեկտրոդ է, թե բացա-

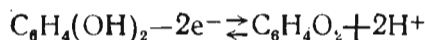
սական (տես § 95), Հիդրոքինոնը, լինելով թույլ թթու, ջրում դիսոցվում է հետևյալ իոններին՝



$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ հիդրոքինոնի իոնը, կորցնելով երկու էլեկտրոն, դարձնելիորեն փոխարկվում է քինոնին՝



Գումարային տեսքով՝



(հք) վերականգնված ձև

(ք) օքսիդացված ձև

հք $\rightleftharpoons$ ք օքսիդացման-վերականգնման դարձելի համակարգի պոտենցիալը քինոնի հագեցած լուծույթում կախված է միայն լուծույթի ջրածնի կոնցենտրացիայից՝

$$E_{\text{ք}} = E_{\text{հք}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{c_{\text{ք}} \text{C}_{\text{H}^+}}{c_{\text{հք}}}$$

քանի որ $c_{\text{ք}} = c_{\text{հք}}$, ապա՝

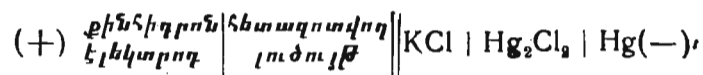
$$E_{\text{ք}} = E_{\text{հք}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \text{C}_{\text{H}^+}$$

կամ

$$E_{\text{ք}} = E_{\text{հք}}^{\circ} + 0.059 \lg \text{C}_{\text{H}^+} \quad (245)$$

Քինոնի լուծույթում էլեկտրոդի նորմալ $E_{\text{ք}}^{\circ}$ պոտենցիալը չափված է ջրածնական էլեկտրոդի նկատմամբ և 25°C -ում հավասար է 0,6994 Վ (տես № 17 աղյուսակը)։

Լուծույթի pH-ը որոշելիս, քինոնի լուծույթում էլեկտրոդի կիրառմամբ՝ կոմպենսացիոն մեթոդի օգնությամբ, ճշգրիտ կերպով չափում են քինոնի լուծույթի pH-ը և կալուսելային շղթայի էլ.շ.ու.ն.



Տվյալ դեպքում քինոնի լուծույթում էլեկտրոդը ավելի դրական է, հաշվի առնելով (245)-ը կարելի է գրել՝

$$E = E_{\text{ք}} - E_{\text{էլ.շ.ու.ն.}} = E_{\text{ք}}^{\circ} + 0.059 \lg \text{C}_{\text{H}^+} - E_{\text{էլ.շ.ու.ն.}},$$

$$-0.059 \lg \text{C}_{\text{H}^+} = E_{\text{ք}}^{\circ} - E_{\text{էլ.շ.ու.ն.}} - E,$$

կամ

$$0.059 \text{pH} = E_{\text{ք}}^{\circ} - E_{\text{էլ.շ.ու.ն.}} - E,$$

որտեղից

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{ք}}^{\circ} - E_{\text{էլ.շ.ու.ն.}} - E}{0.059} \quad (246)$$

Տվյալ ջերմաստիճանում $E_{\text{ք}}^{\circ}$ — $E_{\text{էլ.շ.ու.ն.}}$ տարբերությունը գտնում են տեղեկատու աղյուսակներից։ Քինոնի լուծույթում էլեկտրոդի pH-ի որոշումը շատ ավելի հասարակ է, քան ջրածնականով, բայց քինոնի լուծույթի կարելի օգտագործել հիմնային միջավայրերում (երբ $\text{pH} > 8$), քանի որ հիմքի ազդեցության տակ, ինչպես նաև ուժեղ օքսիդիչների կամ վերականգնիչների առկայությամբ քայքայվում է։

97. Պոտենցիոմետրական տիտրում

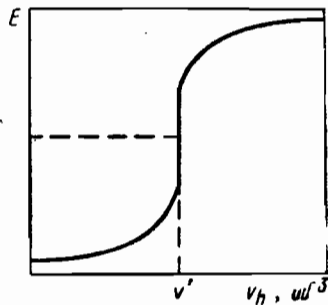
Պոտենցիոմետրական տիտրումը գործնականում հաճախ կիրառվող կարևոր ֆիզիկաքիմիական անալիզի մեթոդներից մեկն է։ Նրա հիմքում ընկած է տիտրման ընթացքում ինդիկատորային էլեկտրոդների պոտենցիալների չափումը, որոնք ընկղմված են հետազոտվող լուծույթի մեջ։ Հայտնի է, որ էլեկտրոդային պոտենցիալները կախված են ոչ միայն նյութի բնույթից, այլ նաև լուծույթում եղած այն իոնների C կոնցենտրացիայից, որոնց նկատմամբ տվյալ էլեկտրոդը դարձելի է՝

$$E_{\text{Me/Me}^{n+}} = E_{\text{Me/Me}^{n+}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}$$

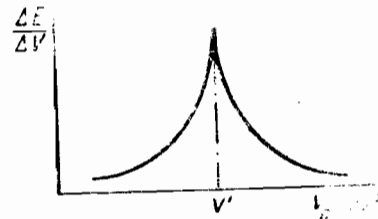
Քանի որ տիտրման ընթացքում անընդհատ փոխվում է որոշվող իոնի կոնցենտրացիան, ուստի և միաժամանակ կփոխվի էլեկտրոդի պոտենցիալը։ Այն էլեկտրոդը, որի պոտենցիալը կախված է տվյալ իոնի կոնցենտրացիայից և փոխվում է այդ կոնցենտրացիայի փոփոխելու հետ, կոչվում է ինդիկատորային էլեկտրոդ։

Պոտենցիոմետրիկորեն կարելի է կատարել բազմաթիվ անալիտիկ որոշումներ, օգտագործելով ծավալային անալիզի տարբեր մեթոդները, օրինակ՝ նստեցման, չեզոքացման, օքսիդաչափական և այլն։ Սակայն յուրաքանչյուր կոնկրետ դեպքում անհրաժեշտ է ճիշտ ընտրել համապատասխան ինդիկատորային էլեկտրոդը, որի պոտենցիալը նկատելի կերպով կազմվի լուծույթում որոշվող իոնների կոնցենտրացիայի փոփոխությունից։ Տեսական հաշվարկը և փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ ինդիկատորային էլեկտրոդի պոտենցիալի ամենամեծ փոփոխությունը նկատվում է էկվիվալենտ կետի մոտակայքում։ Այսպիսով, էլեկտրոդային պոտենցիալի կտրուկ փոփոխությունը յուրատեսակ ինդիկատոր է, որը ցույց է տալիս տիտրման ավարտը։

նյութերի որոշման պոտենցիոմետրական մեթոդը արագ և ճշգրիտ մեթոդ է, քանի որ այն հիմնվում է ֆիզիկական սարքերի օբյեկտիվ ցուցմունքների վրա: Որոշ դեպքերում այս մեթոդը անփոխարինելի է (օրինակ՝ ներկված և պղտոր լուծույթները տիտրելիս, նյութերի բարդ խառնուրդների անալիզի ժամանակ):



Նկ. 82. Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով պոտենցիոմետրական տիտրման կորը ($E-V$ կոորդինատներում)



Նկ. 83. Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով պոտենցիոմետրական տիտրման կորը ($\frac{dE}{dV}-V$ կոորդինատներում)

Իբրև օրինակ քննարկենք ուժեղ թթվի (HCl) լուծույթի պոտենցիոմետրական տիտրումը հիմքի ($NaOH$) լուծույթով: Լուծույթների թթվայնությունը որոշելիս օգտագործում են նույն ինդիկատորային էլեկտրոդները, որոնք օգտագործվում են pH -ը չափելիս (ջրածնական, քինհիդրոնային և այլն): Ընդունենք, որ աշխատանքում օգտագործվում է ջրածնական էլեկտրոդ: Այն ընկղմում են հետազոտվող (տիտրվող) թթվի լուծույթի մեջ և աղային կամրջակի միջոցով միացնում որևէ համեմատման էլեկտրոդին, շատ հաճախ՝ կալոմելային էլեկտրոդին: Չափում են տվյալ ջրածնական-կալոմելային գալվանական էլեմենտի էլ.շ.ու.-ն սկզբնական պահին, իսկ հետո բյուրեղակայից հիմքի տիտրված լուծույթի որոշակի ծավալների ավելացման շափով շափումները կրկնում են մի քանի անգամ: Այդ ընթացքում ջրածնական իոնների կոնցենտրացիան թթվի լուծույթում աստիճանաբար կփոքրանա, իսկ pH -ը՝ կմեծանա:

Միաժամանակ կաճի նաև ջրածնական-կալոմելային շղթայի էլ.շ.ու.-ն, քանի որ էլ.շ.ու.-ի և լուծույթի pH -ի միջև գոյություն ունի գծային կախում [տես (243) հավասարումը]: pH -ի և էլ.շ.ու.-ի ամենամեծ փոփոխությունները (թոխջ) դիտվում են էկվիվալենտությամբ կետը անցնելիս, որից հետո, հիմքի ավելցուկի դեպքում, այդ փոփոխությունները նորից դառնում են աննշան և սահուն: Ստացված փորձնական տրվյալները տեղադրում են $E-V$ (նկ. 82) կոորդինատներում գրաֆիկի

վրա կամ կառուցում են ավելի ակնառու դիֆերենցիալ կոր $\Delta E/\Delta V-V$ կոորդինատներում (նկ. 83):

Պրոյեկտելով աբսցիսների առանցքի վրա E թռիչքի մեջտեղը (կամ դիֆերենցիալ կորի ամենամեծ վերելքի կետը), կարելի է որոշել էկվիվալենտության պահին համապատասխանող հիմքի լուծույթի ծավալը (V'):

Քանի որ անալիզի ենթարկվող թթվի այն ծավալը, որը վերցված է տիտրման համար (V_p) և աշխատանքային հիմքի լուծույթի նորմալությունը (N_s) հայտնի են, ապա $V' \cdot N_s = V_p \cdot N_p$ հարաբերակցությունից հեշտությամբ կարելի է որոշել թթվի նորմալությունը:

Թույլ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրելիս էլ.շ.ու.-ի թռիչքը ավելի քիչ է շեշտակի: Ուժեղ և թույլ թթուների խառնուրդների տիտրման կորերի վրա նկատվում է երկու թռիչք՝ առաջինը (զգալի) համապատասխանում է ուժեղ թթվի էկվիվալենտության պահին, երկրորդը (աննշան)՝ հիմքի կողմից թույլ թթվի լրիվ կապվելուն:

Պոտենցիոմետրիկորեն կարելի է որոշել Cl^- , Br^- , I^- իոնների և նրանց խառնուրդների պարունակությունը լուծույթներում արծաթի նիտրատի լուծույթով տիտրելիս: Իբրև ինդիկատորային էլեկտրոդ ծառայում է արծաթի թիթեղը, իսկ կապակցող լուծույթ՝ կալիումի նիտրատի լուծույթը: Օքսիդիչները և վերականգնիչները որոշելիս ինդիկատորային էլեկտրոդ է պատինեն թիթեղը: Տիտրման մեթոդի օգնությամբ կատարվող բոլոր պոտենցիոմետրական որոշումներում շատ կարևոր է ապահովել լուծույթների լավ խառնումը:

9. ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹԸ

98. Էլեկտրոլիտը օքսիդացման-վերականգնման պրոցես է

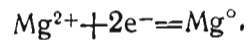
Գործնականում լայնորեն կիրառվող էլեկտրաքիմիական պրոցեսներից մեկը էլեկտրոլիզն է: Էլեկտրական հոսանքի ազդեցության տակ տեղի ունեցող նյութերի քիմիական փոփոխումը, որն ուղեկցվում է էլեկտրոդների վրա փոխադրման պրոդուկտների անջատմամբ և այլ կողմնակի երևույթներով, կոչվում է էլեկտրոլիզ:

Էլեկտրոլիզը իրականացնում են հատուկ անոթներում՝ էլեկտրոլիզյորներում: Որոնք լցնում են էլեկտրոլիտի լուծույթով կամ հալույթով: Էլեկտրոլիտի մեջ տեղադրում են երկու էլեկտրոդ, որոնք միացված են հաստատուն հոսանքի աղբյուրի դրական (անոդ) և բացասական (կատոդ) բևեռներին:

էլեկտրոլիզը հնարավոր է այն դեպքում, երբ էլեկտրոդների վրա գործադրվում է բավարար մեծության արտաքին լարում: Այդ լարումը էլեկտրոլիտում և արտաքին շղթայում առաջացնում է հոսանքի անցում, իսկ էլեկտրոդների մակերեսի վրա՝ էլեկտրաքիմիական ռեակցիաներ (կատոդային և անոդային): էլեկտրական հոսանքը էլեկտրոլիտում իոնների շարժում է դեպի էլեկտրոդները: Կատոդները մետաղների և ջրածնի դրականորեն լիցքավորված իոններ են, որոնք տեղափոխվում են դեպի կատոդ, անիոնները՝ բացասականորեն լիցքավորված թթվային մնացորդներ և OH^- իոններ են, որոնք տեղափոխվում են դեպի անոդ: էլեկտրոդներին հասնելիս իոնները շեղոքանում են և, փոխարկվելով ատոմների կամ մոլեկուլների, անջատվում են նրանց վրա: Ընդ որում, արտաքին շղթայում անոդից դեպի կատոդ անընդհատ տեղաշարժվում են էլեկտրոններ:

Քննարկենք հալված անջուր մագնեզիումի քլորիդի էլեկտրոլիզը: Այն իրագործում են արտադրական մեծ մասշտաբներով մաքուր մետաղական մագնեզիում ստանալու նպատակով: էլեկտրոլիզորի մեջ լցնում են անջուր աղը՝ MgCl_2 -ը, որը պարունակում է KCl -ի և CaCl_2 -ի փոքր քանակներ (հալման կետի իջեցման համար): Իբրև կատոդ ծառայում է երկաթյա էլեկտրոդը, իբրև անոդ՝ գրաֆիտը: Պրոցեսը իրականացվում է 700°C -ում, այդ պայմաններում աղը գտնվում է հալված և դիսոցիացված վիճակում ($\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$): էլեկտրական հոսանք անցկացնելիս ընթանում են հետևյալ պրոցեսները՝

ա) կատոդի վրա



բ) անոդի վրա



Հետևաբար, էլեկտրոլիզը էլեկտրական էներգիայի ազդեցության տակ ընթացող էլեկտրոլիտի իոնների օքսիդացման-վերականգնման էլեկտրոնային պրոցես է, որն ուղեկցվում է էլեկտրոդների վրա էլեկտրականապես շեղոք մասնիկների՝ ատոմների կամ մոլեկուլների անջատմամբ: Ի տարբերություն սովորական տիպի քիմիական օքսիդացման-վերականգնման ռեակցիաների, էլեկտրոլիզի ժամանակ ընթացող օքսիդացման և վերականգնման պրոցեսները տարածության մեջ բաժանված են: Քննարկված օրինակում և էլեկտրոլիզի բոլոր այլ դեպքերում կատոդի վրա կատարվում է վերականգնման պրոցես (էլեկտրոնների միացում), իսկ անոդի վրա՝ օքսիդացման պրոցես (էլեկտրոնների կորուստ): էլեկտրական հոսանքի օքսիդացման-վերականգնման հատկությունները չափազանց ուժեղ են արտահայտված:

էլեկտրոլիզի գործնական կիրառությունը

էլեկտրոլիզի օրինաչափությունները ապացուցվել են Մ. Ֆարադեյի կողմից, տարբեր նյութերի էլեկտրոլիզի ժամանակ ստացված բազմաթիվ փորձնական տվյալների անալիզի հիման վրա (1833—1834):

Ըստ Ֆարադեյի առաջին օրենքի էլեկտրոլիզի ժամանակ էլեկտրոդի վրա անջատվող նյութի քանակը (m) ուղիղ համեմատական է էլեկտրոլիտի միջով անցած էլեկտրականության քանակին.

$$m = kq, \quad (247)$$

որտեղ k-ն համեմատականության գործակից է:

k-ի ֆիզիկական իմաստը կարելի է պարզել, եթե ընդունենք $q=1$ կուլ: Այդ դեպքում՝ $m=k$, այսինքն k գործակիցը նյութի քանակն է (q), որն անջատվում է էլեկտրոդի վրա 1 կուլ. էլեկտրականություն անցկացնելիս: Այն անվանում են էլեկտրաֆիմիական էկվիվալենտ:

էլեկտրականության քանակը արտահայտված կուլոններով (կուլ) հավասար է հոսանքի ուժի (ամպերներով) և ժամանակի (վայրկյաններով) արտադրյալին՝

$$q = It:$$

Տեղադրելով q-ի արժեքը (247) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$m = kIt: \quad (248)$$

Ֆարադեյի երկրորդ օրենքը սահմանում է, որ տարբեր էլեկտրոլիտների լուծույթների կամ նրանց հալույթների միջով միևնույն քանակի էլեկտրականություն անցկացնելիս էլեկտրոդների վրա անջատվում է տվյալ նյութերի ֆիմիական էկվիվալենտներին համեմատական քանակությամբ նյութեր:

Օրինակ՝ եթե NaCl -ի, CuSO_4 -ի, AgNO_3 -ի լուծույթներով լցված էլեկտրոլիտիկ վաննաների միջով անցկացնենք միևնույն քանակի էլեկտրականություն և որոշենք կատոդի վրա անջատված նյութերի զանգվածները (ջրածնի, պղնձի, արծաթի), ապա կպարզվի, որ ամենաբարձր կանջատվի ջրածինը ($\text{E}_\text{H}=1$), իսկ ամենաշատը՝ արծաթը ($\text{E}_\text{Ag}=107,88$):

Ցանկացած նյութի 1 գ.-էկվ (է) անջատելու համար անհրաժեշտ է էլեկտրոլիտի միջով անցկացնել միևնույն քանակի էլեկտրականություն՝ մոտավորապես 96500 կուլ.-ի հավասար:

է: 96500 = k:1 առնչությունից կարելի է որոշել էլեկտրաքիմիական էկվիվալենտի արժեքը՝

$$k = \text{է. } 96500:$$

Տեղադրելով k -ի արժեքը (248) արտահայտության մեջ, կստանանք Ֆարադեյի երկու օրենքների միացյալ բանաձևը՝

$$m = \frac{E}{96500} J \tau, \quad (249)$$

էլեկտրոլիզի ժամանակ էլեկտրոդների վրա անջատված նյութի քանակը ուղիղ համեմատական է անցած էլեկտրականության քանակին և տվյալ նյութի փմիական էկվիվալենտին:

Ֆարադեյի օրենքները կարելի է բացատրել ատոմիստական տեսության տեսանկյունից: Դիցուք էլեկտրոլիզի է ենթարկվում արծաթի նիտրատի լուծույթը: Կատոդի վրա արծաթի իոնները շեղոքանում են, առաջացնելով ատոմներ՝ $Ag^+ + e^- = Ag^0$: Լիցքաթափված իոնների թիվը և առաջացած արծաթի ատոմների թիվը հավասար կլինի կատոդից ստացված էլեկտրոնների թվին: Քանի որ արծաթը միավալենտ է, հետևապես նրա գրամ-էկվիվալենտը հավասար է գրամ-ատոմական զանգվածին՝ $E_{Ag} = M$: Արծաթի ատոմների քանակը հավասար է Ավոգադրոյի N_A հաստատունին, այսինքն $6,025 \cdot 10^{23}$: Մեկ էլեկտրոնի լիցքը հավասար է $1,602 \cdot 10^{-19}$ կուլ: Հետևաբար մեկ գրամ-էկվիվալենտ արծաթ անջատելու համար (E_{Ag}) պահանջվում է $6,025 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500$ Կուլ:

Կարծիքի է ցույց տալ նաև, որ այդպիսի քանակությամբ էլեկտրականություն կպահանջվի ցանկացած նյութի մեկ գրամ-էկվիվալենտ անջատելու համար: Էլեկտրականության այն քանակը, որն անհրաժեշտ է էլեկտրոլիզի միջոցով մեկ գրամ-էկվիվալենտ ցանկացած նյութ անջատելու համար, կոչվում է Ֆարադեյի հաստատուն՝ $F = 96500$ Կուլ:

Ֆարադեյի օրենքների միջոցով առաջին անգամ կապ հաստատվեց էլեկտրականության քանակի և անջատված նյութի քանակի միջև: Դրա վրա հիմնվելով կարելի է գտնել անցկացված էլեկտրականության քանակը, նախօրոք քանակապես որոշելով էլեկտրոլիզի պրոդուկտները (կալոնոմետրի): Իրականացնելով էլեկտրոլիզը, կարելի է նաև եզրակացնել այս կամ այն նմուշներում նյութերի քանակական պարունակության մասին (էլեկտրաանալիզ, անալիզի կալոնոմետրական մեթոդ):

Էլեկտրոլիզը լայնորեն կիրառվում է տեխնիկայում, հատկապես քիմիական և մետալուրգիական արդյունաբերության մեջ: Այն կիրառում են միացություններից շատ մետաղների անջատման նպատակով, մետաղները խառնուրդներից մաքրելու համար (էլեկտրազտում), մետաղական արտադրանքները կոռոզիայից պաշտպանելու նպատակով մետաղածածկույթով պատելու ժամանակ (գալվանատեխնիկա), հիմքերի, քլորի, օքսիդիչների, վերականգնիչների, ծանր ջրի, որոշ օրգանական նյութերի ստացման և այլ նպատակների համար:

Էլեկտրոլիզի իրականացման սարքերի աշխատանքի շահավետության

մասին դատում են ըստ հոսանքի ելքի մեծության: Ելքը ըստ հոսանքի հավասար է գործնականորեն անջատված նյութի $m_{\text{թեօ.}}$ քանակի հարաբերությանը, Ֆարադեյի օրենքով հաշվարկված, $m_{\text{տես.}}$ քանակին: Ելքը ըստ հոսանքի, սովորաբար, արտահայտվում է տոկոսներով: Ինչքան փոքր է ելքը ըստ հոսանքի, հետևաբար, այնքան մեծ է էլեկտրական հոսանքի անարտադրողական ծախսը (հոսանքակորուստ, հոսանքի ծախսը անցանկալի, կոդմնակի պրոցեսների վրա և այլն):

Էլեկտրաանալիզը և անալիզի կոլոնոմետրական մեթոդը ներկայումս լայնորեն կիրառվող ֆիզիկաքիմիական անալիզի մեթոդներ են: Էլեկտրաանալիզ կատարելիս անալիզի ենթարկվող նյութը որևէ եղանակով լուծում են: Ստացված լուծույթի մեջ ընկղմում են նախօրոք կշռված ցանցանման պլատինե էլեկտրոդներ, որից հետո կատարում են էլեկտրոլիզ մինչև էլեկտրոդի վրա նյութի լրիվ անջատումը: Պրոցեսը կարող է ընթանալ կամ կատոդի, կամ անոդի վրա: Երբեմն նյութերը անջատվում են միաժամանակ երկու էլեկտրոդների վրա: Կատոդի վրա մաքուր վիճակում վերականգնվում է մետաղը, անոդի վրա տեղի է ունենում օքսիդացում և անջատվում է մետաղի օքսիդ: Էլեկտրոդների կշռի ավելացումով կարելի է հաշվարկել նյութի պարունակությունը ելանմուշում: Էլեկտրաանալիզի մեթոդով հարմար է համաձուլվածքի նույն կշռանմուշից որոշել պղնձի և կապարի բաղադրությունը: Կշռանմուշը լուծում են ազոտական թթվում և էլեկտրոլիզի պրոցեսը տանում են մինչև մետաղների լրիվ անջատումը: Այդ դեպքում կատոդի վրա անջատվում է պղինձը, իսկ անոդի վրա՝ PbO_2 -ը:

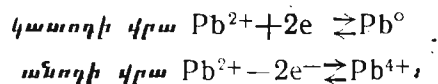
Կալոնոմետրական անալիզի ժամանակ նյութի քանակը անալիզի ենթարկվող օբյեկտում որոշում են ոչ թե էլեկտրոդների կշռի ավելացմամբ, այլ ըստ անցկացրած էլեկտրականության քանակի՝ $Q = I \tau$ (կուլ), որը չափում են ֆիզիկական սարքերի՝ կալոնոմետրերի օգնությամբ: Էլեկտրոլիզի ընթացքում անջատված նյութի զանգվածը հաշվարկում են Ֆարադեյի օրենքով (249):

100. Ակումուլյատորներ

Ակումուլյատոր է կոչվում այն գալվանական համակարգը, որը էլեկտրական հոսանքի ազդեցության տակ կարող է կուտակել քիմիական էներգիան և ըստ անհրաժեշտության այն տալ արտաքին շղթային էլեկտրական էներգիայի ձևով: Լիցքաթափման պրոցեսի ընթացքում ակումուլյատորներում կատարվող քիմիական ռեակցիաների էներգիան փոխարկվում է էլեկտրականի: Իսկ լիցքավորման ժամանակ, ընդհա-

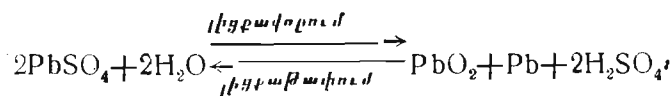
կառակը, էլեկտրական էներգիան անցնում է պոտենցիալ քիմիական էներգիայի, որը էլեկտրական հոսանքի ձևով արտահայտվում է միայն մեկուսացած ակումուլյատորում:

Ակումուլյատորները տարբերվում են ըստ էլեկտրոդների և էլեկտրոլիտի նյութերի քիմիական բնույթի, էլեկտրոդների կառուցվածքի, էլ.շ.ու. -ի մեծության և այլ հատկանիշների: Գործնականում առավել հաճախ օգտագործում են կապարային (քվային), կադմիում-նիկելային և երկաթ-նիկելային (հիմնային) ակումուլյատորները: Կապարային ակումուլյատորում էլեկտրոդների դերը կատարում են երկու կապարե թիթեղները, որոնք ծածկված են կապարի օքսիդով և ընկղմված են ծծմբական թթվի 25—30 %-ոց լուծույթի մեջ: Կապարի օքսիդը՝ PbO -ն, փոխազդելով ծծմբական թթվի հետ, առաջացնում է զովարալույծ $PbSO_4$ աղի թաղանթ: Երկու թիթեղներն էլ ունեն միատեսակ պոտենցիալ, իսկ էլ.շ.ու.-ն հավասար է զրոյի: Որպեսզի էլեկտրոդային պոտենցիալներում ստեղծվի տարբերություն, կատարում են լիցքավորում՝ ակումուլյատորի միջով հաստատուն էլեկտրական հոսանք անցկացնելով: Ընդ որում ընթանում է էլեկտրոլիզի պրոցես և էլեկտրոդների քիմիական բնույթը փոխվում է՝

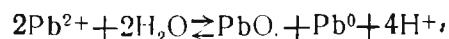


Այդ պատճառով կապարի օքսիդացման աստիճանները էլեկտրոդների վրա կզառնան տարբեր, որը պատճառ կհանդիսանա նրանց միջև պոտենցիալների տարբերության գոյացմանը:

Ակումուլյատորի լիցքաթափման ժամանակ ռեակցիաներն ընթանում են հակառակ ուղղությամբ՝ բացասական էլեկտրոդի վրա կատարվում է Pb^0 -ի օքսիդացումը՝ Pb^{2+} -ի, իսկ դրականի վրա Pb^{4+} -ի վերականգնումը Pb^{2+} -ի: Համակարգը գործում է իբրև օքսիդացման-վերականգնման զույգ: Հենց որ երկու էլեկտրոդների կապարը լիցքաթափման ժամանակ կանցնի երկվալենտ վիճակի, նորից հարկ կլինի կատարել ակումուլյատորի լիցքավորում: Ակումուլյատորում ընթացող պրոցեսները դարձելի են, դրանք կարելի է արտահայտել գումարային հավասարման տեսքով՝



Իոնական տեսքով՝



Հաշվի առնելով (240)-ը, ակումուլյատորի էլ.շ.ու.-ի համար կարելի է գրել.

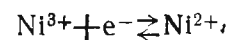
$$E_{\text{շ.ու.}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{2+}]},$$

Հաստատված է, որ կապարային ակումուլյատորի $E^0 = 1,74$ Վ.: $[Pb^{2+}]$ -ի կոնցենտրացիան կարելի է հաշվարկել տվյալ ջերմաստիճանում $PbSO_4$ -ի հալեցած լուծույթի կոնցենտրացիայից, իսկ $[Pb^{4+}]$ -ի կոնցենտրացիան որոշվում է PbO_2 -ի լուծելիությամբ: Տեղադրելով R , F , $[Pb^{2+}]$ և $[Pb^{4+}]$ կոնցենտրացիաների արժեքները $18^\circ C$ -ում, կստանանք $E_{\text{շ.ու.}}^{18^\circ} = 2,02$ Վ:

Մի քանի ակումուլյատորների հաջորդաբար միացումը հնարավորություն է տալիս ստանալու ավելի մեծ էլ.շ.ու.:

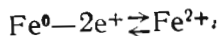
Ակումուլյատորի աշխատանքից ստացվող էլեկտրականության քանակը ուղիղ համեմատական է կապարի երկօքսիդի քանակին, որը գոյանում է նրա լիցքավորման ժամանակ, այդ պատճառով էլ աշխատում են անոդին տալ հնարավոր չափով մեծ մակերես: Կապարային ակումուլյատորները օժտված են կայուն աշխատանքային ռեժիմով և էներգիայի* տրման լավ գործակցով, որովհետև կողմնակի ռեակցիաների վրա նրա ծախսը աննշան է: Աշխատող ակումուլյատորի էլ.շ.ու.-ն բավական երկար ժամանակ պահպանվում է 2 Վ-ի սահմաններում, իսկ հետո ըսկըսում է աստիճանաբար ընկնել: 1,85 Վ-ից ցածր լարումը անթույլատրելի է: Ակումուլյատորը շարքից դուրս է գալիս, եթե այն երկար ժամանակ պահվում է չլիցքավորված վիճակում: Կապարային ակումուլյատորները լայնորեն կիրառվում են ավտոմոբիլային գործում, տրակտորների, տանկերի, սուզանավերի աշխատանքում և այլն: Նրանց թերությունն այն է, որ համեմատաբար ծանր են: Այդ պատճառով հնարավորության սահմաններում օգտագործում են ավելի թեթև ակումուլյատորներ՝ երկաթ-նիկելային և կադմիում-նիկելային:

Քննարկենք երկաթ-նիկելային ակումուլյատորների կառուցվածքն ու աշխատանքը: Իբրև էլեկտրոդներ ծառայում են երկաթը և նիկելի հիդրօքսիդը, իսկ իբրև էլեկտրոլիտ՝ կալիումի հիդրօքսիդի խիտ լուծույթը: Ակումուլյատորի աշխատանքի ժամանակ դրական էլեկտրոդի վրա տեղի է ունենում հետևյալ ռեակցիան՝

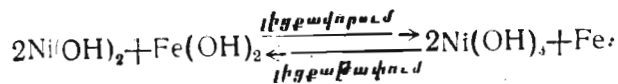


* Ակումուլյատորի օգտակար աշխատանքի գործակիցը արտահայտվում է լիցքաթափման ժամանակ ստացվող էներգիայի քանակի հարաբերությամբ նրա լիցքավորման համար ծախսվող էներգիայի քանակին:

Բացասական լիճան



Լիցքավորման ժամանակ նշված ռեակցիաները ընթանում են հակառակ ուղղությամբ: Գումարային օքսիդացման-վերականգնման ռեակցիան համապատասխանում է հետևյալ հավասարմանը՝



Հիմնային երկաթ-նիկելային ակտիվությամբ էլ.շ.ու.ն հավասար է 1,33—1,35 Վ: Հիմնային ակտիվությամբների օգտակար աշխատանքի գործակիցը ավելի ցածր է, քան թթվայիններինը: Աշխատանքի ընթացքում նրանք վերադարձնում են լիցքավորման ժամանակ կլանած էներգիայի միայն 50 %-ը: Մնացած էներգիան ծախսվում է կողմնակի պրոցեսների վրա: Հիմնային ակտիվությամբների առավելությունները համեմատած թթվայինների, հետևյալներն են՝ փոքր զանգվածը, ծառայության երկարատևությունը, խնամքի պարզությունը: Բոլոր համակարգերի ակտիվությամբների էլ.շ.ու.ն ժամանակի ընթացքում փոքրանում է:

101. Մետաղների կոռոզիան

Կոռոզիա կոչվում է նյութերի քայքայումը շրջապատող միջավայրի քիմիական և էլեկտրաքիմիական ազդեցության հետևանքով: Մետաղների կոռոզիան ժողովրդական տնտեսությանը առանձնապես մեծ վնաս է հասցնում: Իջեցնում է մետաղների մեխանիկական ամրությունը և պլաստիկությունը, մեծացնում մեքենայի մասերի միջև շփումը, վատացնում էլեկտրական հատկությունները, խախտում ապարատների հերմետիկությունը: Կոռոզիան առաջացնում է մետաղի անմիջական կորուստներ: Օրինակ՝ երկաթի համար, այդ կորուստները կազմում են նրա տարեկան արտադրանքի մոտ 10 %-ը:

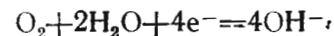
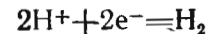
Ժամանակակից տեխնիկան օգտագործում է մեծ քանակությամբ մետաղներ և համաձուլվածքներ: Այդ պատճառով կոռոզիայից մետաղների պաշտպանության եղանակների մշակումը կարևոր ժողովրդատնտեսական պրոբլեմ է: Առանձնահատուկ նշանակություն ունի պայքարը մետաղների կոռոզիայի դեմ քիմիական ապարատաշինության, նավաշինության, նալթային արդյունաբերության, մետալուրգիայի մեջ, հրթիռային տեխնիկայում:

Շատ կատարվող պրոցեսների բնույթի տարբերում են մետաղների քիմիական և էլեկտրաքիմիական կոռոզիաները:

Էլեկտրական հոսանք չփոխանցող, ազդեցիվ միջավայրում (գազերը բարձր ջերմաստիճաններում, նավթը, բենզինը և այլ օրգանական նյութերը) կատարվում է մետաղի ուղղակի միացումը միջավայրի բաղադրիչ մասերին: Օրինակ՝ բարձր ջերմաստիճաններում օդի կամ վառարանների գազերի միջավայրում երկաթը օքսիդանում է թթվածնով և առաջացնում օքսիդաթաղանթ:

Էլեկտրոլիտներում նկատվում է մետաղի իոնների անցումը լուծույթ, որն ուղեկցվում է մետաղի մի մասից մյուս մասը կատարվող էլեկտրոնների էկվիվալենտ փոխանցումով: Հետևաբար, այդ պայմաններում կատարվող քայքայումը էլեկտրաքիմիական պրոցես է:

Անգամ մաքուր (առանց խառնուրդների) մետաղի մակերեսը լրիվ միասնե չէ: Այն բաղկացած է տարբեր մեծության բյուրեղներից, ըստ որում փոքր բյուրեղները օժտված են ավելի բարձր լուծելիությամբ, քան խոշորները: Անհամասնորոշված էլ ավելի է թեթևանում այն դեպքում, երբ մետաղը պարունակում է որևէ խառնուրդներ, միացություններ: Օրինակ՝ երկաթի տեխնիկական համաձուլվածքները միշտ պարունակում են երկաթի կարբիդի՝ Fe_3C -ի միացություններ: Էլեկտրահաղորդ միջավայրի հետ մետաղական մակերեսների շփման ժամանակ (օրինակ՝ ծովաջրի, մթնոլորտային խոնավության լուծված գազեր պարունակող ստորերկրյա ջրերի) առանձին մասերի պոտենցիալների տարբերության հետևանքով առաջանում են բազմաթիվ միկրոսկոպիկ մեծության գալվանական էլեմենտներ: Անոդների դերը կատարում են մետաղի հատիկները, անմաքուրվածքները և խառնուրդները գաղնում են կատաղներ: Անոդային պրոցեսների ժամանակ մետաղի իոնները բյուրեղացանցից անցնում են լուծույթի մեջ, իսկ մետաղում մնում են ավելցուկային էլեկտրոններ, որոնք տեղաշարժվում են դեպի կատոդները և առաջացնում նրանց վրա կատոդային պրոցեսներ:



Բերված հավասարումներից երևում է, որ H^+ իոնների կամ թթվածնի մոլեկուլների կոնցենտրացիաների մեծացումը հանգեցնում է կոռոզիայի պրոցեսի ուժեղացման, որովհետև կատոդային պրոցեսները այդ ժամանակ արագանում են: Օրինակ տարբեր մետաղների շփման ժամանակ կոռոզիայի պրոցեսը ընթանում է այն մետաղի լուծման ուղղությամբ, որն օժտված է ավելի բարձր էլեկտրաբացասական էլեկտրոդային պոտենցիալով (տես § 92): Ֆլյուպիսի համաձուլվածքների կոռոզիան, որոնք պարունակում են երկուսից ավելի մետաղներ և մետաղների տարբեր քիմիական միացություններ, ավելի բարդ է ընթանում: Տվյալ դեպքում մետաղի մակերեսին գոյանում են տարբեր տեսակի գալվանական զույ-

355

Երկրորդ մաս
ԿՈԼՈՒԴԱՅԻՆ ԲԻՄԻԱՅԻ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ

Գլուխ IX

ՅԱԾՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՈՒԼՏՐԱՄԻԿՐՈՆԵՏԵՐՈԳԵՆ
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԸ

102. Դիսպերսային համակարգեր: Կոլոիդային քիմիան
դիսպերսային համակարգերի ֆիզիկական քիմիան է

Գործնականում հաճախ հարկ է լինում առնչվել, այսպես կոչված դիսպերսային համակարգերի հետ:

• Դիսպերսային համակարգ է կոչվում այնպիսի երկ- կամ բազմակու- պոնենտային համակարգը, որտեղ մի նյութը (կամ մի քանիսը) գտնե- վում է հնարավոր չափով բարձրաստիճան մանրացման վիճակում և հավասարաչափ բաշխված է շրջապատող միջավայրում (լատին. dis- persus — ցրված):

• Մի նյութի մանրացրած մանր մասնիկների ամբողջությունը կազ- մում է դիսպերսված ֆազը, իսկ նրանց շրջապատող նյութը՝ դիսպերս- ման միջավայրը: Բնական դիսպերսային համակարգի օրինակ է մառա- խուղը, որը ջրի մանր կաթիլների կախույթ է (դիսպերսված ֆազ) օդում (դիսպերսման միջավայր): Դիսպերսային համակարգեր են նաև ցանկա- ցած կոլոիդային լուծույթը, ծուխը, փոշին, կաթը, յուղը, բնական ջրերը, որոնք պարունակում են տարբեր նյութեր, ինչպես մանր մասնիկների (մոլեկուլների, իոնների), այնպես էլ ավելի կոպիտ (պինդ) մասնիկների ձևով, որոնք գտնվում են կախված վիճակում (պղտորություն):

Դիսպերսային համակարգերը հետերոգեն են, քանի որ դիսպերսված

ֆազի և դիսպերսման միջավայրի մասնիկների միջև կա բաժանման մակերես, որն օժտված է ազատ մակերեսային էներգիայի որոշակի պաշարով:

Դիսպերսված ֆազի նյութի մանրացման աստիճանը կամ այլ կերպ՝ դիսպերսության աստիճանը, մասնիկների չափսին (տրամագծին) հա- կադարձ մեծություն է: Այլ կերպ ասած, դիսպերսության աստիճանը մասնիկների այն քիվն է, որ կարելի կլինեի խիտ տեղավորել 1 սմ տա- րածության վրա: Բնական մեծ է դիսպերսության աստիճանը, այնքան փոքր է դիսպերսված ֆազի մասնիկների չափսը և ընդհակառակը: Դիս- պերսության աստիճանը կարելի է բնութագրել նաև տեսակարար S_0 մակերեսով՝

$$S_0 = S/v,$$

որտեղ S -ը դիսպերսված ֆազի մասնիկների ընդհանուր մակերեսն է, V -ն՝ մանրատման ենթարկված նյութի ծավալը:

S -ի մեծությունը, հետևաբար և S_0 -ն, դիսպերսության աստիճանի մեծացման հետ արագ աճում է (տես § 67, աղյուսակ 12):

Այն հետերոգեն համակարգերը, որոնց դիսպերսված ֆազի մաս- նիկները 10^{-7} մ-ից մեծ չեն, անվանում են միկրոհետերոգեն: Դրանք են սուսպենդիաները (պինդ մասնիկների կախույթը հեղուկներում) և էմուլսիաները (մի հեղուկի մասնիկների կախույթը մյուս հեղուկում):

Այնպիսի դիսպերսային համակարգերը, որոնց դիսպերսված ֆազի մասնիկների չափսերը ընկած են 10^{-9} — 10^{-7} մ (10^{-7} — 10^{-5} սմ) սահ- մանում, կոչվում են կոլոիդային կամ ուլտրամիկրոհետերոգեն համա- կարգեր:

Դիսպերսային համակարգերի դասակարգումը ըստ դիսպերսային աստիճանի բերված է 18-րդ աղյուսակում:

Աղյուսակ 18

Համակարգերի դասակարգումը ըստ դիսպերսության աստիճանի

Համակարգերի անվանումը	Մասնիկների չափսերը և բնույթը	Համակարգերի հետե- րոգենությունն ու կայունությունը
1	2	3
Միկրոհետերոգեն (կոպիտ դիս- պերսված) համակարգեր (էմուլսիաներ, սուսպենդիաներ)	10^{-5} — 10^{-7} մ 10^{-3} — 10^{-5} սմ) Կոպիտ մասնիկներ	Հետերոգեն են, անկայուն
Ուլտրամիկրոհետերոգեն (կոլոիդային) համակարգեր (գոյեր)	10^{-7} — 10^{-9} մ 10^{-5} — 10^{-7} սմ) (100— նմ)	Միկրոհետերոգեն են, բավական կայուն (հետերոգենությունը)

1	2	3
Մոլեկուլային և իոնադիսոլյուսային համակարգեր (իրական լուծույթներ)՝ ա) բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթներ (ԲՄՄ) բ) ցածրամոլեկուլային նյութեր (NaCl, շաքարի և այլն) լուծույթներ	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁹ մ (10 ⁻⁶ —10 ⁻⁷ սմ) (10 ⁻¹ նմ) Շղթայական մակրոմոլեկուլներ և մակրոիոններ 10 ⁻¹⁰ մ (10 ⁻⁸ սմ կամ 0,1 նմ) Մոլեկուլներ, իոններ	(բացահայտվում է միայն ուլտրամանրագիտակի օգնությամբ) Հոմոգեն են, կայուն են Հոմոգեն են, չափազանց կայուն են

18-րդ աղյուսակից հետևում է, որ ինչքան մեծ է դիսպերսության աստիճանը, այնքան փոքր է մասնիկների չափսը և այնքան ավելի բարձր է համակարգերի կայունությունը: Դիսպերսային համակարգերի մի այլ դասակարգում առաջարկվել է Վ. Օստվալդի կողմից և հիմնված է դիսպերսված ֆազի և դիսպերսիոն միջավայրի ագրեգատային վիճակների տարբերության վրա: Ըստ այդ դասակարգման հնարավոր է դիսպերսային համակարգերի 8 տարատեսակ (աղյուս. 19):

19-րդ աղյուսակից հետևում է, որ կոլոիդային լուծույթները և կոպիտ կախույթները՝ սուսպենդիաները, գոյություն ունեցող բազմաթիվ դիսպերսային համակարգերի տարատեսակներն են:

Աղյուսակ 14

Դիսպերսային համակարգերի դասակարգումը ըստ ագրեգատային վիճակի

Դիսպերսման միջավայր	Դիսպերսված ֆազ		
	զառ	հեղուկ	պինդ մարմին
Գազ	—	Աէրոզոլներ՝ փոշեցրված (հեղուկ և պինդ) նյութեր (մառախուղ, ամպեր)	(ծուխ, փոշի)
Հեղուկ	Փրփուրներ	Էմուլսիաներ (կարագ, մարգարին, կրեմներ, քսուքներ)	Սուսպենդիաներ (կախույթներ) և կոլոիդային լուծույթներ (շաղկապ)
Պինդ մարմին	Պնովա, փրփրա-ապակի, փրփրա-փրփրալատներ	Մարգարիտ, ջուրը պարաֆինի մեջ	Ներկված ապակիներ, շատ հաճախ լվածքներ

Մասնիկների տարբեր չափսերը (տես աղյուսակ 18) պայմանավորում են կոպիտ դիսպերսային և բարձրադիսպերսային (կոլոիդային) համակարգերի (զոլերի) հատկությունների որոշ տարբերություններ: Դրանք, որոնք պայմանավորված են դիսպերսված ֆազի և դիսպերսման միջավայրի մասնիկների միջև բաժանման մակերեսի առկայությամբ: Այսպես, բոլոր հետերոգեն համակարգերի համար շատ դեպքերում մեծ նշանակություն են ձեռք բերում մակերեսային երևույթները (մասնավորապես ադսորբցիայի պրոցեսը):

Կոլոիդային ֆիմիան կարելի է անվանել հետերոգեն դիսպերսային համակարգերի և այդպիսի համակարգերում ֆազերի բաժանման սահմանում դիտվող մակերեսային երևույթների ֆիզիկա-քիմիա:

Մինչև վերջին ժամանակներս այն ֆիզիկական քիմիայի բաժիններին մեկն էր: Սակայն գիտության և տեխնիկայի տարբեր բնագավառներում կիրառվող կոլոիդային համակարգերի և կոլոիդային-քիմիական պրոցեսների բացարձակ մեծ նշանակության հետևանքով և շնորհիվ տեսական և գործնական ահռելի մեծ նյութի կուտակման, կոլոիդային քիմիան ձևակերպվեց իբրև ինքնուրույն գիտական դիսցիպլին: Կոլոիդային քիմիայի ուսումնասիրության գլխավոր առարկան, բարձրադիսպերսային (ընդգրկում են մինչև մասնիկների մոլեկուլային չափսերը) համակարգերն են և նրանցում կատարվող պրոցեսների ֆիզիկաքիմիական հատկությունները: Կոլոիդային քիմիան իբրև գիտություն անհամեմատ ավելի լայն ընդգրկում ունի, քան ուսմունքը կոլոիդային լուծույթների մասին: Չնայած այն բանին, որ ԲՄՄ-ների լուծույթներում մասնիկների չափսը համապատասխանում է դիսպերսության կոլոիդային աստիճանին, այնուամենայնիվ այդ միացությունները առաջացնում են իրական հոմոգեն լուծույթներ և չեն պատկանում կոլոիդային համակարգերին: Ներկայումս ԲՄՄ-ների և նրանց լուծույթների հատկությունների մասին ուսմունքը առանձնացված է իբրև գիտության ինքնուրույն բաժին՝ բարձրամոլեկուլային միացությունների ֆիզիկական ֆիմիա (տես § 3): Այս դասագրքում ԲՄՄ-ների լուծույթների որոշ հատկությունները նկարագրվում են «Կոլոիդային քիմիայի հիմունքներ» բաժնում (տես § 112—116):

Կոլոիդային քիմիայի, իբրև յուրահատուկ գիտության, ծագումը սովորաբար կապում են անգլիացի գիտնական Տ. Գրեմի անվան հետ, որը մշակեց կոլոիդային լուծույթների պատրաստման և մաքրման մի շարք մեթոդներ: 1861 թ. ուսումնասիրելով լուծված նյութերի դիֆուզիայի արագությունը և նրանց՝ լուծույթներից վերաբյուրեղանալու ընդունակությունը, Գրեմը առաջարկեց բոլոր նյութերը բաժանել երկու խմբի՝
1) բյուրեղանյութեր՝ կրիստալոիդներ, համեմատաբար արագ դիֆուզ-

վող նյութեր, որոնք գոյացնում են իրական լուծույթներ և որոնցից նյութը որոշակի պայմաններում կարող է առանձնացվել բյուրեղների տեսքով:

2) կոլոիդներ (հուն. կոլա—սոսինձ)՝ նյութեր, որոնք օժտված են դիֆուզիայի փոքր արագությամբ, ցածր օսմոտիկ ճնշմամբ և գոյացնում են կոլոիդային լուծույթներ, դոնդողներ և սոսնձանման ամորֆ նըստ-վածքներ:

Կոլոիդները և բյուրեղանյութերը Գրեմը դիտարկում էր իբրև բո-լորովին առանձին նյութերի դասեր, որոնց միջև չկա ոչ մի ընդհան-րություն: Սակայն, ինչպես ցույց տվեց գիտության հետագա զարգացումը, նյութերի բաժանումը կոլոիդների և բյուրեղանյութերի սխալ էր: Ի. Գ. Բորշչևը (1869) նշեց կոլոիդային լուծույթներում գտնվող մասնիկների բյուրեղական կառուցվածքի հնարավորությունը: Հետագայում ռենտ-գենոգրաֆիկորեն ապացուցվեց կոլոիդային մասնիկների կառուցը բյուրեղացանցների տեսքով:

Տեսական դատողությունների և մանրազնին փորձնական հետա-զոտությունների հիման վրա ռուս գիտնական Պ. Պ. Վեյմարնը (1904—1906) եզրակացրեց, որ ստեղծելով համապատասխան պայմաններ, ցանկացած նյութ կարելի է բեռել կոլոիդային վիճակի: Այսպես, օրինակ՝ օճառը ջրում առաջացնում է կոլոիդային լուծույթ, իսկ սպիրտում՝ իրական, որից այն կարող է բյուրեղանալ: Բարձրամոլեկուլային միացու-թյուն կաուչուկը օրգանական լուծույթներում գոյացնում է իրական լու-ծույթ, իսկ ջրում՝ կոլոիդային-դիսպերսային համակարգ (լատեքս): Ամեն ինչ կախված է դիսպերսության աստիճանից: Երբ լուծիչում հաջողվում է մանրացնել նյութը մինչև մոլեկուլների կամ իոնների չափսերը, ապա միշտ առաջանում է իրական լուծույթ: Կոլոիդային լուծույթներում մանրացման աստիճանը ավելի փոքր է, մասնիկները մոլեկուլներից և իոններից խոշոր են և դիսոցվող նյութի մեծ թվով մոլեկուլների կուտա-կումներ (ագրեգատներ) են:

Սովետական կոլոիդային գիտության հիմնադիրներն են Ա. Վ. Դու-մանսկին և Ն. Պ. Պեսկովը, որոնք մշակեցին կոլոիդային մասնիկների գոյացման և կառուցվածքի տեսությունը և պարզեցին մասնիկների մա-կերեսին առաջացող սովատային թաղանթների դերը կոլոիդային համա-կարգերի կայունության հարցում:

Դիսպերսային համակարգերում մակերեսային երևույթների դերի ժամանակակից ուսմունքի սկիզբը դրվեց ռուս գիտնական Լ. Գ. Գուր-վիչի (1912) աշխատություններում: Բ. Վ. Դերյագինը զարգացրեց ներկա-յումս համընդհանուր ճանաչում գտած էլեկտրոլիտների կողմից կոլոիդա-յին համակարգերի կայունացման, ստաբիլացման և կոագուլացման տեսությունները: Տեսության և պրակտիկայի համար կարևոր եղան Պ. Ա. Ռեբինդերի և նրա աշխատակիցների աշխատանքները տարբեր

դիսպերսային համակարգերի հատկությունների վրա ազդեցիկ շեր-տերի ազդեցության ուսումնասիրության վերաբերյալ: Կիրառելով էլեկ-տրոնային մանրադիտակը, Վ. Ա. Կարգինը որոշեց կոլոիդային մաս-նիկների չափսերն ու ձևը և հետևեց նրանց գոյացման կինետիկային:

Վերջին 10—15 տարիների ընթացքում դիսպերսային համակարգերի և բարձրամոլեկուլային միացությունների վերաբերյալ ուսմունքում մի շարք հիմնական պրոբլեմների լուծման ասպարեզում շնորհիվ Վ. Ա. Կարգինի, Ս. Մ. Լիպատովի, Բ. Վ. Դերյագինի, Պ. Ա. Ռեբինդերի, Բ. Ա. Դոգադկինի, Ի. Ի. Ժուկովի և բազմաթիվ այլ գիտնականների աշխա-տանքների ձեռք են բերվել այնքան նշանակալի արդյունքներ, որ սովե-տական կոլոիդային գիտությունը համաշխարհային գիտության մեջ զբաղվել է առաջատար դիրք:

Կոլոիդային քիմիայի զարգացման գործում մեծ ներդրում ունեցան նաև շատ արտասահմանյան գիտնականներ՝ Մ. Ֆարադեյը, Ռ. Զիգմոն-դին, Զ. Ռելիքը, Ի. Լենգմյուրը, Ա. Էյնշտեյնը, Գ. Ֆրեյնդլիխը, Տ. Սվեդ-բերգը և այլն:

Այն մեծ հետաքրքրությունը, որ կա դիսպերսային համակարգերի, ԲՄՄ-ների և նրանց լուծույթների ուսումնասիրման նկատմամբ, բացա-տրվում է նրանց՝ բնության մեջ լայն չափով տարածվածությամբ և այն կարևոր դերով, որ կատարում են այդ համակարգերը և պրոցեսները մի շարք թանկարժեք տեխնիկական և սննդային նյութերի արտադրության մեջ: Այսպես, օրինակ՝ կենդանի օրգանիզմների հյուսվածքների և բջիջ-ների հիմքը կազմում են սպիտակուցները, նուկլեինաթթուները, օսլան, ցելյուլոզան և ԲՄՄ-ների հսկայական շղթայական մոլեկուլներից կա-ռուցված այլ նյութեր:

Հողը, ամպերը, մառախուղը, փոշին բնական դիսպերսային համա-կարգեր են: Մննդամթերքները (հացը, կարագը, կաթը, միսը, մարգարինը և այլն) տեսքատիվ գործվածքները, արհեստական մանրաթելերը, կաու-չուկը, ռետինը, կաշին, թուղթը, սինթետիկ խեժերը, դեղանյութերը, օճառը, շինանյութերը, ներկերը բազմատեսակ դիսպերսային համա-կարգեր կամ բարձրամոլեկուլային միացություններ են:

Հանքանյութի հարստացումը ֆլոտացիոն եղանակով, օճառների և սինթետիկ պրեպարատների լվացող ազդեցությունը, ցեմենտի պնդա-ցումը, նկարահանումների ժամանակ ընթացող երևույթները պայմանա-վորված են տարբեր դիսպերսային համակարգերում բարդ ֆիզիկաքիմիա-կան պրոցեսների ընթացքով: Գյուղատնտեսության մեջ և ռազմական գործում լայնորեն կիրառվում են ծխկը, մառախուղները և էմուլսիա-ները:

Կոլոիդային քիմիայի տեսական շատ հետազոտություններն ու ընդհան-րացումները, ինչպես նաև տվյալ գիտության հետազոտման մի շարք

մեթոդներ լայնորեն կիրառվում են կենսաքիմիայում, բժշկության մեջ, անալիտիկ քիմիայում, հողագիտության, հանքագիտության, մետալուրգիայի, օդերևութաբանության և այլ գիտություններում: Ներկայումս մի շարք կարևոր գիտական պրոբլեմներ լուծվում են գիտնականների մեծ կոլեկտիվների կողմից՝ քիմիկոս-կոլոիդաբանների ակտիվ մասնակցությամբ. նոր սինթետիկ նյութերի ստացումը, եղանակի և կլիմայի արհեստական փոփոխումը, հողերի կազմության բարելավումը, երկարակեցության պրոբլեմը, պայքարը շարորակ ուռուցքների դեմ, Երկրի ընդերքի և տիեզերական տարածության ուսումնասիրությունը և այլն:

Ներկայումս կուսակցության և կառավարության կողմից ՍՍՀՄ-ի գիտնականների առջև դրված են մեծ խնդիրներ: Քիմիայի բնագավառում նախատեսվում են հետազոտությունների հետագա զարգացում նոր, տնտեսապես ձեռնտու քիմիական պրոցեսների մշակման և նախապես տրված հատկություններով օժտված նյութերի ստացման ուղղությամբ:

103. Կոլոիդային լուծույթների ստացումը և մաքրումը

Շնորհիվ այն բանի, որ կոլոիդային լուծույթները մասնիկների դիսպերսության աստիճանով միջին դիրք են գրավում կոպիտ դիսպերսային և մոլեկուլային-դիսպերսային համակարգերի միջև (տես աղյուս. 18), նրանց կարելի է ստանալ երկու, սկզբունքորեն իրարից տարբեր, մեթոդներով՝ 1) ավելի խոշոր չափսերի մասնիկների մանրացումով մինչև կոլոիդային դիսպերսության աստիճանի (դիսպերսացման մեթոդ), 2) մասնիկների խոշորացումով՝ մնացորդային վան-դեր-Վաալսյան ձգողական ուժերի ազդեցության տակ կատարվող առումների և մոլեկուլների միավորման (կոնդենսացման) ճանապարհով մինչև կոլոիդային դիսպերսության աստիճանի ազդեցատների (կոնդենսացման մեթոդ):

Ինչպես մեկ, այնպես էլ մյուս մեթոդում անհրաժեշտ են ստաբիլիզատորներ՝ նյութեր, որոնք մասնիկների շուրջը ստեղծում են պաշտպանական աղսորդի շերտեր: Ստաբիլիզատորների դերը կարող են կատարել դիսպերսված ֆազի նյութի և դիսպերսման միջավայրի փոխազդման պրոդուկտներ հանդիսացող մոլեկուլները՝ կամ իոնները, կամ հատուկ մակերեսորեն ակտիվ նյութերի հավելուրդները (օճառներ, ԲՄՄ-ներ և այլն):

Դիսպերսացման մեթոդին է պատկանում նյութերի մեխանիկական մանրացումը հավանգում կամ տարբեր կառուցվածքի կոլոիդային աղացներում, որոնք աշխատում են հարվածի, շփման կամ տատանման

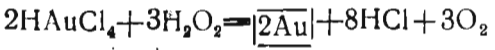
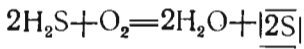
սկզբունքով: Նյութերի մանրացման վրա միշտ ծախսվում է մեծ քանակությամբ էներգիա: Պ. Ա. Ռեբինդերի և աշխատակիցների աշխատանքներով ապացուցվել է որ պինդ նյութերի միկրոճեղքերում աղսորդվելու ընդունակ նյութերի փոքր քանակների ներկայությամբ իջնում է նրանց առաձգականությունն ու ամրությունը, որի արդյունքում մանրացման ժամանակ փոքրանում են արտաքին ջանքերը: Այս երևույթը ստացել է Ռեբինդերի էֆեկտ անվանումը: Ռեբինդերի աշխատանքների արդյունքները մեծ դեր են խաղում մի շարք տեխնոլոգիական պրոցեսների ինտենսիֆիկացման և բարելավման գործում (ապարների հորատումը, պինդ նյութերի մանրացումը, մետաղների մշակումը ճնշման տակ և կտրումով):

Որոշ պինդ նյութերի և հեղուկների դիսպերսացման համար կիրառում են ուլտրաձայնային տատանումները:

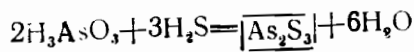
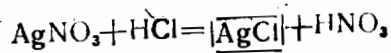
Կոլոիդային քիմիայում լայնորեն կիրառվում է մետաղների էլեկտրակաթ դիսպերսացումը: Այդ նպատակով համապատասխան մետաղներից պատրաստված էլեկտրոդները ընկղմում են համապատասխան ստաբիլիզատոր պարունակող հեղուկի մեջ, որից հետո 5—10 Ա ուժի հոսանք անցկացնելով, նրանց մոտեցնում են իրար, մինչև էլեկտրական աղեղի առաջացումը: էլեկտրոդների վրա լարումը մոտավորապես 100 Վ է: Աղեղի ջերմաստիճանի ազդեցության տակ կատարվում է մետաղի գոլորշացում և այդ գոլորշիների կոնդենսացում հեղուկի մեջ՝ զուլի գոյացումով: Այս ճանապարհով ստանում են բազմաթիվ մետաղների գոլեր (Ag, Pt, Au և այլն):

Իրական լուծույթների մասնիկների կոնդենսացումը մինչև կոլոիդային մասնիկների չափսերը, կարող են հարուցել ֆիզիկական և քիմիական գործոնները՝ նյութի գոլորշիների կտրուկ սառեցումը, ավելի լավ լուծիչի փոխարինումը վատով, գոլերի գոյացումը քիմիական ռեակցիաների ժամանակ: Այսպես, օրինակ՝ օդի խիստ սառեցման և ջրային գոլորշիների կոնդենսացման հետևանքով աշնանը նկատվում է մառախուղի գոյացում: Ջրին կաթիլներով ծծմբի սպիրտային լուծույթ ավելացնելով, կարելի է ստանալ այդ նյութի գոլը ջրում:

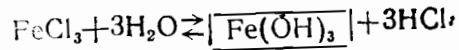
Հաճախ կոլոիդային լուծույթները առաջանում են տարբեր քիմիական ռեակցիաների ընթանալու հետևանքով: Ստորև բերված են մի շարք նման ռեակցիաներ (զուլ գոյացնող նյութը վերցված է շրջանակի մեջ)․



կարմիր գույն



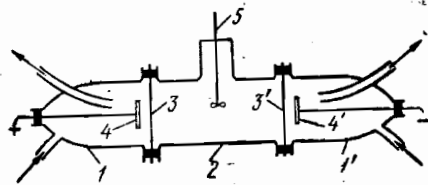
դեղին գույն



Անալիզի կատարման ժամանակ կոլոիդային լուծույթների առաջացումը նստվածքների անջատման փոխարեն անցանկալի է, քանի որ կոլոիդային մասնիկները չեն պահվում սովորական ֆիլտրերով և նյութի մի մասը կորչում է:

Նյութերի բյուրեղացման պրոցեսը բաղկացած է երկու փուլից՝ 1) լուծույթի ամբողջ ծավալում մանրագույն սաղմնային կենտրոնների առաջացում, 2) այդ միկրոբյուրեղական ագրեգատների աճը, որը հանգեցնում է նստվածքի ձևով անջատվող, ավելի խոշոր բյուրեղների գոյացմանը:

Կոլոիդային մասնիկների ստացման ժամանակ անհրաժեշտ է ուժեղացնել փոքրագույն սաղմնային կենտրոնների գոյացման փուլը և ճնշել միկրոբյուրեղական ագրեգատների աճը, որը հանգեցնում է ավելի խոշոր բյուրեղների առաջացմանը, քանի որ նյութի բյուրեղների չափսը չպետք է գերազանցի կոլոիդային մասնիկների չափսին: Գոյացած սաղմնային կենտրոնների աճի հետ



Նկ. 84. էլեկտրադիալիզատորի սխեման

մեկտեղ տեղի է ունենում նոր միկրոբյուրեղական ագրեգատների գոյացում: Այդ պատճառով մասնիկները զոլերում պոլիդիսպերս են, այսինքն տարբեր չափսերի են: Զոլերի ստացման ժամանակ կիրառում են շատ նոսր լուծույթներ, ունակցի տանում են ինտենսիվ խառնման պայմաններում:

Պատրաստված զոլերը անհրաժեշտ է մաքրել նրանցում եղած էլեկտրոլիտների խառնուրդներից, քանի որ այդ նյութերը իջեցնում են նրանց կայունությունը և խանգարում նրանց հատկությունների ուսումնասիրմանը: Զոլերի մաքրման պրոցեսը կոչվում է դիալիզ: Այն իրականացվում է հատուկ սարքերում՝ դիալիզատորներում, որոնք պարունակում են կիսաթափանցիկ թաղանթներ և որոնց միջով հեշտությամբ անցկում են կիսաթափանցիկ թաղանթներ և որոնց միջով հեշտությամբ անցնում են ցածրամոլեկուլային նյութերի իոններն ու մոլեկուլները, մինչդեռ ավելի խոշոր՝ կոլոիդային մասնիկների, շարժումը կասեցվում է: Որպես կիսաթափանց թաղանթներ կիրառվում են կոլլոդիումից, ցելոֆանից, կիսաթափանց թաղանթներ կիրառվում են կոլլոդիումից, ցելոֆանից, ցելոստինից, ացետիլ-ցելյուլոզայից և այլ նյութերից պատրաստված

թաղանթները: էլեկտրոլիտների իոնների դիֆուզիան կիսաթափանց թաղանթի միջով դեպի մաքուր լուծիչ (սովորաբար դեպի ջուր) ընթանում է շատ դանդաղ, Պրոցեսն արագացվում է էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ և հոսող ջրի կիրառմամբ: Այդպիսի, ավելի կատարելագործված, սարքավորումները կոչվում են էլեկտրադիալիզատորներ:

Նկ. 84-ում պատկերված է ներկայումս կիրառվող էլեկտրադիալիզատորներից մեկի սխեման: Այն բաղկացած է երկու կողմնային 1 և 1' և միջին 2 մասերից: 3 և 3' թաղանթները անջատում են միջին մասը կողմնայիններից, նրանք անթափանց են կոլոիդային մասնիկների համար, սակայն անց են կացնում ջուրը և էլեկտրոլիտի իոնները: Սարքավորման կողմնային մասերում անընդհատ շրջանառում է մաքուր ջուրը, և հենց այստեղ տեղադրված են 4 և 4' էլեկտրոդները: էլեկտրոլիտների խառնուրդներ պարունակող կոլոիդային լուծույթը լցնում են սարքավորման միջնամասում և լավ խառնում 5 խառնիչով: էլեկտրական հոսանք անցկացնելիս իոնները տեղափոխվում են դեպի համապատասխան էլեկտրոդները և տարվում ջրի հոսանքով: Այդ պայմաններում մաքրումը պահանջում է զգալիորեն ավելի քիչ ժամանակ, քան առանց էլեկտրական հոսանքի կիրառման: էլեկտրադիալիզը իրագործում են արդյունաբերության մեջ և լաբորատոր պրակտիկայում: Այդ մեթոդով մաքրում են աղերից սննդային ժելատինը, ինչպես նաև սոսինձը, ներկանյութերը, դաբաղանյութերը, սիլիկազելը և տեխնիկական կարևոր այլ նյութեր:

Դիսպերսման միջավայրի անջատման համար (զոլերի կոնցենտրացիան մեծացնելու նպատակով) կիրառում են հատուկ ուլտրաֆիլտրեր, որոնք անց են կացնում հեղուկը, իսկ կոլոիդային մասնիկները պահում են: Քանի որ սովորական ֆիլտրող թղթի ծակոտիները ավելի մեծ են, քան կոլոիդային մասնիկների տրամագիծը, ապա որպես ուլտրաֆիլտրեր օգտագործում են ցելոֆանը, կոլլոդիումով ծծեցված ֆիլտրող թուղթը և այլ մանր ծակոտիներ ունեցող նյութեր: Ուլտրաֆիլտրացիան կատարվում է շատ դանդաղ: Այդ պատճառով այն կատարում են ճնշման տակ, որի համար ֆիլտրի տակ տեղադրված անոթից (ընդունարանից) օդը պոմպով հեռացնում են:

104. Կոլոիդային լուծույթների մոլեկուլային-կինետիկական հատկությունները

Բազմաթիվ գիտնականների աշխատանքներով ապացուցվել է, որ կոլոիդային լուծույթները իրենց մոլեկուլային կինետիկական հատկություններով որակապես չեն տարբերվում ցածրամոլեկուլային նյութերի իրական լուծույթներից և դրսևորում են միայն քանակական տարբերու-

թյուններ: Մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը կոլոիդային լուծույթները դիտարկում է իբրև իրական լուծույթների մասնավոր դեպք (դիսպերսված ֆազ-լուծված նյութ, դիսպերսման միջավայր-լուծիչ):

Կոլոիդային լուծույթներում, ինչպես և իրական լուծույթներում, շնայած ավելի խոշոր մասնիկների առկայությանը, կատարվում է դիֆուզիա, գոյանում են օսմոտիկ ճնշում և այլ երևույթներ, այսինքն զուլերը իրենց պահում են որպես լուծված նյութի չափազանց խոշոր մասնիկներով իրական լուծույթներ: Նրանց համար բնութագրական է բրոունյան շարժումը, որն արտահայտվում է նրանում, որ դիսպերսված ֆազի մասնիկները ջերմային շարժման մեջ գտնվող դիսպերսման միջավայրի մոլեկուլների հարվածների ազդեցության տակ անցնում են անընդհատ քառասյին շարժման վիճակի: Առաջին անգամ այն հայտնաբերվել է 1827 թ. անգլիացի բուսաբան Տ. Բրոունի կողմից, ջրում գտնվող բույսերի ծաղկափողու միկրոսկոպիկ մասնիկներն ուսումնասիրելիս: Բրոունյան շարժման տեսությունը զարգացվել է Ա. էյնշտեյնի և Մ. Սմոլուսովսկու կողմից (1905—1909): Բրոունյան շարժումը բնորոշ է ցանկացած նյութերի մասնիկներին, եթե նրանց չափսերը բավականաչափ փոքր են: Ինչքան փոքր են մասնիկները, այնքան ինտենսիվ է դիտարկվող բրոունյան շարժումը:

Բրոունյան շարժումը առանձնապես նկատելի է դառնում կոլոիդային դիսպերսության չափի մասնիկների մոտ: Այդ դեպքում առանձին պահերին մասնիկին ուղղված հեղուկի մոլեկուլների հարվածների մի մասը չի կոմպենսացվում, որի արդյունքում մասնիկը ամենատարբեր ուղղություններով կատարում է վազբեր: Բրոունյան շարժման ինտենսիվությունը աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ և միջավայրի մածուցիկության փոքրացումից: Միևնույն ժամանակ այն կախված չէ համակարգի գոյության երկարատևությունից: Բրոունյան շարժման ուսումնասիրումը ունեցավ շատ մեծ փիլիսոփայական նշանակություն, քանի որ այն հաստատեց մոլեկուլների գոյության իրական լինելը: Կոլոիդային համակարգերում կատարվող դիֆուզիայի պրոցեսը պայմանավորված է բրոունյան շարժամբ:

Դիֆուզիան մոլեկուլների, իոնների կամ կոլոիդային մասնիկների անկանոն ջերմային շարժման ազդեցության տակ (կոլոիդային մասնիկների մոտ՝ բրոունյան շարժման) նրանց կոնցենտրացիաների հավասարեցման ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսն է: Դիֆուզիան անդարձելի պրոցես է և ուղեկցվում է նյութի փոխանցումով մեծ կոնցենտրացիայով պարզերից դեպի փոքր կոնցենտրացիայի մարզերը: Դիֆուզիան հնարավոր է միայն իրար ոչ հավասար կոնցենտրացիաներով համակարգերում և ավարտվում է հավասարակշռության հաստատումով, այսինքն՝ ամբողջ ծավալում մասնիկների հավասարաչափ բաշխմամբ: Դիֆուզիայի

պրոցեսը ցանկացած համակարգերում քանակապես արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$m = D \frac{c_2 - c_1}{l} S \tau, \quad (250)$$

որտեղ m -ը դիֆուզվող նյութի քանակն է, D -ն՝ դիֆուզիայի գործակիցը, $c_2 - c_1$ -ը նյութի կոնցենտրացիայի փոփոխությունն է համակարգի երկու շերտերում (կմոլ/մ³, որոնք հեռացված են միմյանցից l հեռավորության վրա, m , $\frac{c_2 - c_1}{l}$ -ը կոնցենտրացիայի գրադիենտն է, այսինքն, միմյանցից 1 մ հեռավորության վրա գտնվող երկու շերտերում կատարվող կոնցենտրացիայի փոփոխությունն է (մեծություն, որը բնութագրում է տվյալ համակարգում նյութի կոնցենտրացիայի անհավասարակշռության աստիճանը), S -ը լայնակի կտրվածքի մակերեսն է, որի միջով դիֆուզվում է նյութը, τ -ն՝ ժամանակը, վրկ.:

D գործակցի ֆիզիկական իմաստը կարելի է պարզաբանել, ընդունելով (250) հավասարման մեջ $c_2 - c_1 = 1$ կմոլ/մ², $l = 1$ մ, $S = 1$ մ² և $\tau = 1$ վրկ.: Այդ դեպքում $m = D$, այսինքն, դիֆուզիայի D գործակիցը հավասար է նյութի այն քանակին (կմոլ), որը դիֆուզվում է 1 մ² մակերեսի միջով մեկ վայրկյանի ընթացքում, երբ կոնցենտրացիայի գրադիենտը տվյալ շերտաստիճանում 1 կմոլ/մ³ է 1 մ տարածությամբ վրա:

1906 թ. Ա. էյնշտեյնը կապ հաստատեց դիֆուզիայի գործակցի և համակարգերի (գազերի խառնուրդներ, լուծույթ, զուլ) այլ ֆիզիկական մեծությունների միջև, որոնցում կատարվում է դիֆուզիա.

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta}, \quad (251)$$

որտեղ R -ը մոլային գազային հաստատունն է, T -ն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը; N_A -ն՝ Ավոգադրոյի հաստատունը, η -ն լուծիչի, դիսպերսման միջավայրի կամ գազի մածուցիկությունն է, π -ն շրջանագծի երկարության հարաբերությունն է նրա տրամագծին ($3,14$), τ -ը դիֆուզվող մասնիկների կամ մոլեկուլների շառավիղն է (նրանց պատկերացնում են գնդիկների ձևով):

(251) հավասարումից հետևում է, որ D գործակիցը, որը բնութագրում է դիֆուզիայի արագությունը, հակադարձ համեմատական է դիֆուզվող մասնիկների չափսին: Այդ պատճառով միևնույն ջերմաստիճանում դիֆուզիայի արագությունը կոլոիդային համակարգերում հարյուրավոր և հազարավոր անգամներ ավելի փոքր է, քան մոլեկուլների դիֆուզիայի արագությունը իրական լուծույթներում և գազերում: Իմանալով D գործակցի մեծությունը (այն որոշում են փորձնական

ճանապարհով) և օգտվելով (251) բանաձևից, կարելի է գտնել դիֆուզ-վող մասնիկների շափսերը:

Բրոունյան շարժման և դիֆուզիայի հետևանքով կոլոիդային մասնիկները ենթարկվում են տեղաշարժի: Այն հեռավորությունը, ինչքանով որ տեղաշարժվում է կոլոիդային մասնիկը լուծույթի միջով տվյալ ուղղությամբ τ ժամանակի ընթացքում, կոչվում է միջին տեղաշարժ և նշանակվում է $\bar{\Delta}$ -ով: Այս մեծությունը կարելի է գտնել փորձնական ճանապարհով:

Մոլեկուլային-կինետիկական պատկերացումների հիման վրա Ա. էյնշտեյնի և նրանից անկախ Մ. Սմոլուսովսկու (1906) կողմից գրա-նելվեց մաթեմատիկական կապ τ ժամանակում մասնիկների միջին տեղաշարժի $\bar{\Delta}$ -ի և դիֆուզիայի գործակցի միջև՝

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} \quad (252)$$

Մասնիկների շափսերի որոշման դիֆուզիոն մեթոդը (դիսպերսու-թյան աստիճանի) և (251) հավասարման միջոցով մասնիկի զանգվածի որոշումը օգտագործվում է կոլոիդների ուսումնասիրման նպատակով:

Կոլոիդային լուծույթներում, ինչպես և իրական լուծույթներում, ի հայտ է գալիս օսմոտիկ ճնշում: Ոչ էլեկտրոլիտի նոսր լուծույթի համար (140) հավասարման համաձայն օսմոտիկ ճնշումը՝

$$\pi = CRT,$$

որտեղ C -ն մոլային կոնցենտրացիան է: Այն հավասար է միավոր ծա-վալում գտնվող նյութի մոլեկուլների N թվին՝ բաժանած Ավոգադրոյի N_A հաստատունի:

$$C = N/N_A,$$

որտեղից

$$\pi = N \frac{RT}{N_A}:$$

Հետևաբար, հաստատուն ջերմաստիճանում օսմոտիկ ճնշումը ուղիղ համեմատական է իրական լուծույթի ծավալի միավորում եղած մասնիկ-ների այն N թվին, որոնք մասնակցում են ջերմային շարժմանը, կամ ծավալի միավորում եղած այն կոլոիդային մասնիկների թվին, որոնք մասնակցում են բրոունյան շարժմանը:

Քանի որ կոլոիդային մասնիկների շափսերը մոլեկուլների շափսե-րից շատ անգամ ավելի մեծ են, ուստի և լուծույթում պարունակվող նյութի միևնույն զանգվածի դեպքում կոլոիդային լուծույթի ծավալի միավորում մասնիկների թիվը տասնյակ և հարյուր հազար անգամ ավելի

փոքր է, քան իրական լուծույթի ծավալի միավորում եղած մոլեկուլների թիվն է: Այդ պատճառով և զուրի փոքր կոնցենտրացիայի հետևանքով կոլոիդային լուծույթներում օսմոտիկ ճնշումը աննշան է և դժվարու-թյամբ է չափվում: Կոլոիդային լուծույթների օսմոտիկ ճնշման փորձ-նական որոշման արդյունքները հաճախ ուժեղ կերպով աղավաղվում են այն պատճառով, որ նրանցում առկա են էլեկտրոլիտների և լուծելի ցածրամոլեկուլային նյութերի աննշան խառնուրդներ (հետքեր): Իսկ առանց այդպիսի խառնուրդների կայուն զուրի ստանալը անհնար է: Այդ պատճառով էլ օսմոմետրական մեթոդը կոլոիդային լուծույթների հե-տազոտման համար հազվադեպ է կիրառվում: Սակայն այն հաջողու-թյամբ կիրառվում է ԲՄՄ-ների լուծույթների հատկությունների ուսում-նասիրման համար (տես § 116):

Կոլոիդային լուծույթների համեմատաբար փոքր կոնցենտրացիաները պայմանավորում են լուծույթում եղած մասնիկների թվից կախված մնացած բոլոր մեծությունների փոքր արժեքները: Այսպես, կոլոիդային լուծույթները բնութագրվում են գոլորշու առաձգականության չափազանց փոքր իջեցմամբ, սառեցման ջերմաստիճանի իջեցման և եռման ջերմաս-տիճանի բարձրացման աննշան (փորձնական որոշման չենթադրելով) մեծություններով:

105. Կոլոիդային լուծույթների օստիկական հատկությունները

Օստիկական հատկություններով կոլոիդային լուծույթները էապես տարբերվում են ցածրամոլեկուլային նյութերի իրական լուծույթներից: Քննարկենք կոլոիդային լուծույթներին հատուկ, առավել բնութագրական օստիկական հատկությունները՝ օպալեսցենցիան, զուևավորումը և ֆա-րադեյ-Տթեդայի էֆեկտը: Նշված հատկությունների հիմքում ընկած է կոլոիդային մասնիկների կողմից լույսի ցրումը կամ կլանումը (աբսորբ-ցիան): Եթե մասնիկները բավարար չափով խոշոր են և նրանց շափսերը ընկնող լույսի ալիքի երկարությունից ավելի մեծ են, ապա լուսացրումը առաջանում է մասնիկների վրա ընկնող լուսային ալիքների անդրադարձ-մամբ և բեկմամբ: Այդպիսի լուսացրումը պայմանավորում է, օրինակ, սուպակնդիանների և էմուլսիանների պղտորությունը, որը չզինված աչքով երևում է ինչպես անցնող, այնպես էլ անդրադարձված լույսում: Դիսպեր-սության կոլոիդային աստիճանի մասնիկների (որոնց շափսերը փոքր են լույսի կիսաալիքի երկարությունից) կողմից լուսացրումը կապված է դիֆրակցիայի երևույթի հետ: Լույսի ալիքները հանդիպելով մանր մաս-նիկներին, շրջանցում են նրանց և ցրվում բոլոր ուղղություններով: Դրա

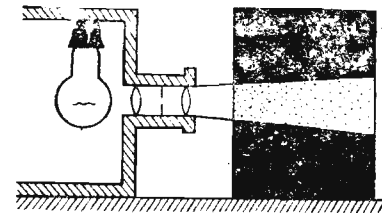
հետ կապված են օպալեսցենցիան և Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը, որոնք կբննարկվեն ստորև: Լույսի կլանումը (աբսորբցիան) կախված է նյութի բնույթից: Որոշ նյութերի մոտ ի հայտ է գալիս ընկնող սպիտակ լույսի բոլոր ճառագայթները կլանելու ընդունակությունը (սև մարմիններ), ուրիշները կլանում են սպեկտրի միայն որոշ մասը (լույսի ընտրողական աբսորբցիա), և վերջապես կան նյութեր, որոնք չունեն լույս կլանելու ունակություն (սպիտակ և թափանցիկ նյութեր): Զուգորի այս կամ այն գունավորումը պայմանավորված է դիսպերսված ֆազի նյութի կողմից ցուցաբերվող լույսի ընտրողական աբսորբցիայով, ինչպես նաև դիֆրակցիոն լուսացրման երևույթով:

Կոլոիդային լուծույթների մեծ մասն ունի ինտենսիվ գունավորում, ընդ որում նրա ինտենսիվությունը տասնյակ և հարյուրավոր անգամներ ավելի մեծ է, համեմատած մոլեկուլային լուծույթների հետ: Օրինակ՝ As_2S_3 զոլինը՝ վառ դեղին է, Sb_2S_3 -ինը՝ նարնջագույն է, $Fe(OH)_3$ -ինը՝ կարմրա-շագանակագույն է, ոսկունը՝ վառ կարմիր է: Միևնույն կոնցենտրացիաների դեպքում $Fe(OH)_3$ -ի զոլի գունավորման ինտենսիվությունը 20 անգամ, իսկ ոսկու կարմիր զոլինը 400 անգամ ավելի է, քան ֆուկսինի լուծույթի գունավորման ինտենսիվությունը: Թանկարժեք քարերի վառ գունավորումը (ռուբիններինը, զմրուխտներինը, սադափներինը և այլն) պայմանավորված է կոլոիդային-դիսպերսային վիճակում ծանր մետաղների և նրանց օքսիդների աննշան քանակությունների խառնուրդների պարունակությամբ:

Կոլոիդային մասնիկների կողմից լուսացրման երևույթը առաջին անգամ դիտել է Մ. Ֆարադեյը ոսկու զոլի վրա (1857): Ավելի ուշ Դ. Տինդալը այդ երևույթը ավելի մանրամասն ուսումնասիրեց ուրիշ կոլոիդային համակարգերի օրինակներով: Եթե զոլի միջով կողքից անցկացնենք լույսի փունջ և մթնեցված տարածությունից դիտարկենք, ապա մասնիկների կողմից լույսի ցրման հետևանքով կարելի է նկատել բնորոշ լուսային կոնի առաջացում (նկ. 85): Տարամիտվող լուսային կոնի առաջացումը կարելի է տեսնել նաև մութ ամպի ֆոնի վրա լուսարձակի ճառագայթից, փոշոտ մութ սենյակում նեղ ճեղքից թափանցած արևի ճառագայթից, մառախլապատ եղանակին ավտոմեքենայի լուսարձակներից և շատ այլ դեպքերում: Ցածրամոլեկուլային նյութերի իրական լուծույթներում լուսացրումը աննշան է, այդ պատճառով նրանց լուսավորման ժամանակ լուսային կոնը չի դիտվում: Այսպիսով, Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը թույլ է տալիս լուծել այն հարցը, թե տվյալ լուծույթը կոլոիդային է, թե՞ իրական:

Կոլոիդային մասնիկների կողմից լուսացրման երևույթի հետ կապված է զոլերի օպալեսցենցիան: Այն դրսևորվում է որոշ պղտորության առաջացումով, ինչպես նաև անցնող և անդարադարձվող լույսում զո-

լի գունավորման երանգների տարբերությամբ: Օպալեսցենցիան առանձնապես լավ նկատվում է անգույն զոլերում: Այսպես, օրինակ, ծծմբի, բենկնախեթի և արծաթի քլորիդի ջրային զոլերը անցնող լույսի տակ ունեն կարմրադեղին երանգավորում, իսկ անդրադարձված լույսում (այսինքն կողքից և մուգ ֆոնի վրա)՝ երկնագույն: Օպալեսցենցիայի և Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտի քանակական բնորոշումը տրվել է Զ. Ռե-լեի կողմից (1871): Այդ դիտնականի կողմից գտնվել է նաև օպալեսցենցիայի ժամանակ և Ֆարադեյ-Տինդալի կոնում ցրված I լույսի ինտենսիվության կախումը արտաքին և ներքին ազդակներից: Մաթեմատիկորեն այն արտահայտվում է այսպես՝



$$I = I_0 K \frac{Nv^2}{\lambda^4},$$

(253)

նկ. 85. Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը

որտեղ I_0 -ն ընկնող լույսի ինտենսիվությունն է, K -ն տվյալ զոլի համար հաստատուն մեծություն է և կախված է դիսպերսված ֆազի Ω և դիսպերսման միջավայրի Ω_0 բեկման ցուցիչների տարբերությունից, v -ն մասնիկի ծավալն է, N -ը ծավալի միավորում ցրող մասնիկների թիվն է (զոլի մասնակի կոնցենտրացիան), λ -ն ընկնող լույսի ալիքի երկարությունն է:

(253) հավասարումից հետևում է, որ ցրված լույսի ինտենսիվությունը ուղիղ համեմատական է զոլի մասնիկների կոնցենտրացիային, խիստ կերպով կախված է մասնիկների չափսերից (երկրորդ աստիճան) և առանձնապես ընկնող լույսի ալիքի երկարությունից (չորրորդ աստիճան): Ինչքան փոքր է ընկնող լույսի ալիքի երկարությունը, այնքան ավելի ինտենսիվ է ցրումը: Այսպես, կապույտ լույսի ($\lambda = 400$ նմ) ցրման ինտենսիվությունը գերազանցում է կարմիր լույսի ($\lambda = 760$ նմ*) ցրման ինտենսիվությանը մոտավորապես 5 անգամ: Դրանով է բացատրվում զոլերի կապույտ կամ մանուշակագույն օպալեսցենցիան, երկնքի և ծովաջրի կապույտ գույնը:

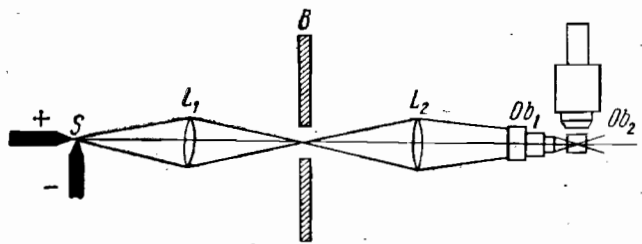
Փորձնական ճանապարհով ապացուցված է, որ (253) հավասարումը ունի սահմանափակ կիրառություն: Այսպես, օրինակ՝ այն կարող է կիրառվել միայն այնպիսի զոլերի դեպքում, որոնց դիսպերսված ֆազի նյութը էլեկտրահղորդիչ չէ և կիրառելի չէ մետաղական զոլերի նկատմամբ (Au, Ag և այլն), քանի որ այդ զոլերի գունավորման մեջ բացի ցրումից որոշիչ դեր է խաղում լույսի աբսորբցիան: Տիպիկ զոլերին

* 1 նմ (նանոմետր) = 10^{-9} մ:

ոչ մոտ ավելի խոշոր մասնիկներով համակարգերի դեպքում և կոպիտ կախույթների համար Ռեյնի բանաձևը կիրառելի չէ:

Կոլոիդների մասնիկների կողմից լուսացրման երևույթի վրա հիմնված է բարձր դիսպերսության համակարգերի հետազոտման կարևոր մեթոդներից մեկը՝ ուլտրամիկրոսկոպիան (Ռ. Զիգմոնդի, 1903):

Քանի որ կոլոիդային մասնիկների չափսերը ավելի փոքր են, քան տեսանելի լույսի կիսաալիքի երկարությունն է, նրանց անհնար է դիտարկել սովորական մանրադիտակով: Մասնիկների կողմից ցրվող լույսը շատ թույլ է և բացարձակապես աննկատ է անցնող լույսի տակ օբյեկտի ուսումնասիրման ժամանակ: Վիճակը փոխվում է ուժեղ եզրային լուսավորում կիրառելիս: Այդ դեպքում յուրաքանչյուր կոլոիդային մասնիկ դառնում է ցրված լույսի աղբյուր և ընդհանուր մուգ ֆոնի վրա դիտարկվում է որպես լուսավորվող կետ: Ոպտիկական այն սարքավորումը, որը հնարավորություն է տալիս դիտել մասնիկների վարքը զուրկում, կոչվում է ուլտրամիկրոսկոպ: Սովորական մանրադիտակից այն տարբերվում է գլխավորապես օբյեկտի լուսավորման եղանակով: Եթե մանրադիտակային հետազոտությունների ժամանակ օբյեկտի ուսումնասիրությունը կատարվում է անցնող լույսում, ապա ուլտրամիկրոսկոպում այն լուսավորվում է կողքից: Լույսը լույսի աղբյուրից չի ընկնում մանրադիտակի օբյեկտի և դիտողի աչքին, այդ պատճառով մանրադիտակի տեսադաշտը մուգ է:



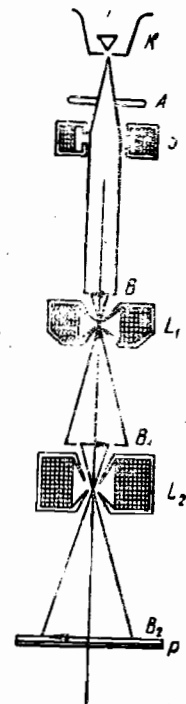
Նկ. 86. Ճեղքավոր ուլտրամիկրոսկոպի սխեման

Կոլոիդային մասնիկների կողմից ցրվող թույլ լույսը դառնում է նկատելի ընդհանուր մուգ ֆոնի վրա: Նրանք պատկերացվում են դիտողին առանձին լուսավորվող կետերի տեսքով, որոնց պայծառությունը (253) բանաձևին համապատասխան կախված կլինի ընկնող լույսի λ_0 ինտենսիվությունից: Այդ պատճառով ուլտրամիկրոսկոպիայից օգտվելու ժամանակ օբյեկտի լուսավորման համար ձգտում են օգտագործել հնարավորին չափ ավելի պայծառ լույսի աղբյուրներ (օրինակ՝ էլեկտրական աղեղ):

Նկ. 86-ում պատկերված է ճեղքավոր ուլտրամիկրոսկոպի սխեման: S էլեկտրական աղեղից ստացվող լույսը L_1 ոսպնյակի միջոցով ուղղվում է բացվող ուղղանկյուն B ճեղքի վրա: Այդ ճեղքի արտացոլումը L_2 ոսպնյակի և Ob_1 հզոր օբյեկտիվի միջոցով ֆոկուսավորվում է զույլ նոսր լուծույթով լցված ապակյա կյուվետի մեջ: Մասնիկների կողմից ցրվող լույսը ընկնում է միկրոսկոպի Ob_2 օբյեկտիվին, օկուլյարին և դիտողի աչքին: Ուլտրամիկրոսկոպի օգնությամբ կարելի է դիտել բոլորնայան շարժումը, լուսարձակ կետերի միջին թվով, որոնք պատկանում են կոլոիդային մասնիկներին, կարելի է որոշել նաև ծավալի միավորում N մասնիկների թիվը: Իմանալով դիսպերսված նյութի ընդհանուր զանգվածը և որոշելով N-ը, կարելի է հաշվարկել մեկ մասնիկի զանգվածը, իսկ ըստ զանգվածի, հաշվի առնելով նյութի խտությունը, որոշել նրա ծավալն ու չափսը: Սակայն կոլոիդային մասնիկների ձևն ու կառուցվածքը ուլտրամիկրոսկոպի օգնությամբ դիտարկել չի հաջողվում:

Ներկայումս էլեկտրոնային միկրոսկոպի հայտնագործման կապակցությամբ ուլտրամիկրոսկոպը զգալի չափով կորցրել է իր նշանակությունը: էլեկտրոնային միկրոսկոպում օբյեկտի լուսավորումը կատարվում է ոչ թե լուսային ճառագայթներով, այլ էլեկտրոնների փնջով, որը ֆոկուսավորվում է էլեկտրական կամ մագնիսական դաշտերի ազդեցությամբ: էլեկտրոնային միկրոսկոպի օգնությամբ կարելի է հասնել 200 հազար և ավելի անգամ խոշորացման: Դա հնարավորություն է տալիս ուսումնասիրել մոտավորապես 100 անգամ ավելի փոքր օբյեկտներ, քան սովորական միկրոսկոպներով դիտելիս: էլեկտրոնային միկրոսկոպի օգնությամբ անմիջապես կարելի է տեսնել կոլոիդային մասնիկները, մակրոմոլեկուլները և անգամ մի քանի ատոմական տրամագծի չափսերի օբյեկտները: էլեկտրոնային միկրոսկոպիան հաջողությամբ կիրառվում է կենսաբանական օբյեկտների, զուլերի, կատալիզատորների, սիլիկատների, ռետինի, մետաղների, օբսիդյան թաղանթների, պլաստիկ զանգվածների և այլն ուսումնասիրման համար:

էլեկտրոնային միկրոսկոպում հակադիր պատկերների ստացումը պայմանավորված է նրանով, որ ուսումնասիրվող օբյեկտի տարբեր մասերը միատեսակ չեն ցրում նրանց միջով անցնող էլեկտրոնները: Որպեսզի էլեկտրոնները



Նկ. 87. էլեկտրոնային միկրոսկոպի սխեման

ճանապարհին շահնդիպեն այլ «արգելքների», միկրոսկոպում պահպանվում է բարձր վակուում: Էլեկտրոնային միկրոսկոպի սխեման ցույց է տրված նկ. 87-ում: Կ կատոդից (շիկացած վոլֆրամե լար) էլեկտրոնների փունջը A անոդի անցքի միջով ընկնում է S էլեկտրամագնիսի կոճի մագնիսական դաշտի մեջ («կոնդենսոր»), որը այն ուղղում է հատուկ առարկայական խցիկում տեղավորված հետազոտվող B օբյեկտի վրա: Ընդ որում օբյեկտի խիտ մասերը պահում և ցրում են էլեկտրոնները, իսկ նվազ խիտ մասերը՝ անց են կացնում: B օբյեկտի միջով անցած և նրա կողմից ցրած էլեկտրոնները L_1 էլեկտրամագնիսի կոճի կողմից («օբյեկտիվ») ֆոկուսավորվում են և տալիս օբյեկտի մեծացրած B_1 պատկերը: Այնուհետև շարժվելով, էլեկտրոնների փունջը անցնում է L_2 կոճի («օկուլյար») երրորդ մագնիսական դաշտի միջով: Արդյունքում ստացվում է օբյեկտի խիտ մեծացված B_2 պատկերը:

Քանի որ էլեկտրոնների հոսքը անմիջապես աչքով դիտել հնարավոր չէ, ապա B_2 օբյեկտի պատկերը ընդունվում է լուսարձակիչ P էկրանի վրա: Էկրանի փոխարեն կարելի է դնել ֆոտոթիթեղ և ստանալ հետազոտվող օբյեկտների էլեկտրոնային միկրոլուսանկարները:

Լուծույթում գտնվող նյութի մասնիկների կողմից ցրված լույսի ինտենսիվության չափման վրա հիմնված է անալիզի նեֆելոմետրական մեթոդը (նեֆելոմետրիա):

Ռեկի (253) հավասարումից հետևում է, որ մասնիկների կողմից ցրված լույսի ինտենսիվությունը համեմատական է լուծույթում այդ մասնիկների N թվին և նրանց v չափսին:

Նեֆելոմետրական չափումների հիմքում ընկած է փորձարկվող նմուշի կողմից լույսի ցրման ինտենսիվության համեմատությունը հայտնի կոնցենտրացիայով ինչ-որ ստանդարտ նմուշի կողմից լույսի ցրման ինտենսիվության հետ: Մասնիկների կողմից ցրված լույսի I ինտենսիվության հարաբերությունը ընկնող լույսի I_0 ինտենսիվությանը, կոչվում է լուծույթի պլազմություն (τ):

$$\tau = I/I_0$$

Լուծույթի պլազմությունը ուղիղ համեմատական է դիսպերսված նյութի կոնցենտրացիային և նրա մասնիկների շառավղին:

Նեֆելոմետրական չափումների ժամանակ անհրաժեշտ է, որպեսզի մասնիկների v չափսը ստանդարտ և փորձարկվող լուծույթներում լինի միատեսակ: Այդ դեպքում ստանդարտ ($\tau_{\text{ստ}}$) և հետազոտվող (τ_x) լուծույթների պլազմությունը, մյուս պայմանների հավասարության դեպքում, պայմանավորված կլինի միայն կախված մասնիկների կոնցենտ-

րացիայից: Կոնցենտրացիաների որոշակի տիրույթում $\tau = i$ (с) առնչությունը գծային է:

Նեֆելոմետրական չափումների համար օգտագործվող սարքավորումները կոչվում են նեֆելոմետրեր (նկ. 88): Չափումների էությունը հանգում է լուծույթների τ_x և $\tau_{\text{ստ}}$ (փորձարկվող և հայտնի $C_{\text{ստ}}$ ստանդարտ կոնցենտրացիայով) պլազմությունների համեմատությանը, որոնք լցված են սևացրած հատակով միատեսակ գլանաձև A և B կյուվետների մեջ: Լուծույթներով լցված կյուվետները հավասարաչափ կերպով լուսավորում են կողքից: Լուծույթներում գտնվող մասնիկների կողմից ցրված լույսը մտնում է լուծույթների մեջ ընկրդված (1, 2) հոծ ապակյա գլանիկների մեջ: Ցրված լույսի փնջերը գլանիկներից 3 և 4 պրիզմաների օգնությամբ ուղղվում են դեպի 5 օկուլյարը, որը տեղավորված է սարքավորման վերևի մասում և բաժանված է երկու կեսի: Կեսերից յուրաքանչյուրը լուսավորվում է որևէ կյուվետից եկող լույսով: Փոխելով լուսավորված մասի բարձրությունը էկրանների բարձրացումով կամ իջեցումով, կարելի է հասնել երկու լուծույթների կողմից ցրված լույսի ինտենսիվությունների հավասարեցմանը: Ընդ որում օկուլյարի երկու կեսերը կլինեն հավասարապես լուսավորված:

