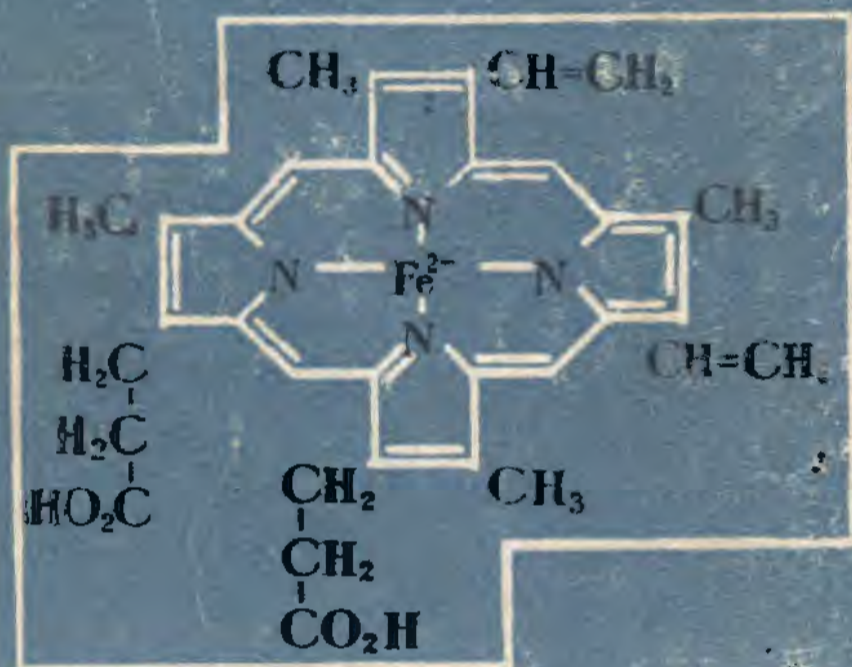


Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ
ԵՎ
ԿՈԼՈՐԴԱՅԻՆ
ՔԻՄԻԱ



Խ մ բ ա գ ի Ր՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Ն. Մ. Բեյլերյան
Գ Ր ա խ ո ս՝ Երևանի ժող. տնտ. ինստիտուտի բնական
գիտությունների ամբիոն

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Ֆիզիկական քիմիան որպես գիտություն ձևավորվել է 18-րդ դարի 60-ական թվականներին: Այն ֆիզիկայի ընդհանուր սկզբունքների հիման վրա բացատրում է քիմիական երևույթները և հաստատում քանակական օրինաչափությունները: Մաթեմատիկայի լայն կիրառումով ֆիզիկական քիմիան հաստատված օրինաչափություններն արտահայտում է հավասարումների և քանակների միջոցով:

Քիմիական ռեակցիաների տեսական վերլուծության համար ֆիզիկական քիմիան օգտվում է ֆիզիկայի հետևյալ մեթոդներից.

1. **Քվանտամեխանիկական մեթոդ**, որը հնարավորություն է տալիս պարզելու միկրոմասնիկների, մասնաձուլրաչես էլեկտրոնների, ատոմների, մոլեկուլների, իոնների շարժման օրինաչափությունները, բացահայտելու քիմիական կապի բնույթը և տարրական քիմիական ռեակցիայի մեխանիզմը: Դա նյութի ուսումնասիրման ինդուկտիվ եղանակ է:

2. **Վիճակագրական մեթոդը** հնարավորություն է տալիս շատ մեծ թվով միկրոմասնիկներից կազմված համակարգի ամփոփական չափման եզրակաց մակրոհատկությունները կապել մակրոմասնիկների անհատական հատկանիշների հետ: Այս մեթոդը նյութի ուսումնասիրման դեդուկտիվ եղանակ է:

3. **Թերմոդինամիկական մեթոդը** տալիս է ուսումնասիրվող համակարգի մակրոհատկությունների և էներգիայի միջև գոյություն ունեցող հարաբերակցությունը, առանց հաշվի առնելու մոլեկուլի կառուցվածքը և պրոցեսի մեխանիզմը: Թերմոդինամիկական ուսումնասիրում

Գրիգորյան, Ս. Կ.

Գ 888 Ֆիզիկական և կոլոիդային քիմիա: Ուսումնա-օժանդակ ձեռնարկ ոչ քիմ. ֆակ. համար/հմբ. Ն. Մ. Բեյլերյան.—Սր.: Երևանի համալս. հրատ., 1983.—270 էջ.

Վերնախորագր. Երևանի պետ. համալս.

Զեռնարկում շարադրված են քիմիական թերմոդինամիկայի օրենքները, լուծույթների դասական և ժամանակակից տեսության քանակական հիմունքները, հալասարակչական և էլեկտրաքիմիական պրոցեսների օրինաչափությունները, քիմիական կինետիկայի, կատալիզի և կոլոիդային քիմիայի հարցերը՝ նկատի ունենալով ոչ քիմիական մասնագիտությունների առանձնահատկությունները:

1806000000—06
Գ 704(02)—83 5—82

ԳՄԴ 24.5Y 73+24.6Y 73
541

ГРИГОРЯН СЕРГЕЙ КОСТАНДОВИЧ
ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-вспомогательное пособие

(на армянском языке)

Издательство Ереванского университета
Ереван — 1983

է ժամանակի ընթացքում չփոփոխվող, այսինքն՝ հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգերը: Դիտարկվում են միայն համակարգի սկզբնական և վերջնական վիճակները: Նա ուսումնասիրում է մասն էներգիայի տարբեր ձևերի միջև գոյություն ունեցող կապը:

4. **Կիներտիկական մեթոդը** ուսումնասիրում է պրոցեսը (կամ քիմիական ռեակցիան) ժամանակի ընթացքում, ինչպես մասն պրոցեսի մեխանիզմը: Այն սերտորեն կապված է մոլեկուլների կառուցվածքի և թերմոդինամիկական մեթոդի հետ:

Ֆիզիկական քիմիա բաղկացած է հետևյալ հիմնական բաժիններից՝

1. Նյութի կառուցվածք և քվանտային քիմիա
2. Քիմիական թերմոդինամիկա
3. Քիմիական կիներտիկա
4. Մակերեսի և մակերեսային երևույթների ֆիզիկական քիմիա
5. Կոլոիդային քիմիա, որը կազմում է ֆիզիկական քիմիայի մի մասը, և միաժամանակ հանդիսանում է ուսումնասիրման առանձին առարկա:

ԳԼՈՒԽ ԱՌԱՋԻՆ

ԳԱԶԱՆՄԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՎԻՃԱԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՏԵՄՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ

I. ԳԱԶԱՆՄԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՎԻՃԱԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Գազանման նյութի վիճակը բնութագրվում է չորս պարամետրերով. ճնշումով (P), ծավալով (V), ջերմաստիճանով (T) և զանգվածով (m): Տվյալ զանգվածով գազի համար P -ի, V -ի և T -ի միջև գոյություն ունեցող կապն արտահայտվում է հետևյալ ընդհանուր հավասարումով.

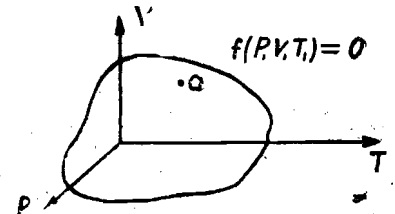
$$f(P, V, T) = 0, \quad (1)$$

(1)-ը կոչվում է հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգի վիճակի հավասարում: Թերմոդինամիկական համակարգը՝ մարմին կամ մարմինների ամբողջություն է, որ մտնում անջատում են արտաքին աշխարհից այն առանձին ուսումնասիրելու համար: Ծծծ փոխուղղահայաց կոորդինատների վրա տեղադրենք P -ն, V -ն և T -ն, ապա քննարկվող վիճակը կարելի կլինի նկարագրել (1) հավասարումով արտահայտվող մակերևույթով (գծ. 1): Այդ մակերևույթը կոչվում է թերմոդինամիկական մակերևույթ:

Համակարգի յուրաքանչյուր վիճակ նկարագրվում է այդ մակերևույթի վրա գտնվող որևէ ֆիզուրատիվ $a(P, V, T)$ կետով: Համակարգի վիճակի փոփոխության հետ փոփոխվում են նաև այդ կետի կոորդինատները:

Սովորաբար թերմոդինամիկական մակերևույթը տարածական բարդ պատկեր է: Այդ պատճառով էլ վիճակը նկարագրելու համար պարզության համար օգտվում են P — V , V — T կամ P — T կոորդինատներով սահմանափակվող երկչափանի կոորդինատական համակարգով:

(1) հավասարումը բարդ տեսք ունի: Փորձենք բացահայտել P -ի, V -ի և T -ի միջև գոյություն ունեցող ֆունկցիոնալ կապի տեսքը պարզագույն դեպքի համար, երբ դիտարկվում է իդեալական գազ: Գազը իդեալական է կոչվում, երբ նրա բաղկացուցիչ մասնիկները



Գծ. 1. Թերմոդինամիկական մակերևույթի տարածական պատկերումը:

միջև փոխազդեցությանը գոյություն չունենալու և մասնիկները դիտվում են որպես առանձին գնդեր, ունեն գազի զանգված և նրանց տրամագծերը կարելի է տեսնել մասնիկների միջև գոյություն ունեցող միջին հեռավորության նկատմամբ: Ազնիվ գազերը (միատոմանի նյութեր) մոտ են իդեալական գազին: Գործնականում գազերը իդեալական են դառնում, երբ գտնվում են բարձր ջերմաստիճանում և շատ ցածր ճնշումների տակ:

1. ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՎԻՃԱԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ ԵՎ ԳԱԶԱՅԻՆ ՕՐԵՆՔՆԵՐԸ

Դիցուք, տրված է 1 մոլ գազ, որը գտնվում է 0°C-ում, զբաղեցնում է V₀ ծավալ և ճնշումը հավասար է P₀-ի:

Հաստատուն պահելով ճնշումը (P₀) փոփոխենք ջերմաստիճանը (t₀): Այսպիսի պրոցեսը* կոչվում է իզոբար (կամ իզոպիեզիկ): Փորձերը ցույց են տվել, որ իզոբար պրոցեսի դեպքում ջերմաստիճանի փոփոխության հետ փոփոխվում է նաև համակարգի ծավալը,

այն դառնում է V_T=V₀ $\frac{T}{T_0}$, որտեղ՝ T₀=273°C և T=T₀+t°C:

Այժմ ջերմաստիճանը հաստատուն պահելով, փոփոխենք ճնշումը, որը P₀-ից, դիցուք, դառնում է P: Ճնշման փոփոխության հետևանքով կփոփոխվի նաև ծավալը, V_T-ից կդառնա V: Հաստատուն ջերմաստիճանում ընթացող պրոցեսը կոչվում է իզոթերմ: Անվածը սիստեմատիկորեն կգրվի այսպես.

O ⁰	P ₀	V ₀
t	P ₀	V _T =V ₀ $\frac{T}{T_0}$
t	P	V

Վերջին երկու տողերի նկատմամբ կիրառելով իզոթերմ պրոցեսի (Բոյլ-Մարիոտի) օրենքը կստացվի.

$$PV=P_0V_T=\frac{P_0V_0}{T_0}T, \quad (2)$$

Այս հավասարման մեջ P₀=1 մթն (760 մմ սնդիկի սյան ճնշում կամ 760 տորր), V₀-ն գազի մոլային ծավալն է և հավասար է 22,415 լիտրի, T₀-ն՝ գազի բացարձակ ջերմաստիճանը. T₀=273°K (ջերմաստիճան ըստ Կելվինի՝ K): Հետևաբար՝ P₀V₀/T₀ հարաբերությունը հաստատուն մեծություն է:

$$\text{Նշանակենք այն R տառով. } R=\frac{P_0V_0}{T_0}: R\text{-ը կոչվում է գազային}$$

ունիվերսալ հաստատուն: Ուրեմն՝

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

Այս հավասարումը, որը կոչվում է Մենդելեև-Կլապեյրոնի հավասարում, 1 մոլ իդեալական գազի վիճակի հավասարումն է: (2)-ից բխում են մի շարք գազային օրենքներ:

ա) երբ T=const (իզոթերմ պրոցես), ապա PV=const (4): Սա

Բոյլ-Մարիոտի օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է: Իզոթերմ պայմաններում գազի ճնշման և ծավալի արտադրյալը հաստատուն մեծություն է: Գծ. 2-ի վրա ներկայացված է այդ օրենքի գրաֆիկական պատկերը տարբեր ջերմաստիճանների համար: Յուրաքանչյուր կորը կոչվում է իզոթերմ և ներկայացված կորերի փումբը՝ իզոթերմների ընթանիք: Ամեն մի իզոթերմ հիպերբոլ է, որի համար ցանկացած կետին համապատասխանող կոորդինատներով սահմանափակված մակերեսները իրար հավասար են՝

$$AOa'a=BOb'b=COc'c=DOd'd=EOe'e:$$

բ) երբ P=P₀=const (իզոբար պրոցես), ապա

$$V_T=V_0\frac{T}{T_0}=V_0\frac{T_0+t}{T_0}=V_0\left(1+\frac{t}{T_0}\right), \quad (5)$$

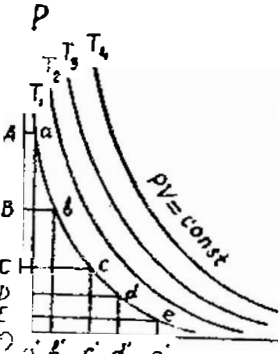
Սա Գեյ-Լյուսակի օրենքն է, որ բացահայտում է հաստատուն ճնշման տակ գազանման նյութի ծավալի կախումը ջերմաստիճանից: (5)-ից հետևում է, որ

$$1/T_0=a=\frac{V_T-V_0}{t\cdot V_0}, \quad V_T=V_0(1+at), \quad (5')$$

a-ն կոչվում է ծավալային ընդարձակման ջերմային գործակից և ցույց է տալիս, թե գազի ջերմաստիճանը 1°-ով փոփոխելիս ինչպես է փոփոխվում գազի սկզբնական ծավալը:

Ըստ Գեյ-Լյուսակի օրենքի հաստատուն ճնշման տակ գազի ծավալը ուղիղ համեմատական է բացարձակ ջերմաստիճանին:

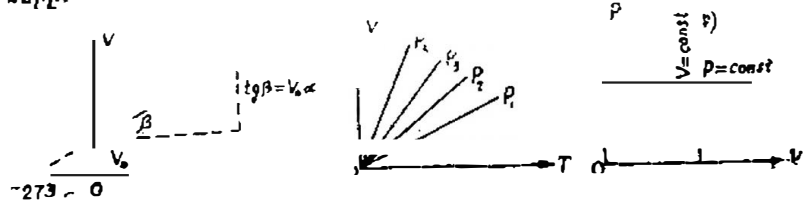
$$V_T=\frac{V_0}{T_0}T=const\cdot T, \quad (6)$$