Օպտիկական հավասարակշռության պահի համար իրավացի է հետևյալ հավասարությունը՝

$$\tau_x h_x = \tau_{\text{ստ}} \cdot h_{\text{ստ}}$$

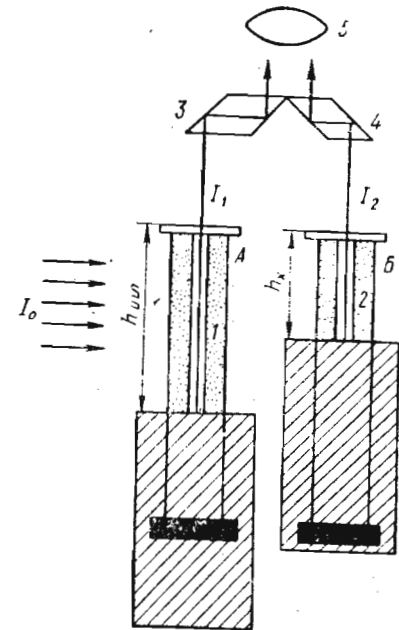
τ պլազմությունը ուղիղ համեմատական է կախված մասնիկների C կոնցենտրացիային: Հետևաբար՝

$$C_x h_x = C_{\text{ստ}} \cdot h_{\text{ստ}}$$

որտեղից

$$C_x = \frac{C_{\text{ստ}} \cdot h_{\text{ստ}}}{h_x} \quad (254)$$

Կյուվետների լուսավորված մասերի h_x և $h_{\text{ստ}}$ բարձրությունները



Նկ. 88. Նեֆելոմետրի սխեման

հաշվում են սարքավորման վրա եղած համապատասխան սանդղակներով: Նեֆելոմետրիայի մեթոդով որոշում են անալիզի այլ մեթոդներով դժվար չափվող, նյութերի կամ զույգերի նուրբ կախույթների փոքր կոնցենտրացիաները: Հաճախ իրական լուծույթ առաջացնող նյութերը անց են կացնում կոլոիդային վիճակի և ըստ միջավայրի պղտորության առտիճանի (նեֆելոմետրիկորեն) որոշում են նրանց պարունակությունը: Այսպես, անալիտիկ քիմիայում բավական հաճախ կատարվում է սնդիկի, արսենի, ֆոսֆորի, անտիմոնի, քլորի, սուլֆատների և այլ նյութերի փոքր քանակների որոշումները: Այս որոշումների վրա ծախսվող ժամանակը զգալիորեն ավելի քիչ է, քան կշռային անալիզի ժամանակը, իսկ որոշումների ճշգրտությունը ավելի բարձր:

106. Էլեկտրակինետիկական երևույթներ: Էլեկտրաօսմոս: Էլեկտրաֆորեզ

Նախկինում նշվել է (տես § 89), որ մետաղական թիթեղը նույն մետաղի աղի լուծույթի մեջ ընկղմելիս, մետաղ-լուծույթ սահմանում գոյանում է դիֆուզային կառուցվածք ունեցող կրկնակի էլեկտրական շերտ: Համանման երևույթ դիտարկվում է ցանկացած պինդ մակերեսի և լուծույթի կամ մաքուր ջրի սահմանում: Օրինակ՝ եթե կավե թիթեղը ընկղմենք մաքուր ջրի մեջ, ապա ջրում պարունակվող OH^- իոնների աղսորդ-ցիայի հետևանքով կավի մակերեսը կլիցքավորվի բացասականորեն, թիթեղին սահմանակից հեղուկի շերտում դիֆուզ կերպով կտեղաբաշխվեն ազատ H^+ իոնները և հեղուկը ձեռք կբերի դրական լիցք: Գոյացած կրկնակի էլեկտրական շերտում որոշ ժամանակ անց կհաստատվի հավասարակշռություն:

Սուսպենզիաներում և կոլոիդային լուծույթներում կրկնակի էլեկտրական շերտի կրողները հեղուկ դիսպերսման միջավայրում տեղաշարժվող պինդ մասնիկներն են:

Ցածր լիցքի մեկի տեղաշարժը մյուսի նկատմամբ (օրինակ՝ անշարժ ծակոտկեն միջնապատի միջով ջրը մեխանիկորեն սեղմելով անցկացնելիս կամ անշարժ հեղուկում պինդ մասնիկների նստեցման ժամանակ) առաջացնում է համակարգի հակազդում հաստատված հավասարակշռության խախտման հանդեպ, որն արտահայտվում է էլեկտրակինետիկական պոտենցիալի կամ ζ -պոտենցիալի ձևով: Տվյալ դեպքում այն անվանում են հոսման պոտենցիալ և նստեցման պոտենցիալ:

Էլեկտրակինետիկական երևույթներին են պատկանում նաև էլեկտրաֆորեզի և էլեկտրաօսմոսի երևույթները, որոնք առաջին անգամ

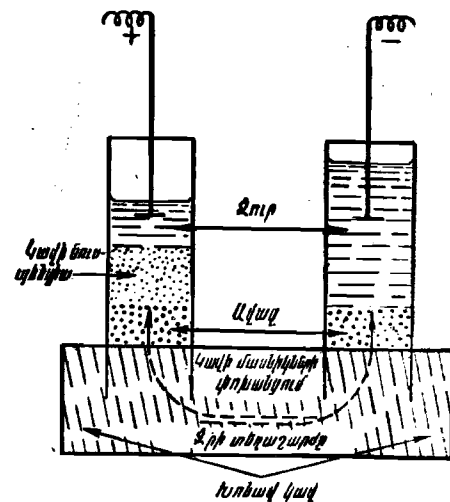
հայտնաբերվել են ռուս գիտնական Ֆ. Ֆ. Ռեյսի (1808) կողմից: Ռեյսի փորձի սխեման ցույց է տրված 89-րդ նկարում: Խոնավ կավե գնդիկի մեջ տեղադրել են երկու ապակյա խողովակ, որոնց հատակին լցրել են մաքուր ավազի շերտ, խողովակները լցրել են ջրով և նրանց մեջ ընկղմել հոսանքի աղբյուրի բեռներին միացված էլեկտրոդներ: Էլեկտրական հոսանք անցկացնելուց որոշ ժամանակ անց Ռեյսը նկատել է, որ անոդային խողովակում (+) ջրի մակարդակը իջել է և նրանում գոյացել են կավի մասնիկներ (պղտորություն), իսկ կատոդային խողովակում (—) ջրի մակարդակը բարձրացել է, ընդ որում ջուրը այնտեղ մնացել է թափանցիկ: Էլեկտրական դաշտում պինդ մասնիկների տեղաշարժման երևույթը անշարժ հեղուկի նկատմամբ դեպի այն էլեկտրոդը, որի լիցքի նշանը հակադրված է տեղաշարժվող մասնիկների լիցքին, ստացել է էլեկտրաֆորեզ անվանումը:

Քանի որ կավի մասնիկները ջրում ձեռք են բերում բացասական լիցք (շնորհիվ OH^- իոնների աղսորդցիայի), ուստի Ռեյսի փորձում դիտվել է նրանց տեղաշարժը դեպի դրական էլեկտրոդը: Դիֆուզային շերտի հիդրատացված H^+ իոնները էլեկտրական հոսանքի աղբյուրից տակ տեղաշարժվել են դեպի կատոդ: Ներքին շփման հետևանքով այդ շարժումը փոխանցվել է իոնների հետ շփված ջրի մոլեկուլներին:

Այսպիսով, էլեկտրական դաշտում դիտվել է հեղուկի կարգավորված շարժում դեպի այն էլեկտրոդը, որի լիցքը ունի նույն նշանը, ինչ որ ֆազի մասնիկների լիցքը: Հեղուկի այդպիսի կարգավորված շարժումը էլեկտրական դաշտում՝ անշարժ պինդ մակերեսի նկատմամբ, կոչվում է էլեկտրաօսմոս: Արտաքինապես այն նման է հեղուկի օսմոտիկ շարժմանը (տես § 50), սակայն այդ երևույթների պատճառները միանգամայն տարբեր են:

Սուսպենզիան (կամ կոլոիդային մասնիկը) տեղաշարժվելով էլեկտրական դաշտում, իր հետևից տանում է հեղուկի աղսորդցիոն շերտը, նրանում պարունակվող հակաիոնների հետ միասին, որոնք չեզոքացնում են մակերեսի լիցքի մի մասը:

Լիցքի ավելցուկը, որի չափանիշը ζ պոտենցիալն է, ազդում է էլեկտ-



Նկ. 89. Ռեյսի փորձի սխեման

րական դաշտում մասնիկի շարժման արագության և ուղղության վրա: էլեկտրականության պոտենցիալը սերտորեն կապված է կրկնակի էլեկտրական շերտի հաստության հետ: Ինչքան հաստ է շերտը, այնքան մեծ է մասնիկների էլեկտրաֆորետիկական արագությունը և հս պոտենցիալը:

էլեկտրաֆորեզի ժամանակ փորձնական ճանապարհով չափելով մասնիկների և արագությունը (օրինակ՝ դիտարկելով մասնիկների շարժումը ուլտրամանրադիտակի օգնությամբ), կարելի է հաշվարկել հս-ի մեծությունը, կիրառելով հետևյալ բանաձևը՝

$$u = \frac{eH\zeta}{4\pi n}, \quad (255)$$

որտեղ e -ը՝ դիէլեկտրական թափանցելիությունն է, H -ն՝ միջավայրի մագնիսականությունը, H -ը՝ պոտենցիալի գրադիենտը, որը հավասար է $H = E/l$ (E -ն արտաքին էլ. ղ. ու. -ի մեծությունն է, l -ը հեռավորությունն է էլեկտրոդների միջև):

(255) հավասարումից

$$\zeta = \frac{4\pi n u}{eH}, \quad (256)$$

էլեկտրաֆորեզի և էլեկտրաօսմոսի երևույթները կիրառվում են տեխնիկայում: Այսպես, օրինակ՝ որոշ ծակոտկեն նյութերի (տորֆի և այլն), ինչպես նաև հիդրոտեխնիկական կառուցվածքների շորացումը կատարվում է էլեկտրաօսմոսիկորեն: Ծակոտկեն նյութերի (օրինակ՝ փայտանյութի) էլեկտրաօսմոսիկ տոգորումը որոշ նյութերի լուծույթներով, մեծացնում է այդ նյութերի արժեքը: Աղյուսի արտադրության մեջ խոնավ կավից քառակող կտորների կտրումը կատարվում է բացասական պոտենցիալ ունեցող հաղորդալարով: Ընդ որում կավի մասնիկների կաշում տեղի չի ունենում, որովհետև նրա բացասականորեն լիցքավորված մասնիկները ետ են մղվում հաղորդալարից, իսկ ջուրը, ընդհակառակը, պարունակելով դրական իոններ, սլանում է դեպի լարը և ապահովում լավ «ջրային քսուքը»:

էլեկտրազտիչների աշխատանքի հիմքում ընկած է փոշու մասնիկների էլեկտրաֆորետիկ շարժումը բարձր լարման (մինչև 200 հազ. վ) էլեկտրական դաշտում: էլեկտրազտիչները կոնաձև հատակով՝ բունկերով և կենտրոնում մետաղական լարով օժտված խողովակավոր սարքավորումներ են: Զտիչի պատերը միացած են հոսանքի աղբյուրի դրական, իսկ մետաղալարը՝ բացասական բևեռներին: էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ կատարվում է գազի իոնիզացիա, ընդ որում փոշու մասնիկները լիցքավորվում են բացասականորեն, սլանում դեպի խողովակի

պատերը, որտեղ լիցքաթափվում և թափվում են բունկերի մեջ: Ճենապակու արտադրությունում սպիտակ ճենակավը խառնուրդներից մաքրելու համար օգտագործում են կավի մանր մասնիկների էլեկտրաֆորետիկ շարժման երևույթը՝ դեպի դրականորեն լիցքավորված պտտվող թմբկազլանը: էլեկտրաֆորետիկ եղանակով մետաղական դետալների մակերեսը ծածկում են կոլոիդային շափսերի մասնիկների բարակ շերտերով (մեկուսացված տաքացնող պարույրների պատրաստումը, կաուչուկով մետաղական արտադրանքների ծածկումը): Լատեքսներում (կաուչուկի ջրային էմուլսիաներում) պարունակվող կաուչուկի բացասականորեն լիցքավորված մասնիկների էլեկտրաֆորետիկ շարժումը կիրառվում է ռետինով տոգորված գործվածքների ստացման ժամանակ:

107. Ձուլերի միցելների կառուցվածքը

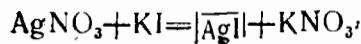
Կոլոիդային լուծույթների միջով երկարատև էլեկտրական հոսանք անցկացնելիս դիտնականներին հաջողվել է ապացուցել, որ տարբեր զուլերի մասնիկները օժտված են նույնանուն (դրական կամ բացասական) էլեկտրական լիցքով: Տվյալ զուլի բոլոր մասնիկների նույնանուն լիցքը նրա կայունության կարևոր գործոնն է: Լիցքը արգելակում է կոլոիդային նյութի իրար կպչելուն, խոշորացմանը և նստվածքի ձևով անջատմանը: Մասնիկների էլեկտրական լիցքը կարող է գոյանալ կոլոիդային մասնիկի մակերեսին գտնվող մոլեկուլների դիսոցման հետևանքով: Սակայն շատ հաճախ լիցքի գոյացման պատճառ է հանդիսանում դիսպերսային միջավայրում գտնվող այս կամ այն նշանի իոնների ադսորբցիան մասնիկների մակերեսի կողմից:

Ներկայումս համընդհանուր ճանաչում գտած կոլոիդային մասնիկների կառուցվածքի տեսությունը Պ. Պ. Վեյմարնի, Ա. Վ. Դումանսկու, Ն. Պ. Պեմկովի, Ս. Մ. Լիպատովի և այլ գիտնականների կողմից մշակված միցելային տեսությունն է: Այդ տեսության համաձայն յուրաքանչյուր զուլ բաղկացած է երկու մասից՝ միցելներից և ինտերմիցելային հեղուկից: Ինտերմիցելային (այսինքն միցելները բաժանող) հեղուկ հասկացությունը նշանակում է լուծված էլեկտրոլիտներ և ոչ էլեկտրոլիտներ պարունակող դիսպերսման միջավայր: Միցելը իոնների կրկնակի շերտով շրջապատված էլեկտրապես չեզոք կառուցվածքի կոլոիդային միավոր է: էլեկտրաֆորեզի ժամանակ դեպի էլեկտրոդ տեղափոխվում է ոչ թե ամբողջ միցելը, այլ միայն նրա մի մասը, որը սահմանափակված է ադսորբցիոն շերտով և կոչվում է գրանուլ կամ մասնիկ: Դրանուլի կենտրոնը և հիմնական զանգվածը կազմում է միցուլը, որն ունի բյուրեղական կառուցվածք: Դա նյութի մեծ թվով (m) մոլեկուլների կամ ատոմների

կուտակում է, որը կազմում է տվյալ զուլը (III-ի թիվը հասնում է հարյուրների և հազարների և կախված է դիսպերսության աստիճանից, աստմների, մոլեկուլների չափսերից): Միջուկը կազմող նյութը, չի լուծվում դիսպերսման միջավայրում: Միջուկի մակերեսի վրա արտաքին միջավայրից ադսորբվում են այս կամ այն նշանի իոններ: Դրանց անվանում են իոնոգեն խմբեր կամ պոտենցիալ ուղղող իոններ: Սովորաբար իոնոգեն խմբերը պարունակում են միջուկի նյութի հետ ընդհանուր տարրեր (Պեսկով—Ֆայանսի կանոնը):

Պոտենցիալ ուղղող իոններին հակադարձ նշանի իոնները՝ հակա-իոնները, շրջապատում են միջուկը իոնական ամպի տեսքով, բաշխվելով ադսորբցիոն և դիֆուզիոն շերտերի միջև: Ադսորբցիոն շերտում (միջուկի մակերեսը թրջող հեղուկի թաղանթում բաշխվող իոնների շերտը) գերակշռում են պոտենցիալ ուղղող իոնները, իսկ դիֆուզային շերտում՝ հակաիոնները:

Քննարկենք որոշ զուլերի միջուկների կառուցվածքը: Արծաթի յոդիդի զուլը ստանում են AgNO_3 -ի և KI -ի շատ նոսր լուծույթները միմյանց վրա լցնելով՝



Զուլի ստացման պայմաններից կախված, գրանուլները լիցքավորվում են կամ դրականորեն, կամ բացասականորեն: AgNO_3 -ի ավելցուկի դեպքում գրանուլներն ունեն դրական լիցք, քանի որ տվյալ դեպքում պոտենցիալ ուղղող իոնները nAg^+ իոններն են: nNO_3^- հակաիոնները դասավորվում են ադսորբցիոն շերտում ($\text{n}-\text{x}$) քանակությամբ, իսկ դիֆուզային շերտում՝ x իոններով: Քանի որ $\text{n} > \text{n}-\text{x}$ -ից, ուստի և զուլի գրանուլը կունենա դրական լիցք՝

$$\text{I. } \frac{\text{գրանուլ}}{\text{միջուկ}} = \frac{\{(\text{mAgI}) \cdot \text{nAg}^+ \cdot (\text{n}-\text{x})\text{NO}_3^-\}^{\text{x}+} \cdot \text{xNO}_3^-}{\text{միջուկ}}$$

միջուկ

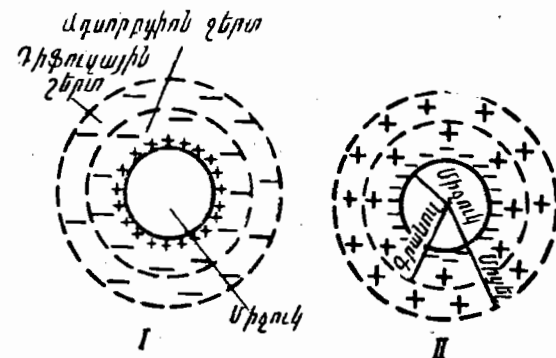
Նույն AgI -ի զուլը, ստացված KI -ի ավելցուկից, պարունակում է բացասականորեն լիցքավորված գրանուլներ, քանի որ տվյալ դեպքում պոտենցիալ ուղղող nI^- իոններն են՝

$$\text{II. } \frac{\text{գրանուլ}}{\text{միջուկ}} = \frac{\{(\text{mAgI}) \cdot \text{nI}^- \cdot (\text{n}-\text{x})\text{K}^+\}^{\text{x}-} \cdot \text{xK}^+}{\text{միջուկ}}$$

AgI -ի (I և II) զուլի միջուկների կառուցվածքի ավելի ակնառու սխեմաները ցույց են տրված նկ. 90-ում: Արծաթի յոդիդի միջուկում լից-

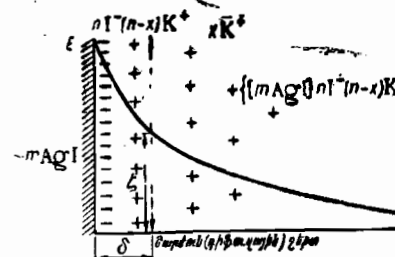
քերի բաշխումը պատկերված է նկ. 91-ում: Հեղուկի հանդեպ պինդ մակերեսի շարժման ժամանակ (բրոունյան շարժում) կրկնակի շերտի ադսորբցիոն (δ) և դիֆուզային մասերի սահմանում գոյանում է ζ-պոտենցիալ: Այն կարևոր դեր է խաղում միջուկի կառուցվածքի պարզաբանման համար: Տարբեր զուլերի ζ պոտենցիալը կազմում է 50—70 մՎ:

Ք. Վ. Դերյազինի (1945) հետազոտություններով ապացուցված է, որ զուլերի կայունությունը գլխավորապես պայմանավորված է դիֆուզային շերտի իոնների սովվատային (հիդրատային) թաղանթների առկայությամբ: Օժտված լինելով առաձգականությամբ, այդ թաղանթները կատարում են, կարծես, հեռացնող («սեպաճեղքող») ազդեցություն, խոչընդոտելով գրանուլների մոտեցմանը և միմյանց կաշկռում:



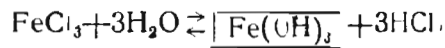
Նկ. 90. Արծաթի յոդիդի զուլի միջուկի կառուցվածքը

ինչքան ավելի հաստ է դիֆուզային շերտը, այնքան ավելի խիտ է սովվատային (հիդրատային) թաղանթը նույնանուն լիցքավորված գրանուլների շուրջը, և տվյալ զուլը ավելի կայուն է: Կրկնակի շերտի դիֆուզային մասի հաստությունը և գրանուլների ζ պոտենցիալը փոխվում են՝ կախված զուլին ավելացված էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայից, ընդ որում դիֆուզային շերտի հաստությունը հավասարվում է զրոյի և բոլոր իոնները դասավորվում են ադսորբցիոն δ շերտում, ապա դիտարկվում է կոլոիդի իզոէլեկտրական վիճակ (ընդ որում գրանուլները չեզոք են):

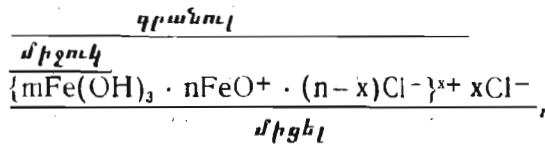


Նկ. 91. Լիցքերի բաշխումը արծաթի յոդիդի միջուկում

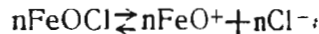
Երկաթի քլորիդի (III) հիդրոլիզի ժամանակ ստացված $\text{Fe}(\text{OH})_3$ գոլի միջեւ՝



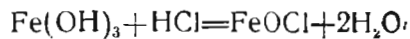
ունի հետևյալ կառուցվածքը՝



Պոտենցիալ որոշող իոններն են n թվով FeO^+ իոնները, որոնք առաջանում են երկաթի քլորօքսիդի ռեակտիվների դիսոցիացիայի ժամանակ՝



FeOCl -ը իր հերթին ստացվում է երկաթի հիդրօքսիդի (III) և, հիդրոլիզի պրոցեսում ստացվող աղաթթվի միջև ընթացող ռեակցիայի արդյունքում՝



108. Կոագուլյացիայի երևույթը: Պեպտիզացիա

Կոլոիդային լուծույթները, ի տարբերություն իրական լուծույթների, ըստ ագրեգատային վիճակի անկայուն են: Օժտված լինելով խիստ զարգացած մակերեսով և ազատ էներգիայի ավելցուկով, այդպիսի համակարգերը հակված են մինչև որոշ նվազագույն մեծության ազատ էներգիայի պաշարի իջեցման: Կոլոիդային համակարգերում տեսակարար մակերեսի և մակերեսային էներգիայի փոքրացմանը հասնում են ի հաշիվ մասնիկների խոշորացման: Այդ պրոցեսը կոչվում է կոագուլյացիա: Մասնիկների խոշորացումը հանգեցնում է նստվածքի ձևով կոլոիդային նյութի անջատմանը, այսինքն սեդիմենտացիայի: *

Այն, որ նյութի փոքր մասնիկները, օժտված լինելով քիչ ավելի մեծ լուծելիությամբ, աստիճանաբար անցնում են լուծույթ, իսկ հետո նստում են ավելի խոշոր մասնիկների վրա, կոագուլյացիան ինքնաբերաբար շահագնաց դանդաղ կարող է ընթանալ: Շատ հաճախ կոագուլյացիան կատարվում է տարբեր արտաքին գործոնների ազդեցության տակ (չեղմաստիճանի բարձրացման, էլեկտրոլիտների ավելացման և այլն) կատարվող մասնիկների միմյանց բախումների ժամանակ, որոնք

որտեղ c -ն կոագուլյացիայի շեմին համապատասխանող էլեկտրոլիտի հետևանքով հանգեցնում են ζ պոտենցիալի փոքրացմանը:

Հայտնի է, որ մասնիկների բախման ժամանակ գործում են ինչպես ձգողական, այնպես էլ վանողական ուժեր: Զգողությունը պայմանավորված է վան-դեր-վաալսյան ուժերի դրսևորմամբ, վանումը՝ տվյալ գոլի բոլոր մասնիկների և նրանց միջև գտնվող առաձգական հեղուկ սովորապես (հիդրատային) շերտավորման նույնանուն էլեկտրական լիցքի առկայությամբ, որոնք գործում են մասնիկների մոտեցման հակառակ ուղղությամբ: Մինչև որոշակի սահմանը մասնիկների էլեկտրական լիցքի փոքրացման ժամանակ (գլխավորապես ζ պոտենցիալի) սկսում են գերակշռել միջմոլեկուլային ձգողության ուժերը. դիտվում է միմյանց բախվող մասնիկների կաշում, այսինքն՝ նրանց կոագուլյացիան:

ζ -պոտենցիալի այն առավելագույն արժեքը, որի դեպքում կոագուլյացիան ընթանում է նկատելի արագությամբ, կոչվում է կրիտիկական: Բազմաթիվ զոլերի համար այն կազմում է 25—30 մՎ: 30 մՎ-ից բարձր ζ -ի արժեքների դեպքում զոլերը գործնականորեն կայուն են: Իսկ երբ ζ պոտենցիալի արժեքը կրիտիկականից ցածր է, զոլերը դառնում են անկայուն և կոագուլվում են աճող արագությամբ: Իզոէլեկտրական վիճակում զոլերի կոագուլյացիան ընթանում է սահմանային մեծ արագությամբ:

Կոագուլյացիայի սկզբնական փուլը, երբ զոլում մասնիկների խոշորացումը դեռ չի առաջացնում արտաքին փոփոխություններ, կոչվում է քաֆնված կոագուլյացիա: Բացահայտ կոագուլյացիայի ժամանակ դիտվում են կոլոիդային լուծույթի տեսանելի փոփոխություններ (պղտորություն, փաթիլների կամ նստվածքի գոյացում, գույնի փոփոխություն): *

Առավելապես լավ ուսումնասիրված է կոագուլյացիան՝ զոլին էլեկտրոլիտների ավելացման ժամանակ: Ապացուցված է, որ զոլերի կոագուլյացիա առաջացնում են բավարար քանակությամբ ավելացված բոլոր էլեկտրոլիտները: Բացահայտ կոագուլյացիայի սկսվելու համար անհրաժեշտ է զոլին ավելացնել ինչ-որ նվազագույն քանակությամբ էլեկտրոլիտ, որը կոչվում է կոագուլյացիայի շեմ (c): Զոլերի կոագուլյացիայի շեմը սովորաբար մեծ չէ և արտահայտվում է միլիմոլերի բաժիններով (կամ մգ-էկվ) գոլի մեկ լիտրին: Շեմից բարձր կոնցենտրացիաները հանգեցնում են բացահայտ և արագ կոագուլյացիայի, իսկ երբ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիաները շեմից ցածր են, կոագուլյացիայի ընթանում է թաքնված ձևով և դանդաղ: Կոագուլյացիայի շեմին հակադարձ մեծությունը կոչվում է կոագուլյացիայի ընդունակություն՝ P .

$$P=1/c,$$

որտեղ C-ն՝ կոագուլացման շեմքին համապատասխանող էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան է:

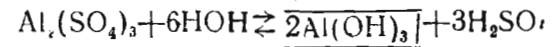
Կոագուլյացիան առաջացնում է գլխավորապես ավելացրած էլեկտրոլիտի իոններից մեկը, հատկապես այն, որը ըստ նշանի հակառակ է զուլի գրանուլների լիցքին: Ինչքան մեծ է կոագուլացնող իոնի լիցքը, այնքան ավելի ուժեղ է խտանայտված նրա կոագուլացնող ընդունակությունը և այնքան ավելի ցածր է կոագուլացման շեմքը (Շուլցե-Հաբդիի կանոնը): Իոնի լիցքի ազդեցությունը շատ ուժեղ է արտահայտվում: Օրինակ՝ As_2S_3 բացասական զուլի համար K^+ , Ba^{2+} և Al^{3+} կատիոնների կոագուլացնող ընդունակությունը արտահայտվում է հետևյալ հարաբերակցությամբ՝

$$P_{K^+} : P_{Ba^{2+}} : P_{Al^{3+}} \approx 1 : 72 : 540.$$

Ջուրի կոագուլացման պրոցեսի ուսումնասիրմանը նվիրված են բազմաթիվ աշխատություններ: Սակայն մի միասնական տեսություն, որը կբացատրեր կոագուլացման բոլոր ձևերը, դեռ ստեղծված չէ: Փորձնական տվյալների հետ առավել լավ համաձայնեցվում է Ջուրի կալոնություն և կոագուլացման տեսությունը, որն առաջարկվել է Ն. Պ. Պեսկովի և զարգացվել Բ. Վ. Դերյազինի և նրա աշխատակիցների կողմից: Այդ տեսության համաձայն, էլեկտրոլիտները դեսոլվատացնելով (դեհիդրատացնելով) դիֆուզային շերտի հակաիոնների մի մասը, նպաստում են նրանց անցմանը դեպի ադսորբցիոն շերտ, որի հետևանքով փոքրանում են դիֆուզային շերտի հաստությունը և մասնիկների ζ պոտենցիալը: Կրկնակի շերտի դիֆուզային մասի սեղմումը առաջ է բերում դիֆուզային իոնների սուլվատային (հիդրատային) թաղանթների մեխանիկական ամրության նվազում (սեպակնեղձող ազդեցություն), որոնք միմյանցից բաժանում են կոլոիդային մասնիկները: Այդ բոլոր գործոնները առաջացնում են վանողական ուժերի նվազում և նպաստում են մասնիկների կպչելուն և խոշորացմանը: Կոագուլացման պրոցեսում դեսոլվատացիայի գործոնի կարևորությունը ապացուցվում է Ջուրի՝ ոչ էլեկտրոլիտներով կոագուլացման փորձերով:

Կոագուլացումը կարելի է դիտել նաև այն դեպքում, եթե մի զուլի ավելացնենք գրանուլների հակադարձ լիցքով, մի այլ զուլ (փոխադարձ կոագուլացում): Տվյալ դեպքում յուրաքանչյուր զուլը մյուսի հանդեպ կատարում է էլեկտրոլիտ-կոագուլյատորի դեր: Փոխադարձ կոագուլացման ժամանակ երկու զուլերի մասնիկներն էլ համատեղ անջատվում են նստվածքի ձևով: Փոխադարձ կոագուլացման երևույթը գործնականում օգտագործում են խմելու ջուրը ավազի, կավի և այլ պինդ նյութերի նուրբ կախույթներից մաքրելիս: Ջրին ավելացնում են փոքր քանակությամբ

ալյումինիումի սուլֆատ: Այդ աղը, ենթարկվելով հիդրոլիզի, առաջացնում է գրականապես լիցքավորված $Al(OH)_3$ զուլ՝



Պինդ նյութերի մասնիկները ջրում լիցքավորված են բացասաբար: Երկու զուլերի փոխադարձ կոագուլացման հետևանքով $Al(OH)_3$ նրստվածքի մեջ համատեղ կատարվում է կախույթի մասնիկների արագ նստեցում:

Ջուրի կոագուլացմանը կարելի է հասնել նաև ջերմաստիճանի բարձրացմամբ: Տաքացումը նպաստում է միցելների դիֆուզային շերտի իոնների սուլվատացիայի փոքրացմանը, իջեցնում է ζ պոտենցիալը և մասնիկների բախման ժամանակ նպաստում է վերջիններիս կպչելուն:

Հաճախ նկատվում է կոագուլացմանը հակառակ պրոցեսը, որը շվիում է պեպտիզացիա:

Եթե կոագուլացման ժամանակ կատարվում է զուլի մասնիկների խոշորացում և նստվածքի ձևով անջատում, ապա պեպտիզացիայի ժամանակ նստվածքի մասնիկները այս կամ այն իոններ ադսորբելու հետևանքով ձեռք են բերում նույնանուն լիցք, միմյանցից վանվելով անցնում են լուծույթ՝ գոյացնելով զուլ: Նստվածքների պեպտիզացիային նպաստող նյութերը կոչվում են պեպտիզատորներ: Այսպես, օրինակ՝ $Fe(OH)_3$ նստվածքի պեպտիզացիան կարելի է հաղուցել աղաթթվի կամ երկաթի (III) քլորիդի փոքր քանակների ավելացումով: Ընդ որում լուծույթում գոյանում են պոտենցիալը որոշող Fe^{3+} կամ FeO^+ իոններ, որոնք ադսորբվում են նստվածքի մասնիկների կողմից (տես § 107):

Պեպտիզացիայի մեխանիզմը հիմնականում հանգում է դիսպերսված մասնիկների ζ պոտենցիալի մեծացմանը: Բավական հեշտ են պեպտիզացվում ամորֆ և փխրուն նստվածքները ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, SiO_2 և այլն): Այդ հանգամանքը հարկ է լինում միշտ հաշվի առնել այդպիսի նյութերի մասնակցությամբ քիմիական անալիզ կատարելիս: Փխրուն նստվածքները սովորաբար լվանում են ոչ թե մաքուր ջրով, այլ էլեկտրոլիտներ-կոագուլյատորներ պարունակող ջրով: Այդ նպատակով օգտագործվում են, իբրև կանոն, շիկացնելիս հեշտությամբ քայքայվող ամոնիումի աղերը (NH_4NO_3 և այլն): III, IV և V անալիտիկ խմբերի կատիոնները նստեցնելիս հաշվի է առնվում այն, որ այդ խմբերի մետաղների սուլֆիդների նստվածքները հակում ունեն կոլոիդային լուծույթներ առաջացնելու: Այդ անցանկալի երևույթը կասեցնելու նպատակով իբրև էլեկտրոլիտ-կոագուլյատոր ավելացվում է ամոնիումի քլորիդ: Երբեմն կոլոիդային լուծույթներ ստանալու նպատակով դիտմամբ կատարում են նստվածքների պեպտիզացիա:

Այսպիսով, կոլտիդային լուծույթների հիմնական հատկությունները քննարկելով, կարելի է անել հետևյալ եզրակացությունը՝ զոլերը հետե-
րոգեն, թերմոդինամիկորեն անկայուն համակարգեր են, գոյություն
ունեն միայն իոն-ստաբիլիզատորների ներկայությամբ, դանդաղ դի-
ֆուզիվում են, հեշտությամբ և անդարձելի կերպով կոագուլվում են էլեկ-
տրոլիտների աննշան ավելացումների դեպքում, որոշակիորեն ցուցա-
բերում են Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը։ Իբրև կանոն, զոլերի մասնիկ-
ները թույլ են փոխազդում դիսպերսային միջավայրի հետ։ Իրական
լուծույթները հոմոգեն են, թերմոդինամիկորեն կայուն, առաջանում են
անմիջական լուծմամբ, ընդունակ չեն կոագուլվելու, չեն ցուցաբերում
օպալեսցենցիա և Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը։

Հարցեր կրկնողության համար

1. Ի՞նչ է դիսպերսային համակարգը։ Բերեք դիսպերսային համակարգերի օրինակ-
ներ և նշեք ո՞րն է նրանցում դիսպերսված ֆազը և դիսպերսման միջավայրը։
2. Ինչո՞ւ է բնութագրվում նյութերի դիսպերսության աստիճանը։ Ինչպե՞ս են
դասակարգում դիսպերսային համակարգերը ըստ դիսպերսության աստիճանի։
3. Ի՞նչ է ուսումնասիրում կոլտիդային քիմիան։ Ո՞րն է այդ գիտության նշանակու-
թյունը։
4. Ինչպիսի՞ եղանակներով են ստանում կոլտիդային լուծույթներ։ Ի՞նչ են դիալիզը,
էլեկտրադիալիզը, ուլտրալտումը։
5. Ի՞նչ է բրոունյան շարժումը։
6. Բնութագրեք Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտի և զոլերի օպալեսցենցիայի երևույթի
էությունն ու պատճառները։
7. Ո՞րն է էլեկտրաօսմոսի և էլեկտրաֆորեզի երևույթների էությունը։ Բերեք
նրանց գործնական կիրառության օրինակներ։
8. Ինչպիսի՞ն է զոլերի միցելների կառուցվածքը։ Ի՞նչ է էլեկտրակինետիկական
պոտենցիալը (ζ պոտենցիալ) և ինչպիսի՞ դեր է կատարում այն կոլտիդների մոտ։
9. Ի՞նչ է կոագուլյացիան և ինչպիսի՞ պատճառներ են այն առաջացնում։
10. Ո՞րն է պեպտիզացիայի էությունը։
11. Համեմատեք ցածրամոլեկուլային նյութերի իրական լուծույթների և զոլերի
հատկությունները։

Գլուխ X

ՅԱԾՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻԿՐՈՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԸ

109. Սուսպենզիաներ

Միկրոհետերոգեն համակարգերին պատկանում են այնպիսի դիսպեր-
սային համակարգերը (սուսպենզիաները, էմուլսիաները, աէրոզոլերը և
այլն), որոնցում դիսպերսված ֆազի մասնիկները կոլտիդային մաս-
նիկներից ավելի մեծ են (տես աղյուս. 18)։

Ի տարբերություն կոլտիդային համակարգերի՝ միկրոհետերոգեն
համակարգերը սեղմնետուրեն անկայուն են։ Դա նշանակում է, որ
դիսպերսված ֆազի մասնիկները նրանցում նստում են անոթի հատակին
ոչ միայն միակցման հետևանքով, երբ առաջանում են խոշոր ագրեգատ-
ներ, այլ նաև իրենք իրենց։ Ինչպես կոլտիդային համակարգերը, միկ-
րոհետերոգեն համակարգերը ևս օժտված են զգալի մակերեսով, այդ պատ-
ճառով էլ նրանք ագրեգատիվորեն անկայուն են։ Այդպիսի համակարգերի
ագրեգատային կայունությունը կարելի է բարձրացնել ստաբիլիզատոր-
ներ ներմուծելով, որոնց մոլեկուլները կամ իոնները ադսորբվելով
մասնիկների մակերեսին, փոքրացնում են համակարգի մակերեսային
էներգիան և բարձրացնում նրա կայունությունը։ Միկրոհետերոգեն հա-
մակարգերը լայնորեն տարածված են բնության մեջ և շատ ավելի հա-
ճախ են կիրառվում գործնականում, քան կոլտիդային համակարգերը։

Քննարկենք սուսպենզիաների որոշ հատկությունները։ Սուսպենզիա-
ներ են կոչվում այնպիսի միկրոհետերոգեն համակարգերը, որոնցում
դիսպերսված ֆազը բաղկացած է հեղուկ միջավայրում կախված պինդ
մասնիկներից։ Դրանք կարելի է ստանալ, այն նույն եղանակներով,
որոնցով ստանում են զոլերը՝ դիսպերսացմամբ և կոնդենսացմամբ։
Սակայն գործնական նպատակների համար ավելի հաճախ սուսպենզիա-

ները ստանում են հեղուկ ֆազում շլուծվող պինդ նյութերի դիսպերգացմամբ կամ նախօրոք ստացված փոշու խառնումով այդ միջավայրում:

Կայուն սուսպենզիայի ստացման համար անհրաժեշտ է՝

1) ապահովել հեղուկ միջավայրում դժվարալուծ նյութի դիսպերսություն պահանջվող աստիճանը,

2) համապատասխան մակերեսներն ակտիվ նյութերի ավելացմամբ հասնել այն բանին, որպեսզի դիսպերսված ֆազի մասնիկների մակերեսը թրջվի դիսպերսման միջավայրի հեղուկով,

3) ընտրել և ներմուծել համապատասխան ստաբիլիզատոր (էլեկտրոլիտ, մակերեսներն ակտիվ նյութ կամ պաշտպանական բարձրապոլիմեր):

Ստաբիլիզատորի առկայությամբ ֆազերի բաժանման սահմանում գոյանում են աղսորբցիոն շերտեր, որոնք արգելակում են մասնիկների համակցմանը: Պոլիմերային ստաբիլիզատորների դեպքում սուսպենզիայի մասնիկների մակերեսին գոյանում են մեխանիկական կայուն մակերեսային դոնորոդանման թաղանթներ, որոնք ստացել են երկաթ-փական զոնզոդներ անվանումը: Սուսպենզիաների և բարձրապոլիմեր-ստաբիլիզատորի բավարար կոնցենտրացիայի դեպքում մակերեսային դոնորոդանման թաղանթները միանում են, կազմելով միասնական տարածական կարկաս-ցանց, և ամբողջ համակարգը դոնորոդանում է:

Ցածր դիսպերսության աստիճանի շնորհիվ սուսպենզիաներում գրեթե չի նկատվում բրդունյան շարժում, իսկ այնպիսի հատկություններ, ինչպիսիք են դիֆուզիան և օսմոտիկ ճնշումը, ընդհանրապես չեն դրսևորվում:

Սուսպենզիաների համար հատկանշական չեն օպալեսցենցիայի երևույթը և Ֆաուդեյ-Տինդալի էֆեկտը: Նրանք պղտոր են ինչպես անցնող լույսի տակ, այնպես էլ կողքից լուսավորելիս: Սուսպենզիաների պղտորությունը պայմանավորված է նրանով, որ մասնիկների չափսերը ավելի մեծ են, քան լույսի ճառագայթների ալիքների երկարությունն է, այդ պատճառով էլ լույսի ճառագայթները անդրադառնում են նրանցից և ոչ թե շրջանցում նրանց:

Սուսպենզիաները, ինչպես և զոլերը, իրենց մակերեսային հատկություններով նման են: Որոշ սուսպենզիաներ լավ աղսորբենտներ են և կիրառվում են իբրև կատալիզատորներ: Իոնների աղսորբցիան սուսպենզիայի մասնիկների կողմից կարող է հանգեցնել որոշակի է պոտենցիալի արժեքով կրկնակի էլեկտրական շերտի գոյացմանը:

Սուսպենզիաները լայնորեն կիրառվում են ժողովրդական տնտեսության տարբեր բնագավառներում: Մի շարք թունաքիմիկատներ, որոնք օգտագործվում են վնասատուների և բույսերի հիվանդությունների դեմ պայքարելիս, այս կամ այն սուսպենզիաներն են: Մետաղական նիկելի

սուսպենզիան կիրառվում է իբրև կատալիզատոր բուսական յուղերի հիդրման ժամանակ: Յուղաներկերը, շինարարական լուծույթները նույնպես սուսպենզիաներ են: Գրաֆիտե և ածխային սուսպենզիաները կիրառվում են կաթսաներում նստվածքի առաջանալը կանխելու համար: Հողատման պրոցեսը հեշտացնելու համար կիրառում են կավե սուսպենզիաներ: Բրուտագործական, հախճապակու, ճենապակու արտադրություններում, հանքանյութերի հարստացման պրոցեսներում մշտապես օգտվում են սուսպենզիաներից: Հողերի ազրոնոմիական բնութագիրը տրվում է ջրում հողի խառնումով ստացվող սուսպենզիայի հատկությունների ուսումնասիրման հիման վրա:

110. էմուլսիաներ

Երկու միմյանց չխառնվող հեղուկներից բաղկացած դիսպերսային համակարգերը կոչվում են էմուլսիաներ: էմուլսիաներում հեղուկների կախված կաթիլների շառավիղը ընկած է 10^{-3} — 10^{-5} սմ սահմաններում: էմուլսիաների գոյացման համար վերցնում են հեղուկներ, որոնք խիստ տարբերվում են ներմուծելույային կապի տեսակով: Նրանցից մեկը պետք է լինի ցայտուն կերպով արտահայտված պոլյար հեղուկ (սովորաբար դա լինում է ջուրը), իսկ երկրորդը՝ ոչ պոլյար կամ էֆիլ պոլյար (ջրում շլուծվող որևէ օրգանական հեղուկ, որն ափսոսաբար քիմիական բաղադրությունից, կոչվում է «յուղ»): էմուլսիաները դասակարգում են կամ ըստ դիսպերսված ֆազի և դիսպերսման միջավայրի (I), կամ ըստ համակարգում (II) դիսպերսված ֆազի կոնցենտրացիայի: I դասակարգման համաձայն տարբերում են՝

1) ոչ պոլյար (թույլ պոլյար) հեղուկի էմուլսիաներ պոլյար հեղուկում՝ «յուղ» — ջուր (յ/ջ տիպի կամ առաջին կարգի էմուլսիաներ (ուլիդ):

2) պոլյար հեղուկի էմուլսիաներ ոչ պոլյարում, ջուր — «յուղ» (ջ/յ) տիպի կամ երկրորդ կարգի էմուլսիաներ (հակառակ):

II դասակարգման համաձայն էմուլսիաները լինում են երեք տեսակ՝ նոսր, կոնցենտրիկ և բարձրակոնցենտրիկ (ժելատինավորված): Նոսր էմուլսիաները պարունակում են մինչև 0,1 % դիսպերսված ֆազ: Հեղուկի կաթիլների տրամագիծը մոտ է կոլոիդային մասնիկների չափսին և կազմում է մոտ 10^{-5} սմ: Կոնցենտրիկ էմուլսիաներում պարունակվում են դիսպերսված ֆազի համեմատաբար բարձր քանակներ (մինչև 74 ծավալ. %): Այդպիսի համակարգերում հեղուկի կաթիլների չափսը տատանվում է 10^{-4} — 10^{-3} սմ սահմաններում: Բարձրակոնցենտրիկ էմուլսիաներին պատկանում են 74 ծավալ. %-ից բարձր դիսպերսված ֆազի պարունակությամբ համակարգերը: Այդպիսի էմուլսիաներում դիսպերսված ֆազի կաթիլները փոխադարձաբար դեֆորմացվում են, որի

հետևանքով ձեռք են բերում բազմաճյուղի ձև, որոնք բաժանված են դիսպերսման միջավայրի բարակ թաղանթ-շերտավորումներով: Բարձրակոնցենտրիկ էմուլսիաները կայուն են և իրենց մեխանիկական հատկություններով հիշեցնում են ժելերի, պահպանում են սեփական ձևը, չեն տարահոսում: էմուլսիաները սովորաբար ստանում են կայունացնող նյութերի՝ էմուլգատորների, ներկայությամբ մի հեղուկը մյուսում մեխանիկորեն դիսպերսացնելով: Երբեմն էմուլսիաները ստանում են, կիրառելով ուլտրաձայնային տատանումներ: Ըստ ծավալի 1%-ից ցածր դիսպերսված ֆազի պարունակությամբ էմուլսիաների ստացման համար իբրև էմուլգատորներ օգտագործում են ալնպիսի մակերեսային ակտիվ նյութեր, որոնք իջեցնում են մակերեսային լարվածությունը երկու հեղուկների բաժանման սահմանում (օրինակ՝ սպիրտներ և ալլ նյութեր):

Ավելի կոնցենտրիկ էմուլսիաների համար իբրև էմուլգատորներ ծառայում են նյութեր, որոնք էմուլգացված հեղուկի կաթիլների մակերեսին առաջացնում են էմուլսիայի կայունությունն ապահովող ամուր առաձգական ազսորբցիոն թաղանթներ: Սովորաբար այդ նպատակների համար կիրառում են ԲՄՄ-ները և օճառները:

էմուլսիաների ստացման ժամանակ շատ կարևոր է էմուլգատորի ճիշտ ընտրությունը: Այն պետք է համանման լինի դիսպերսման միջավայր հանդիսացող հեղուկին: Այսպես, օրինակ՝ յ/ջ տիպի էմուլսիաները կայունանում են ջրում լուծելի օճառներով և ԲՄՄ-ներով (ժելատինով, ալկալիական մետաղների օճառներով և այլն): Ջ/յ տիպի կայուն էմուլսիաների ստացման համար էմուլգատորներ են ջրում չլուծվող, բայց ածխաջրածիններում լավ լուծվող օճառները և ԲՄՄ-ները (կաուչուկը, պոլիիզոպրենի, կալցիումական և մագնեզիումական օճառները և այլն): էմուլսիաները կարելի է կայունացնել նուրբ փոշիներով: Պինդ էմուլգատորները իրենց դրսևորում են որպես հիդրոֆիլ կամ հիդրոֆոբ նյութեր: Հիդրոֆիլ էմուլգատորներ են կավը, կավիճը, գիպսը, ապակու փոշին: Այդ նյութերի մասնիկները թրջվում են ջրում և կայունացնում յ/ջ տիպի էմուլսիաները:

Հիդրոֆոբ էմուլգատորները՝ փոշիները, ջրում չեն թրջվում, բայց թրջվում են յուղում և կայունացնում ջ/յ տիպի էմուլսիաները (մուրը, PbS, HgS սուլֆիդները, յոդիդները՝ PbI₂, HgI₂ և այլն):

Երբեմն էմուլգացման պրոցեսն ընթանում է ինքնաբերաբար, առանց մեխանիկական դիսպերզացման: Այդպիսի էմուլսիաները սովորաբար առաջանում են երկու հեղուկների լուծման կրիտիկական ջերմաստիճանին մոտ (տես § 56) կամ մեծ քանակությամբ մակերեսային ակտիվ նյութեր ներմուծելիս, որոնք երկու ֆազերի սահմանում մակերեսային լարվածությունը իջեցնում են գրեթե մինչև զրո արժեքը: Տվյալ դեպքում էմուլ-

սիաները առաջանում են մասնիկների ջերմային շարժման ազդեցության տակ, որը լրիվ բավարար է հեղուկի կաթիլների պոկման համար: Ինքնաբերաբար առաջացող էմուլսիաները թերմոգինամիկորեն կայուն համակարգեր են: Այդպիսի էմուլսիաների օրինակ են էմուլսուլները՝ որոշ յուղերի էմուլսիաները, որոնք ինքնաբերաբար առաջանում են ջրում կամ ջրասպիրտային խառնուրդներում, երբ նրանցում առկա են 10—40 % նատրիումական օճառներ: էմուլսուլները օգտագործվում են մետաղների մշակման ժամանակ իբրև քսելու-սառեցնելու հեղուկներ:

Բացի էմուլգատորի բնույթից և մեխանիկական ազդեցության ձևից էմուլգացման պրոցեսի վրա ազդում են ջերմաստիճանը, ֆազերի հարաբերակցությունը և ուրիշ գործոններ: Որոշակի պայմաններում էմուլսիաները դրսևորում են մի բնորոշ երևույթ, որն անվանվում է ֆազերի փոխաբերում: Եթե ինտենսիվ խառնման ժամանակ տվյալ տիպի էմուլսիայի մեջ ներմուծենք մակերեսային-ակտիվ նյութի ավելցուկ, որը հակառակ տիպի էմուլսիայի ստաբիլիզատոր է, ապա սկզբնական էմուլսիան կարող է փոխարկվել, այսինքն դիսպերսված ֆազը դառնում է դիսպերսման միջավայր, իսկ դիսպերսման միջավայրը՝ դիսպերսված ֆազ: Օրինակ՝ նատրիումի օլեատով կայունացված յ/ջ տիպի էմուլսիան կարող է փոխարկվել ջ/յ տիպի էմուլսիայի՝ կալցիումի օլեատի ավելացմամբ: Ալկալիական մետաղի օճառով կայունացված բենզոլի էմուլսիան ջրում կարելի է վերածել բենզոլում ջրի էմուլսիայի, թափահարելիս նրան ավելացնելով փոքր քանակությամբ կալցիումի քլորիդ: Առաջացող օճառի կալիումական աղը, որը լավ է լուծվում բենզոլում, կայունացնում է ջրի էմուլսիան բենզոլում:

Իրենց բաղադրության մեջ բեռնային և ոչ բեռնային խմբեր պարունակող էմուլգատորի մոլեկուլները (օճառներ, սպիտակուցներ) ազսորբցիոն շերտում կողմնորոշվում են ալնպես, որ նրանց բեռնային ծայրերը ուղղված են դեպի բեռնային հեղուկը, իսկ ոչ բեռնային ծայրերը՝ դեպի ոչ բեռնային հեղուկը:

Երբեմն էմուլսիայի փոխարկումը կարող է առաջանալ մեխանիկական երկարատև ազդեցությունից: Այսպես, սերուցքի հարումը (յ/ջ տիպի էմուլսիա) վերջնականորեն հանգեցնում է կարագի ստացմանը (իբրև դիսպերսված ֆազ քիչ ջրի պարունակությամբ ջ/յ տիպի էմուլսիա):

էմուլսիաները անկայուն են, քանի որ բաժանման մեծ մակերես ունեն: Նրանցում կարող է ինքնաբերաբար, բայց դանդաղ, կատարվել կաթիլների միակցման պրոցես (կոալեսցենցիա), որը վերջնականապես կհանգեցնի էմուլսիաների լրիվ քայքայմանը և հեղուկների շերտավորմանը: Գործնականում հաճախ հարկ է լինում արհեստականորեն քայքայել էմուլսիաները: Այդ պրոցեսը կոչվում է դեէմուլգացում: Դեէմուլգացումը կարելի է իրագործել տարբեր եղանակներով էլեկտրական դաշտի ազ-

դեցության (էլեկտրաֆորեզ), ցենտրիֆուգելով, տաքացումով, մեծ քանակությամբ էլեկտրոլիտների ավելացմամբ (աղարկում), ավելի ուժեղ մակերեսային ակտիվ նյութերի ավելացմամբ, որոնք կաթիլների մակերեսից դուրս են մղում էմուլգատորը, բայց կայուն ադսորբցիոն թաղանթներ չեն գոյացնում (օրինակ՝ առաջին կարգի էմուլսիաների համար ամիլ սպիրտը): էմուլսիաների քայքայումը ջերմաստիճանի բարձրացման ժամանակ պայմանավորված է կաթիլների մակերեսից էմուլգատորի դեսորբցիայով կամ նրա լուծմամբ դիսպերսված ֆազում:

Բնության մեջ էմուլսիաները հաճախ են հանդիպում: էմուլսիաներ են կաթը, ձվի դեղնուցը, կառուցվածքային բույսերի խեժը, անմշակ նավթը: Վերջինս ջրի էմուլսիան է նավթային ածխաջրածիններում, որը կայունացված է խեժերով և ասֆալտներով, որոնք լավ լուծվում են ածխաջրածիններում: Մի շարք արտադրություններում հիմնական տեխնոլոգիական պրոցեսը էմուլգացումն է (պարֆյումերային, դեղանյութերի, կարագի, մարգարինի, մայոնեզի և այլնի արտադրությունը): Գյուղատնտեսության մեջ վնասատուների և մոլախոտերի դեմ պայքարի միջոցները հաճախ օգտագործվում են էմուլսիաների տեսքով: Նյութերի սոսնձման համար, արհեստական կաշի պատրաստելիս, թղթի սոսնձման ժամանակ լայնորեն կիրառվում են արհեստական լատեքսները (սինթետիկ կառուցիկ և արհեստական խեժերի ջրային էմուլսիաները): Ջրում բխումի էմուլսիաները հաջողությամբ օգտագործվում են ճանապարհների շինարարության և վերանորոգման համար:

111. Փրփուրներ

Փրփուրներ են կոչվում հեղուկներում գազերի (կամ օդի) բարձրակոնցենտրիկ կոպիտ դիսպերսված համակարգերը:

Դազերի պղպջակները, որոնց չափերը փրփուրներում միլիմետրերի (և անգամ սանտիմետրերի) կարգի մեծություններ են, բաժանված են հեղուկ դիսպերսման միջավայրի բարակ թաղանթներով (կոլոիդային մասնիկների չափսի): Դազի բշտիկները միմյանց սեղմում են, կորցնում ճիշտ գնդաձև տեսքը, որի հետևանքով փրփուրը ձեռք է բերում մեղմաբջջանման կառուցվածք:

Ցածրակոնցենտրիկ գ/հ դիսպերսային համակարգերը, որոնցում առանձին գազային պղպջակները գտնվում են համեմատաբար մեծ հեռավորությունների վրա (գազավորված ջուրը, գարեջուրը, փրփուրն գինիները) իրենց հատկություններով էապես տարբերվում են տիպիկ փրփուրներից: Նրանք անկայուն են և գոյատևում են կարճ ժամանակ:

Փրփուրները ստանում են ստաբիլիզատորների՝ փրփրագոյացուցիչ-

ների առկայությամբ հեղուկների միջով գազեր փչելով: Որոշ մակերեսային ակտիվ նյութեր, որոնք իջեցնում են հեղուկների մակերեսային լարվածությունը և հեշտացնում նոր հեղուկային թաղանթների գոյացումը, նպաստում են փրփրագոյացմանը: Ջրային փրփուրների համար տիպիկ փրփրագոյացուցիչներ են սպիրտները, ճարպաթթուները, օճառները և հատկապես սպիտակուցային միացությունները: Փրփուրների գոյության երկարատևությունը և կայունությունը կախված է թաղանթային կարկասի հատկություններից, որոնք իրենց հերթին պայմանավորված են համակարգում հեղուկի թաղանթների երկու կողմից ադսորբվող փրփրագոյացուցիչի բնույթով և քանակությամբ: Ժամանակի ընթացքում հեղուկի հոսելու հետևանքով գազի բշտիկների միջնաթաղանթները բարակում են, բշտիկները պայթում են և փրփուրները քայքայվում են:

Փրփուրները բնութագրվում են հետևյալ հատկանիշներով՝ 1) փրփրայնությամբ, այսինքն՝ փրփուրի ծավալի հարաբերությամբ թաղանթների տեսքով հեղուկի ծավալին, 2) դիսպերսությամբ (բշտիկների միջին չափով և հեղուկի թաղանթների միջին հաստությամբ), 3) կայունությամբ (որոշվում է ինքնաբերաբար քայքայման ժամանակով), 4) բաղաձայնների բաղաձայնման արագությամբ:

Փրփուրների կայունության վրա փրփրագոյացուցիչների բնույթից և կոնցենտրացիայից բացի ազդում են ջերմաստիճանը, լուծույթի մածուցիկությունը, էլեկտրոլիտների առկայությունը, pH-ը: Ջերմաստիճանի բարձրացումը իջեցնում է փրփուրների կայունությունը: Դա բացատրվում է հեղուկի թաղանթների մակերեսից փրփրագոյացուցիչի դեսորբցիայով, դիսպերսման միջավայրի մածուցիկության փոքրացմամբ, որը նպաստում է թաղանթում հեղուկի ավելի արագ արտահոսմանը:

Ըստ Ռեբինդերի պատկերացումների, փրփուրների կայունությունը պայմանավորված է հեղուկ թաղանթների մակերեսին փրփրագոյացուցիչի մոլեկուլներից կազմված բարձր մածուցիկությամբ ադսորբցիոն շերտերի գոյացմամբ, որոնք օժտված են ժելանման կառուցվածքով և դիֆուզ կերպով ներթափանցում են լուծույթի խորքը: Նախ այդ շերտերը դանդաղեցնում են հեղուկի հոսումը թաղանթի ներսում, երկրորդ՝ թաղանթին հաղորդում են բարձր մածուցիկություն և մեխանիկական կայունություն: Փրփուրների կայունությունը բացատրելու համար առաջարկված են նաև ուրիշ տեսություններ: Սակայն ներկայումս շատ գիտնականներ գտնում են, որ ընդհանրապես փրփուրների կայունության միասնական տեսություն չկան չի կարող և որ տարբեր պայմաններում, տարբեր փրփրագոյացուցիչներով ստացված փրփուրների գոյության պատճառները կարող են լինել տարբեր:

Փրփրագոյացումը մի շարք արտադրական պրոցեսներում (տաքացման ժամանակ, հեղուկները խառնելիս) անցանկալի է, այդ պատճառով

հարկ է լինում քայքայել արդեն գոյացած փրփուրը կամ համապատասխան միջոցներով թույլ չտալ նրա առաջացումը: Այդ նպատակով համակարգի մեջ մտցնում են նյութեր՝ փրփրամարիչներ, որոնք օժտված են բարձր մակերեսային ակտիվությամբ, բայց չեն առաջացնում կայուն աղսորբցիոն շերտեր: Փրփրամարիչը դուրս է մղում հեղուկ թաղանթների մակերեսից փրփրագոյացուցիչին, որի հետևանքով փրփուրի գոյությունը դառնում է անհնար: Որպես փրփրամարիչներ օգտագործում են տարբեր սպիրտները, բարդ էսթերները: Լավ փրփրամարիչներ են սպիրտները՝ ցիկլոհեքսանոլը, ամիլալին, օկտիլալին և այլ սպիրտները: Փրփրամարում կարելի է առաջացնել տաքացումով, մեխանիկական ներգործությամբ կամ փրփրող լուծույթի մակերեսի վրա օդ փչելով:

Շատ դեպքերում փրփուրները և փրփրագոյացումը ունեն կարևոր գործնական նշանակություն: Փրփրագոյացումը դրական գործոն է ֆլոտացիայի ժամանակ օգտակար հանածոների հարստացման պրոցեսում, լվացքի ժամանակ, երբ կիրառվում են օձառներ և սինթետիկ լվացող պիտույքներ: Փրփուրի օգնությամբ կարելի է՝ դուրս հանել լուծույթներում պարունակվող թանկարժեք մակերեսոտեղեն ակտիվ նյութերը:

Փրփուրներ են շատ սննդամթերքներ՝ հացը, պաստեղը, մրգապատեղը և այլն: Պինդ փրփուրները՝ փրփրապլաստները, փրփրաապակին, փրփրաբետոնը, թանկարժեք շինարարական նյութեր են, որովհետև լավ ջերմա- և ձայնամեկուսիչներ են: Փրփուրները լայնորեն կիրառվում են հակահրդեհային գործում: Այդպիսի փրփուրներում որպես դիսպերսված ֆազ հանդես է գալիս ծանր, չայլովող գազ ածխածնի դիօքսիդը: Փրփրագոյացումը շամպայն գինիների, գարեջրի և մի շարք այլ փրփուրն ըմպելիքների որակի ցուցանիշն է:

Հարցեր կրկնադրյալն համար

1. Ինչո՞ւ է միկրոհետերոգեն համակարգերի և կոոիդային համակարգերի նմանությունը և տարբերությունը:
2. Ի՞նչ է սուսպենզիան: Բերե՞ք սուսպենզիաների օրինակներ:
3. Ինչպե՞ս են ստանում և կայունացնում սուսպենզիաները:
4. Բնութագրե՞ք սուսպենզիաների հիմնական հատկությունները:
5. Գործնականում որտե՞ղ են օգտագործվում սուսպենզիաները:
6. Ի՞նչ է էմուլսիան: Ինչպե՞ս են դասակարգում էմուլսիաները:
7. Որո՞նք են էմուլսիաների ստացման և կայունացման եղանակները:
8. Ո՞րն է էմուլսիաներում ֆազերի փոխարկման երևույթի էությունը:
9. Արհեստականորեն ինչպե՞ս են քայքայում էմուլսիաները:
10. Ո՞րն է էմուլսիաների գործնական կիրառությունը:
11. Ի՞նչ են փրփուրները: Ինչպիսի՞ ցուցանիշներով են նրանք բնութագրվում:
12. Ինչպե՞ս են կատարվում փրփրագոյացումը և փրփրամարումը:
13. Գործնականում որտե՞ղ են օգտագործվում փրփուրները և փրփրագոյացումը:

Գլուխ XI

ԲԱՐՃՐԱՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ (ԲՄՄ) ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԸ

112. Բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթների առանձնահատկությունները

Մինչև վերջին ժամանակներս բարձրամոլեկուլային միացությունների (ԲՄՄ) լուծույթները սխալմամբ վերագրում էին զուլերին:

ԲՄՄ-ների լուծույթների հատկությունների բազմաթիվ հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ այդ համակարգերը շատ հատկություններով տարբերվում են զուլերից և ունեն մի շարք ուրույն առանձնահատկություններ:

ԲՄՄ-ներին են պատկանում բնական և արհեստական մետաքսը, բուրդը, բամբակը, սինթետիկ խեժերը, պլաստիկական զանգվածները, բնական և սինթետիկ կաուչուկները, սինթետիկ մանրաթելերը (կապրոնը, նիտրոնը, լավսանը և այլն), սպիտակուցային նյութերը, օսլան, ցելյուլոզան և նրա ածանցյալները և շատ ուրիշներ:

Բարձրամոլեկուլային միացությունները նյութեր են, որոնց մոլեկուլային զանգվածները մի քանի հազարից մինչև մի քանի միլիոն զանգվածների ատոմական միավորների են հավասար: Այդպիսի ահռելի չափսերի մոլեկուլները անվանում են մակրոմոլեկուլներ: Որոշ ԲՄՄ-ների մակրոմոլեկուլները ընդունակ են դիսոցիվելու, գոյացնելով մակրոիոններ: Նման ԲՄՄ-ների օրինակ են ամֆոտերային պոլիմերային էլեկտրոլիտները, մասնավորապես սպիտակուցների ջրային լուծույթները: Ունենալով ճիմնային ($-NH_2$) և թթվային ($-COOH$) ֆունկցիոնալ խմբեր, սպիտակուցային մոլեկուլները զրսևորում են ամֆոտերային հատկություններ: pH -ից կախված, նրանք դիսոցիվում են կամ որպես թթուներ, տալով H^+

իոններ և առաջացնելով մակրոանիոններ (երբ $pH > 7$), կամ լուծույթ են ուղարկում OH^- իոններ և բարդ մակրոկատիոններ (երբ $pH < 7$):

Որոշ հատկություններով ԲՄՄ-ների լուծույթները նման են զոլերին: ԲՄՄ-ների լուծույթներում մասնիկների շափսը համապատասխանում է կոլոիդային աստիճանի դիսպերսությանը (10^{-6} — 10^{-7} սմ): Ինչպես և զոլերի մասնիկները, այդ լուծույթների մասնիկները նույնպես դիալիզի ժամանակ պահվում են կիսաթափանցիկ միջնապատերով, օժտված են համեմատաբար դիֆուզիայի փոքր արագությամբ, արտաքին գործոնների ազդեցության տակ ընդունակ են կոագուլվելու: Այդ ամենը հիմք ծառայեց այդպիսի լուծույթները դասել զոլերի շարքը: Սակայն Վ. Ա. Կարգինի և Ս. Մ. Լիպատովի հետազոտություններով ցույց է տրվել, որ ԲՄՄ-ների լուծույթները իրական հոմոգեն լուծույթներ են, որոնք պարունակում են լուծված նյութերի առանձին մակրոմոլեկուլներ կամ մակրոիոններ: ԲՄՄ-ների լուծույթների առանձնահատկությունը (զոլերի համեմատությամբ) այն է, որ նրանց մասնիկները կարող են փոխազդել լուծիչի մոլեկուլներով, որը կոչվում է լիոֆիլություն: Վերջինիս պատճառով այդպիսի լուծույթները անսահման ուռչեցման ճանապարհով առաջանում են ինքնաբերաբար՝ սովորական լուծման ճանապարհով:

ԲՄՄ-ների լուծման պրոցեսը դարձելի է, այսինքն լուծիչի հեռացումից հետո (օրինակ զոլորշացմամբ) նորից կարելի է ստանալ լուծույթ՝ չոր մնացորդին նոր բաժին լուծիչ ավելացնելով: ԲՄՄ-ների լուծույթների կոնցենտրացիան կարող է հասնել բարձր արժեքների, որի հետևանքով կարող է որոշվել նրանց օսմոտիկ ճնշումը:

Ի տարբերություն զոլերի, ԲՄՄ-ների լուծույթները, որպես իրական լուծույթներ, չփոփոխվող արտաքին պայմաններում անվերջ երկար ժամանակ պահպանում են իրենց մասնիկների ագրեգատային կայունությունը: Հետևաբար, այդ համակարգերը գտնվում են թերմոդինամիկական կայուն հավասարակշռության մեջ, այն ժամանակ երբ զոլերը, ենթարկվելով թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքին և օժտված լինելով ազատ էներգիայի բարձր պաշարով, ձգտում են մասնիկների խոշորացման ճանապարհով անցնել էներգիայի փոքր պաշարով ավելի կայուն վիճակի:

ԲՄՄ-ների լուծույթներում Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը արտահայտվում է ոչ այնքան ցայտուն այն բանի հետևանքով, որ լուծված նյութի սովորատացված մասնիկների բեկման ցուցիչը՝ n -ը քիչ է տարբերվում լուծիչի բեկման n_0 ցուցիչից, ուստի և $n - n_0 \rightarrow 0$, իսկ ԲՄՄ-ների լուծույթների կողմից լույսի ցրման ինտենսիվությունը աննշան է (տես § 105): Այդ նույն պատճառով մակրոմոլեկուլներն անհնար է հայտնաբերել ուլտրամանրադիտակի սակ:

Չոլերը ստապենգոիդներ են: Իբրև դիսպերսված ֆազ մեծ մասամբ

նրանցում հանդես են գալիս բյուրեղական կառուցվածք ունեցող պինդ մասնիկները, իսկ դիսպերսման միջավայրը հեղուկ է (պ-հ): ԲՄՄ-ների լուծույթները իրենց վարքով համանման են սահմանափակ կամ ոչ սահմանափակ փոխադարձ լուծելիությամբ կրկնակի հեղուկ համակարգերի ($SI-SII$) տիպիկ դեպքերին: Օրինակ՝ մինչև $55^\circ C$ -ը ացետիլցելյուլոզան սահմանափակ շափով է լուծվում քլորոֆորմում և լուծույթը շերտավորվում է երկու ֆազի: $55^\circ C$ -ից բարձր նկատվում է անսահման խառնելիություն, այսինքն ԲՄՄ-ների, ինչպես և ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթների նկատմամբ կիրառելի է ֆազերի կանոնը (Վ. Ա. Կարգինի աշխատանքները): Չոլերի նկատմամբ այդ կանոնը կիրառելի չէ, քանի որ նրանք պատկանում են անհավասարակշռական համակարգերին:

Բարձրամոլեկուլային միացությունները կարող են որոշակի պայմաններում առաջացնել իրական լուծույթներ, իսկ ուրիշ այլ պայմաններում տալիս են տիպիկ կոլոիդային լուծույթներ: Այսպես, օրինակ՝ սպիրտում կարելի է ստանալ ժելատինի զոլը, ջրում՝ նիտրոցելյուլոզայի զոլը, կաուչուկինը՝ ջրում (լատեքսներ) և այլն:

ԲՄՄ-ների լուծույթները իրական լուծույթների և զոլերի հատկություններին նման հատկությունների դրսևորման հետ մեկտեղ ունեն մի շարք առանձնահատկություններ, որոնք պայմանավորված են նրանց մեջ խիստ ձգված տեսք ունեցող մակրոմոլեկուլների առկայությամբ (բարձր մածուցիկություն, դոնդողանմանություն, ուռչում և այլ հատկություններ): ԲՄՄ-ների լուծույթները պետք է դիտարկել որպես միջանկյալ օղակ զոլերի և ցածրամոլեկուլային նյութերի իրական լուծույթների միջև (տես 18-րդ աղյուսակը):

113. ԲՄՄ-ների ուռչեցման երևույթը

Բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծման պրոցեսը ուղեկցվում է ուռչեցմամբ: Դա ԲՄՄ-ների կողմից ցածրամոլեկուլային հեղուկի՝ լուծիչի կլանման ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսն է, որը հանգեցնում է վերջված նմուշի զանգվածի և ծավալի զգալի մեծացմանը:

Ժամանակակից տեսության տեսանկյունից ԲՄՄ-ների ուռչեցումը և լուծումը դիտարկվում են որպես երկու հեղուկների՝ լուծիչի և գերսառեցված հեղուկ վիճակում գտնվող ԲՄՄ-ների խառնում: ԲՄՄ-ների ուռչեցման ժամանակ լուծիչի մոլեկուլները թափանցում են նրա խորքը: Դրան նպաստում է ԲՄՄ-ների նոսր կառուցվածքը, որը բաղկացած է մեկը մյուսի հետ հյուսված թելանման և ծոված մակրոմոլեկուլներից: Ցածքամոլեկուլային հեղուկի մոլեկուլները, թափանցելով խորքը, լցնում են մակրոմոլեկուլների միջև եղած ազատ տարածությունները, հեռաց-

ներով նրանց մեկը մյուսից և թուլացնելով միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը: Գոյացած «ճեղքերը» լցվում են լուծիչի նոր մոլեկուլներով: Արդյունքում մեծանում են նմուշի ծավալը և զանգվածը: Այսպես, օրինակ՝ ջրում ժելատինի ուռչեցման ժամանակ նրա ծավալը մեծանում է 14 անգամ:

Ծթե արգելակենք ծավալի մեծացումը, ապա ի հայտ է գալիս զգալի ճնշում, որը կոչվում է ուռչեցման ճնշում:

Վերցված նմուշի զանգվածը մինչև ուռչեցումը նշանակենք m_0 -ով, իսկ ուռչեցումից հետո՝ m -ով: Այդ դեպքում $m - m_0$ հարաբերակցու-

թյունը կոչվում է ուռչեցման աստիճան (արտահայտվում է տոկոսներով): Կշռային կամ ծավալային մեթոդով չափելով ուռչեցման աստիճանը, ժամանակի ընթացքում կարելի է հետեւել պրոցեսի կինետիկային:

Ուռչեցումը կարող է լինել անսահմանափակ և սահմանափակ: Անսահմանափակ ուռչեցման ժամանակ իրարից բավականաչափ հեռացված մակրոմոլեկուլները սկսում են պոկվել և անցնել լուծույթի մեջ: Այդպես ուռչում են կաուչուկները՝ բենզոլում, նիտրոցելյուլոզան՝ ացետոնում, սպիտակուցը՝ ջրում: Սահմանափակ ուռչեցումը չի սահմանափակվում լուծմամբ: Վուլկանացված կաուչուկը բոլոր ջերմաստիճաններում սահմանափակ կեդրով ուռչում է օրգանական լուծիչներում: Դա բացատրվում է այդ պոլիմերի կառուցվածքում մակրոմոլեկուլների միջև լայնակի կապերի առկայությամբ (ի հաշիվ ծծմբի ատոմների), որոնք խոչընդոտում են նրանց պոկվելուն և լուծույթի մեջ անցնելուն: Ժելատինը սենյակային ջերմաստիճանում ջրում սահմանափակ է ուռչում, իսկ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս՝ անսահմանափակ:

ԲՄՄ-ների ուռչեցումը ունի ընտրողական բնույթ, որը նկատվում է այնպիսի հեղուկներում, որոնք նման են իրար իրենց քիմիական կառուցվածքով: Այսպես, ածխաջրածնային պոլիմերները լավ ուռչում և լուծվում են հեղուկ ածխաջրածիններում (բենզոլում, բենզոլում և այլն): Պոլլար խմբեր պարունակող պոլիմերները ուռչում են պոլլար լուծիչներում՝ ջրում, սպիրտում, կարբոնաթթուներում և ալդեհիդներում:

Ուռչեցման առաջին փուլում լուծիչի պոլլար մոլեկուլների փոքր քանակությունը փոխազդում է ԲՄՄ-ների պոլլար խմբերի հետ: Պրոցեսն ուղեկցվում է ջերմության անջատմամբ՝ ուռչեցման ջերմությամբ, և համակարգի սեղմումով (ուռչած նյութի ծավալը փոքր է ԲՄՄ-ների և կլանված հեղուկի գումարային ծավալից): Հետագայում մեծ թվով լուծիչի մոլեկուլներ ներդրվում են միջմակրոմոլեկուլային տարածությունների մեջ՝ արդեն առանց ջերմության անջատման:

Տվյալ լուծիչում ԲՄՄ-ների ուռչեցման աստիճանի և արագության վրա ազդում են հետևյալ գործոնները՝ ջերմաստիճանը, ճնշումը, միջա-

վայրի pH-ը, կոդմնակի նյութերի առկայությունը (առանձնապես էլեկտրոլիտների), մանրացման աստիճանը, նյութերի «տարիքը»:

Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ուռչեցման արագությունը մեծանում է, իսկ սահմանային ուռչեցման աստիճանը՝ փոքրանում: Դա լավ համաձայնեցվում է Լե-Շատելյեյի սկզբունքի հետ (ուռչեցման պրոցեսը էկզոթերմիկ է): Ճնշման մեծացման հետ ուռչեցման աստիճանը միշտ բարձրանում է, որը նույնպես բխում է Լե-Շատելյեյի սկզբունքից, քանի որ ուռչեցումը ուղեկցվում է համակարգի գումարային ծավալի փոքրացմամբ (տես § 78): Միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ուսումնասիրվել է սպիտակուցների և ցելյուլոզայի համար: Պարզվել է, որ ուռչեցման նվազագույն արժեքը դիտարկվում է իզոէլեկտրական կետում (ժելատինի համար, երբ $pH = 4,7$): Դա բացատրվում է նրանով, որ իզոէլեկտրական կետում սպիտակուցների մակրոմոլեկուլների լիցքի արժեքը և սպիտակուցային իոնների հիդրատացիայի աստիճանը նվազագույն են: Ուսումնասիրվել են սպիտակուցների և ցելյուլոզայի էլեկտրոլիտների ազդեցությունը և պարզվել է, որ ուռչեցման պրոցեսի վրա ավելի մեծ չափով ազդում են էլեկտրոլիտների անիոնները և ոչ թե կատիոնները:

Ընդ որում որոշ անիոններ ուժեղացնում են նյութերի ուռչեցումը, իսկ մեկ այլ տեսակի անիոնները՝ թուլացնում այն: Թթու միջավայրում բոլոր տեսակի անիոնները նվազեցնում են ուռչեցումը: H^+ իոնների և աղերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ուռչեցման պրոցեսի վրա գործնականորեն օգտագործվում է կաշիների դաբաղման ժամանակ, ցելյուլոզան եփելիս, ծառակեղևից դաբաղանյութերի արտադրության ժամանակ:

Մանրացման աստիճանի մեծացումը ազդում է ուռչեցման արագության վրա, քանի որ մեծանում է լուծիչի հետ ուռչող նյութի շփման մակերեսը և նյութի խորքը լուծիչի մոլեկուլների ներթափանցման արագությունը: ԲՄՄ-ների «տարիքի» կամ թարմության ազդեցությունը առանձնապես կարևոր է սպիտակուցների համար: Ինչքան ավելի թարմ են ԲՄՄ-ները, այնքան ավելի մեծ է նրանց ուռչեցման աստիճանն ու արագությունը: Այդ ցուցանիշների փոքրացումը կապված է ԲՄՄ-ների ձեռացման երևույթի հետ, որի պատճառը սովորաբար միջզղթայական կապերի գոյացումն է և կառուցվածքի փոփոխությունը:

Ուռչեցումը մեծ դեր է խաղում կենդանիների և բույսերի կյանքում, ինչպես նաև մի շարք տեխնոլոգիական պրոցեսներում: Այսպես, օրինակ՝ մարսողության պրոցեսի սկզբում օրգանիզմի մեխանիկական և քիմիական գործոնների ազդեցության տակ կատարվում է սննդանյութերի ուռչեցում: Մկանների կծկումը, ուռուցքների առաջացումը, բույսերի ցողունների էլաստիկությունը բացատրվում է համապատասխան

հյուսվածքների ուռչեցմամբ: Ուռչեցման տիպիկ պրոցես է կերակրի պատրաստումը բարձր շերմաստիճանների և ճնշումների կիրառմամբ:

Տարբեր սոսնձող նյութերի՝ ատաղձագործակալ, ռետինե սոսինձների, օսլայի շրեշի, տարբեր լաքերի ստացման պրոցեսում կարևոր դեր է խաղում համապատասխան լուծիչներում բարձրամոլեկուլային նյութերի նախնական ուռչեցումը: Ուռչեցում տեղի է ունենում կաշիների դաբաղման պրոցեսում, ցելյուլոզայի արտադրությունում, ցեմենտի պնդացման ժամանակ: Ուռչեցման պրոցեսի վրա է հիմնված նյութերի ճկունությունը և նրանց բարձրաճկուն վիճակի շերմաստիճանային միջակայքը բարձրացնող, այսպես կոչված, պլաստիֆիկատորների ազդեցությունը: Պլաստիֆիկատորներ են ցածրամոլեկուլային այնպիսի հեղուկները, որոնք իրենց քիմիական բաղադրությամբ մոտ են տվյալ ԲՄՄ-ներին և ավելացվում են համեմատաբար փոքր քանակներով: Կլանվելով նյութի կողմից, պլաստիֆիկատորը հեռացնում է շղթաները, թուլացնում մակրոմոլեկուլների միջև ձգողական ուժերի ազդեցությունը, դրանով իսկ նպաստելով շղթաների ճկունության մեծացմանը:

114. ԲՄՄ-ների աղարկումը: Դոնդողներ: Պաշտպանման երևույթը

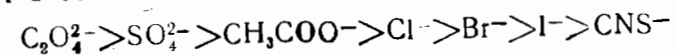
Որոշակի պայմաններում ԲՄՄ-ների լուծույթներում, այնպես ինչպես զոլերում, կարելի է նկատել մասնիկների խոշորացում, այսինքն կոագուլացման պրոցես: Սակայն ի տարբերություն զոլերի, ԲՄՄ-ների լուծույթների քաֆնված կոագուլացման ժամանակը շատ երկարատև է և երբեմն չի անցնում բացաճայտ ձևի: ԲՄՄ-ների լուծույթի բացահայտ կոագուլացիան կարող է ընթանալ աղաբկման կամ դոնդողացման ձևով:

Աղաբկումը նստվածքի ձևով լուծված նյութի անջատման պրոցեսն է, որն առաջանում է, երբ լուծույթին ավելացվում են մեծ քանակներով չեզոք աղեր: Եթե զոլերի կոագուլացման համար պահանջվում են շնչին քանակությամբ էլեկտրոլիտներ (միլիմոլ/լ), ապա ԲՄՄ-ների աղարկման համար ծախսվում են աղերի մեծ քանակներ (հաճախ կոնցենտրացիան հասնում է հազեցման): ԲՄՄ-ների լուծույթներից կատարվող աղարկումը էապես տարբերվում է էլեկտրոլիտներով զոլերի կոագուլացիայից: Տվյալ դեպքում պրոցեսը կապված չէ է պոտենցիալի իջեցման հետ մինչև կրիտիկական արժեքը, քանի որ ԲՄՄ-ների լուծույթներում այն գրեթե ոչ մի դեր չի խաղում: Աղարկումը սկսվում է ԲՄՄ-ների մակրոմոլեկուլների և լուծիչի միջև եղած սովվատային կապի խախտման հետևանքով, այսինքն՝ մասնիկների դեսոլվատացման հե-

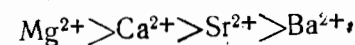
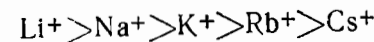
տևանքով: Վերջինս հանգեցնում է ԲՄՄ-ների լուծելիության աստիճանաբար նվազեցմանը և վերջնական արդյունքում նրա անջատմանը նստրվածքի ձևով:

Ինչքան ավելի մեծ է էլեկտրոլիտի իոնների սովվատացման աստիճանը, այսինքն՝ ինչքան բարձր է նրա ունակությունը դեսոլվատացնելու ԲՄՄ-ների մակրոմոլեկուլները, այնքան ավելի ուժեղ է արտահայտվում էլեկտրոլիտի աղարկող ազդեցությունը: Ավելացված էլեկտրոլիտի երկու իոններն էլ առաջացնում են ԲՄՄ-ների լուծույթների կոագուլացիա: Աղարկող ազդեցությամբ օժտված են ոչ միայն աղերը, այլ նաև բոլոր այն նյութերը, որոնք ընդունակ են փոխազդելու լուծիչի հետ և իջեցնելու ԲՄՄ-ների լուծելիությունը: Օրինակ՝ ացետոնը և սպիրտը լավ աղարկում են ժելատինը ջրային լուծույթներից, որովհետև նրանք հեշտույթյամբ կապվում են ջրի հետ և դրանով իսկ դեհիդրատացնում ժելատինի մասնիկները:

Ըստ աղարկող ազդեցության էլեկտրոլիտների իոնները դասավորվում են, կազմելով լիտերոպ շարքեր՝ անիոնների շարք՝



կատիոնների շարք՝



Բերված շարքերում իոնների աղարկող ազդեցությունը ուժեղանում է աջից դեպի ձախ: Հաճախ պոլիմերի նստեցումը կատարում են լուծույթին ավելացնելով հեղուկ, որի մեջ նա ավելի քիչ է լուծվում («նըստեցնող» կամ «ոչ-լուծիչ»): Ինչքան ցածր է տվյալ լուծիչում ԲՄՄ-ների լուծելիությունը, այնքան ավելի արագ և լիարժեք է կատարվում աղարկումը: Միևնույն պոլիմերի լուծելիությունը կախված է մակրոմոլեկուլների երկարությունից: Ինչքան մեծ է նրանց երկարությունը և մոլեկուլային զանգվածը, այնքան ավելի փոքր է լուծելիությունը և հեշտությամբ է կատարվում մասնիկների աղարկումը: Այդ հատկությունը օգտագործվում է պոլիդիսպերսային համակարգերի անալիզի ժամանակ: Աստիճանաբար լուծույթին ավելացնելով նստեցնողի աճող քանակներ, լուծույթից կարելի է անջատել մասնիկների առանձին ֆրակցիաներ: Աղարկումը կիրառվում է տեխնոլոգիական շատ պրոցեսներում (օճառի արտադրությունում, ներկերի և բեկկնախեծի անջատման ժամանակ, արհեստական մանրաթելերի արտադրությունում):

Հաճախ ԲՄՄ-ների լուծույթների բացահայտ կոագուլացիան կատարվում է դոնդողացման տեսքով: Ընդ որում նստվածք չի գոյանում,

այլ ամբողջ համակարգը, կորցնելով ռոստոսությունը, այցնում է յուրահատուկ միջանկյալ վիճակի, որը կոչվում է ժել կամ ղոնդոլ: Դոնդոլացումը կարող է կատարվել՝ 1) մոտեցող մասնիկների միջև միջմուկեկուլային ձգողության ուժերի ի հայտ գալով, 2) ի հաշիվ մակրոմուկեկուլների միավորման, որը կատարվում է նրանց միջև առաջացող ջրածնական կապերի ազդեցության տակ, 3) կողմնակի նյութերի ավելացումների ազդեցության տակ, որոնք նպաստում են ԲՄՄ-ների մակրոմուկեկուլների միջև լրացուցիչ քիմիական կապերի առաջացմանը («կարող կամրջակներ»): Բոլոր դեպքերում մակրոմուկեկուլների համակցման պրոցեսը բերում է միասնական ագրեգատի առաջացմանը՝ ԲՄՄ-ների մասնիկներից բաղկացած ամբողջական կառուցվածքի ցանցի, որը գրավում է լուծիչի ամբողջ ծավալը: Գոյացած համակարգը չի շերտավորվում երկու ֆազի և բավական կայուն է մեխանիկական ներգործությունների նկատմամբ:

Դոնդոլներ (ժելեր) կարող են առաջացնել նաև այնպիսի նյութերի կոլոիդային մասնիկները, ինչպիսիք են SiO_2 -ը, TiO_2 -ը, SnO_2 -ը, V_2O_5 -ը և այլն:

Դոնդոլներ առաջացնող նյութերի բնույթից կախված, տարբերում են փխրուն ժելեր և ճկուն ժելեր (ղոնդոլներ): Փխրուն ժելերը կառուցված են կոշտ մասնիկներից: Տիպիկ ներկայացուցիչ է սիլիկատթվի ժելը: Փխրուն ժելերը չորացնելիս գրեթե չեն փոխում իրենց սեփական ծավալը, սակայն ձեռք են բերում մեծ փխրունություն և ծակոտկենություն:

Շնորհիվ խիստ զարգացած մակերեսի, չոր, փխրուն ժելերը լավ ադսորբենտներ են (սիլիկատի): Ցանկացած հեղուկի մեջ մտցնելիս չոր, փխրուն ժելերը ներծծում են այն՝ չփոխելով սեփական ծավալը, որի պատճառով նրանց անվանում են չուտչոլ: Էլաստիկ ժելերը կամ դոնդոլները, որոնք առաջացել են ժելատինի, ագար-ագարի, կաուչուկի և այլ պոլիմերների ճկուն, շղթայական մակրոմուկեկուլներից, իրենց հատկություններով զգալիորեն տարբերվում են փխրուն ժելերից: Շնորհիվ շղթաների ճկունությանը տարածական ցանցում, այդպիսի դոնդոլները չորացնելիս չեն կորցնում իրենց էլաստիկությունը: Նրանք ընդունակ չեն կլանելու ամեն տեսակի հեղուկ (կաուչուկը կլանում է օրգանական լուծիչներ, ժելատինը՝ ջուր): Հեղուկի կլանումը ուղեկցվում է ԲՄՄ-ների զանգվածի և ծավալի մեծացմամբ, այսինքն ուռչեցմամբ: Ուռչեցումը երբեմն կարող է հանգեցնել ԲՄՄ-ների լրիվ լուծմանը:

Դոնդոլացման պրոցեսի վրա ազդում են ԲՄՄ-ների կոնցենտրացիան լուծույթում, ջերմաստիճանը, կողմնակի նյութերի, հատկապես էլեկտրոլիտների, խառնուրդները: ԲՄՄ-ների կոնցենտրացիայի բարձ-

րացման հետ փոքրանում են մասնիկների միջև եղած տարածությունները և մեծանում դոնդոլացման արագությունը: Յուրաքանչյուր համակարգի համար տվյալ ջերմաստիճանում գոյություն ունի մի որոշակի կոնցենտրացիա, որից ցածր այն չի դոնդոլանում: Այսպես, ժելատինի համար սենյակային ջերմաստիճանում սահմանային կոնցենտրացիան $0,7-0,9\%$ է, ագար-ագարի համար՝ $0,2\%$: Ջերմաստիճանի իջեցման հետ փոքրանում է մակրոմուկեկուլների շարժման արագությունը, որի հետևանքով հեշտանում է դոնդոլացմանը հանգեցնող նրանց միակցման պրոցեսը: Այդ գործոնները օգտագործում են պրակտիկայում սննդի դոնդոլներ, ժելեր և այլ արտադրանքներ պատրաստելիս:

Էլեկտրոլիտները ազդում են դոնդոլացման պրոցեսի վրա: Իրենց ազդեցությամբ անիոնները կարելի է դասավորել ղոնդոլացման շարժով, որը համանման է աղարկման շարքին:

Սպիտակուցների դոնդոլացման արագության վրա (ինչպես և նրանց աղարկման պրոցեսի վրա) ազդում է միջավայրի pH-ը: Այդ պրոցեսները իրենց առավելագույն արագությունն ունենում են իզոէլեկտրական կետում (երբ $\zeta=0$):

Շնորհիվ դոնդոլների կառուցվածքում հեղուկի մեծ պարունակության, նրանցում հնարավոր են դիֆուզիայի պրոցեսները և քիմիական ռեակցիաների ընթացքը: Այսպես, օրինակ՝ ջրային դոնդոլներում, որոնք պարունակում են զանգվածի $95-99\%$ ջուր, դիֆուզիան կատարվում է գրեթե այնպիսի արագությամբ, ինչպես և մաքուր ջրում: Այդ հատկությունը օգտագործվում է էլեկտրաքիմիայում ագար-ագարի դոնդոլից, KCl-ի ավելացմամբ, էլեկտրոլիտիկ կամրջակների պատրաստման համար (տես § 94): Սակայն դիֆուզիան դոնդոլներում աշուճանդերձ տարբերվում է հեղուկներում կատարվող դիֆուզիայից, որովհետև դոնդոլներում բացակայում է խառնումը և հնարավոր չէ կոնվեկցիոն հոսանքների առաջացում, որոնք գրեթե միշտ գոյություն ունեն հեղուկ լուծույթներում: Դա պայմանավորում է դոնդոլներում քիմիական ռեակցիաների ընթանալու յուրահատկությունը: Այսպես, դոնդոլի տարբեր մասերում տարբեր ռեակցիաներ կարող են ընթանալ մեկը մյուսից անկախ: Եթե ռեակցիայի վերջնանյութերից մեկը պինդ, դժվարալուծ նյութ է, ապա դոնդոլի ամբողջ ծավալով նստվածքի գոյացման փոխարեն դիտվում է այդ նյութի պարբերական նստեցում (լիզեզանգի օղակներ):

Դոնդոլները և դոնդոլագոյացումը մեծ դեր են խաղում կենդանիների և բույսերի կյանքում: Դոնդոլներ են միսը, կաթնաշուրը, թթված կաթը, մարմնաղբը, կիսելը և շատ այլ սննդամթերքներ: Դոնդոլագոյացումը և դոնդոլները լայն կիրառություն են գտնում ժողովրդական սպառման ապրանքների արտադրությունում, օրինակ վիսկոզային, ացե-

տատային մետաքսի, արհեստական կաշվի, ռետինե ապրանքների, ատաղձագործական սոսնձի և այլ արտադրություններում:

Օժտված լինելով էլեկտրոլիտների ազդեցության նկատմամբ մեծ կայունությամբ, ԲՄՄ-ների լուծույթները որոշակի քանակությամբ ավելացվելով զոլերին, զգալիորեն բարձրացնում են նրանց ագրեգատային կայունությունը: Այդ երևույթը ստացել է պաշտպանության ազդեցություն կամ պաշտպանություն անվանումը: Այսպես, օրինակ՝ փոքր քանակությամբ ժելատինի ավելացումը ոսկու կարմիր զոլին, մի քանի անգամ բարձրացնում է նրա կայունությունը էլեկտրոլիտների կոագուլացնող ազդեցության նկատմամբ (կոագուլացման շեմքը խիստ մեծանում է): Պաշտպանված զոլը կարող է գոյություն ունենալ լուծույթում ավելի մեծ կոնցենտրացիաներով, քան չպաշտպանվածը: Որոշ դեպքերում անգամ պաշտպանված զոլերը դառնում են դարձելի: Իբրև օրինակ կարող է ծառայել բժշկական պրեպարատ պրոտարգոլը (արծաթի պաշտպանված զոլը): Լուծիչի հեռացումից հետո այն վերածվում է չոր կոլոիդային փոշու, որը հետո լուծվում է ջրի ցանկացած քանակներում:

ԲՄՄ-ների լուծույթների պաշտպանական ազդեցությունը կախված է նյութի և նրանով պաշտպանվող զոլի բնույթից: Քանակապես այն բնութագրվում է այսպես կոչված ոսկե քվով: Դա չոր ԲՄՄ-ների նվազագույն միլիգրամների այն թիվն է, որը պահպանում է գունափոխումից 10 սմ³ ոսկու կարմիր հիդրոզոլը, երբ նրան ավելացվում է 1 սմ³ 10%-ոց նատրիումի քլորիդի լուծույթ: Տարբեր ԲՄՄ-ների պաշտպանական ազդեցությունը չափազանց տարբեր է: Առանձնապես բարձր պաշտպանական ազդեցությամբ են օժտված սպիտակուցները: Պաշտպանության երևույթը կարևոր դեր է խաղում մի շարք ֆիզիոլոգիական պրոցեսներում: Այսպես, օրինակ՝ սպիտակուցային բնույթի պաշտպանական նյութերը պահում են մանր դիսպերսված վիճակում արյան մեջ գտնվող դժվարալուծ կալցիումի ֆոսֆատն ու կարբոնատը: Որոշ հիվանդությունների ժամանակ արյան մեջ պաշտպանող նյութերի պարունակությունը նվազում է, որը բերում է նշված աղերի անջատում նստվածքի ձևով (քարերի գոյացումը երիկամներում, լյարդում, աղերի կուտակումը հոդերում): Շատ դեղանյութեր պաշտպանված զոլեր են (կոլարգոլը, պրոտարգոլը և այլն): Սուսպենզիաների կայունացման նպատակով ԲՄՄ-ների կիրառության վերաբերյալ տես § 109: Լուսանկարչությունում օգտագործում են ժելատինով պաշտպանված արծաթի բրոմիդի լուսազգայուն կոլոիդային պրեպարատները: Իբրև պաշտպանական նյութ ժելատինը լայնորեն կիրառվում է սննդի արդյունաբերության մեջ:

115. ԲՄՄ-ների լուծույթների մածուցիկությունը

Ըստ մածուցիկ հոսքի բնույթի հեղուկ դիսպերսային համակարգերը բաժանվում են երկու խմբի՝

1) չստրուկտուրացված համակարգեր, որոնց մասնիկները այս կամ այն չափով ազատ են և գրեթե չեն փոխազդում միմյանց հետ (ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթները, նոսր էմուլսիաները, սուսպենզիաները և զոլերը):

2) ստրուկտուրացված համակարգեր՝ պարունակում են միմյանց և դիսպերսման միջավայրի հետ փոխազդող մասնիկներ (ԲՄՄ-ների լուծույթները, կոնցենտրիկ էմուլսիաները և սուսպենզիաները):

Առաջին խմբի համակարգերը ենթարկվում են Պուազեյլի և Նյուտոնի օրենքներին (տես § 13). ժամանակի միավորում կապիլյարի միջով հոսող հեղուկի քանակը փոխվում է ճնշմանը ուղիղ համեմատական, իսկ մածուցիկության գործակիցը հաստատուն մեծություն է և կախված չէ կապիլյարային վիսկոզիմետրի նկատմամբ գործադրված արագության կամ ճնշման գրադիենտից:

Ստրուկտուրացված համակարգերը չեն ենթարկվում Պուազեյլի և Նյուտոնի օրենքներին: Այդպիսի համակարգերի մածուցիկությունը, հաշվարկված ըստ համապատասխան հավասարման, ունի փոփոխական նշանակություն և արագության գրադիենտի ֆունկցիա է: Այդպիսի համակարգերում ինչքան մեծ է կապիլյարի միջով հեղուկի արտահոսման ճնշումը, այնքան ավելի բարձր է արտահոսման արագությունը, այսինքն՝ այնքան ավելի ցածր է փորձնական ճանապարհով գտնված մածուցիկության մեծությունը: Ստրուկտուրացված համակարգերի վարքը քննարկելիս նկատի է առնվում Թվացող կամ էֆեկտիվ մածուցիկության դեպքը, որովհետև հեղուկի իրական մածուցիկությունը արտահոսման արագությունից կախված չէ: Երկրորդ խմբի հեղուկ համակարգերի անկանոն մածուցիկ հոսքը պայմանավորված է նրանց ծավալում ներքին ստրուկտուրաների գոյացմամբ:

Այդպիսի ստրուկտուրաների գոյացման համար առավել նպաստավոր պայմաններ դիտվում են ԲՄՄ-ների լուծույթներում, որովհետև մեծ մասամբ ԲՄՄ-ների մակրոմոլեկուլները ունեն գծային կառուցվածք, ըստ որում նրանց երկարությունը անհամեմատ մեծ է այլ ուղղություններում նրանց չափսերից: Նույնիսկ լուծույթի փոքր կոնցենտրացիայի դեպքում միջմոլեկուլային ուժերի ազդեցության տակ մակրոմասնիկները անկայուն կերպով են միակցվում և միահյուսվում միմյանց՝ գոյացնելով տաքածական մոլեկուլային ցանց-կարկաս, որը խոչընդոտում է վիսկոզիմետրի կապիլյարով լուծույթի արտահոսմանը: Ծնշման բարձրացման հետ փխրուն մոլեկուլային կարկասը քանդվում է, մակ-

րոմոլեկուլների թեւերը ուղղվում են և իրենց երկար առանցքով կողմ-նորոշվում հոսքի ուղղությամբ, որի արդյունքում նվազում է հիդրոդինամիկական դիֆազիոնությունը և մեծանում լուծույթի արտահոսման արագությունը: Նյութոսնի և Պուազելլի հավասարումով հաշվարկված մածուցիկությունը ընկնում է գործադրված ճնշման մեծացման հետ այնքան ժամանակ, մինչև որ տեղի չի ունենում մասնիկների ամբողջական կողմնորոշում: Ճնշման հետագա բարձրացումից արտահոսման արագությունը արագության գրադիենտի արժեքների մի որոշ սահմանում չի փոխվում, իսկ հետո հեղուկի լամինար արտահոսումը տուրբուլենտայինի փոխվելու հետևանքով սկսում է աճել: Հոսանքի արագությունից մածուցիկության համանման կախվածությունը դիտարկվում է ձողիկա-նման, էլիպսոիդային կամ թիթեղային մասնիկների ձևերով կոնցենտրիկ էմուլսիաներում և սուսպենդիաներում: Էմուլսիաներում դիսպերսված ֆազի կաթիլները գործադրված ճնշման աճի և արտահոսման արագու-թյան մեծացման հետ երկարում են՝ գնդիկներից վերածվելով էլիպսոիդ-ների: Դա հեշտացնում է արտահոսումը և հանգեցնում մածուցիկության իջեցմանը:

Քննարկենք կոնցենտրացիայի ազդեցությունը լստրուկտուրացված և ստրուկտուրացված համակարգերի մածուցիկության վրա:

Չստրուկտուրացված համակարգերի համար մածուցիկության կախ-վածությունը կոնցենտրացիայից արտահայտվում է Ա. էյնշտեյնի (1906) հավասարումով՝

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi), \quad (257)$$

որտեղ η -ն զուրի կամ իրական լուծույթի, η_0 -ն մաքուր լուծիչի մածու-ցիկություններն են, φ -ն՝ 1 սմ³-ում դիսպերսված ֆազի ծավալային կոնցենտրացիան է:

(257) հավասարումից հետևում է, որ համակարգի մածուցիկու-թյան և նրանում դիսպերսված ֆազի պարունակության միջև գոյու-թյուն ունի գծային կախվածություն: (257) հավասարումից ստացված արդյունքները լավ համաձայնեցվում են փորձնական տվյալների հետ, երբ դիսպերսված ֆազի կոնցենտրացիաները փոքր են, իսկ մաս-նիկներն ունեն գնդի ձև:

ԲՄՄ-ների լուծույթների համար էյնշտեյնի բանաձևը կիրառելի չէ: Փորձով չափված ԲՄՄ-ների լուծույթների մածուցիկությունը միշտ զգալիորեն բարձր է (257) հավասարմամբ հաշվարկածից և գծայնորեն չի աճում կոնցենտրացիայի մեծացումից (մածուցիկության առանձնա-պես ուժեղ աճ նկատվում է բարձր կոնցենտրացիաների տիրույթում): ԲՄՄ-ների լուծույթների մածուցիկությունը աճում է ժամանակի ընթաց-քում: Այդ բոլոր անոմալիաները տեղի են ունենում լուծված բարձրա-

մոլեկուլային նյութերի՝ դեպի ստրուկտուրացումը ունեցած հակ-վածությունամբ: Տաքացնելիս և մեխանիկական ներգործությունից ներքին ստրուկտուրաների կայունությունը փոքրանում է, իսկ ԲՄՄ-ների լու-ծույթների մածուցիկությունը՝ ընկնում: ԲՄՄ-ների լուծույթների մածու-ցիկության վրա ուժեղ ազդեցություն են թողնում որոշ անօրգանական նյութերի փոքր ավելացումները: Օրինակ՝ կալցիումի աղերի փոքր քանակները շատ ուժեղ բարձրացնում են նիտրոցելյուլոզայի և ժելա-տինի լուծույթների մածուցիկությունը:

Երկար մոլեկուլներով ԲՄՄ-ների նոսր լուծույթների համար Գ. Շտաուդինգերը գտել է լուծույթում մածուցիկության և նյութի կոնցեն-տրացիայի միջև հետևյալ կախվածությունը՝

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_M M_c, \quad (258)$$

որտեղ $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ -ն տեսակարար մածուցիկությունն է՝ $\eta_{\text{տես.}}$ (այն ցույց

է տալիս մաքուր լուծիչի մածուցիկության հարաբերական աճը՝ նրան բարձրամոլեկուլային նյութ ավելացնելիս), M_c -ը՝ նյութի մոլեկուլային բարձրամոլեկուլային կոնցենտրացիան, K_M -ը՝ յուրաքանչյուր դանգվածն է, c -ն՝ լուծույթի կոնցենտրացիան, K_M -ը յուրաքանչյուր պոլիմերոմոլոգիական շարքի համար հաստատուն մեծություն է (10^{-4} կարգի):

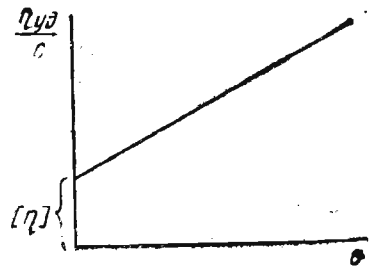
(258) հավասարումից, որը ներկայացված է հետևյալ տեսքով՝

$$M = \frac{\eta_{\text{տես.}}}{K_M c}, \quad (259)$$

կարելի է հաշվարկել ԲՄՄ-ների մոլեկուլային զանգվածը (տես § 116):

Լուծույթի կոնցենտրացիան արտահայ-տում են մեկ լիտրում (մ³) հիմնական մոլերով (կմոլ): Հիմնական մոլը այն գրամների թիվն է, որը հավասար է մո-նոմերի մոլեկուլային զանգվածին, որից ստացվել է բարձրապոլիմերի մոլեկուլը: Օրինակ՝ պոլիէթիլենի «հիմնական» մո-լային լուծույթը պետք է պարունակի 1 լ-ում 28 գ բարձրապոլիմեր (կամ 28 կգ 1 մ³-ում):

Երբեմն ԲՄՄ-ների լուծույթների մա-ծուցիկությունը արտահայտում են բեր-ված մածուցիկության միջոցով:



Նկ. 92. Բերված մածուցիկության կախումը կոնցենտրացիայից

(259) հավասարումը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$\eta_{\text{հա}}/c = K_M M,$$

$\eta_{\text{հա}}/c$ առնչությունը կոչվում է բերված (կոնցենտրացիայի միավորին) մածուցիկություն: Թվում է, թե միևնույն պոլիմերի համար, բերված մածուցիկությունը չպետք է կախված լինի կոնցենտրացիայից: Սակայն հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ սովորաբար բերված մածուցիկությունը աճում է բարձրապոլիմերի կոնցենտրացիայի բարձրացման հետ, ընդ որում այդ աճը փոքր կոնցենտրացիաների միջակայքում կատարվում է ուղիղ գծով (նկ. 92): $\eta_{\text{հա}}/c$ -ի արժեքի աճը բացատրվում է մակրոմոլեկուլների միջև եղած փոխազդեցությամբ: $\eta_{\text{հա}}/c$ առանցքի վրա ուղիղ գծով հատվող հատվածը (նկ. 92) համապատասխանում է, այսպես կոչված, բնութագրական մածուցիկության մեծությանը: Դա բերված մածուցիկությունն է լուծույթի անսահման նոսրացման ժամանակ և նշանակվում է (η) -ով.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{հա}}}{c}, \quad (260)$$

Բնութագրական մածուցիկությունը գտնում են գրաֆիկորեն և ըստ նրա արժեքի որոշում RVU -ների մոլեկուլային զանգվածները (տես § 116):

116. Բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային զանգվածի որոշումը

Ցանկացած բարձրամոլեկուլային միացության կարևոր բնութագիրը նրա մոլեկուլային զանգվածն է, որը պայմանավորում է նրա բոլոր հիմնական հատկությունները: Քանի որ RVU -ների ստացման պրոցեսում գոյանում են շղթաների տարբեր երկարություններով և հետևաբար, տարբեր մոլեկուլային զանգվածով (պոլիմեր հոմոլոգների խառնուրդներ) պոլիմերների խառնուրդներ, հարկ է լինում խոսել մի ինչ-որ միջին մոլեկուլային զանգվածի մասին: RVU -ների մոլեկուլային զանգվածները որոշելու համար կիրառելի են գրեթե բոլոր ֆիզիկաքիմիական մեթոդները, որոնք օգտագործվում են ցածրամոլեկուլային նյութերի մոլեկուլային զանգվածի որոշման համար՝ կրիոսկոպիական, էքսպլոսկոպիական, օսմոտիկ, դիֆուզիոն, վիսկոզիմետրիկ և այլն: Նշված մեթոդներում RVU -ների լուծույթները կիրառվում են համապատասխան լուծիչներում: Բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային զանգվածի որոշման բոլոր մեթոդները կարելի է բաժանել

երկու խմբի՝ 1) կրիոսկոպիական, էքսպլոսկոպիական և օսմոտիկ (տես § 50, 52), որոնք հիմնված են լուծույթի մոլային կոնցենտրացիայի հաշվարկման վրա, այսինքն RVU -ների՝ կշռանմուշում մասնիկների թվի որոշման վրա, 2) դիֆուզիոն, վիսկոզիմետրիկ մեթոդներ, որոնք հիմնված են լուծույթում եղած մասնիկների միջին շափսի հաշվարկման վրա:

Օսմոտիկ մեթոդը հետևյալն է՝ ըստ հիդրոստատիկ ճնշման արժեքի, որի ժամանակ դադարում է լուծիչի անցումը լուծույթի մեջ (տես § 50), չափում են RVU -ների լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը, իսկ հետո օգտագործում են Վանտ-Հոֆֆի հավասարումը՝

$$\pi = \frac{m}{M} RT,$$

որտեղ m -ը 1 լ լուծույթում պարունակվող լուծված RVU -ների զանգվածն է, M -ը՝ նրա մոլեկուլային զանգվածը:

Քանի որ օսմոտիկ ճնշումը որոշելիս օգտվում են բավական կոնցենտրիկ լուծույթներից, ապա Վանտ-Հոֆֆի հավասարման մեջ մտցնում են β ուղղումը, որը հաշվի է առնում միջմոլեկուլային ձգողության ուժերը՝

$$\pi = \frac{m}{M} RT + \beta m^2, \quad (261)$$

Չափելով նյութի m_1 և m_2 տարբեր բաղադրությամբ երկու լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը և օգտվելով (261) հավասարումից, կարելի է հաշվարկել M -ը: Տվյալ մեթոդը կիրառելի է մինչև 150 000 ա.զ.մ. մոլեկուլային զանգվածի որոշման համար:

Վիսկոզիմետրիկ մեթոդը RVU -ների միջին մոլեկուլային զանգվածի որոշման ամենապարզ և գործնականում առավել կիրառելի մեթոդն է: Այս դեպքում կապիլյարային վիսկոզիմետրի օգնությամբ (տես նկ. 14) որոշում են հետազոտվող լուծույթի մածուցիկությունը և, օգտագործելով Շտաուդինգերի հավասարումը (259), հաշվարկում M -ը՝

$$M = \frac{\eta_{\text{հա}}}{K_M c},$$

նախապես գտնում են պոլիմերհոմոլոգիական շարքի K_M հաստատունը, որի անդամն է տվյալ պոլիմերը: Այդ նպատակով կրիոսկոպիական եղանակով որոշում են տվյալ պոլիմերհոմոլոգիական շարքի որևէ պարզագույն հոմոլոգի մոլեկուլային զանգվածը: Որից հետո չափելով այդ նյութի մի քանի լուծույթների մածուցիկությունը, գտնում են տվյալ շարքի համար K_M -ի միջին արժեքը: Իմանալով K_M -ը, ըստ մածուցի-

կուլթյան արժեքի, կարելի է որոշել ցանկացած պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը (տվյալ հոմոլոգիական շարքի անդամի): Սակայն KM -ը հաստատուն մեծություն չէ և կախված է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածից: M -ի մեծացման հետ KM -ը փոքրանում է: Այդ պատճառով (259) հավասարումով հաշվարկված արդյունքները այնքան էլ ճշգրիտ չեն: Գործնականորեն Շտաուդինգերի հավասարումը կիրառելի է 30 000 ա.զ.մ -ից ոչ ավելի մոլեկուլային զանգվածով նյութերի համար: KM հաստատունի փոքրացումը մոլեկուլային զանգվածի մեծացման հետ պայմանավորված է նրանով, որ ավելի մեծ երկարությամբ մոլեկուլները ընդունակ են ավելի շատ ծովելու և դրանով իսկ ավելի փոքր դիմադրություն են ցուցաբերում հոսանքի նկատմամբ:

Ներկայումս ավելի հաճախ RVU -ների մոլեկուլային զանգվածները, ըստ վիսկոզիմետրիկ որոշումների տվյալների, հաշվարկում են U արկ— Z առվիների հավասարումով՝

$$[\eta] = KM^a, \quad (262)$$

որտեղ $[\eta]$ -ն բնութագրական մածուցիկությունն է (տես § 115), K -ն տվյալ լուծիչում տվյալ պոլիմեր-հոմոլոգիական շարքի լուծույթի համար հաստատուն գործակից է, a -ն մակրոմոլեկուլների ձևը բնութագրող մեծությունն է (լուծույթում RVU -ների մակրոմոլեկուլների ծովածության, ոլորվածության աստիճանը):

Չողերի տեսք ունեցող կոշտ մակրոմոլեկուլների համար $a=1$, և այդ դեպքում (262) հավասարումը վեր է ածվում Շտաուդինգերի հավասարմանը համանման հավասարման: Գնդի ձևին մոտ ձև ունեցող ճկուն մակրոմոլեկուլների համար $a \approx 0,5$: Իսկ եթե $a=0$, ապա (262) հավասարումը վեր է ածվում էյնշտեյնի հավասարմանը (257), որի համաձայն մածուցիկությունը կախված չէ մասնիկների չափից: Տվյալ պոլիմեր-հոմոլոգիական շարքի համար K -ն և a -ն որոշում են հետևյալ կերպ: Սկզբում տվյալ հոմոլոգիական շարքի երկու պոլիմեր-հոմոլոգների համար փորձնական ճանապարհով գտնում են տարբեր կոնցենտրացիաներում տեսակարար մածուցիկությունը (η_{rel}) (չերմաստիճանը և ճնշումը 4 աստատուն են): Հետո $\frac{\eta_{\text{rel}}}{c}$ կոորդինատներով գրաֆիկ-

ներում, երբ $c \rightarrow 0$, գտնում են յուրաքանչյուր պոլիմեր-հոմոլոգի համար բնութագրական $[\eta_1]$ և $[\eta_2]$ մածուցիկությունները (տես նկ. 92): Այդ նույն երկու պոլիմեր-հոմոլոգների համար նույն լուծիչում նշված եղանակներից որևէ մեկով (օրինակ՝ կրիոսկոպիականով) որոշում են նրանց M_1 և M_2 մոլեկուլային զանգվածները:

Հաշվի առնելով (262)-ը, $[\eta_1] = KM_1^a$ և $[\eta_2] = KM_2^a$: Ստացված

հավասարումների համակարգի լուծումով գտնում են K և a հաստատունները:

Որոշելով այդ արժեքները և կատարելով վիսկոզիմետրիկ չափումներ, կարելի է (262) հավասարումով հաշվարկել հոմոլոգիական շարքի ցանկացած այլ պոլիմեր-հոմոլոգի մոլեկուլային զանգվածը և գնահատել բարձրամոլեկուլային միացության մակրոմոլեկուլների ձևը:

RVU -ների մոլեկուլային զանգվածի, ինչպես նաև սուպենդիանների և զոլերի մասնիկների չափերի որոշման առավելագույն ստուգված և տեսականորեն հիմնավորված մեթոդ է ուլտրացենտրիֆուգման մեթոդը: Ժամանակակից ուլտրացենտրիֆուգը էլեկտրական բարդ սարքավորում է: Զոլերում և սուպենդիաններում կախույթային մասնիկները, ինչպես նաև մակրոմոլեկուլները RVU -ների լուծույթներում ենթարկվում են Ստոքսի օրենքին (տես § 13): Հանգիստ միջավայրում, ժանրովյան ուժի ազդեցության տակ, նրանք նստում են հաստատուն և փոքր արագությամբ: Նստեցումը արագացնելու համար անհրաժեշտ է ստեղծել մի քանի հարյուր հազար անգամ ավելի մեծ ուժային դաշտ, քան երկրի ձգողության դաշտն է: Այդպիսի դաշտ ստեղծվում է ցենտրիֆուգի ուժի արագ պտտվելու ժամանակ: Համեմատաբար փոքր արագությունների դեպքում ($\approx 20\ 000$ պտ/րոպ) կյուվետում տեղավորված լուծույթում տեղի է ունենում մասնիկների բաշխում ըստ բարձրության, այսինքն հաստատվում է սեղիմենտացիոն հավասարակշռություն: Ընդ որում անոթի հատակից դեպի համակարգի վերին շերտերը նյութի կոնցենտրացիան աստիճանաբար փոքրանում է:

Պոլիդիսպերսային համակարգերում սեղիմենտացիոն հավասարակշռության ժամանակ խոշոր մասնիկներում, ըստ բարձրության, դիտարկվում է կոնցենտրացիայի ավելի ուժեղ փոփոխություն, քան մանր մասնիկներում:

Ուսումնասիրելով սեղիմենտացիոն հավասարակշռությունը (ըստ լուծույթի բարձրության որոշելով խտությունը, բեկման գործակիցը կամ որևէ այլ ֆիզիկական մեծություն) կարելի է եզրակացնել սուպենդիայի կամ RVU -ների ֆրակցիոն բաղադրության մասին, որոշել լուծված նյութի միջին մոլեկուլային զանգվածը: Ավելի մեծ թվով պտույտների ժամանակ տեղի է ունենում մասնիկների նստեցում (սեղիմենտացիա): Այդպես իրագործում են տվյալ նյութի տարբեր երկարության մակրոմոլեկուլներ պարունակող բարձրամոլեկուլային միացությունների բաժանումը առանձին ֆրակցիաների: Ուլտրացենտրիֆուգի օգնությամբ հաջողվել է ապացուցել բնական սպիտակուցների

* Համանման երևույթ դիտարկվում է մթնոլորտում, օդի կոնցենտրացիան փոքրանում է Երկրի մակերեսից հեռանալուն զուգընթաց:

մեծ մասի մոլեկուլների համասեռությունը, հետազոտել ֆերմենտների, հորմոնների, վիրուսների հատկությունները, ապացուցել ԲՄՄ-ների լուծույթներում մասնիկների դիսպերսիայան մոլեկուլային աստիճանը և լուծել գիտության զարգացման համար մի շարք այլ կարևոր հարցեր: Ուստրացենտրիֆուգման մեթոդով կարելի է հետազոտել նաև ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթները: Շատ մեծ մոլեկուլային զանգվածով ($\sim 10^6 - 10^7$) ԲՄՄ-ների մոլեկուլների շափաճը կարելի է որոշել նաև էլեկտրոնային մանրադիտակի օգնությամբ (տես § 105):

Հարցեր կրկնադարյան համար

1. Ո՞ր նյութերն են պատկանում բարձրամոլեկուլային միացություններին: Ո՞րն է ԲՄՄ-ների նշանակությունը:
2. Համեմատե՛ք ԲՄՄ-ների լուծույթների հատկությունները ցածրամոլեկուլային նյութերի իրական լուծույթների և զուլերի հատկությունների հետ:
3. Ո՞րն է կոչվում ուռչեցում և ինչպիսի՞ գործոններն են ազդում այդ պրոցեսի վրա:
4. Ո՞րն է աղարկման և ղոնղողացման պրոցեսների էությունը:
5. Որո՞նք են ղոնղողների հիմնական հատկությունները:
6. Ո՞րն է պաշտպանման երևույթի էությունը:
7. Ո՞րն է ԲՄՄ-ների լուծույթների մածուցիկ հոսունության յուրահատկությունը:
8. Ի՞նչ է ԲՄՄ-ների լուծույթի տեսակարար, բերված և բնութագրական մածուցիկությունը:
9. Ինչպե՞ս են որոշում ԲՄՄ-ների մոլեկուլային զանգվածը օսմոտիկ մեթոդով:
10. Ո՞րն է ԲՄՄ-ների մոլեկուլային զանգվածի վիսկոզիմետրիկ որոշման էությունը:

- Бесков С. Д. Технохимические расчеты. «Высшая школа», 1966.
- Борнацкий И. И. Основы физической химии. Киев, «Техника», 1966.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.
- Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1969.
- Галингер Н. С., Медведев П. И. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1972.
- Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии, т. I—II. М., «Химия», 1966.
- Головинцев А. Г. и др. Техническая термодинамика и теплотехника. М., «Машиностроение», 1970.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1969.
- Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. М. Мищенко и А. А. Равделя. Л., «Химия», 1967.
- Кузнецов В. В. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1968.
- Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Лариков Н. П. Общая теплотехника. М., Изд-во литературы по строительству, 1966.
- Липатов С. М. Физико-химия коллоидов. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
- Люди русской науки. Очерки о выдающихся деятелях естествознания и техники. т. I—II. М.—Л., ОГИЗ, Гостехиздат, 1948.
- Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа, М.—Л., «Химия», 1964.
- Мәрченко Р. Т. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1965.
- Мурзаков В. В. Основы технической термодинамики. «Энергия», 1973.
- Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.
- Пасынский А. Г. Коллоидная химия. «Высшая школа», 1963.
- Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. Высшая школа», 1961.
- Раковский А. В. Введение в физическую химию. М., Госхимиздат, 1938.
- Ребиндер П. А. «Поверхностно-активные вещества», М., «Знание», 1961.
- Рипс С. М. Основы термодинамики и теплотехники. «Высшая школа», 1968.
- Чертов А. Г. Международная система единиц измерения. М., «Росвузиздат», 1963.
- Черняк О. В. Основы теплотехники и гидравлики. «Высшая школа», 1969.
- Шелудко А. Коллоидная химия. М., ИЛ, 1960.
- Эмануэль Н. М. Химическая кинетика. М., «Знание», 1966.
- Лабути́н А. А. Краткие сведения о международной системе единиц измерения (СИ). Киев, «Вища школа», 1975.

H/d (mm)	t, °C	V', d³, 4q	V'', d³, 4q	p'', 4q, d³	i', 4q, 4q	i'', 4q, 4q	l _q , 4q, 4q	S'', 4q, (4q · K)	S'', 4q, (4q · K)
980,7	6,698	0,0010001	131,7	0,007593	28,18	2513	2485	0,101	8,980
1471	17,737	0,0010007	89,64	0,01116	53,39	2524	2471	0,194	8,835
1961	17,204	0,0010013	68,96	0,01465	72,21	2532	2460	0,263	8,732
2942	23,772	0,0010027	46,52	0,02149	99,65	2545	2444	0,350	8,584
3922	28,641	0,0010041	35,46	0,02820	120,0	2554	2433	0,418	8,480
4904	32,55	0,0010053	28,73	0,0348	136,4	2561	2424	0,478	8,399
5884	35,82	0,0010064	24,18	0,04135	150,1	2566	2417	0,516	8,337
6864	38,66	0,0010074	20,92	0,04780	161,9	2571	2410	0,544	8,283
7845	41,16	0,0010084	18,45	0,05421	172,4	2575	2403	0,569	8,231
8807,0	45,43	0,0010101	14,95	0,0591	190,3	2583	2393	0,648	8,156
11770	49,06	0,0010116	12,59	0,07946	205,3	2584	2385	0,6916	8,095
13730	52,18	0,0010130	10,88	0,1008	218,4	2595	2378	0,7318	8,039
15690	54,94	0,0010144	9,604	0,1041	230,0	2596	2371	0,7672	7,997
17650	57,41	0,0010157	8,600	0,1163	240,3	2605	2364	0,7989	7,952
19610	59,67	0,0010169	7,789	0,1284	249,8	2608	2359	0,8249	7,914
24510	64,56	0,0010196	6,317	0,1583	270,2	2617	2347	0,8880	7,838
29420	68,68	0,0010221	5,324	0,1878	287,5	2624	2336	0,9387	7,775
33340	71,57	0,0010237	4,735	0,2112	299,5	2629	2330	0,9743	7,720
35300	72,94	0,0010245	4,488	0,228	305,2	2631	2327	0,9906	7,713
39220	75,42	0,0010261	4,065	0,2459	315,8	2636	2320	1,021	7,676
49040	80,46	0,0010296	3,299	0,3031	338,5	2644	2305	1,084	7,600
5840	86,45	0,0010327	2,781	0,3595	358,0	2653	2295	1,140	7,537
68640	89,45	0,0010355	2,409	0,4152	374,6	2660	2284	1,187	7,480
78450	92,90	0,0010381	2,156	0,4704	389,5	2669	2267	1,264	7,403
88240	96,18	0,0010405	1,904	0,5252	403,0	2674	2259	1,297	7,364
98070	99,09	0,0010428	1,725	0,5797	415,3	2679	2252	1,326	7,335
107800	101,76	0,0010448	1,578	0,6338	426,5	2682	2246	1,355	7,305
117700	104,25	0,001048	1,455	0,6876	437,1	2686	2240	1,381	7,276
127300	106,56	0,0010487	1,350	0,7411	446,8	2689	2233	1,405	7,251
137300	108,74	0,0010505	1,259	0,7944	456,0	2689	2233	1,405	7,251
147100	110,79	0,0010521	1,180	0,8474	464,7	2693	2228	1,428	7,230

156900	112,73	0,0010533	1,111	0,9001	473,2	2696	2222	1,449	7,209
166600	114,57	0,0010554	1,050	0,9524	480,6	2699	2218	1,469	7,188
176500	116,33	0,0010570	0,9957	1,001	488,3	2702	2213	1,488	7,168
186300	118,01	0,0010585	0,9464	1,057	495,3	2704	2208	1,507	7,140
196100	119,62	0,0010600	0,9019	1,109	502,4	2706	2204	1,524	7,134
205900	121,16	0,0010614	0,8616	1,161	508,7	2708	2200	1,540	7,117
215700	122,65	0,0010627	0,8249	1,212	515,0	2711	2195	1,557	7,103
225500	124,08	0,0010640	0,7913	1,264	521,2	2712	2191	1,571	7,089
235400	125,49	0,0010653	0,7604	1,315	527,1	2714	2187	1,586	7,073
245100	126,79	0,0010666	0,7319	1,366	533,0	2716	2183	1,601	7,050
255000	128,08	0,0010678	0,7055	1,417	538,6	2717	2180	1,614	7,034
264800	129,34	0,0010690	0,6809	1,469	544,1	2719	2176	1,628	7,021
274600	130,55	0,0010702	0,6580	1,520	548,9	2722	2173	1,641	7,000
284200	132,88	0,0010726	0,6160	1,621	559,0	2725	2166	1,665	6,976
294200	135,08	0,0010748	0,5807	1,722	568,2	2728	2160	1,688	6,958
304000	137,18	0,0010769	0,5486	1,823	577,5	2730	2153	1,709	6,937
313700	139,18	0,0010790	0,5198	1,924	585,9	2733	2147	1,731	6,904
323400	141,08	0,0010818	0,4908	2,024	601,6	2736	2136	1,769	6,887
333000	142,92	0,0010829	0,4708	2,124	609,2	2740	2131	1,787	6,871
342600	144,68	0,0010847	0,4497	2,224	616,7	2743	2125	1,805	6,858
352200	146,38	0,0010866	0,4305	2,323	623,6	2746	2120	1,822	6,842
361800	148,01	0,0010884	0,4129	2,422	630,5	2748	2115	1,838	6,829
371400	149,59	0,0010902	0,3966	2,521	636,8	2756	2111	1,853	6,816
381000	151,11	0,0010918	0,3818	2,614	643,3	2764	2088	1,923	6,766
390600	152,61	0,0010936	0,3674	2,708	653,7	2768	2069	1,985	6,716
400200	154,08	0,0011000	0,3214	3,111	693,7	2776	2033	2,033	6,628
409800	158,08	0,0011071	0,2778	3,600	738,9	2784	2033	2,086	6,628
419400	164,17	0,0011140	0,2448	4,085	788,8	2788	2018	2,130	6,670
429000	169,61	0,0011202	0,2190	4,567	838,9	2794	2003	2,170	6,595
438600	174,53	0,0011262	0,1980	5,050	888,8	2798	2003	2,208	6,561
448200	179,04	0,0011318	0,1808	5,531	938,9	2804	1989	2,243	6,531
457800	183,20	0,0011372	0,1663	6,013	989,6	2810	1976	2,276	6,501
467400	187,08	0,0011425	0,1540	6,494	1040,6	2816	1963	2,306	6,477
477000	191,71	0,0011475	0,1434	6,974	1091,2	2822	1951	2,335	6,452
486600	195,13	0,0011524	0,1342	7,452	1141,3	2828	1939	2,362	6,427
496200	199,36	0,0011572	0,1261	7,931	1191,1	2834	1928	2,389	6,406
505800	203,35	0,0011618	0,1189	8,410	1241,6	2840	1916	2,416	6,384
515400	207,35	0,0011662	0,1125	8,889	1291,6	2846			