Գծ. 2. Իդեալական գազի իզոթերմի ընթանիք:

* Համակարգի վիճակի փոփոխությունը կոչվում է ջերմադինամիկական պրոցես:

Պժ. 3-ի և 4-ի վրա պատկերված են $V = f(t)$ և $V = \varphi(T)$ ֆունկցիաները:



Պժ. 3. Իդեալական գազի V -ի կախվածությունը t -ից:

Պժ. 4. Իդեալական գազի իզոթերմներ:

Պժ. 5. Իզոբարի և իզոխորի պատկերումը:

Պժ. 5-ի վրա պատկերված է իզոբարը $P-V$ կոորդինատների համակարգում (նկ. 5 ա):

դ) եթե $V = V_0 = \text{const}$ (իզոբար կամ իզոպիկնիկ պրոցես), ապա

$$P = P_0 \frac{T}{T_0} = P \left(1 + \frac{t}{T_0} \right), \quad (7)$$

$$P = P_0 (1 + \alpha t), \quad (7')$$

Սա Շառլի օրենքն է, ըստ որի համակարգի ծավալը հաստատուն պահելու դեպքում գազային նյութի ճնշումը ուղիղ համեմատական է բացարձակ ջերմաստիճանին:

Շառլի օրենքին համապատասխանող $P-T$ կոորդինատական առանցքի վրա նույնպես գրաֆիկը պատկերվում է ուղիղ գծով (գծ. 5բ):

(3) հավասարումը կարելի է արտածել $V = f(P, T)$ ֆունկցիայի տեսքը բացահայտելու միջոցով:

Ֆունկցիա $V = f(P, T)$ ֆունկցիայի լրիվ դիֆերենցիալը.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT, \quad (8)$$

(4) հավասարումից կարելի է ստանալ $V = \frac{\text{const}}{P}$, ածանցումից էլ.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{\text{const}_1}{P^2}, \quad (9)$$

իսկ (6) հավասարումից կստացվի հետևյալը.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \text{const}_2, \quad (10)$$

Օգտվելով (9) և (10) հավասարումներից, ձևափոխենք (8) հավասարումը.

$$\frac{\text{const}_1}{P^2} dP + \text{const}_2 dT, \quad (11)$$

(11) հավասարման մեջ տեղադրելով P -ը T -ի ֆունկցիայի (4) և ֆունկցիայի (6) հավասարումներից՝ $V = \frac{\text{const}_1}{P}$ և $\text{const}_2 = \frac{V}{T}$ մեծությունները, կստանանք.

$$dV = - \frac{V \cdot dP}{P} + \frac{V \cdot dT}{T}, \quad (12)$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}, \quad (13)$$

Ինտեգրենք վերջին հավասարման աջ և ձախ մասերը ըստ համապատասխան փոփոխականների, կստանանք.

$$\ln P + \ln V = \ln T + \ln R$$

$$PV = RT, \quad (14)$$

Այստեղ R -ը ինտեգրման անորոշ գործակիցն է, որը գազային հաստատունի ֆիզիկական իմաստ ունի: Ու մոլ իդեալական գազի վիճակի հավասարումը կլինի

$$PV = nRT, \quad (15)$$

2. ԳԱՋԱՅԻՆ ՈՒՆԻՎԵՐՍԱԼ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԽՄԱՍԸ ԵՎ ԶԱՓՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ճնշումը միավոր մակերեսի վրա ազդող ուժն է. $P = \frac{F}{S}$, իսկ $V = S \cdot h$: Հետևաբար,

$$PV = F \frac{V}{S} = F \cdot h, \quad (16)$$

իսկ $F \cdot h$ -ը աշխատանք է (ուժ $\times$ ճանապարհ), որիմն՝ PV -ն նույնպես աշխատանք է (ծավալային աշխատանք):

(15)-ից հետևում է, որ գազի ջերմաստիճանը ΔT -ով փոփոխելու դեպքում, գազի ծավալը հաստատուն ճնշման տակ կփոփոխվի ΔV -ով. $nR \cdot \Delta T = P \cdot \Delta V$, որտեղից՝

$$R = \frac{P \cdot \Delta V}{n \cdot \Delta T}$$

Վերջինից հետևում է, որ R -ը այն ծավալային աշխատանքն է, որ կատարում է 1 մոլ իդեալական գազը՝ ջերմաստիճանը 1° -ով փո-

փոխելիս՝ Ուրեմն, R-ի չափողականությունն է $\frac{\text{էներգիա}}{\text{մոլ. աստիճան}}$, R-ի թվական արժեքը կախված է P₀-ի և V₀-ի համար ընտրված արժեքներից: Այսպես՝
 ա) եթե P₀=1 մթն., T₀=273,2°K, ապա 1 մոլ գազի համար V₀=22,415 լ և

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{1 \cdot 22,415}{273,2} = 0,082 \frac{\text{մ.մթն.}}{\text{մոլ. աստիճան}}, \quad (18)$$

բ) եթե ճնշումը չափենք դին/սմ²-ով, նկատի ունենալով, որ՝

$$|P| = \left| \frac{F}{S} \right| = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{F \cdot \text{սմ}}{\text{վրկ}^2},$$

իսկ ծավալը սմ³-ով, ապա կստանանք՝

$$1 \text{ մթն.}^* = 76 \text{ սմ} \cdot 13,59 \frac{\text{գ}}{\text{սմ}^3} \cdot 980,665 \frac{\text{սմ}}{\text{վրկ}^2} = 1013280 \frac{\text{գ.սմ}}{\text{սմ}^2},$$

Հետևաբար՝

$$R = \frac{1013280 \frac{\text{գ.սմ}}{\text{սմ}^2} \cdot 22,415 \text{ սմ}^3}{1 \text{ մոլ} \cdot 273,2 \text{ աստիճան}} = 8,313 \cdot 10^7 \frac{\text{էրգ}}{\text{մոլ. աստիճան}},$$

գ) 10⁷ էրգ=1 ջոուլ, որտեղից R=8,313 $\frac{\text{ջոուլ}}{\text{մոլ. աստիճան}}$:

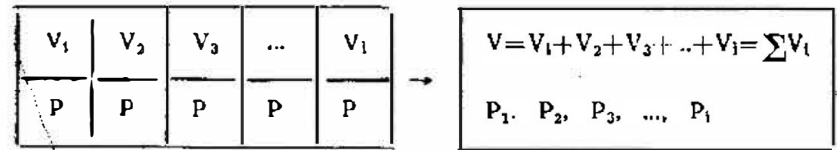
դ) իսկ 4,182 ջոուլ=1 կալ, որտեղից

$$R = 1,988 \frac{\text{կալ}}{\text{մոլ. աստիճան}}, \quad (19)$$

3. ԴԱՆՏՈՆԻ ՊԱՐՑՈՒՄԵՆԻ ՕՐԵՆՔԸ

Ընթացիկ, միևնույն ջերմաստիճանի (T) և ճնշման (P) տակ գտնվող i թվով գազեր զբաղեցնում են տարբեր ծավալներ (V₁, V₂, V₃, ..., V_i), որոնք իրարից անջատված են միջնորմներով: Ինչպես երևում է սխեմայից՝ միջնորմները վերացնելուց հետո գազերի խառնուրդի ընդհանուր ծավալը կգառնա՝ V = $\sum_{i=1}^i V_i$:

* 1 մթն-ը հավասար է 76 սմ Hg-ի սյան բարձրության: 13, 59-ը Hg-ի տեսակարար կշիռն է, 980,665-ը ազատ անկման արագացումն է:



Ուրեմն իզոթերմ պայմաններում բոլոր գազերի ծավալները իրար կհավասարվեն՝ V₁=V₂=V₃=...=V_i=V, հետևաբար, ըստ Բոյլ-Մարիոտի օրենքի՝ յուրաքանչյուր գազի ճնշումը պետք է փոխվի այնպես, որ տեղի ունենա հետևյալը՝

$$PV_1 = P_1 V,$$

$$PV_2 = P_2 V,$$

$$\dots$$

$$PV_i = P_i V,$$

որտեղից գումարելով հավասարումները կստանանք՝

$$P \sum_{i=1}^i V_i = V \sum_{i=1}^i P_i,$$

բայց քանի որ՝

$$\sum_{i=1}^i V_i = V,$$

ապա՝

$$P = \sum_{i=1}^i P_i, \quad (20)$$

P_i-ն կոչվում է տվյալ գազի պարջիալ ճնշում: Սա այն ճնշումն է, որ կարող է գործադրել խառնուրդի մեջ գտնվող յուրաքանչյուր գազ, եթե նա զբաղեցնի խառնուրդի ամբողջ ծավալը: Այսպիսով, Դանտոն (1800) փորձնական ճանապարհով ցույց է տվել, որ գազերի խառնուրդների ընդհանուր ճնշումը հավասար է խառնուրդը կազմող տարբեր գազերի պարջիալ (բաժինային) ճնշումների գումարին:

II. ՀԱՄԱՌՈՏ ՏԵՂԵԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԳԱԶԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԴՐՈՒՅՔՆԵՐ ԵՎ ՀԱՍՎԱՑՈՒԹՅՈՒՆ ՄՈՒԵԿՈՒՆԵՐԻ ՇԱՐՔՄԱՆ ՄԻՋԽԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Իդեալական գազերի կինետիկական տեսության հիմքում ընկած են հետևյալ դրույթները՝

ա) գազերի մոլեկուլները իրարից գտնվում են այնպիսի հեռավորությունների վրա, որոնց համեմատ նրանց սեփական չափսերը կարելի է անտեսել: Մոլեկուլները կարելի է դիտել որպես կետեր (նյութական կետեր), որոնք որոշակի զանգված ունեն:

բ) Իդեալական գազի մոլեկուլների միջև չկա փոխազդեցություն (ձգողություն և վանում): Նրանք դիտվում են որպես բացարձակ

առաձգական գնդեր, որոնց նկատմամբ կիրառելի են դասական մեխանիկայի օրենքները:

գ) Պագերի մոլեկուլները գտնվում են քառալիկ շարժման մեջ: Այդ նշանակում է, որ մոլեկուլները բոլոր ուղղություններով կարող են շարժվել հավասարապես, ամենատարբեր արագություններով՝ 0-ից մինչև ∞ , բայց տվյալ ջերմաստիճանում մոլեկուլներին վերագրվում է շարժման միջին արագություն: Տարբերում են երկու տեսակի միջին արագություններ՝ միջին քվադրատական և միջին քառակուսային:

Եթե C_1 արագություն ունեցող մոլեկուլների թիվը n_1 է, C_2 -ինը n_2 և այլն, ապա միջին քվադրատական արագությունը կարելի է գրել այսպես.

$$\bar{C} = \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2 + n_3 C_3 + \dots + n_k C_k}{N} = \frac{\sum n_i C_i}{N}$$

Սովորաբար N -ը շատ մեծ թիվ է. այսպես, 0° -ում և 1 մթն. ճնշման տակ 1 սմ³ գազի ծավալում մոլեկուլների թիվը հավասար է $2,7 \cdot 10^{19}$ -ի (Լորնդայի թիվ), n_i -ն համեմատած N -ի հետ շատ փոքր է և կարելի է n_i -ի փոխարեն գրել dN : Եթե n_i -ն ձգտեցնենք 0-ի, ապա գումարը կվերածվի ինտեգրալի: Այս դեպքում միջին քվադրատական արագությունը կարտահայտվի այսպես.

$$\bar{C} = \frac{\int_0^\infty C dN}{N} \quad (21)$$

որտեղ N -ը տվյալ ծավալում եղած մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է, $\frac{dN}{N}$ -ն շարժման C արագություն ունեցող մոլեկուլների մասն է:

Կրկնելով վերը արված դատողությունները միջին քառակուսային արագության համար, կստանանք հետևյալ արտահայտությունները.

$$G^2 = \frac{\sum n_i C_i^2}{N} \quad \text{և} \quad G^2 = \frac{\int_0^\infty C^2 dN}{N} \quad (22)$$

Ամբողջ գազում տվյալ էներգիա (E_1) ունեցող մոլեկուլների թիվը կարելի է որոշել Բուլցմանի հավասարման միջոցով.

$$N_1 = A e^{-\frac{E_1}{kT}}, \quad (23)$$

որտեղ N_1 -ն $E_1 = 1/2 m C_1^2$ կինետիկ էներգիայով օժտված մոլեկուլների թիվն է, A -ն հաստատուն է և որոշվում է հետևյալ պայմանով $\sum N_i = N$, որը տվյալ ծավալում մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է, T -ն

ջաջարձակ ջերմաստիճանը, K -ն Բուլցմանի հաստատունը՝ $K = \frac{R}{N_0}$,

որտեղ R -ը գազային հաստատունն է, իսկ N_0 -ն Ավոգադրոյի թիվը.

$$K = \frac{8,313 \cdot 10^7 \text{ էրգ. աստճ}^{-1} \cdot \text{մոլեկուլ}^{-1}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot \text{մոլեկուլ}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ էրգ. աստճ}^{-1}, \quad (24)$$

Ասածից հետևում է, որ

$$\sum N_i = N = A \sum e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

որտեղից

$$A = \frac{N}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad \text{և} \quad N_i = N \cdot \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (23a)$$

$\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}$ -ն կոչվում է վիճակագրական գումար և նշանակվում է Z -ով.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z}, \quad (23b)$$

2. ԳԱՋԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՃՆՇՄԱՆ ՄԻՋԵՎ ԳՈՅՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ԿԱՊԸ

Տեսնենք, թե ինչպես է գազերի կինետիկական տեսությունը բացատրում մակրոսկոպիական այնպիսի մի մեծություն, ինչպիսին գազի ճնշումն է: Անընդհատ շարժման ժամանակ գազի մոլեկուլները որոշակի ի ուժով հարվածում են այն անոթի պատերին, որի մեջ գտնվում են: Այդ ուժի ազդեցության տևողությունը նշանակենք τ -ով: Այդ դեպքում իմպուլսը կլինի τF , իսկ պատին հարվածող բազմաթիվ

մոլեկուլների իմպուլսների գումարը՝ $\sum_{i=1}^1 \tau F_i = F \tau$: Այստեղ F -ը պատի

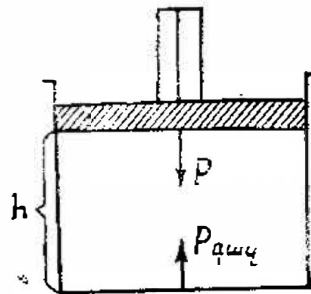
վրա անընդհատ ազդող մի ուժ է, իսկ τ -ն՝ այդ ուժի ազդեցության տևողությունը: Սկզբունքորեն կարելի է ընտրել մասնավոր դեպք, երբ F -ի ազդեցության տևողությունը՝ $t=1$ վրկ: Այս դեպքի համար

$$F \cdot t = F = \sum_{j=1}^1 f_j (j \neq 1),$$

եթե F ուժը ազդում է σ մակերեսի վրա, ապա գազի համապատասխան ճնշումը հավասար է $P = \frac{F}{\sigma}$:

Ուրեմն, միավոր մակերեսի վրա ազդող ուժը գազի ճնշումն է:

Բոլորմանը արտածել է գազերի կինետիկական տեսության հիմնական բանաձևեր, որը կապում է գազերի մի մակրոսկոպիական հատկություններ՝ ճնշումը (P) և տվյալ ծավալում եղած մոլեկուլների թվով նրա մակրոսկոպիական հատկությունների՝ մոլեկուլների շարժման արագությունը հետո: Պատկերացնենք գլան, որի մեջ (գծ. 6) P կշռով մխոցն առանց շփման է շարժվում: Իր սեփական կշռի աշդեցության տակ մխոցը ձգաում է ընկնել դեպի հատակը, բայց եթե գլանում գաղ կա, ապա տվյալ հաստատուն ջերմաստիճանի տակ կանգ կառնի մի քնշ-որ h բարձրության վրա: Սա հետևանք է այն բանի, որ P կշռով մխոցի վրա գաղը ազդում է մի ճնշումով, որը քանակաին է, հավասար է $P_{գաղ}$ -ի:



Գծ. 6. Մխոցով գլան:

Ենթադրենք գազի N թվով մոլեկուլները անոթում շարժվում են փոխադրահայաց կոորդինատական երեք (X , Y և Z) ուղղություներով և տարբեր արագություններով: Ինչպես նշվեց, տվյալ ջերմաստիճանի տակ մոլեկուլները շարժվում են որոշակի միջին արագությամբ: Դիտարկենք միայն միջին քառակուսային արագությունը ըստ երեք փոխադրահայաց առանցքների՝ $G^2 = G_x^2 + G_y^2 + G_z^2$: Եթե պայմանականորեն ընդունենք, որ մխոցի դիրքը համընկնում է Z առանցքի հետ, ապա N մոլեկուլներից միայն $N/3$ թվով մոլեկուլներ կհարվածեն մխոցի հիմքին (X և Y առանցքներով շարժվող մոլեկուլները մխոցի հիմքին չեն հարվածի): Եթե մոլեկուլի զանգվածը m է և Z ուղղությամբ շարժվող մոլեկուլների հոսքի միջին քառակուսային արագությունը G_z , ապա մեկ մոլեկուլի շարժման բանակը կլինի mG_z : Ըստ ընդունված դրույթի մոլեկուլները առաձգական զնդեր են, մխոցին հարվածելուց հետո փոխվում է մոլեկուլի շարժման ուղղությունը, իսկ շարժման բանակը մնում է նույնը: Հետևաբար, մեկ մոլեկուլի մեկ հարվածից հետո շարժման բանակի կրած փոփոխությունը կլինի $mG_z - (-mG_z) = 2mG_z$: Մոլեկուլը 1վրկ ընթացքում մխոցին կհարվածի $G_z/2h$ անգամ և նրա շարժման բանակի փոփոխությունը կլինի $2mG_z \cdot \frac{G_z}{2h} = \frac{mG_z^2}{h}$, իսկ շարժման բանակի ընդհանուր փոփոխությունը՝ $\frac{N}{3} \cdot \frac{mG_z^2}{h}$: Նյուտոնի երկրորդ օրենքի համաձայն շարժման բանակի այդ փոփոխությունը համեմատական է այն ուժին, որով մխոցը ազդում է մոլեկուլների վրա, իսկ այդ ուժն էլ նյուտոնի երրորդ օրենքի համաձայն հավասար է այն ուժին, որով մոլեկուլները իրենք են ազդում մխոցի վրա: Սա հենց այն ուժն է, որով գաղը հավասարակշռում է մխոցի P կշիռը: Հետևապես՝

$$P = \frac{N}{3} \cdot \frac{mG^2}{h}, \quad (25)$$

եթե մխոցի մակերեսը նշանակենք՝ σ , գազի ծավալը՝ V , ճնշումը՝ $P_{գաղ}$, ապա $P = P_{գաղ}$, $V = h\sigma$ (P -ն մխոցի կշիռն է): Տեղադրելով արժեքները (25) հավասարման մեջ, կստանանք գազերի կինետիկական տեսության հիմնական հավասարումը:

$$P_{գաղ}V = \frac{1}{3}NmG^2, \quad (26)$$

(25) և (26) հավասարումներից հետևում է, որ եթե $T = \text{const}$, ապա $G = \text{const}$ և $P_{գաղ}V = \text{const}$ (Թոմս-Մարիոտի օրենքը): Մոլեկուլների կինետիկ էներգիան հավասար է՝

$$E_k = \frac{1}{2}NmG^2, \quad (27)$$

Համեմատելով (25), (26) և (27) հավասարումները, կստանանք՝

$$a) P_{գաղ}V = \frac{1}{3}NmG^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2}NmG^2 = \frac{2}{3}E_k,$$

որտեղից

$$P_{գաղ} = \frac{2}{3} \frac{E_k}{V},$$

հետևապես գազի ճնշումը հավասար է միավոր ծավալում գտնվող մոլեկուլների կինետիկ էներգիայի երկու երրորդին: p) Մեկ մոլի դեպքում.

$$P_{գաղ}V = RT = \frac{2}{3}E_k, \quad E_k = \frac{3}{2}RT, \quad T = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_k}{R}, \quad (27 a)$$

Այս հավասարումից հետևում է, որ գազի մոլեկուլների կինետիկ էներգիան ֆունկցիա է միայն ջերմաստիճանից և նա կառուցված չէ ծավալից, իսկ դա Զոուլի օրենքն է: Ակնհայտ է, որ $T = 0$ դեպքում իդեալական գազի էներգիան հավասար է 0-ի:

գ) Եթե երկու հավասար ծավալ ունեցող տարրեր գազեր գտնվում են նույն ջերմաստիճանում, ապա $1/2m_1G_1^2 = 1/2m_2G_2^2$: Եթե միաժամանակ այդ գազերի համար $P = \text{const}$, ապա

$$1/3N_1m_1G_1^2 = 1/3N_2m_2G_2^2 \text{ կամ } N_1\left(\frac{1}{2}m_1G_1^2\right) = N_2\left(\frac{1}{2}m_2G_2^2\right),$$

Այս հավասարումը համեմատելով նախորդի հետ, հեշտ կարելի է ցույց տալ, որ $N_1 = N_2$, իսկ սա Ավոգադրոյի օրենքն է:

3. ԱՋԱՏ ՎԱՋՔԻ ՄԻՋԻՆ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԲԱՆՈՒՄԸ

Եթե տվյալ ծավալում մոլեկուլների թիվը շատ մեծ է, ապա նրանց միջև բախումները հաճախակի պետք է լինեն: Բախման հետևանքով մոլեկուլների շարժման հետագիծը նմանվում է բեկված ուղիղների:



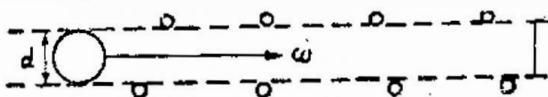
Այդ ուղղագիծ հատվածը՝ l -ն մի բախումից մինչև մյուս բախումը մոլեկուլի անցած ճանապարհն է: Եթե մոլեկուլը կատարել է v հատ բախում, ապա $\bar{l} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{v}$ -ն կոչվում է մոլեկուլի ազատ վազքի

միջին ճանապարհ: Այդ ճանապարհները տարբեր են, բայց մեծ թվի դեպքում կոտակցվի միջին երկարություն՝ $\bar{l}$: $\bar{l}$ -ը կախված է շերտաստիճանից և ճնշումից:

Տեղին է նշել, որ եթե մասնիկի շառավիղը r_1 է ($r = \frac{d}{2}$), ապա

$l_1/r_1 \approx \infty$ և ընդհանրապես $l_i/r_i \approx \infty$, որովհետև $l \gg r$ -ից:

Ընդունենք, որ գազի մոլեկուլը գնդաձև է: Ընդունենք նաև, որ ժամանակավորապես բոլոր մոլեկուլները անշարժ են, բացի մեկից, որի տրամագիծն է $r = \frac{d}{2}$: Գնդաձև մոլեկուլը շարժման ընթացքում



գծում է $\pi d^2 \cdot$ կտրվածք ունեցող գլան: 1 վրկ գծված գլանի ծավալը կլինի $\pi d^2 \omega$, որտեղ՝ ω -ն մոլեկուլների միջին արագությունն է: Եթե

* Այստեղ հարցը նրանումն է, որ բախում է ոչ միայն ճակատային հարվածը $\circ \circ$, այլ նաև մոլեկուլների մակերևույթների իրար հետ հպումը:



Այս «գլանի» շառավիղը հավասար է $r + r = \frac{d}{2} +$

$$+ \frac{d}{2} = d,$$

միավոր ծավալում գտնվում են N_1 թվով անշարժ մոլեկուլներ, ապա նկարագրված ծավալում նրանց թիվը կլինի $N_1 \pi d^2 \omega$: Ուրեմն 1 վրկ-ում $N_1 \pi d^2 \omega$ -ն կլինի անշարժների և 1 հատ շարժվող մոլեկուլի միջև v բախումների թիվը: Այստեղից մոլեկուլների ազատ վազքի միջին երկարությունը հավասար կլինի:

$$\bar{l} = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{N_1 \pi d^2 \omega} = \frac{1}{N_1 \pi d^2} \quad (28)$$

Եթե հաշվի առնենք բոլոր մոլեկուլների շարժումը բոլոր ուղղություններով՝ տարբեր արագություններով, ապա կստանանք Մաքսվելի* հավասարումը՝

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{N_1 \pi d^2} = \frac{m}{\sqrt{2} \rho \pi d^2} = \frac{\omega}{v}, \quad (28a)$$

որտեղ m -ը մոլեկուլի զանգվածն է, իսկ ρ -ն գազի խտությունը: Այսպիսով, մոլեկուլների ազատ վազքի միջին երկարությունը հակադարձ համեմատական է գազի խտությանը, հետևապես և ճնշմանը: (28)-ից հետևում է, որ բոլոր բախումների թիվը կլինի N_1 անգամ ավելի:

$$z = \sqrt{2} \pi d^2 \omega \cdot N_1^2, \quad (29)$$

Եթե 1 սմ³ կա N_1 մոլեկուլ մի տեսակի գազից և N_2 մի ուրիշ տեսակի գազից, որոնց շառավիղներն են համապատասխանաբար r_1 և r_2 , իսկ շարժման արագությունները՝ ω_1 և ω_2 , ապա որպես նրանց ընդհանուր տրամագիծ (իրարից ամենամոտ հեռավորությունը) ընդունելով $d = r_1 + r_2$, իսկ որպես միջին արագություն՝ $\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$,

այդ դեպքում գազի 1 սմ³-ում եղած մոլեկուլների բախման թիվը 1 վրկ կլինի

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \omega N_1 N_2, \quad (29a)$$

Որպեսզի հաշվենք (28) հավասարումից մոլեկուլների ազատ վազքի միջին երկարությունը ($\bar{l}$), կամ նույնն է, թե մոլեկուլների բախումների թիվը (v), մեզ անհրաժեշտ է իմանալ N_1 -ը (կամ m -ը, որը իմանալով կարելի է որոշել N_1 -ը) և d -ն՝ մոլեկուլների տրամագիծը: Ներկայումս լավ հայտնի է N_1 -ը, օրինակ նորմալ պայմաններում (0°C և 1 մթն) գազի գրամմոլը պարունակում է $6,023 \cdot 10^{23}$ մոլեկուլ (Ավոգադրոյի թիվ), իսկ նույն պայմաններում 1 սմ³ պարունակում է $2,7 \cdot 10^{19}$ մոլեկուլ (լոշմիդտի թիվ): Դժվար է սակայն որոշել մոլեկուլների տրամագիծը, որովհետև մոլեկուլի տրամագիծ

* Մաքսվելի հավասարման արտածումը բարդ է, այն կարելի է գտնել ֆիզիկայի դասագրքերի համապատասխան բաժիններում:

ասելով հասկանում են այն ամենափոքր հեռավորությունը, որ կարող են ունենալ երկու մոլեկուլները բախման պահին: Այդ պատճառով l (ինչպես նաև ν -ն) որոշել հնարավոր չէ: Սակայն գոյություն ունի անուղղակի ճանապարհ, որ հնարավորություն է տալիս որոշելու սկզբում l -ը (կամ ν), իսկ այնուհետև d -ն: Տրամագիծը որոշելուց հետո մոլեկուլների բախումների թիվը արդեն կարելի է որոշել (28 ա) հավասարումով: Այդ անուղղակի ճանապարհը l -ի որոշումն է գազերի մասնիկության չափման միջոցով:

4. ԳԱԶԵՐԻ ՄԱՍՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ենթադրենք գազը շարժվում է առաջին (I) հարթության վրայով V_1 արագությամբ, իսկ երկրորդ (II) հարթության վրայով V_2 արագությամբ, ընդ որում $V_1 > V_2$: Եթե երկու հարթությունների (տե՛ս սխեման) հեռավորությունը d է, այդ դեպքում՝

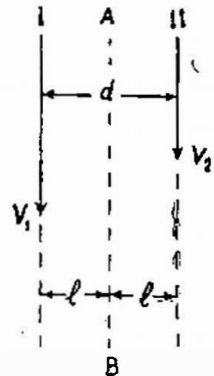
$$V' = \frac{V_1 - V_2}{d},$$

որտեղ V' մեծությունը կոչվում է արագության գրադիենտ: Քանի որ առաջին հարթության վրա գազը ավելի արագ է շարժվում, քան երկրորդ հարթության վրա, ապա առաջին հարթության աջ մասում առաջանում է արագացնող ուժ, իսկ երկրորդ հարթության ձախ մասում նրան հավասար դանդաղեցնող ուժ:

Այդ ուժը նշանակենք f տառով, և ընդունենք, որ այն ուղիղ համեմատական է V' գրադիենտին և a մակերեսին, որի երկայնքով ուսումնասիրում ենք f ուժի ազդեցությունը.

$$f = \eta a V', \quad (30)$$

որտեղ η -ն համեմատականության գործակից է, որը կոչվում է մասնիկության գործակից կամ գազի ներքին շփման գործակից և թվապես հավասար է տանգենցիալ ուժին, երբ $a = 1$ սմ² ու $V' = 1$.