1,863 · 10 ⁶	208,81	0,0011707	0,1068	9,366	892,3	2798	1905	2,413	6,368
1,961 · 10 ⁶	211,38	0,0011751	0,1016	9,843	901,8	2799	1895	2,437	6,348
2,059 · 10 ⁶	213,85	0,0011794	0,09676	10,33	915,4	2800	1885	2,461	6,331
2,157 · 10 ⁶	216,23	0,0011834	0,09244	10,82	926,6	2801	1874	2,484	6,313
2,255 · 10 ⁶	218,53	0,0011874	0,08848	11,30	936,7	2802	1865	2,504	6,296
2,354 · 10 ⁶	220,75	0,0011914	0,08486	11,78	947,1	2803	1855	2,525	6,281
2,451 · 10 ⁶	222,90	0,0011953	0,08150	12,27	957,2	2804	1845	2,545	6,265
2,555 · 10 ⁶	224,99	0,0011992	0,07838	12,76	967,2	2805	1835	2,559	6,247
2,648 · 10 ⁶	227,01	0,0012030	0,07550	13,24	976,6	2806	1826	2,583	6,236
2,746 · 10 ⁶	228,98	0,0012067	0,07282	13,73	985,4	2807	1818	2,601	6,223
2,844 · 10 ⁶	230,89	0,0012105	0,07032	14,22	994,2	2808	1809	2,618	6,205
2,942 · 10 ⁶	232,76	0,0012142	0,06798	14,71	1003,0	2809	1801	2,636	6,193
3,040 · 10 ⁶	234,63	0,0012180	0,06570	15,20	1012,0	2810	1793	2,658	6,177
3,138 · 10 ⁶	236,50	0,0012218	0,06342	15,69	1021,0	2811	1785	2,680	6,162
3,236 · 10 ⁶	238,37	0,0012256	0,06114	16,18	1030,0	2812	1777	2,702	6,144
3,334 · 10 ⁶	240,24	0,0012294	0,05886	16,67	1039,0	2813	1769	2,724	6,122
3,432 · 10 ⁶	242,11	0,0012332	0,05658	17,16	1048,0	2814	1761	2,746	6,101
3,530 · 10 ⁶	244,04	0,0012370	0,05430	17,65	1057,0	2815	1753	2,768	6,080
3,628 · 10 ⁶	245,97	0,0012408	0,05202	18,14	1066,0	2816	1745	2,790	6,058
3,726 · 10 ⁶	247,90	0,0012446	0,04974	18,63	1075,0	2817	1737	2,812	6,039
3,824 · 10 ⁶	249,83	0,0012484	0,04746	19,12	1084,0	2818	1729	2,834	6,016
3,922 · 10 ⁶	251,76	0,0012522	0,04518	19,61	1093,0	2819	1721	2,856	5,999
4,020 · 10 ⁶	253,69	0,0012560	0,04290	20,10	1102,0	2820	1713	2,878	5,982
4,118 · 10 ⁶	255,62	0,0012598	0,04062	20,59	1111,0	2821	1705	2,900	5,965
4,216 · 10 ⁶	257,55	0,0012636	0,03834	21,08	1120,0	2822	1697	2,922	5,948
4,314 · 10 ⁶	259,48	0,0012674	0,03606	21,57	1129,0	2823	1689	2,944	5,931
4,412 · 10 ⁶	261,41	0,0012712	0,03378	22,06	1138,0	2824	1681	2,966	5,914
4,510 · 10 ⁶	263,34	0,0012750	0,03150	22,55	1147,0	2825	1673	2,988	5,897
4,608 · 10 ⁶	265,27	0,0012788	0,02922	23,04	1156,0	2826	1665	3,010	5,880
4,706 · 10 ⁶	267,20	0,0012826	0,02694	23,53	1165,0	2827	1657	3,032	5,863
4,804 · 10 ⁶	269,13	0,0012864	0,02466	24,02	1174,0	2828	1649	3,054	5,846
4,902 · 10 ⁶	271,06	0,0012902	0,02238	24,51	1183,0	2829	1641	3,076	5,829
5,000 · 10 ⁶	272,99	0,0012940	0,02010	25,00	1192,0	2830	1633	3,098	5,812
5,098 · 10 ⁶	274,92	0,0012978	0,01782	25,49	1201,0	2831	1625	3,120	5,795
5,196 · 10 ⁶	276,85	0,0013016	0,01554	25,98	1210,0	2832	1617	3,142	5,778
5,294 · 10 ⁶	278,78	0,0013054	0,01326	26,47	1219,0	2833	1609	3,164	5,761
5,392 · 10 ⁶	280,71	0,0013092	0,01098	26,96	1228,0	2834	1601	3,186	5,744
5,490 · 10 ⁶	282,64	0,0013130	0,00870	27,45	1237,0	2835	1593	3,208	5,727
5,588 · 10 ⁶	284,57	0,0013168	0,00642	27,94	1246,0	2836	1585	3,230	5,710
5,686 · 10 ⁶	286,50	0,0013206	0,00414	28,43	1255,0	2837	1577	3,252	5,693
5,784 · 10 ⁶	288,43	0,0013244	0,00186	28,92	1264,0	2838	1569	3,274	5,676
5,882 · 10 ⁶	290,36	0,0013282	0,00158	29,41	1273,0	2839	1561	3,296	5,659
5,980 · 10 ⁶	292,29	0,0013320	0,00130	29,90	1282,0	2840	1553	3,318	5,642
6,078 · 10 ⁶	294,22	0,0013358	0,00102	30,39	1291,0	2841	1545	3,340	5,625
6,176 · 10 ⁶	296,15	0,0013396	0,00074	30,88	1300,0	2842	1537	3,362	5,608
6,274 · 10 ⁶	298,08	0,0013434	0,00046	31,37	1309,0	2843	1529	3,384	5,591
6,372 · 10 ⁶	300,01	0,0013472	0,00018	31,86	1318,0	2844	1521	3,406	5,574
6,470 · 10 ⁶	301,94	0,0013510	0,00000	32,35	1327,0	2845	1513	3,428	5,557
6,568 · 10 ⁶	303,87	0,0013548	0,00000	32,84	1336,0	2846	1505	3,450	5,540
6,666 · 10 ⁶	305,80	0,0013586	0,00000	33,33	1345,0	2847	1497	3,472	5,523
6,764 · 10 ⁶	307,73	0,0013624	0,00000	33,82	1354,0	2848	1489	3,494	5,506
6,862 · 10 ⁶	309,66	0,0013662	0,00000	34,31	1363,0	2849	1481	3,516	5,489
6,960 · 10 ⁶	311,59	0,0013700	0,00000	34,80	1372,0	2850	1473	3,538	5,472
7,058 · 10 ⁶	313,52	0,0013738	0,00000	35,29	1381,0	2851	1465	3,560	5,455
7,156 · 10 ⁶	315,45	0,0013776	0,00000	35,78	1390,0	2852	1457	3,582	5,438
7,254 · 10 ⁶	317,38	0,0013814	0,00000	36,27	1399,0	2853	1449	3,604	5,421
7,352 · 10 ⁶	319,31	0,0013852	0,00000	36,76	1408,0	2854	1441	3,626	5,404
7,450 · 10 ⁶	321,24	0,0013890	0,00000	37,25	1417,0	2855	1433	3,648	5,387
7,548 · 10 ⁶	323,17	0,0013928	0,00000	37,74	1426,0	2856	1425	3,670	5,370
7,646 · 10 ⁶	325,10	0,0013966	0,00000	38,23	1435,0	2857	1417	3,692	5,353
7,744 · 10 ⁶	327,03	0,0014004	0,00000	38,72	1444,0	2858	1409	3,714	5,336
7,842 · 10 ⁶	328,96	0,0014042	0,00000	39,21	1453,0	2859	1401	3,736	5,319
7,940 · 10 ⁶	330,89	0,0014080	0,00000	39,70	1462,0	2860	1393	3,758	5,302
8,038 · 10 ⁶	332,82	0,0014118	0,00000	40,19	1471,0	2861	1385	3,780	5,285
8,136 · 10 ⁶	334,75	0,0014156	0,00000	40,68	1480,0	2862	1377	3,802	5,268
8,234 · 10 ⁶	336,68	0,0014194	0,00000	41,17	1489,0	2863	1369	3,824	5,251
8,332 · 10 ⁶	338,61	0,0014232	0,00000	41,66	1498,0	2864	1361	3,846	5,234
8,430 · 10 ⁶	340,54	0,0014270	0,00000	42,15	1507,0	2865	1353	3,868	5,217
8,528 · 10 ⁶	342,47	0,0014308	0,00000	42,64	1516,0	2866	1345	3,890	5,200
8,626 · 10 ⁶	344,40	0,0014346	0,00000	43,13	1525,0	2867	1337	3,912	5,183
8,724 · 10 ⁶	346,33	0,0014384	0,00000	43,62	1534,0	2868	1329	3,934	5,166
8,822 · 10 ⁶	348,26	0,0014422	0,00000	44,11	1543,0	2869	1321	3,956	5,149
8,920 · 10 ⁶	350,19	0,0014460	0,00000	44,60	1552,0	2870	1313	3,978	5,132
9,018 · 10 ⁶	352,12	0,0014498	0,00000	45,09	1561,0	2871	1305	4,000	5,115
9,116 · 10 ⁶	354,05	0,0014536	0,00000	45,58	1570,0	2872	1297	4,022	5,098
9,214 · 10 ⁶	355,98	0,0014574	0,00000	46,07	1579,0	2873	1289	4,044	5,081
9,312 · 10 ⁶	357,91	0,0014612	0,00000	46,56	1588,0	2874	1281	4,066	5,064
9,410 · 10 ⁶	359,84	0,0014650	0,00000	47,05	1597,0	2875	1273	4,088	5,047
9,508 · 10 ⁶	361,77	0,0014688	0,00000	47,54	1606,0	2876	1265	4,110	5,030
9,606 · 10 ⁶	363,70	0,0014726	0,00000	48,03	1615,0	2877	1257	4,132	5,013
9,704 · 10 ⁶	365,63	0,0014764	0,00000	48,52	1624,0	2878	1249	4,154	5,000
9,802 · 10 ⁶	367,56	0,0014802	0,00000	49,01	1633,0	2879	1241	4,176	4,983
9,900 · 10 ⁶	369,49	0,0014840	0,00000	49,50	1642,0	2880	1233	4,198	4,966
10,000 · 10 ⁶	371,42	0,0014878	0,00000	50,00	1651,0	2881	1225	4,220	4,949
10,100 · 10 ⁶	373,35	0,0014916	0,00000	50,50	1660,0	2882	1217	4,242	4,932
10,200 · 10 ⁶	375,28	0,0014954	0,00000	51,00	1669,0	2883	1209	4,264	4,915
10,300 · 10 ⁶	377,21	0,0014992	0,00000	51,50	1678,0	2884	1201	4,286	4,898
10,400 · 10 ⁶	379,14	0,0015030	0,00000	52,00	1687,0	2885	1193	4,308	4,881
10,500 · 10 ⁶	381,07	0,0015068	0,00000	52,50	1696,0	2886	1185	4,330	4,864
10,600 · 10 ⁶	383,00	0,0015106	0,00000	53,00	1705,0	2887	1177	4,352	4,847
10,700 · 10 ⁶	384,93	0,0015144	0,00000	53,50	1714,0	2888	1169	4,374	4,830
10,800 · 10 ⁶	386,86	0,0015182	0,00000	54,00	1723,0	2889	1161	4,396	4,813
10,900 · 10 ⁶	388,79	0,0015220	0,00000	54,50	1732,0	2890	1153	4,418	4,796
11,000 · 10 ⁶	390,72	0,0015258	0,00000	55,00	1741,0	2891	1145	4,440	4,779
11,100 · 10 ⁶	392,65	0,0015296	0,00000	55,50	1750,0	2892	1137	4,462	4,762
11,200 · 10 ⁶	394,58	0,0015334	0,00000	56,00	1759,0	2893	1129	4,484	4,745
11,300 · 10 ⁶	396,51	0,0015372	0,00000	56,50	1768,0	2894	1121	4,506	4,728
11,400 · 10 ⁶	398,44	0,0015410	0,00000	57,00	1777,0	2895	1113	4,528	4,711
11,500 · 10 ⁶	400,37	0,0015448	0,00000	57,50	1786,0	2896	1105	4,550	4,694
11,600 · 10 ⁶	402,30	0,0015486	0,00000	58,00	1795,0	2897	1097	4,572	4,677
11,700 · 10 ⁶	404,23	0,0015524	0,00000	58,50	1804,0	2898	1089	4,594	4,660
11,800 · 10 ⁶	406,16	0,0015562	0,000						

Նախաբան 3
Ներածություն 4

1. Ֆիզիկական քիմիայի առարկան: Ֆիզիկական քիմիայի գիտական և կիրառական նշանակությունը (4) 2. Մ. Վ. Լոմոնոսովը՝ ֆիզիկական քիմիայի հիմնադիր: Ֆիզիկական քիմիայի զարգացումը ռուս և արտասահմանյան գիտնականների աշխատություններում (7) 3. Ֆիզիկական քիմիայի հետագա զարգացման հեռանկարները (10)

Առաջին մաս: Ֆիզիկական քիմիայի հիմունքները
Գլուխ I Նյութի ագրեգատային վիճակների մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը (13) 4. Նյութի ագրեգատային վիճակները: Հասկացություն ջերմա-միջուկային ռեակցիաների և պլազմաքիմիայի մասին (13)

Ա. Գազային վիճակ

5. Հասկացություն իդեալական և իրական գազերի մասին: Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը: Գազային հաստատուն (18) 6. Իդեալական գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը: Մոլեկուլների բաշխումը ըստ արագությունների (21) 7. Իդեալական գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական բանաձևեր (24) 8. Իդեալական գազերի հիդրոդինամիկական օրենքները և մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը (24) 9. Իրական գազեր: Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը (34) 10. Գազային խառնուրդներ: Գալուտի օրենքը (39)

Բ. Հեղուկ վիճակ

Հեղուկ վիճակի բնութագրումը (42) 12. Հեղուկների մակերեսային լարվածությունը: Մակերեսային լարվածության չափումը (44) 13. Հեղուկների և գազերի մածուցիկությունը: Մածուցիկության չափումը (49) 14. Հեղուկների գոլորշացումը և եռումը (55) Գ. Պինդ վիճակ:

15. Պինդ վիճակի հատկանիշները (58) 16. Նյութերի հալումը և պնդացումը (59) 17. Բյուրեղացանցների հիմնական տեսակները (61) 18. Գոլորշու ճնշումը պինդ նյութերի վրա (63) 19. Հասկացություն միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի բնույթի մասին (64)

Գլուխ II. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը (սկզբունքը) և ջերմաքիմիա
20. Թերմոդինամիկա: Հիմնական հասկացություններ (67) 21. Նյութերի ջերմունակությունը (69) 22. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը (սկզբունքը): Համակարգի ներքին էներգիան (76) 23. Թերմոդինամիկական պրոցեսներ: Համակարգի էնթալպիան (79) 24. Ռեակցիաների ջերմային էֆեկտները: Զերմաքիմիա (88) 25. Հեսսի օրենքը (92) 26. Ռեակցիաների ջերմային էֆեկտների վրա ազդող գործոնները (95) 27. Լուծման ջերմություն և չեզոքացման ջերմություն (101) 28. Նյութերի պրոպերտիաների վիճակի փոփոխման ջերմությունը (103)

Գլուխ III. Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը (սկզբունքը)

29. Դարձելի և ոչ դարձելի պրոցեսներ (106) 30. Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը (109)

31. Թերմոդինամիկական հիմնական ցիկլը (Կառնոյի ցիկլը) և նրա օ.գ.զ.-ն (111)

32. Ազատ և կապված էներգիա (115) 33. Թերմոդինամիկական պոտենցիալներ (117)

34. Էնտրոպիան և նրա փոփոխությունը տարբեր պրոցեսներում (120), 35. T—S դիագրամը (ջերմային դիագրամ): Հաշվարկներ T—S դիագրամով (124)

Գլուխ IV. Գոլորշիների Թերմոդինամիկայի հիմունքները

36. Խոնավ և չոր հագեցած գոլորշու բնութագրումը:

Գերստաքցված գոլորշի (129) 37. Շոգեզոյացման պրոցեսը p—v դիագրամի վրա (132) 38. Շոգեզոյացման պրոցեսը T—S դիագրամի վրա (135) 39. Գոլորշիների «կմախքային» ալյուսակներ (139) 40. Զրի գոլորշու վիճակի i—S դիագրամը (141)

41. Խոնավ գազի Թերմոդինամիկան. i—d դիագրամը:

Ցողի կետը (142)

Գլուխ V. Ֆազային հավասարակշռություն և լուծույթներ

Ա. Ֆազերի կանոնը

42. Ֆազային հավասարակշռության հիմնական հասկացություններ (149) 43. Հավասարակշռություններ, միակուսույնի համակարգերում (154) 44. Հավասարակշռությունները երկկուսույնի համակարգերում: Զերմային անալիզ և հալունության դիագրամի կառուցումը (159) 45. Նրկուսույնի ջրա-աղային համակարգեր (166)

46. Քիմիական միացություններ առաջացնող երկկուսույնի համակարգեր: Հասկացություն ֆիզիկաքիմիական անալիզի մասին (168)

Բ. Լուծույթներ

47. Լուծույթները ֆիզիկաքիմիական համակարգեր են: Լուծույթների կոնցենտրացիան: (174) 48. Պինդ նյութերի լուծույթները հեղուկներում (176) 49. Լուծույթների սովատային (հիդրատային) տեսությունը (180) 50. Օսմոտիկ ճնշումը ոչ էլեկտրոլիտների և էլեկտրոլիտների լուծույթներում (181) 51. Նոսր լուծույթների գոլորշու ճնշումը (188) 52. Լուծույթների սառչելը և եռալը (190) 53. Անսահմանափակ լուծելիությամբ համակարգեր (էդեալական) (195) 54. Հեղուկ խառնուրդների թորումը: Ռեկտիֆիկացիա (197) (55) Ռաուլի օրենքից շեղվող համակարգեր: Ագեոտրոպ խառնուրդներ (202) 56. Իրար մեջ սահմանափակ լուծվող հեղուկների խառնուրդներ (207) 57. Երկու լուծվող հեղուկներից բաղկացած համակարգեր: Թորում ջրային գոլորշիով (210) 58. Բաշխման օրենքը և էքստրակցիայի պրոցեսը (212) 59. Հավասարակշռությունը հեղուկ-գազ համակարգում (216)

Գլուխ VI. Քիմիական կինետիկա և կատալիզ
Ա. Ուսմունք քիմիական ռեակցիայի արագության մասին
60. Քիմիական ռեակցիայի արագությունը (221) 61. Քիմիական ռեակցիաների արագության վրա ազդող գործոնները (223) 62. Քիմիական ռեակցիաների դասակարգումը կինետիկայով (225) 63. Ռեակցիայի կարգը: Առաջին, երկրորդ և երրորդ կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարումները (228) 64. Մոլեկուլների ակտիվացման տեսությունը: Ակտիվացման էներգիա (233)

Բ. Հոմոգեն կատալիզ

65. Կատալիտիկ ռեակցիաների յուրահատկությունները (238) 66. Ակտիվատալիզ: Հոմոգեն կատալիզի միջանկյալ միացությունների տեսությունը (241)

Գ. Մակերեսային երևույթներ: Հետերոգեն կատալիզ

67. Մակերեսային շերտերի բնույթը: Կատալիտիկությունները: Ագտրոքցիա (243) 68. Ագտրոքցիան հեղուկ-գազ և հեղուկ-հեղուկ սահմանում (247) 69. Գազերի և լուծված նյութերի ագտրոքցիան պինդ ագտրոքսներով (249) 70. Իոնական և իոնափոխանակային ագտրոքցիա (252) 71. Ագտրոքցիայի պրոցեսի գործնական օգտագործումը: Հասկացություն քրոմատոգրաֆիական անալիզի մասին (255) 72. Հետերոգեն կատալիզ (258) 73. Հետերոգեն պրոցեսների կինետիկան (264) 74. Շղթայական ռեակցիաներ (267)

Գլուխ VII. Քիմիական հավասարակշռություն

75. Քիմիական ռեակցիաների դարձելիությունը: Քիմիական հավասարակշռության հատկանիշները (276) 76. Քիմիական հավասարակշռության հաստատունը (278) 77. Հասկացություն նյութերի քիմիական խնամակցության մասին: Քիմիական ռեակցիայի իդեալները: Հավասարումը (281) 78. Հավասարակշռության վրա ազդող գործոնները: Էն-Ենտալպիա սկզբունքը (284) 79. Հավասարակշռության հաստատունի կախումը ջերմաստիճանից: Ռեակցիայի իդեալի և իդեալի հավասարումները (287)

80. Հավասարակշռությունները հետերոգեն համակարգերում (291) 81. Քիմիական պրոցեսներով ղեկավարելու մեթոդները (292)

Գլուխ VIII. Էլեկտրաքիմիա

Ա. Լուծույթների էլեկտրաաղդրականությունը

82. Առաջին և երկրորդ կարգի հաղորդիչներ (296) 83. Լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և նրա չափումը (298) 84. Էլեկտրալիստային էլեկտրահաղորդականություն (301) 85. Իոնների արագությունը և շարժունությունը: Կուրաուշի օրենքը (304) 86. Իոններով էլեկտրաաղդրության փոխանցման մեխանիզմը (309) 87. Նոսրացման օրենքը (311) 88. Լուծույթների էլեկտրահաղորդականության գործնական կիրառություններ: Կոնդուկտոմետրական տիտրում (313)

Բ. Գալվանական էլեմենտներ

89. Գալվանական էլեմենտներում էլեկտրական հոսանքի ստացման տեսությունը (315) 90. Ֆեպերի-Գալվանի էլեմենտի կառուցվածքն ու աշխատանքը: Վեստոնի էլեմենտը (319) 91. Էլեկտրոդային պոտենցիալները և նրանց չափումը (323) 92. Լարվածության շարժ (328) 93. Գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժիչ ուժը: Էլ.շ.ու. չափումը (329) 94. Կոնցենտրացիոն շղթաների Վիճուդի պոտենցիալ (333)

95. Օքսիդացման-վերականգնման շղթաներ (336) 96. Զրածնի իոնները կոնցենտրացիայի պոտենցիոմետրիկ որոշումը (339) 97. Պոտենցիոմետրիկ տիտրում (343)

Գ. Էլեկտրոլիտի երևույթը

98. Էլեկտրոլիտը՝ օքսիդացման-վերականգնման պրոցես (345) 99. Էլեկտրոլիտի օրենք-

**Նախարան
Ներածություն**

1. Ֆիզիկական քիմիայի առարկան: Ֆիզիկական քիմիայի գիտական և կիրառական նշանակությունը (4) 2. Մ. Վ. Լոմոնոսովը՝ ֆիզիկական քիմիայի հիմնադիր: Ֆիզիկական քիմիայի զարգացումը ռուս և արտասահմանյան գիտնականների աշխատություններում (7) 3. Ֆիզիկական քիմիայի հետագա զարգացման հեռանկարները (10)

Առաջին մաս: Ֆիզիկական քիմիայի հիմունքները
Լ ու ի խ I Նյութի ագրեգատային վիճակների մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը (13) 4. Նյութի ագրեգատային վիճակները: Հասկացություն ջերմամիջուկային ռեակցիաների և պլազմաքիմիայի մասին (13)

Ա. Գազային վիճակ

5. Հասկացություն իդեալական և իրական գազերի մասին: Իդեալական գազի վիճակի հավասարումը: Գազային հաստատուն (18) 6. Իդեալական գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը: Մոլեկուլների բաշխումը ըստ արագությունների (21) 7. Իդեալական գազերի մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական բանաձևեր (24) 8. Իդեալական գազերի հիմնական օրենքները և մոլեկուլային-կինետիկական տեսությունը (24) 9. Իրական գազերի Վան-դեր-Վալսի հավասարումը (34) 10. Գազային խառնուրդներ: Դալտոնի օրենքը (39)

Բ. Հեղուկ վիճակ

11. Հեղուկ վիճակի բնութագրումը (42) 12. Հեղուկների մակերեսային լարվածությունը: Մակերեսային լարվածության չափումը (44) 13. Հեղուկների և գազերի մածուցիկությունը: Մածուցիկության չափումը (49) 14. Հեղուկների գոլորշացումը և եռումը (55)

Գ. Պինդ վիճակ:

15. Պինդ վիճակի հատկանիշները (58) 16. Նյութերի հալումը և պնդացումը (59) 17. Բյուրեղացանցների հիմնական տեսակները (61) 18. Գոլորշու ճնշումը պինդ նյութերի վրա (63) 19. Հասկացություն միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերի բնույթի մասին (64)

- Գ լ ու ի խ II. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը (սկզբունքը) և ջերմաքիմիա
20. Թերմոդինամիկա: Հիմնական հասկացություններ (67) 21. Նյութերի ջերմունակությունը (69) 22. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը (սկզբունքը): Համակարգի ներքին էներգիան (76) 23. Թերմոդինամիկական պրոցեսներ: Համակարգի էնթալպիան (79) 24. Ռեակցիաների ջերմային էֆեկտները: Ջերմաքիմիա (88) 25. Հեսսի օրենքը (92) 26. Ռեակցիաների ջերմային էֆեկտների վրա ազդող գործոնները (95) 27. Լուծման ջերմություն և լիզոթերմություն (101) 28. Նյութերի ագրեգատային վիճակի փոփոխման ջերմությունը (103)

- Գ լ ու ի խ III. Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը (սկզբունքը)

29. Դարձելի և ոչ դարձելի պրոցեսներ (106) 30. Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը (109)

31. Թերմոդինամիկական հիմնական ցիկլը (Կառնոյի ցիկլը) և նրա օ.գ.գ.-ն (111)

32. Ազատ և կապված էներգիա (115) 33. Թերմոդինամիկական պոտենցիալներ (117)

34. Էնտրոպիան և նրա փոփոխությունը տարբեր պրոցեսներում (120) 35. T—S դիագրամ (ջերմային դիագրամ): Հաշվարկներ T—S դիագրամով (124)

- Գ լ ու ի խ IV. Գոլորշիների Թերմոդինամիկայի հիմունքները

36. Խոնավ և չոր հագեցած գոլորշու բնութագրումը:

- Գերսաքաղված գոլորշի (129) 37. Շոգեզոլացման պրոցեսը p—v դիագրամի վրա (132) 38. Շոգեզոլացման պրոցեսը T—S դիագրամի վրա (135) 39. Գոլորշիների «կանխաշին» աղյուսակներ (139) 40. Ջրի գոլորշու վիճակի i—S դիագրամը (141)

41. Խոնավ գազի Թերմոդինամիկական i—d դիագրամը:

- Յոդի կետը (142)

- Գ լ ու ի խ V. Ծագային հավասարակշռություն և լուծույթներ

- Ա. Ցալերի կանոնը**

42. Ծագային հավասարակշռության հիմնական հասկացություններ (149) 43. Հավասարակշռությունները միակողմանիորեն համակարգերում (154): 44. Հավասարակշռությունները երկկողմանիորեն համակարգերում: Զերմային անալիզ և հալունություն (166)

45. Երկկողմանիորեն ջրա-աղային համակարգեր (166)

46. Քիմիական միացություններ առաջացնող երկկողմանիորեն համակարգեր: Հասկացություն ֆիզիկաքիմիական անալիզի մասին (168)

Բ. Լուծույթներ

47. Լուծույթները ֆիզիկաքիմիական համակարգեր են: Լուծույթների կոնցենտրացիան (174) 48. Պինդ նյութերի լուծույթները: Հեղուկներում (176) 49. Լուծույթների սուլվատային (հիդրատային) տեսությունը (180) 50. Օսմոտիկ ճնշումը ոչ էլեկտրոլիտների և էլեկտրոլիտների լուծույթներում (181) 51. Նոսր լուծույթների գոլորշու ճնշումը (188) 52. Լուծույթների սառչելու և եռալու (190) 53. Անսահմանափակ լուծելիությամբ համակարգեր (օրնալայն) (195) 54. Հեղուկ խառնուրդների թորումը: Ռեկտիֆիկացիա (197) (55) Ռաուլի օրենքից շեղվող համակարգեր: Ազոտոտրոպ խառնուրդներ (202) 56. Իրար մեջ սահմանափակ լուծվող հեղուկների խառնուրդներ (207) 57. Երկու լիանուրդ հեղուկներից բաղկացած համակարգեր: Թորում ջրային գոլորշիով (210) 58. Բաշխման օրենքը և էքստրակցիայի պրոցեսը (212) 59. Հավասարակշռությունը հեղուկ-գազ համակարգում (216)

- Գ լ ու ի խ VI. Քիմիական կինետիկա և կատալիզ

- Ա. Ուսումնը քիմիական ռեակցիայի արագության մասին**

60. Քիմիական ռեակցիայի արագությունը (221) 61. Քիմիական ռեակցիաների արագության վրա ազդող գործոնները (223) 62. Քիմիական ռեակցիաների դասակարգումը կինետիկայում (225) 63. Ռեակցիայի կարգը: Առաջին, երկրորդ և երրորդ կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարումները (228) 64. Մոլեկուլների ակտիվացման տեսությունը: Ակտիվացման էներգիա (233)

Բ. Հոմոգեն կատալիզ

65. Կատալիտիկ ռեակցիաների յուրահատկությունները (238) 66. Ավտոկատալիզ: Հոմոգեն կատալիզի միջանկյալ միացությունների տեսությունը (241)

Գ. Մակերեսային երևույթներ: Հետերոգեն կատալիզ

67. Մակերեսային շերտերի բնդանուր հատկությունները: Ազոտրոպիա (243) 68. Ազոտրոպիան հեղուկ-գազ և հեղուկ-հեղուկ սահմանում (247) 69. Գազերի և լուծված նյութերի ադսորբցիան պինդ ազոտրոպներում (249) 70. Իոնական և իոնափոխանակային ադսորբցիա (252) 71. Ազոտրոպիայի պրոցեսի գործնական օգտագործումը: Հասկացություն ջրում ադսորբցիական անալիզի մասին (225) 72. Հետերոգեն կատալիզ (258) 73. Հետերոգեն պրոցեսների կինետիկան (264) 74. Շղթայական ռեակցիաներ (267)

- Գ լ ու ի խ VII. Քիմիական հավասարակշռություն

75. Քիմիական ռեակցիաների դարձելիությունը: Քիմիական հավասարակշռության հատկանիշները (276) 76. Քիմիական հավասարակշռության հաստատունը (278) 77. Հասկացություն նյութերի քիմիական խնամակցության մասին: Քիմիական ռեակցիայի իդոթերմի հավասարումը (281) 78. Հավասարակշռության վրա ազդող գործոնները: Լե-Շատելիեի սկզբունքը (284) 79. Հավասարակշռության հաստատունի կախումը ջերմաստիճանից: Ռեակցիայի իդոթերմի և իդոթերմի հավասարումները (287) 80. Հավասարակշռությունները հետերոգեն համակարգերում (291) 81. Քիմիական պրոցեսներով ղեկավարելու մեթոդները (292)

- Գ լ ու ի խ VIII. Էլեկտրաքիմիա

Ա. Լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը

82. Առաջին և երկրորդ կարգի հաղորդիչներ (296) 83. Լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և նրա չափումը (298) 84. Էլեկտրալիտային էլեկտրահաղորդականություն (301) 85. Իոնների արագությունը և շարժունությունը: Կոլումբիի օրենքը (304) 86. Իոններով էլեկտրականության փոխանցման մեխանիզմը (309) 87. Նոսրացման օրենքը (311) 88. Լուծույթների էլեկտրահաղորդականության գործնական կիրառությունը: Կոնդուկտիմետրական տիտրում (313)

Բ. Գալվանական էլեմենտներ

89. Գալվանական էլեմենտներում էլեկտրական հոսանքի ստացման տեսությունը (315) 90. Ցիգլերի-Դանիելի էլեմենտի կառուցվածքն ու աշխատանքը: Վեստոնի էլեմենտը (319) 91. Էլեկտրոդային պոտենցիալները և նրանց չափումը (323) 92. Լարվածության շարժ (328) 93. Գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժիչ ուժը: Էլ.շ.ու.ի չափումը (329) 94. Կոնցենտրացիոն շղթաների Վերիֆորմի պոտենցիալ (333) 95. Օքսիդացման-վերականգնման շղթաներ (336) 96. Քլորանի իոնները կոնցենտրացիայի պոտենցիոմետրիկ որոշումը (339) 97. Պոտենցիոմետրիկ տիտրում (343)

Գ. Էլեկտրոլիզի երևույթը

98. Էլեկտրոլիզը՝ օքսիդացման-վերականգնման պրոցես է (345) 99. Էլեկտրոլիզի օրենքը:

ները, էլեկտրոլիզի գործնական օգտագործումը (347) 100. Ակումուլյատորներ (349) 101. Մետաղների կոռոզիան (352)

Երկրորդ մաս: Կոլոիդային քիմիայի հիմունքները

- Գ Լ Ո Ւ Խ IX. Ցածրամոլեկուլային նյութերի ուլտրամիկրոհետազոտությունները
102. Դիսպերսային համակարգեր, Կոլոիդային քիմիան՝ դիսպերսային համակարգերի ֆիզիկական քիմիան է (356) 103. Կոլոիդային լուծույթների ստացումը և մաքրումը (362) 104. Կոլոիդային լուծույթներին՝ մոլեկուլային-կինետիկական հատկությունները (365) 105. Կոլոիդային լուծույթների օպտիկական հատկությունները (369) 106. էլեկտրադիսպերսիան երևույթներ, էլեկտրասոսմոս, էլեկտրաֆորեզ (376) 107. Զուրի միցելների կառուցվածքը (379) 108. Կոագուլման երևույթը, Պեպտիդացիա (382)
Գ Լ Ո Ւ Խ X. Ցածրամոլեկուլային նյութերի միկրոհետազոտությունները համակարգերը
109. Սուպենդիաներ (387) 110. էմուլսիաներ (389) 111. Փրփուրներ (392)
Գ Լ Ո Ւ Խ XI. Բարձրամոլեկուլային-միացությունների (ԲՄՄ) լուծույթները
112. Բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթների առանձնահատկությունները (395) 113. ԲՄՄ-ների ուղեցման երևույթը (397) 114. ԲՄՄ-ների ազարկումը: Դոնորություն: Պաշտպանման երևույթը (400) 115. ԲՄՄ-ների լուծույթների մածուցիկությունը (405)
11. Բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային զանգվածի որոշումը (408)
Գրականություն (413)
Հավելված (414)

Օլգա Ստեֆանովնա Գամեևա

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԿՈԼՈԻԴԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Թարգմանիչ՝ Կ. Ռ. Մխիթարյան
Մասն. խմբագիր՝ Ա. Ա. Փաշայան
Հրատ. խմբագիր՝ Օ. Պ. Հակոբջանյան
Նկարիչ՝ Ա. Ռ. Կոստյաչով
Գեղ. խմբագիր՝ Բ. Վ. Մազմանյան
Տեխն. խմբագիր՝ Ռ. Ե. Ախիբյան
Վերստ. սրբագրիչ՝ Ռ. Ս. Հավսեֆյան

Պատվեր՝ 752

Տպաքանակ՝ 3000

Հանձնված է շարվածքի 20. 04. 81 թ.:

Ստորագրված է տպագրության 11. 12. 81 թ.:

Թույլ թ 3, 60×90¹/₁₆, բարձր տպագրություն, տառատեսակը՝ դրբի սովորական:
Տպ. 26,25 մամ., տպագր. 26,45 գ. թ. օտա., հրատ. 24,32 մամ.: Գինը՝ 1 ռ.:
ԻԲ № 898

«Լույս» հրատարակչություն, Երևան-9, Կիրովի 19 ա:

Издательство «Луйс», Ереван-9, Кирова, 19а.

ՀՍՍՀ հրատարակչությունների, պոլիգրաֆիայի և գրքի տնտրի դործերի պետական
կոմիտեի № 1 տպարան, Երևան, Արավերդյան փող. № 65:

Типография № 1 Госкомитета Арм. ССР по делам издательства,
полиграфии и книжного торгoвaн, Ереван, ул. Алавердяна, 65.