Շփման գործակից հաշվման սխեմա:

$$\eta = \frac{f}{a V'} \quad (30a)$$

Անցկացնենք AB երևակայական հարթությունը (տե՛ս սխեման) և թող առաջին և երկրորդ հարթությունների հեռավորությունը AB-ից հավասար լինի գազի մոլեկուլների ազատ վազքի միջին երկարությանը՝ $\bar{l}$: Մոլեկուլների միջին արագությունը նշանակենք ω տառով, մոլեկուլները թիվը միավոր ծավալում N_1 : Այդ մոլեկուլները շարժվում են բոլոր ուղղություններով: Բայց պարզության համար (ինչպես նախորդ դեպքում) ընդունենք, թե բոլոր մոլեկուլները շարժ-

վում են երեք հոսքով՝ երեք ուղղությամբ միայն, որոնք համապատասխանում են կոորդինատային առանցքներին: Քննարկենք $N_1/3$ մոլեկուլները, որոնք շարժվում են ուղղահայաց AB-ին: Քանի որ մոլեկուլների թիվը հսկայական է, ապա կարող ենք ընդունել, որ

$$\text{հավանաբար } 1/2 \cdot \frac{N_1}{3} = \frac{N_2}{6} \quad \text{մոլեկուլներ շարժվում են աջից ձախ և}$$

այդքան էլ ձախից աջ: Եթե մոլեկուլների շարժման միջին արագությունները հավասար են, ապա AB հարթության միավոր մակերեսով 1 վրկ կանցնեն $N_1 \omega/6$ մոլեկուլներ մի ուղղությամբ և այդքան էլ հակառակ ուղղությամբ: Զախից աջ անցած մոլեկուլների շարժման քանակը կլինի $N_1 \omega \bar{l}/6$, իսկ աջից ձախ անցածներինը՝ $N_1 \omega \bar{l}/6$: Շարժման այս քանակների տարբերությունից էլ առաջանում է տանգենցիալ ուժը՝ միավոր մակերեսի վրա հաշված.

$$f = \frac{1}{6} N_1 \omega (V_1 - V_2),$$

Քանի որ մեր դեպքի համար արագության գրադիենտը՝ V' -ը հավասար է $V_1 - V_2/2\bar{l}$ ապա ընդունելով, որ $a = 1$ սմ², կստանանք.

$$\eta = \frac{f}{V'} = \frac{1}{6} N_1 \omega (V_1 - V_2) / \frac{V_1 - V_2}{2\bar{l}} \quad \text{և}$$

$$\eta = \frac{1}{3} N_1 \omega \bar{l}, \quad (31)$$

Իսկ քանի որ $N_1 \bar{l} = \rho \cdot \bar{l}$ ՝ գազի խտությանը, ապա

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \omega \bar{l}: \quad (31a)$$

Ըստ (28ա) հավասարման $\bar{l}$ -ը հակադարձ համեմատական է գազի խտությանը՝ ρ -ին, հետևապես η -ն կախված չէ գազի խտությունից (ճնշումից): Նշանակում է, փորձնական ճանապարհով որոշելով η -ն կարելի է հաշվել $\bar{l}$ -ը: Իմանալով $\bar{l}$ -ի արժեքը, օգտագործելով (29) հավասարումը, կարող ենք հաշվել բախվող մոլեկուլների թիվը:

5. ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԸՍՏ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՕՐԵՆՔԸ (ՄԱՔՍՎԵԼԻ ՕՐԵՆՔԸ) ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ (ՇՏԵՐՆԻ ՓՈՐՁԸ)

Համաձայն մոլեկուլային-կինետիկական տեսության հիմնական դրույթի, գազի մոլեկուլները գտնվում են անընդհատ շարժման մեջ՝ բոլոր ուղղություններով և տարբեր արագությամբ: Մինչև այժմ մենք խոսում էինք միջին արագության, միջին էներգիայի,

ազատ վազքի միջին երկարության մասին, դժվարանալով խոսել կոնկրետ որևէ հասկացողության մասին: Մաքսվելի ցույց տվեց, որ տվյալ պայմաններում կարելի է որոշել առանձին մոլեկուլների արագությունը, օգտվելով հավանականության ֆունկցիայից: (Մեր կողմից տրվում է Մաքսվելի հավասարումը առանց դուրս բերման, այն մտնում է գազերի կինետիկական տեսության առանձին կուրսի մեջ): Հստ Մաքսվելի, գազի մոլեկուլների արագությունը ենթադրվում է նույն օրենքին, ինչ որ փորձի սխալները: Այսինքն, բազմաթիվ մոլեկուլների մեջ կան այնպիսիները, բայց քիչ թվով, որոնք ունեն 0-ի հասնող, ինչպես նաև ∞ հասնող արագություններ: Ամենաշատ թվով մոլեկուլներ ունեն (միջին) ամենահավանական արագություն, որը որոշվում է $C = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$ արտահայտությամբ: Եթե

օրդինատների առանցքի վրա դնենք $\frac{dN}{N \cdot dC}$ հարաբերությունը, իսկ

աբսցիսների առանցքի վրա մոլեկուլների արագությունը՝ C , կստանանք գծ. 7-ը, որտեղ պատկերված է մոլեկուլների ըստ արագությունների բաշխման կորը, որի մաքսիմումին համապատասխանում է ամենահավանական արագությունը, որ ունեն ամենաշատ թվով մոլեկուլներ:

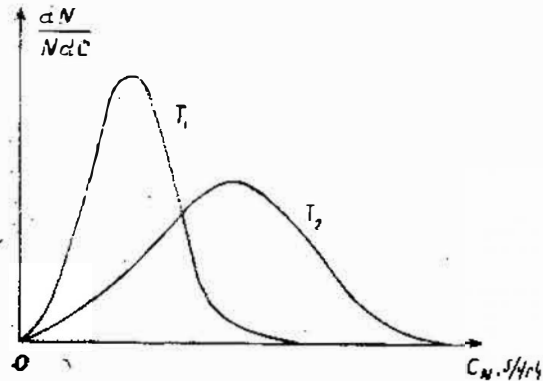
Հստ արագությունների մոլեկուլների բաշխումը յուրաքանչյուր գազի համար կախված է մոլեկուլի մասսայից և ջերմաստիճանից, ընդ որում ջերմաստիճանի բարձրացումից մեծ արագություն ունեցող մոլեկուլների արագությունը ավելի է մեծանում:

Գազի մոլեկուլների ըստ լրիվ արագությունների բաշխման հավասարումը, որ դուրս է բերվել Մաքսվելի (1860) կողմից, ունի հետևյալ տեսքը.

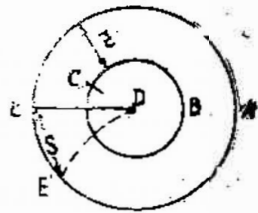
$$\frac{dN}{N dC} = \sqrt{\frac{2M^3}{\pi R^3 T^3}} \cdot e^{-\frac{MC^2}{2RT}} \cdot C^2, \quad (32)$$

որտեղ dN/N -ը համակարգի մոլեկուլների ընդհանուր թվից մոլեկուլների այն մասն է, որոնց արագությունը ընկած է C -ի և $(C + dC)$ -ի միջակայքում: M -ը գազի մոլային զանգվածն է, R -ը՝ գազային հաստատունն է, T -ն բացարձակ ջերմաստիճանը, C -ն մոլեկուլի շարժման արագությունը: Այդ հավասարումը դուրս է բերվում տեսականորեն, սակայն նրա իրավացիությունը կարելի է ստուգել նաև փորձով: Մոլեկուլների ըստ արագության բաշխման փորձնական որոշումը առաջին անգամ կատարել է զերմանացի գիտնական Շտերնը (1920):

Շտերնի փորձի սխեման պատկերված է գծ. 8-ում: Փորձը կայանում է հետևյալում: Մնամեջ մետաղական A գլանի մեջ տեղավորված է ավելի փոքր B գլանը, որն ունի երկայնակի ճեղք (C): B գլանի առանցքի վրայով փաթաթված է արծաթապատ պլատինե լար: Մարքի միջից օդը լրիվ հանվում է և D լարը էլեկտրական հոսանքով մինչև շիկացման աստիճան տաքացվում է, այնպես, որ



Գծ. 7. Մոլեկուլների ըստ արագությունների բաշխման կորը երկու ջերմաստիճաններում ($T_2 > T_1$):



Գծ. 8. Շտերնի փորձի սխեման:

արծաթը սկսում է նկատելի արագությամբ գոլորշիանալ: Արծաթի գոլորշիացող ատոմների մի մասը անցնելով C ճեղքով, շնորհիվ խորվակումաի, անարգել հասնում է A գլանի պատին և նստում է նրա վրա նեղ խիստ ընդգծված շերտի ձևով: Դրանից հետո A գլանը արագ կերպով պտտեցնում են իր առանցքի շուրջը: Թող A գլանի մակերևույթի պտտման արագությունը լինի W սմ/վրկ

ատոմներինը՝ U սմ/վրկ և ճեղքից մինչև A գլանի մակերևույթ եղած հեռավորությունը՝ Z սմ: Արծաթի ատոմները այդ տարածությունը կանցնեն $t = \frac{Z}{U}$ ժամանակում: Այդ նույն ժամանակում A գլանի

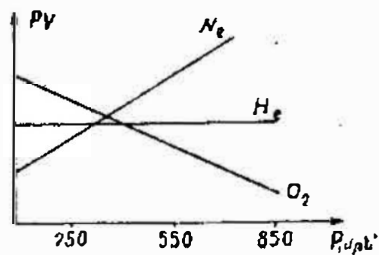
մակերեսը կտեղափոխվի $S = t \cdot W = Z \frac{W}{U}$ տարածություն, որի հե-

տևանքով արծաթի ատոմները A գլանի պատի վրա կնստեն նոր տեղում, որ նախկին տեղից հեռու է S սմ: Չափելով այդ տարածությունը՝ S -ը և իմանալով Z -ն ու W -ն, Շտերնը որոշեց տվյալ արագությամբ շարժվող արծաթի ատոմների թիվը, որը համընկավ տեսականորեն հաշվածի հետ: Դրանի պտտման ժամանակ արծաթը նստել իր տարբեր հաստություն ունեցող լայն շերտի ձևով, ընդ որում շերտի միջին մասը ավելի հաստ էր, քան ծայրերում: Այդ նշանակում է, որ արծաթի ատոմները ունեն տարբեր արագություններ, որի պատճառով շերտի մեջտեղը նստել են ավելի շատ ատոմներ, որոնք ունեն միջին արագություն, իսկ շերտի ծայրամասերում՝ փոքր և մեծ արագություն ունեցողները: Այսպիսով, Շտերնի փորձը որակապես հաստատում է նաև մոլեկուլների ըստ արագությունների բաշխման Մաքսվելի օրենքը: Այդ օրենքի քանակական ապացույցը կատարել է Էլդրիջը, օգտագործելով ավելի կատարյալ գործիք:

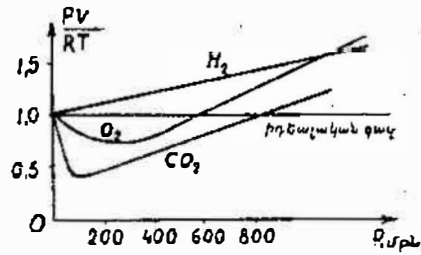
1. ՀԵՂՈՒՄ ԻՌԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՐԵՆՔՆԵՐԻՑ

Իդեալական գազի հատկությունը քննելիս ընդունեցինք, որ այդ համակարգերը կազմող մասնիկները (մոլեկուլները) նյութական կետեր են և նրանք իրար հետ չեն փոխազդում: Սա նշանակում է, որ անտեսվում է նրանց սեփական չափս ունենալու և իրար ձգելու կամ վանելու փաստը: Այս մոտեցումը, որը խիստ մոտավոր է, կարող է ընդունելի լինել, եթե $P \rightarrow 0$ և T -ն էլ շատ բարձր է: Սակայն այլ պայմանների դեպքում գազերը չեն ենթարկվում իդեալական գազի օրենքներին: Օրինակ, Բոյլ-Մարիոտի օրենքի դեպքում, $PV = P_0 V_0$ պահպանվում է (գծ. 9), որ իդեալական գազի հատկությունը պահպանում է միայն He -ը, իսկ O_2 -ը և Ne -ը տալիս են շեղում ($0^\circ C$ -ում և $1 \div 800$ մթն ճնշման պայմաններում): Ընդ որում O_2 -ն ավելի սեղմելի գազ է, քան He -ը, իսկ Ne -ը պակաս սեղմելի է, քան իդեալական գազը (տվյալ դեպքում He -ը): Սակայն ավելի մեծ ճնշման դեպքում հելիումը նույնպես շեղվում է իդեալական վիճակից: Գեյ-Լյուսակի և Շառլի օրենքները ռեալ գազերի նկատմամբ կիրառելու դեպքում ջերմային ընդարձակման գործակիցը ($\alpha =$

$\frac{1}{273,2}$) հաստատուն չի մնում, հետևաբար այդ օրենքները ռեալ գազերի համար նույնպես կիրառելի չեն:



Գծ. 9. He -ի, Ne -ի և O_2 -ի համար PV արտադրյալի կախումը P -ից:



Գծ. 10. Բարձր ճնշումների աղդեցությունը գազերի սեղմելիության ֆակտորի վրա:

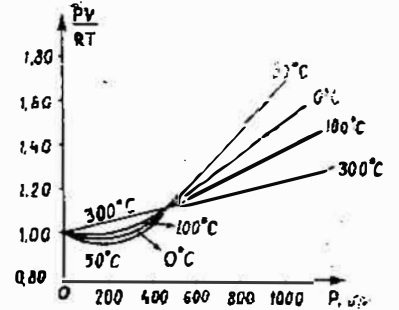
Իդեալական գազի 1 մոլի համար $0^\circ C$ և 1 մթն ճնշման դեպքում $PV/RT = 1$: Ռեալ գազերի համար այդ հարաբերությունը, որը կոչվում է սեղմելիության ֆակտոր, շեղվում է 1-ից և հարմար մեծություն է ռեալ գազերը բնութագրելու համար:

Գծ. 10-ում պատկերված է $0^\circ C$ -ում H_2 -ի, O_2 -ի և CO_2 -ի սեղմելիության ֆակտորների կախվածությունը ճնշումից:

Նրբ $P \rightarrow 0$, ապա յուրաքանչյուր գազի համար սեղմելիության

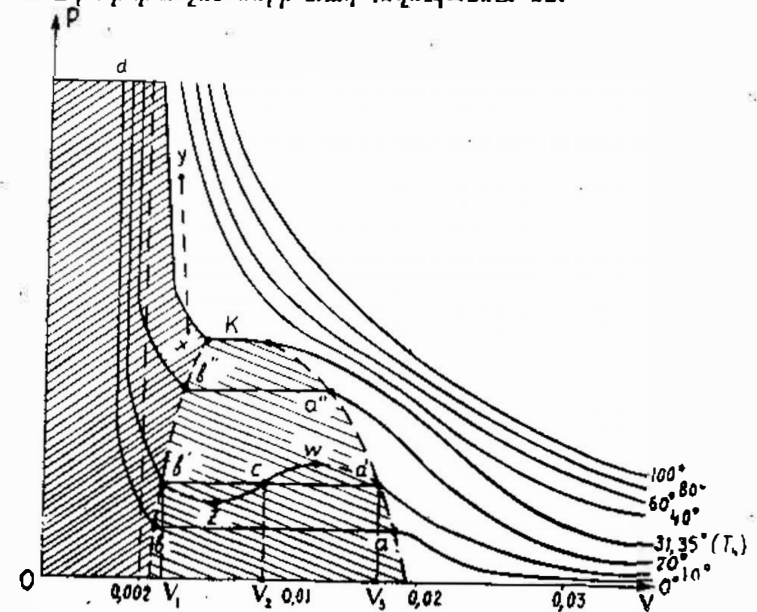
ֆակտորը ձգտում է մեկի: ՆՅԵ սեղմելիության ֆակտորը մեկից փոքր է, այդ նշանակում է, որ գազը ավելի սեղմելի է, քան իդեալական գազը: Զերմաստիճանի աղդեցությունը սեղմելիության ֆակտորի և ճնշման կախվածության բնույթի վրա N_2 -ի համար ցույց է տրված գծ. 11 վրա: $0^\circ C$ և ցածր ճնշման դեպքում ազոտը ավելի սեղմելի է, քան իդեալական գազը, սակայն բարձր ճնշումների դեպքում N_2 -ը դառնում է ավելի պակաս սեղմելի, քան իդեալական գազը:

Եթե գազերը ընդունակ են ասոցիելու (CH_3COOH), կամ դիսոցիելու (N_2O_4), ապա այդ դեպքերում շեղումներ են դիտվում իդեալական գազի օրենքներից և բարդանում են սեղմելիության ֆակտորի կախվածության բնույթը T -ից և P -ից: Իմանալով այդպիսի գազերի խտությունը, կարելի է որոշել դիսոցիան $AB_2 \rightleftharpoons A + 2B$ հավասարանից: 11. Զերմաստիճանի աղդեցությունը տիճանը և $nA \rightleftharpoons A_n$ հավասարանից: Ֆակտորի և ճնշման կախվածության բնույթի վրա:



2. ԳԱԶԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՑՈՒՄԸ

Ի տարբերություն իդեալական գազի, ռեալ գազերը ցածր T -երում և բարձր ճնշումների տակ հեղուկանում են:



Գծ. 12. Դազ-հեղուկ իզոթերմներ:

Փազերի այդ հատկությունը պարզորոշորեն արտահայտված է գծ. 12-ի վրա: Իզոթերմները (CO_2 համար քստ Ամազի տվյալների)՝ իրենց տեսքով իրարից տարբերվում են: 60, 80 և 100° համապատասխանող կորերը փրենց արտաքին տեսքով նման են իզեալական դազի իզոթերմներին, որովհետև հիպերբոլներ են, իսկ 40°-ի կորը արդեն ալ առաջ ունի: Այժմ քննարկենք 0°-ին համապատասխանող իզոթերմը: Ինչպես երևում է գծ. 12-ից մեծ ծավալների դեպքում (շատ փոքր P) ածխածնի դիօքսիդը պահպանում է իր գազային վիճակը: Փազը իզոթերմներին սեղմելու դեպքում ճնշումը մինչև 2 կհար մեծանում է: Սկսած 2 կհարից ծավալի հետագա սեղմումը ճնշման մեջ զգալի փոփոխություն առաջ չի բերում: Այս երևույթը պայմանավորված է կետով, որ 2 կհարում գազը սկսում է հեղուկանալ: Հեղուկացումն ավարտվում է 5 կհարում, որից հետո ծավալի փոքր նվազմանը համապատասխանում է ճնշման կրտսի աճ (bd): Նման պատկեր է նկատվում նաև դազը 10, 20 աստիճաններում իզոթերմներին սեղմելիս, միայն այն տարբերությամբ, որ ջերմաստիճանի բարձրացման հետ $a'b'$, $a''b''$ միջակայքերը կարճանում են: a , a' , a'' կետերին համապատասխանող գազը կոչվում է հագեցած գազը, իսկ b , b' , b'' կետերում համապատասխանող հեղուկը հագեցած հեղուկ: Այդպես շարունակվում է մինչև 31,35° (CO_2 -ի համար): Նշված ջերմաստիճանում իզոթերմը բնութագրական է նրանով, որ այդ ջերմաստիճանից բարձր ածխածնի գազը ալլեա հնարավոր չէ ոչ մի ճնշման տակ հեղուկացնել: Ե՛հա մարդը հետերոգեն մարդն է: Գծագրի ալ և վերնի մասում հետերոգեն մարդից դուրս, համակարգը գտնվում է գազային վիճակում, որը նկատագրվում է իրենական գազային օրենքներով: Գծագրի ծախ մասում, նույնպես հետերոգեն մարդից դուրս, գոյություն ունի միայն հեղուկ վիճակ, և քանի որ հեղուկը սեղմվում է նշանակալի լավով՝ դժվար, քան գազը, ապա հեղուկի իզոթերմները բարձրանում են ուղղաձիգ՝ համեմատած գազերի իզոթերմների հետ: Գծագրի վրա հեղուկի մարդը ծածկված է իրարից մոտիկ գծիկներով, իսկ հետերոգեն մարդը՝ իրարից հեռու գծիկներով: Եթե դազը հեղուկացվում է ալլապես, որ անցնում է հետերոգեն մարդով, ապա հեղուկ և գազ Փազերի միջև առաջանում է մենիսկը: Բայց կարելի է նաև հեղուկը վերածել գոլորշու առանց մենիսկի առաջացման: Երևակ, եթե x կետում (գծ. 12) հաստատուն ծավալի տակ հեղուկը գոլորշիացնենք, ապա գոլորշի կունենանք y կետում, այսինքն՝ հեղուկը անընդհատ կփոխարկվի գազի: Այն սահմանային ջերմաստիճանը, որից բարձր ոչ մի ճնշման տակ հնարավոր չէ գազը հեղուկացնել, կոչվում է կրիտիկական ջերմաստիճան՝ T_c : Կրիտիկական ջերմաստիճանում մենիսկ ալլապ չի դիտվում: Փազերի բացակայության պատճառով: a , a' , a'' կետերին համապատասխան վիճակներում գազը սկսում է հեղուկանալ, իսկ b , b' , b'' կետերում հեղուկը սկսում է գոլորշիանալ: aKb կորը կոչվում է բինոդալ կոր, կամ ուղղակի բինոդալ, որի մարդումը համապատասխանում է կրիտիկական ջերմաստիճանին, իսկ K կետով անցնող իզոթերմը կոչվում է կրիտիկական իզոթերմ: Տվյալ ջերմաստիճանում համապատասխանող մեջ գտնվող հեղուկ և գազ վիճակները բնութագրող ֆիզոքրատիկ կետերը միաց-

նող հատվածները՝ ab , $a'b'$, $a''b''$... կոչվում են նոդեր կամ կոն-նոդեր:

Կրիտիկական K կետին համապատասխանող ճնշումը և ծավալը կոչվում են կրիտիկական ճնշում P_c և կրիտիկական տեսակաւաւ ծավալ՝ V_c : CO_2 համար $P_c = 73$ մթն, $V_c = 2,2$ սմ³: Նկարագրված երևույթը ընդհանուր առմամբ հատկանշական է բոլոր գազերին: Այժմ քննարկենք $b'ZCWa'$ կորը (գծ. 12):

Եթե դազը՝ (կամ գոլորշին) գտնվում է մի վիճակում, որ հա-մապատասխանում է $a(a', a'', \dots)$ կետին, ապա քանի որ նա հա-դիսանում է հագեցած գոլորշի, ծավալի ամենալնչին փոքրացման դեպքում սկսում է հեղուկանալ: Մակայն հատուկ պայմաններում (խիստ մաքուր գոլորշի՝ փոշու և խոնների բացակայությամբ), հաս-տատուն ջերմաստիճանի դեպքում, հնարավոր է ծավալը որոշ շա-փով փոքրացնել՝ առանց հեղուկի առաջացման, այսինքն՝ գազ վիճակին համապատասխանող կորը կշարունակվի մինչև W կետը (գծ. 12): Գազը (գոլորշին) $a'W$ մասում գտնվում է շատ անկայուն վիճակում և հաճախ հեղուկացման ինքնակամ սկսում է կոնդենսա-նալ, վերադառնալով a' կետին վիճակի: Նշված անկայուն վիճակը, որը փորձնական ճանապարհով կարելի է իրականացնել, կոչվում է մետաստաբիլ վիճակ: Տվյալ օրինակի համար W կետը համապատասխանում է ավելի բարձր ջերմաստիճանի, իզոթերմի և ալլապաւաւ ծավալի գազը կարելի է այդ դեպքի համար ըն-դունել որպես գոլորշի-տեղքած գոլորշի: Նույն կերպ, հեղուկը գտնվելով b' կետում, հա-դիսանում է հագեցած հեղուկ, ծավալի լնչին մեծացումից սկսում է գոլորշիանալ: Մակայն հանրահայտ է, որ հեղուկը, դժվար չէ գե-տաքացնել, գրա համար հարկավոր է հեղուկից հոռացնել բոլոր տե-սակի լուծված նյութերը: Այդ դեպքում (տվյալ բնութագրականում) հեղուկի ֆիզոքրատիկ կետը կարելի է հասնել մինչև Z կետը: Z կետում հեղուկը անկայուն վիճակում է, որը հեղուկացման կարելի է խախտել, քեղ որում հեղուկի մի մասը կգոլորշիանա, իսկ մյուս մասը կանցնի տվյալ ջերմաստիճանին համապատասխանող հեղուկ վի-ճակին (b'' կետին): Հեղուկը $b'Z$ մասում գտնվում է նույնպես մե-տաստաբիլ վիճակում և քանի որ սովորական պայմաններում Z կե-տը պատկանում է ավելի ցածր ջերմաստիճանի իզոթերմի, ապա $b'Z$ մասում հեղուկը կարելի է անվանել գերաւաւացածհեղուկ:

Վերահիշելով փաստերը հանգեցնում են այն մտքին, որ տեսա-կաւորեն հնարավոր է ունենալ ալլապիսի մի իզոթերմ, որ հնարավոր-բութուն տա իրականացնելու հեղուկից գոլորշու (և հակառակը) անընդհատ անցումը: Այդպիսի տեսական իզոթերմ է հենց գծ. 12 վրա մեր կողմից քննարկված $b'ZCWa'$ կորը: Հասկանալի է, որ նյու-թի վիճակը ZW մասում անհնարին է իրականացնել, քանի որ ալլա-պիկ ճնշման մեծացման հետ ծավալը նույնպես մեծանում է: Ան-կայուն և աւերականացնելի վիճակը կոչվում է լաբիլ վիճակ:

* Փազը կոչվում է գոլորշի, եթե այն գտնվում է կրիտիկական ջերմաստիճանից ալլապիսիս ավելի ցածր ջերմաստիճանում, հետաւար նա կարող է հեղուկանալ:

Վերը շարադրվածից հանգում ենք այն եզրակացության, որ ռեալ (իրական) գազերն իրենց հատկություններով խիստ տարբերվում են իդեալական գազից: Ռեալ գազերի համար հատկապես բնութագրական են երկու գործոններ. առաջինը՝ դա գազերի մոլեկուլների միջև փոխազդեցությունն է (վանդալական և ձգողական ուժերի գոյությունը) և երկրորդը՝ գազերի մոլեկուլների ծավալ ունենալը: Նշված հանգամանքները իդեալական գազերի դեպքում հաշվի չեն առնվում: Ռեալ գազերի վիճակի համասարում ստանալու փորձեր շատերն են արել, բայց ամենից ուշադրության արժանի է Վան-դեր-Վալսի (1879) ստացած համասարումը: Նա որպես հիմք ընդունել է իդեալական գազի վիճակի համասարումը և մտցրել համապատասխան ճշտումներ ծավալի ու ճնշման համար:

Առաջին, իդեալական գազի համար ընդունում ենք որ մոլեկուլները նյութական կետեր են, այսինքն ծավալ չունեն, ուրեմն $b=0$, ապա $V=0$: Բայց հայտնի է, որ գազերի մոլեկուլները որոշակի ծավալ ունեն, և եթե մասնիկի շառավիղը r է, ապա նրա ծավալը կլինի $4/3\pi r^3$ (ընդունելով, որ մոլեկուլը գնդաձև է), իսկ N մոլեկուլների համար $V_1 = 4/3\pi r^3 N$: Սակայն մոլեկուլները իրար չեն հանդիպում միայն այն դեպքում, երբ նրանց կենտրոնները գտնվում են $2r$ -ից (այսինքն, տրամագծից՝ d) ավելի մեծ հեռավորության վրա: Ուրեմն տրամագիծը՝ d -ն մոլեկուլների բախումն ապահովող նվազագույն հեռավորությունն է: Հետևապես առնվազը մեկ գույք՝ մոլեկուլների համար սահմանային ծավալ է հանդիսանում այնքան, որի տրամագիծը հավասար է մոլեկուլի տրամագծին՝ d -ին: Այդ գնդի ծավալը հավասար է արդեն՝ $V_1 = 4/3\pi d^3 = 8 \cdot 4/3\pi r^3$ և քանի որ համակարգում առկա են N թվով մասնիկներ, կամ $N/2$ գույք, ապա ընդհանուր սահմանային ծավալը հավասար կլինի՝ $V_2 = 8/2 \cdot 4/3 \pi r^3 N = 4V_1$, այսինքն N հատ մասնիկի՝ քառապատիկ ծավալին: Հետևապես, ամբողջ ազատ ծավալը հավասար կլինի՝

$$V - 4V_1 = V - b, \quad (33)$$

որտեղ $b = 4V_1$:

Երկրորդ, եթե, ի տարբերություն իդեալական գազերի, ռեալ գազերի մոլեկուլների միջև ձգողական ուժեր են գործում, ապա դա համասարադրող է այն բանի, որ հավասար պայմաններում ռեալ գազի ճնշումն ավելի մեծ է, քան իդեալական գազինը, քանի որ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունը (եթե ձգողական է) լրացուցիչ չափով մեծացնում է ճնշումը (մոլեկուլներն իրար ավելի մոտ են գտնվում, քան կգտնվեին, եթե գազը լիներ իդեալական): Միջմոլեկուլային ձգողական ուժը կոնդենսացված համակարգերում (հեղուկ, պինդ)՝ այնքան մեծ է, որ նյութերը այդ վիճակներում պահպանում են իրենց սեփական ծավալները: Այսպիսով, ռեալ գազերի ընդհանուր ճնշումն իրենից ներկայացնում է երկու ճնշումների գումար, մասնիկների կիսհեռի՝ P_1 (իդեալական գազի դեպքում սա ընդունվում է որպես գազի ճնշում՝ P), և ներքին (կոհեզիոն)՝ P_2 , ճնշումների գումարին:

$$P_{\text{շ}} = P_1 + P_2 = P + P_2, \quad (34)$$

ինչպես ներքին, այնպես էլ արտաքին ճնշումը ձգտում է փոքրացնել համակարգի ծավալը: Ներքին ճնշումը ուղիղ համեմատական է տվյալ ծավալում եղած մոլեկուլների թվի քառակուսուն (քանի որ մեկ մոլեկուլը կարող է անցնել նույն մակերեսի միջով, ինչպես արդյեք ձախ, այնպես էլ ձախից՝ աջ): Մոլեկուլների թիվը իր հերթին ուղիղ համեմատական է տվյալ գազի խտությանը (ρ) և քանի որ խտությունն էլ՝ $\rho = 1/V$ -ի, ապա (34) և (35) հավասարումներից կստացվի

$$P_2 = a' N^2 = a' \rho^2 = \frac{a}{V^2}, \quad (35)$$

$$P_{\text{շ}} = P + \frac{a}{V^2}, \quad (36)$$

Տեղադրելով իդեալական գազի (17) հավասարման մեջ ռեալ գազերի համար կատարված (33) և (36) ուղղումները, կստանանք ռեալ գազի վիճակի՝ Վան-դեր-Վալսի հավասարումը.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (37)$$

Իսկ n մոլ գազի համար Վան-դեր-Վալսի հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (38)$$

որտեղ V -ն n մոլ գազի ծավալն է:

Եթե գազի մոլեկուլների միջև գերակշռեն վանդալական ուժերը, ապա՝

$$\frac{a}{V^2} < 0 \text{ և } P_{\text{շ}} < P,$$

4. ՎԱՆ-ԴԵՐ-ՎԱԼՍԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՎ ԿՐԻՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Վան-դեր-Վալսի հավասարման մաթեմատիկական հետազոտությունը հնարավորություն է տալիս կրիտիկական ծավալը, ճնշումը և ջերմաստիճանը կապել իրար հետ և արտահայտել a , b և R պարամետրերի միջոցով:

Կատարելով (38) հավասարման ձևափոխություններ, կստացվի ծավալի նկատմամբ խորանարդ աստիճանի հավասարում.

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (39)$$

Քանի որ $b'zwa'$ և նման կոորդեր (գծ. 12) ունեն երեք իրական արմատները (V_1 , V_2 և V_3), որոնք համապատասխանում են b' , c և a' կետերին (երբ $P = \text{const}$), ապա վիճակի հավասարումը կարելի է գրել $(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$ տեսքով: Իսկ կրիտիկական վիճակում, քանի որ այդ բոլոր ծավալները դառնում են նույնը՝ V_4 , ապա վիճակի հավասարումը ստանում է հետևյալ տեսքը՝ $(V - V_4)^3 = 0$, որը խորանարդ աստիճան բարձրացնելուց հետո կտա.

$$V^3 - 3V^2V_4 + 3VV_4^2 - V_4^3 = 0, \quad (40)$$

Վան-դեր-Վալսի (39) հավասարման մեջ P -ն և T -ն արտահայտենք կրիտիկական պայմանով.

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_4}{P_4}\right) V^2 + \frac{a}{P_4} V - \frac{ab}{P_4} = 0 \quad (39 \text{ ա})$$

Համեմատելով վերջին հավասարումները իրար հետ, կստացվեն a -ի, b -ի և R -ի արժեքները, իսկ այդ հավասարումների լուծումներից՝ V_4 -ն, P_4 -ն և T_4 -ն.

$$a = 3P_4V_4^2, \quad b = \frac{V_4}{3} \quad \text{և} \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{P_4V_4}{T_4} \quad (41)$$

$$V_4 = 3b, \quad P_4 = \frac{a}{27b^2} \quad \text{և} \quad T_4 = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$$

Բերված հավասարումներից երևում է, որ

$$\frac{P_4V_4}{T_4} = \frac{3}{8}R = 0,375R,$$

այսինքն՝ կրիտիկական ջերմաստիճանում իդեալական գազի վիճակի հավասարումը փոխարինվում է $PV = 0,375 RT$ հավասարումով: Վան-դեր-Վալսի հավասարումը ճիշտ է արտահայտում երևույթների որակական կողմը և արժեքավոր է նրանով, որ կապ է հաստատում հեղուկ և գոլորշի ֆազերի միջև, սակայն քանակական տեսակետից համեմատաբար նվազ կիրառություն ունի: Հիմնական պատճառն այն է, որ ջերմաստիճանի և ծավալի փոփոխման լայն սահմաններում a և b մեծությունները նույնպես կախված են V -ից ու T -ից:

5. ԿԱԼԻԵՏԵ-ԼԱՍԻԱՍԻ ԿԱՆՈՆԸ

Փորձնական ճանապարհով բավարար ճշտությամբ կարելի է որոշել T -ն և P -ն: Դրա համար յուրաքանչյուր T -ի համար որոշում են հավասարակշռության մեջ գտնվող հեղուկ և գոլորշի ֆազերի

խտությունները և գրաֆիկորեն պատկերում են խտության կախումը ջերմաստիճանից (գծ. 13): Կրիտիկական K կետում հեղուկ և գոլորշի ֆազերի միջև գոյություն ունեցող բաժանման մակերեսը վերանում է, որի համար էլ Կալիետե-Մատիասի կանոնը կոչվում է նաև աճնայաացնող սահմանի եղանակ: Կրիտիկական կետին համապատասխանում են T_4 և d_4 , որոնք այդ կետի կոորդինատներն են, K կետի դիրքը ճիշտ որոշելու համար օգտվում են Կալիետե-Մատիասի կանոնից: Ըստ որի միջին խտությունը՝ $\bar{d}$ -ը հավասար է գոլորշու և հեղուկի խտությունների՝ d_4 և d_c միջին թվաբանականին, որն էլ ուղիղ գծային կախման մեջ է ջերմաստիճանից.

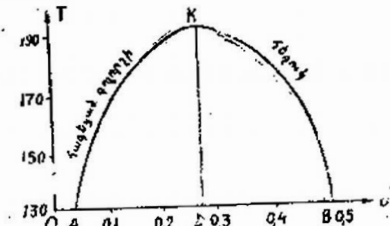
$$\bar{d} = \frac{d_c + d_4}{2} = m + nT, \quad (42)$$

KD գիծը, որ հավասար է խտությունների միջին թվաբանականին, կոչվում է ուղղագիծ տրամագիծ, m -ը և n -ը հաստատում.

$$m = \frac{M}{V_4}, \quad \text{ապա}$$

$$\bar{V}_4 = \frac{M}{d_4} \quad (M\text{-ը քննարկվող նյութի մոլեկուլային զանգվածն է):}$$

Որոշելով T_4 -ն և V_4 -ն, կարելի է հաշվել d_4 -ը, քանի որ կրիտիկական ջերմաստիճանում $d_c = d_c = d_4$, իսկ $V_4 = \frac{1}{d_4}$:



Գծ. 13. Կալիետե-Մատիասի կանոնի գրաֆիկական պատկերը:

ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՕՐԵՆՔՆԵՐԸ

I. ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԱՌԱՋԻՆ ՕՐԵՆՔԸ

1. ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՍԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ամենահաճախ օգտագործվող հասկացությունները՝ դա համակարգ տերմինն է: Համակարգը մարմին կամ մարմինների ամբողջություն է, որը մտովին անջատում ենք արտաքին աշխարհից՝ այն առանձին ուսումնասիրելու համար: Համակարգ կարող են համարվել օրինակ, մեծ թվով ատոմներից, մոլեկուլներից կազմված հավաքույթները, գազով լցված կոլբը, լուծույթով անոթը, գոմնային վառարանը, երկրագունդը, արեգակը և այլն: Համակարգի բոլոր ֆիզիկական և քիմիական հատկությունների ամբողջությունը կոչվում է համակարգի վիճակ, որը բնութագրվում է նրա պարամետրերի (փոփոխականների) միջոցով: Որպես թերմոդինամիկական պարամետրեր կարող են ծառայել ճնշումը, ծավալը, ջերմաստիճանը և նյութի զանգվածը: Այդ պարամետրերից յուրաքանչյուրի փոփոխությունը կարող է առաջ բերել թերմոդինամիկական համակարգի վիճակի փոփոխություն:

Թերմոդինամիկայի կարևոր հասկացություններից է նաև էներգիան: Երբ խոսում ենք անընդհատ շարժման մեջ գտնվող մասերիայի մասին, ապա շարժում ասելով հասկանում ենք ոչ միայն հասարակ տեղափոխություն տարածության մեջ, այլև ամեն տեսակի փոփոխություն, տարբեր բնույթի շարժումներ: Շարժումը մատերիայի ատրիբուտ է, առանց շարժման չկա մատերիա և առանց մատերիայի չկա շարժում: Մատերիայի շարժումն արտացոլող տարբեր ձևերը որակապես տարբերվում են իրարից, իսկ քանակապես կարող են լինել համեմատելի: Շարժման տարբեր ձևեր են հանդիսանում մեխանիկական, ջերմային, էլեկարական, քիմիական և այլ շարժումներ: Այն, ինչ համարում ենք էներգիա՝ որակական տեսակետից բնութագրում է տարբեր շարժումների կապը՝ նրանց տարբեր փոխարկումների ժամանակ, իսկ քանակական տեսակետից հանդես է գալիս որպես շարժման որոշակի ձև: Այսպես, կենդանի շարժման էներգիան հավասար է $1/2mv^2$ (m -ը մասսան է, իսկ v -ն մարմնի շարժման արագությունը), որը մեխանիկական էներգիայի քանակական կոդն է՝ շարժման մեխանիկական ձևը ջերմային փոխարկման ժամանակ: Այսպիսով, էներգիան շարժման արակի և բաժանի միասնությունն է (այսինքն՝ շարժման չափը) շարժման մի ձևը

մյուսին փոխարկելիս: էներգիան և մատերիան իրարից անբաժանելի են, չկա էներգիա առանց մատերիայի և հակառակը:

Մարդկային փորձի հիման վրա հաստատված է էներգիայի պահպանման օրենքը, ըստ որի էներգիան ոչնչից չի ստեղծվում և չի կարող վերածվել ոչնչի, և եթե պրոցեսի ընթացքում կորչում է (անհայտանում է) որոշակի ձևի էներգիա, ապա փոխարենը համարժեք չափով հանդես է գալիս ուրիշ ձևի էներգիա:

էներգիայի պահպանման օրենքը կարելի է ձևակերպել նաև այսպես՝ չի կարելի պատրաստել այնպիսի մեքենա, որը աշխատանք ստեղծի (կատարի) ոչնչից: Այդպիսի երևակայական մեքենան կրում է «պերպետուում մոբիլ» կամ առաջին կարգի հավերժական շարժիչ անունը, հետևաբար այդ օրենքը կարելի է բնորոշել նաև այսպես՝ առաջին կարգի հավերժական շարժիչ ստեղծել անհնարին է:

Փակ մեկուսացված համակարգում (որտեղ բացառվում է նյութական և էներգետիկ ռելե փոխանակություն օրենքի միջոցով) էներգիայի տարբեր ձևերը փոխարկվում են մեկը մյուսին, բայց էներգիայի ընդհանուր բաժանումը մնում է հաստատուն: Թերմոդինամիկական կարևոր հասկացություններից է շրջանային պրոցես կամ ցիկլ հասկացությունը: Շրջանային պրոցես կամ ցիկլ է կոչվում պրոցեսների այն շարքը, որի ընթացքում համակարգը վերադառնում է իր նախնական վիճակին:

2. ԶԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՀԱՄԱՐԺԵՓՈՒԹՅՈՒՆԸ: ՆԵՐՔԻՆ ԷՆԵՐԳԻԱ: ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԱՌԱՋԻՆ ՕՐԵՆՔԸ

Այն երևույթները, որոնք ուղեկցվում են աշխատանք կատարելով և ջերմության անջատումով կամ կլանումով կազմում են առաջին օրենքի բովանդակությունը: Ինչպես ջերմությունը, այնպես էլ աշխատանքը էներգիայի արտահայտության ձևեր են: Զերմությունը խթանում է անկանոն (քաոսային) շարժումը, իսկ աշխատանքը, ընդհակառակը՝ կարգավորված շարժումը: Փակ սխեմայում էներգիայի փոխարկումները մի ձևից մյուսին կատարվում են խիստ համարժեք քանակներով:

Աշխատանքը և ջերմությունը ունեն տարբեր իրար համարժեք չափման միավորներ: Որպես ջերմության միավոր ընդունված է կալորիան, իսկ որպես աշխատանքի միավոր՝ կիլոգրամմետրը, էրգը կամ ջոուլը:

Աշխատանքի և ջերմության չափման միավորների միջև կարելի է կապ հաստատել համեմատության գործակցի միջոցով: Դրանք են ջերմության մեխանիկական համարժեքը (E) և աշխատանքի ջերմային համարժեքը ($1/E$): Եթե A -ն աշխատանքի քանակն է, իսկ Q -ն ջերմությունը, ապա՝

$$A = EQ, \quad Q = \frac{1}{E} A, \quad (1)$$

Մարմնի լրիվ էներգիան հաստատուն է և ընդհանուր ձևով կարելի է ասել, որ այն հավասար է պոտենցիալ և կինետիկ էներգիաների գումարին: Պարզ է, պրոցեսի ընթացքում էներգիայի փոփոխություն

նր հնարավոր է որոշել: Աշխատանքը կարելի է ներկայացնել որպես երկու գործոնների՝ ինտենսիվության և տարողության գործոնների արտադրյալ (աղ. 1): Տարողության գործոնը գումարելի (ադիտիվ) մեծություն է: Եթե m_1 և m_2 զանգվածներով երկու նյութեր իրար խառնենք, կստանանք $m_1 + m_2$ զանգվածով խառնուրդ: Ուրեմն զանգվածը տարողության գործոն է: Նույնը կարելի է ասել ծավալի վերաբերյալ և այլն: Բայց եթե հաստատուն ջերմաստիճանում զրո-նըվող P_1 և P_2 ճնշումներով գազերը իրար խառնենք, ապա խառ-նուրդի ճնշումը հավասար չի լինի $P_1 + P_2$: Ուրեմն ճնշումը տարողության գործոն չի հանդիսանում: Ոչ գումարելի (ադիտիվ) գործոն-ները, ինչպիսիք են ճնշումը, քիմիական պոտենցիալը և այլն կոչվում են ինտենսիվության (սաստկության) գործոններ:

Ա զ յ յ ա ճ 1

Ինտենսիվության և տարողության գործոնները տարբեր տեսակի աշխատանքներում

Աշխատանքի տեսակը	Ինտենսիվության գործոն	Տարողության գործոն
Մեխանիկական (էրգ)	Ուժը (դին)	Հեռավորութ. փոփ. (սմ)
Ընդարձակում (էրգ)	Ճնշումը (դին. սմ ²)	Մակալի փոփոխ. (սմ ³)
Մակերևութի մեծացումը (էրգ)	Մակերեսային լարում (դին. սմ ⁻¹)	Մակերեսի փոփ. (սմ ²)
Էլեկտրական (շուշ)	Պոտենցիալների տարբերություն (վոլտ)	Էլեկտրականության քանակություն (զուպոն կամ ամպ. վրկ)
Տիեզերական ձգողականություն (էրգ)	Տիեզերական ձգողականության պոտենցիալ (բարձ. արագացում) (սմ ⁻² վրկ ⁻²)	Ձանգվածը (գ)
Քիմիական	Քիմիական պոտենցիալ	Մոլերի քանակը

Պարզված է, որ ջերմության մեխանիկական համարժեքը կազմում է 1 կալ = 0,427 կզմ, իսկ նրա հակառակ մեծությունը՝ աշխատանքի ջերմային համարժեքը՝ 1 կզմ = 2,34 կալ: Ընդհանրապես, իմանալով տարբեր էներգիաների մեկը մյուսին փոխարկվելու գործակիցները, կարելի է էներգիան արտահայտել տարբեր չափման միավորներով (աղ. 2):

Եթե շրջանային պրոցեսի ժամանակ համակարգը Q քանակությամբ ջերմություն կլանելով կատարում է A աշխատանք (կամ հակառակը՝ տալով Q քանակության ջերմություն, արտաքին ուժերը նրա նկատմամբ կատարում են A աշխատանք), ապա համակարգը իր ելալին վիճակին վերադառնալու համար կատարված A աշխատանքը համարժեք է ծախսված Q ջերմությանը, այսինքն՝ $A = EQ$: Եթե A -ն և Q -ն արտահայտված են միևնույն միավորներով, ապա

Կապը էներգիայի տարբեր միավորների միջև

էներգիայի չափման միավորներ	էրգ	կալ	Է.Վթ.
1 էրգ	1	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$9,87 \cdot 10^{-10}$
1 կալ	$4,184 \cdot 10^7$	1	0,0413
1 Է.Վթ.	$1,0133 \cdot 10^9$	24,218	10,383
1 կզմ	$9,81 \cdot 10^7$	2,344	0,0968

ՄԱՆՈՔՈՒԹՅՈՒՆ—1 կկալ = $1 \cdot 10^3$ կալ, 1 Է.Վթ. = $1 \cdot 10^3$ սմ²·Վթ., 1 ջու-սւլ = $1 \cdot 10^7$ էրգ

$A = Q$: իրականում, եթե շրջանային պրոցեսի հետևանքով ստացվել ավելի շատ աշխատանք, քան ծախսված ջերմությունն է, ապա ցիկլի կրկնության միջոցով կարելի կլիներ անընդհատ էներգիա ստանալ, որն անհնարին է:

Ոչ շրջանային պրոցեսների ժամանակ A -ն միայն մասնավոր դեպքերում կարող է հավասար լինել Q -ին, օրինակ, իդեալական գազի ընդարձակման ժամանակ՝ հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում: Իսկ ընդհանրապես ոչ շրջանային պրոցեսի դեպքում $A \neq Q$:

Կատարենք հետևյալ փորձը: Տաքացնենք կապարի մի կտոր, հալման ջերմաստիճանին հետևենք ջերմաչափով: Կապարի ջերմաստիճանը սկսում է բարձրանալ, նրա ծավալը համարյա չի փոփոխվում: Երբ կապարը սկսում է հալվել, ապա ջերմաստիճանը այնքա՛ն չի փոխվում՝ մնում է հաստատուն, չնայած դրսից շարունակվում է ջերմություն հաղորդվել: Հարց է առաջանում, ո՞ւր է գնում կապարին հաղորդված ջերմությունը: Այն ծախսվում է այսպես կոչված, ԸՆԵՐԳԻԱԿԱՆ էներգիայի մեծացման վրա: Ներքին էներգիան (U) համակարգի լրիվ էներգիան է, որը իրենից ներկայացնում է մոլեկուլների, ատոմների և ատոմների բաղադրիչ մասերի կինետիկական, պոտենցիալ էներգիաների գումարը, համընթաց, պոտակալ և տատանողական շարժումների էներգիաների գումարը, ինչպես նաև ճառագայթային էներգիան, որը պահպանում է ջերմային հավասարակշռություն համակարգի տարբեր մասերի միջև: Սկսած հալման կետից կապարին հաղորդված ջերմությունը ծախսվում է նրա՝ կապարի, հալման վրա: Ուրեմն, այն ծախսվում է ֆազային փոխարկման վրա ու աշխատանք է, որի կատարման ընթացքում համակարգի ջերմաստիճանը հաստատուն է մնում. ֆազային փոխարկումը տեղի է ունենում ի հաշիվ հալման թաքնված ջերմության:

Այսպիսով, ոչ շրջանային պրոցեսների ընթացքում համակարգի կլանած Q ջերմությունը ծախսվում է նրա ներքին էներգիայի մեծացման (ΔU) և աշխատանք (A) կատարելու վրա:

$$Q = \Delta U + A \quad (2)$$

Եթե համակարգին շատ փոքր քանակությամբ ջերմություն (dQ) է հաղորդվում, ապա

$$dQ = dU + dA \quad (2ա)$$

(2ա)-ն թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի մաթեմատիկական (առաջադրյալ) արտահայտությունն է: Սա էներգիայի պահպանման օրենքն արտահայտող մասնավոր դեպքն է: Ըստ այդ օրենքի ամենաընդհանուր ձևակերպման ոչնչից էներգիա չի կարող ստեղծվել և էներգիան չի կարող կորչել, այլ էներգիայի մի ձևը մի այլ ձևի է փոխակերպվում, այդ փոխակերպումը պրոցես է, որը կատարվում է խիստ համարժեք քանակներով:

Եթե ելային վիճակում համակարգի ներքին էներգիան U_1 է, իսկ վերջնական վիճակում՝ U_2 , ապա $\Delta U = U_2 - U_1$:
Հետևաբար, (2)-ը կարելի է այսպես գրել.

$$Q = (U_2 - U_1) + A \quad (3)$$

Քանի որ շրջանային պրոցեսում $A = Q$, ապա (3)-ից հետևում է, որ $U_2 = U_1$, ուրիշ խոսքով, երբ համակարգը վերադառնում է իր ելային վիճակին, նրա ներքին էներգիան լրիվ վերականգնվում է: Ուրեմն, ներքին էներգիան ֆունկցիա է համակարգի վիճակից: Այս վերջինը կախված այն բնութագրելու համար ընտրված փոփոխականներից, հարթության վրա կամ տարածության մեջ արտահայտվում է կետով: Հետևաբար, համակարգի ներքին էներգիան կետի ֆունկցիա է: Այսպիսով, (2ա)-ի մեջ միայն dU -ն լինելով վիճակի ֆունկցիա լրիվ դիֆերենցիալ է, իսկ dQ -ն և dA -ն լրիվ դիֆերենցիալ չեն: Աշխատանքի և ջերմության այդ հատկությունը հիմք է հանդիսանում նրանց՝ էներգիայի հետ ընդունացնելու համար:

3. ԳԱՋՆՐԻ ԶԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

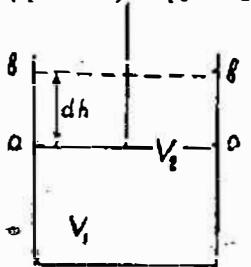
Ջերմունակությունը (C) ջերմության այն քանակությունն է (կալորիաներով), որն անհրաժեշտ է հաղորդել մարմնին նրա ջերմաստիճանը 1° -ով բարձրացնելու համար: Հայտնի է, որ $\Delta Q = mC\Delta t$ (ա): Տեսակարար ջերմունակությունը՝ ջերմության այն քանակությունն է, որն անհրաժեշտ է հաղորդել 1 գ նյութին՝ նրա ջերմաստիճանը 1° -ով բարձրացնելու համար: Մոլյար ջերմունակությունը՝ ջերմության այն քանակությունն է, որն անհրաժեշտ է հաղորդել 1 մոլ նյութին նրա ջերմաստիճանը 1° -ով բարձրացնելու համար:

Նման ձևով կարելի է սահմանել նաև ատոմական, համարժեքային ջերմունակությունները: Ընդհանրապես ըստ (ա) հավասարման $\Delta Q = C$, եթե $m = 1$ և $\Delta t = 1$:

Տարբերում են իսկական ջերմունակություններ հաստատուն ծավալի (իզոխորային)՝ C_V և հաստատուն ճնշման (իզոբարային)՝ C_p դեպքում, ինչպես նաև միջին ($\bar{C}$) և իրական (C) ջերմունակություններ:

Ջերմունակությունը ֆունկցիա է ջերմաստիճանից, բայց ջերմաստիճանի փոքր տիրույթների համար ընդունվում է հաստատուն:

Այժմ բացահայտենք $C_p - C_V$ տարբերության ֆիզիկական իմաստը: Ընդունենք, որ P ճնշման տակ ընդարձակվում է 1 մոլ իդեալական գազ: Գազը գտնվում է գլանում (գծ. 14), որի մեջ առանց շփման շարժվում է σ մակերեսով մխոց: Ուժը, որով գազը ազդում է մխոցի վրա, հավասար է $F = P\sigma$: Տվյալ ջերմաստիճանում համակարգը գտնվում է հավասարակշռության վիճակում, և միտոցը գտնվում է aa մակարդակում: Իդեալ պայմաններում գազին dQ ջերմության քանակությամբ հաղորդելիս մխոցը կրարձրանա dh մակարդակ, որի և aa մակարդակի տարբերությունը նշանակենք dh -ով: Գազի ընդարձակման հետևանքով կատարած աշխատանքը՝ $dA = Fdh = P\sigma dh = PdV$: Հետևաբար կատարված իզոթար աշխատանքը կլինի՝ $A_p = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$: Դիցուք, սկզբում 1 մոլ գազը գտնվելով T_0 -ում, զբաղեցնում էր V_1 ծավալ, հետո ջերմաստիճանը բարձրացվեց 1° -ով և այն դարձավ $(T+1)^\circ$: Բնական է, որ հաստատուն ճնշման դեպքում ծավալը պետք է մեծանա և դառնա V_2 : Եթե գազը իդեալական է, ապա ըստ (17) հավասարման՝ $PV = RT$: Ուրեմն, $PV_1 = RT$ և $PV_2 = R(T+1)$: Իսկ $Q_p = \Delta U + A_p = \Delta U + (PV_2 - PV_1) = \Delta U + R(T+1) - RT = C_p \Delta T = C_p \Delta T + R$, քանի որ $\Delta T = 1$: Եթե կատարվում է իզոխոր պրոցես, ապա $Q_v = U(PV_2 - PV_1) = \Delta U = C_v \Delta T = C_v$:



Գծ. 14 $C_p - C_v$ տարբերության որոշումը իդեալական գազի համար:

Հետևաբար՝

$$C_p - C_v = R \quad (4)$$

Միատոմ գազերի համար (He , Ar , Ne , $\text{Hg}(\text{գ})$, $\text{Na}(\text{գ})$ և այլն) $C_v = 3$ կալ, $C_p = 5$ կալ, իսկ $C_p/C_v = K = 1.67$, երկատոմ գազերի դեպքում՝ $C_v = 5$, $C_p = 7$ կալ, իսկ $K = 1.4$, եռատոմ գազերի դեպքում՝ $C_v = 7$, $C_p = 9$ կալ, իսկ $K = 1.29$:

Տեղին է նշել, որ կալորիան ջերմության այն քանակն է, որը պետք է հաղորդել 1մթն ճնշման տակ գտնվող 1գ ջրի ջերմաստիճանը $19,5^\circ$ -ից մինչև $20,5^\circ$ աստիճան բարձրացնելու համար:

Այժմ որոշենք միջին և իրական ջերմունակությունները, ինչպես նաև նրանց միջև եղած կապը: Ենթադրենք, խնդիր է դրված է ջերմաստիճան t_1 և t_2 աստիճան: Այդ նպատակի համար անհրաժեշտ է մարմնին հաղորդել Q քանակությամբ ջերմություն, և եթե միջին ջերմունակությունը $\bar{C}$ է, ապա

$$Q = m\bar{C}(t_2 - t_1) \quad (5)$$

նույն մարմնի ջերմաստիճանը dt -ով մեծացնելու համար պետք է հաղորդել dQ ջերմության քանակություն, ըստ որի

$$dQ = mCdt \text{ և } Q = m \int_{t_1}^{t_2} Cdt, \quad (6)$$

(5) և (6) արտահայտությունների համեմատությունից կհետևի, որ

$$m \int_{t_1}^{t_2} Cdt = m\bar{C}(t_2 - t_1) \text{ և } \bar{C} = \frac{1}{t_2 - t_1} = \int_{t_1}^{t_2} Cdt, \quad (7)$$

Որպես կանոն, փորձնական ճանապարհով 0 -ից t ջերմաստիճանային միջակայքում որոշում են միջին ջերմունակությունը, որի էմպիրիկ տեսքը հետևյալն է.

$$\bar{C} = a + bt + et^2 + \dots \quad (8)$$

(7)-ի մեջ $\bar{C}$ -ն փոխարինելով (8)-ով և միաժամանակ ընդունելով, որ $t_1 = 0$ և $t_2 = t$, կստացվի.

$$(a + bt + et^2 + \dots)t = \int_0^t Cdt, \quad (9)$$

(9)-ը ըստ t -ի դիֆերենցելով կստանանք.

$$C = a + 2bt + 3et^2 + \dots \quad (10)$$

Իսկ եթե բաղման դամի (շարքի) ձևով տրված է իրական ջերմունակության ջերմաստիճանային կախվածությունը՝

$$C = a + \beta t + \gamma t^2 + \dots, \quad (11)$$

ապա միջին ջերմունակությունը (0° -ից t° -ի սահմաններում) կորոշվի ըստ (7) հավասարման այսպես.

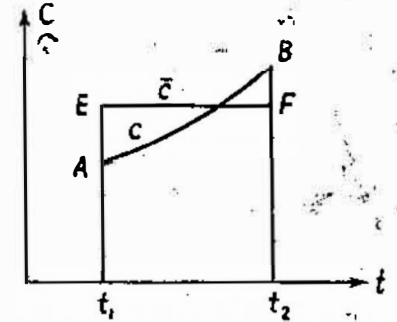
$$\bar{C} = \frac{1}{t} \int_0^t (a + \beta t + \gamma t^2 + \dots) dt \quad (12)$$

Իսկ ինտեգրված ձևը կլինի.

$$\bar{C} = a + \frac{\beta}{2}t + \frac{\gamma}{3}t^2 + \dots \quad (12a)$$

Միջին և իրական ջերմունակությունների t -ից ունեցած կախումը կարելի է արտահայտել նաև գրաֆիկորեն (գծ. 15): Իրական ջերմունակության ջերմաստիճանային կախվածությունը արտա-

հայտվում է AB կորով, իսկ միջին ջերմունակությունը՝ EF -ով: ABt_1 և Eft_2 մակերեսները իրար հավասարմեծ են, որը հաստատում է միաժամանակ իրական և միջին ջերմունակությունների համարժեքությունը միևնույն t_1 և t_2 ջերմաստիճանային ախրույթի համար: Օդի, Օ₂-ի, N₂-ի և CO-ի համար իզոթերային իրական մոլային ջերմունակությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով. $C_v = 4,97 \cdot 0,00017t + 0,0631t^2$ իսկ $C_p - C_v$ տարբերությունը 0° -ից մինչև 2000° C -ում հավասար է մոտ 2 կալ-ի: Ջրածնի համար՝ $C_v = 4,85 + 0,0007t$, իսկ $C_p - C_v = 1,988$ բոլոր ջերմաստիճաններում՝ ընդհանուր մինչև $2000^\circ C$:



15. Միջին և իրական ջերմունակությունների խզածության արտահայտության պատկերումը:

Տեխնիկական հաշվումների համար կարելի է օգտվել հետևյալ հավասարումներից.

օդի, Օ₂-ի, N₂-ի և CO-ի համար՝ $C_p = 6,50 + 0,0010T$, ջրածնի համար՝ $C_p = 6,50 + 0,0009T$, CO₂-ի համար՝ $C_p = 7,0 + 0,0071T - 0,05186T^2$, H₂O-ի համար՝ $C_p = 8,81 + 0,0019T + 0,05222T^2$, թուրք գազերի համար $1000^\circ C$ -ից բարձր՝ $C_p - C_v = 1,987$, իսկ ցածր (մոտ $0^\circ C$) ջերմաստիճաններում մեծանում է մինչև $2,051$ (CO₂-ի համար) և $2,198$ H₂O-ի համար:

4. Հեղուկների և գազերի ճնշման և ջերմաստիճանի փոփոխության ազդեցությունը

Օրգանական նյութերի իրական ջերմունակությունը ջերմաստիճանից գծային կախման մեջ է գտնվում.

$$C_p = a + bt, \quad (ա)$$

որտեղ a -ն, b -ն թվային հաստատուններ են: Մի շարք եթերների համար տեսակարար ջերմունակությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$C_p = 0,4416 + 0,0088t, \quad (բ)$$

Պինդ նյութերի ջերմունակությունները կարելի է որոշել Դյուլոնգի և Պտիի առաջարկած փորձնական եղանակով, ինչպես նաև նեյմանի և Կոպի կանոնով: Երկու եղանակներն էլ ունեն մոտավոր բնույթ: Դյուլոնգի և Պտիի (1819) կանոնը հետևյալն է. պինդ վիճակում գտնվող էլեմենտների ատոմական ջերմունակությունները այսինքն՝ էլեմենտի մոլ-ատոմի և տեսակաբար ջերմունակության արտադրյալը բոլոր էլեմենտների համար մոտավորապես միևնույն հաստատուն մեծություն է.

$$A. \overline{C} = 6,2 \div 6,4 \text{ կալ / մոլ ատոմ. աստիճ.} \quad (q)$$

Նեյմանի (1831 թ.) և Կոպի (1864 թ.) ձևակերպած ադիտիվության կանոնը հնարավորություն է տալիս մոտավորապես հաշվելու քիմիական միացությունների ջերմունակությունները: Համաձայն այդ կանոնի, պինդ վիճակում գտնվող քիմիական միացությունների մոլյար ջերմունակությունը (այսինքն՝ մոլհամարժեքի և տեսակարար ջերմունակության արտադրյալը) հավասար է միացության բաղադրության մեջ մտնող էլեմենտների ատոմական ջերմունակությունների գումարին: Հաշվի առնելով Դյուլոնգի և Դալի կանոնը միացությունների համար, որ բաղկացած է ռ թվով ատոմներից, կարելի է գրել

$$\overline{MC} = n(6,2 \div 6,4) \text{ կալ / մոլ. աստիճ.} \quad (r)$$

Օրինակ՝ կրիտիտի ջերմունակությունը որոշելու համար հաշվում են, թե քանի ատոմից է բաղկացած 1 մոլեկուլը՝ Na_3AlF_6 կամ $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$: Կրիտիտի մոլեկուլը բաղկացած է 10 ատոմից, հետևաբար նրա մոլյար ջերմունակությունը հավասար կլինի՝ $6,3 \cdot 10 = 63$ կալ / մոլ. աստիճան: Նույն ձևով պղնձի սուլֆիդի CuS_2 մոլյար ջերմունակությունը մոտավորապես որոշվում է այսպես՝ $6,3 \cdot 3 = 18,9$ կալ / մոլ. աստիճան:

Պինդ նյութերի համար C_p -ն և C_v -ն իրարից համարյա չեն տարբերվում: Իսկ ջերմաստիճանային կախվածությունը, երբ $T \rightarrow 0^\circ$ -ի որոշվում է Դեբայի կիսաէմպիրիկ հավասարումով.

$$C = aT^3, \quad (b)$$

որտեղ համեմատության գործակիցը՝ a -ն կախված է պինդ նյութի (օրինակ, մետաղ) բնույթից: Շատ բարձր ջերմաստիճանային պայմաններում, երբ պինդ նյութը վերածվում է գազի, ջերմունակությունները կարելի է արտահայտել գազերի համար մեզ հայտնի (8) և (10) հավասարումների միջոցով:

5. ԱՌԱՋԻՆ ՕՐԵՆՔԻ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ԱՐՏԱՀԱՅՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Դիտարկենք մի այնպիսի թերմոդինամիկական համակարգ, որի զանգվածը և բաղադրությունը անփոփոխ են, իսկ վիճակը բնութագրվում համար բավական են երկու փոփոխականներ: Ընդունենք, որ համակարգում կատարվում է միայն ծավալային աշխատանք՝ $dA = PdV$: Այդ դեպքում (2ա) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը.

$$dQ = dU + PdV, \quad (12)$$

Առաջին դեպք: Ըստ մեր պայմանավորվածության, որպես անկախ փոփոխականներ ընտրենք ծավալը՝ V և ջերմաստիճանը՝ T : Քանի որ ներքին էներգիան վիճակի ֆունկցիա է.

$$U = f(V, T), \quad (ա)$$

ապա նրա լրիվ դիֆերենցիալը կլինի.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad (բ)$$

հետևապես՝ (12) հավասարման մեջ տեղադրելով, կստանանք.

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad (դ)$$

Նշանակենք.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = l \quad \text{և} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v, \quad (13)$$

Այս նշանակումները տեղադրելով (դ)-ի մեջ, կստացվի

$$dQ = l dV + C_v dT, \quad (14)$$

եթե $T = \text{const}$, ապա $dT = 0$ և (14) հավասարումից կստանանք.

$$l = \left. \frac{dQ}{dV} \right|_{T=\text{const}}, \quad (14a)$$

Ուրեմն, l -ը ջերմության այն ֆունկցիոնն է, որն անհրաժեշտ է իզոթերմ պայմաններում հաղորդել համակարգին նրա ծավալը մեկ միավորով մեծացնելու համար: Հետևաբար, l -ը ֆադային (ազդեգատային) փոխարկման ջերմություն է:

Եթե $V = \text{const}$, ապա $dV = 0$ և (14) հավասարումից կստանանք.

$$C_v = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{V=\text{const}}, \quad (14 բ)$$

Ուրեմն, C_v -ն ջերմության այն ֆունկցիոնն է, որն անհրաժեշտ է իզոխոր պայմաններում հաղորդել համակարգին նրա ջերմաստիճանը մեկ միավորով բարձրացնելու համար: Հետևաբար՝ C_v -ն համակարգի ջերմունակությունն է հաստատուն ծավալի դեպքում: l -ը և C_v -ն կաշվում են կալորիական գործակիցներ:

Երկրորդ դեպք: Այժմ որպես անկախ փոփոխականներ ընտրենք ճնշումը և ջերմաստիճանը: Այս դեպքում.

$$U = f(P, T) \quad \text{և} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT, \quad (դ)$$

իսկ

$$V = f(P, T) \quad \text{և} \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT. \quad (ե)$$

Տեղադրենք այս արտահայտությունները (12) հավասարման մեջ, կստանանք.

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT, \quad (12 \text{ ա})$$

Կատարենք նշանակում.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = h \quad \text{և} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_p, \quad (15)$$

Այդ դեպքում կստանանք

$$dQ = h dP + C_p dT, \quad (16)$$

Եթե $T = \text{const}$, ապա $dT = 0$, (16) հավասարումից կստանանք

$$h = \left. \frac{dQ}{dP} \right|_{T=\text{const}}, \quad (16 \text{ ա})$$

Ուրեմն, h -ը ջերմության այն ֆանկցիայուն է, որն անհրաժեշտ է իզոթերմ պայմաններում հաղորդել համակարգին, նրա ճնշումը՝ հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում, մեկ միավորով մեծացնելու համար:

Եթե $P = \text{const}$, ապա $dP = 0$: (16) հավասարումից կստանանք.

$$C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{P=\text{const}},$$

Ուրեմն, C_p -ն ջերմության այն ֆանկցիայուն է, որն անհրաժեշտ է հաղորդել համակարգին, նրա ջերմաստիճանը հաստատուն ճնշման դեպքում մեկ միավորով բարձրացնելու համար: Այլ կերպ՝ C_p -ն համակարգի իզոթարային ջերմունակությունն է: H -ը և C_p -ն կոչվում են ջերմային գործակիցներ:

(14) և (16) հավասարումները ճիշտ են բոլոր ազդեցատային վիճակների համար՝ ընդհանուր գազային, հեղուկ, թե պինդ:

Այժմ տեսենք, թե ինչ են իրենցից ներկայացնում h -ը, C_p -ն, h -ը և C_p -ն իդեալական գազերի դեպքում: Նախ, (14) և (16) հավասարումները համեմատելով, կստանանք.

$$l dV + C_v dT = h dP + C_p dT \quad (17)$$

Հավասարումը: Հավասարման ձախ և աջ մասերում միեմույն փոփոխականներն ունենալու նպատակով դիֆերենցենք $V = f(P, T)$ ֆունկցիան.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT,$$

Սա տեղադրելով (17) հավասարման մեջ, կստանանք.

$$l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left[l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + C_v \right] dT = h dP + C_p dT \quad (18)$$

Հայտնի է, որ (18)-ն տեղի ունի միայն այն դեպքում, երբ միասնական դիֆերենցիալների մոտ գտնվող գործակիցները իրար հավասար են: Հետևաբար կարող ենք գրել, որ

$$h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (17)$$

$$C_p = C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (18)$$

Իսկ նկատի առնելով (13)-ը, (18)-ը կդառնա՝

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (19)$$

Զուգընթաց h և C_p -ն կստանանք $h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ և $C_p = C_v + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ և այլն, որ իդեալական գազերի դեպքում ներքին էներգիան կախված չէ ծավալից (կամ ճնշումից): Դրանում համոզվելու համար կատարենք Գիյ-Լյուսակի հետևյալ փորձը: Ենթադրենք երկու անոթներ՝ A_1 և A_2 , որոնք իրար հետ միացած են խողովակով, որը ծորակ ունի, տեղավորված են ջրային թերմոստատում: A_1 անոթը լցված է գազով, իսկ A_2 -ը դատարկ է: Մորակը բացելուց հետո, գազը ընդարձակվելով A_1 անոթից, որոշ քանակությամբ տեղափոխվում է A_2 անոթը, այնպես, որ երկու անոթներում ճնշումները հավասարվում են, ընդ որում ջերմաստիճանը A_1 -ում ընկնում է, իսկ A_2 -ում բարձրանում, սակայն այդ դեպքում թերմոստատի ջերմաստիճանը մնում է անփոփոխ: Ըստ թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի $Q = \Delta U + A$, և այս դեպքում $Q = 0$, ինչպես նաև $A = 0$, հետևապես $\Delta U = 0$, այսինքն՝ տվյալ քանակի իդեալական գազի ներքին էներգիան կախված չէ ծավալից (կամ ճնշումից): Հետևապես, իդեալական գազի համար կարող ենք գրել, որ.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{և} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0, \quad (19)$$

Կիրառելով այս արդյունքը, (13)-ից կստանանք հետևյալը.

$$l = P \quad \text{և} \quad C_v = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (20)$$

որտեղից՝

$$dU = C_v dT, \quad U = \int C_v dT + \text{const} = C_v T + U_0$$

կամ

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v(T_2 - T_1), \quad (21)$$

Քանի որ մեկ մոլ իդեալական գազերի համար $V = \frac{RT}{P}$ և $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$, ապա (18) հավասարումից հետևում է, որ՝

$$C_p = C_v + R \text{ կամ } C_p - C_v = R, \quad (22)$$

որտեղ C_p -ն և C_v -ն համապատասխանաբար՝ մոլյար իզոբար և իզոխոր ջերմունակություններն են:

Այժմ քննարկենք (17) հավասարումը:

Քանի որ իդեալական գազի համար $l = P$ և $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2} = -\frac{V}{P}$, ապա (17)-ից կստացվի $h = -V$: Ուրեմն, (4) և (16) հավասարումները կարելի է գրել այսպես.

$$\left. \begin{aligned} dQ &= PdV + C_v dT \\ dQ &= -VdP + C_p dT \end{aligned} \right\}, \quad (23)$$

6. ԱԴԻԱԲԱՏ ՊՐՈՑԵՍ ԵՎ ԱԴԻԱԲԱՏԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐ

Պրոցեսը ադիաբատ է, եթե այն ընթանում է մեկուսացված համակարգում, որի դեպքում սովորաբար համակարգի և արտաքին միջավայրի միջև բացակայում է ինչպես ջանքվածի, այնպես էլ էներգիայի փոխանակում:

Հետևաբար՝ $Q = \text{const}$ և $dQ = 0$:

Ադիաբատ պրոցեսները նկարագրելու համար կարելի է օգտվել (23)-ի առաջին հավասարումից.

$$PdV + C_v dT = dQ = 0:$$

Եթե գազը իդեալական է, ապա $P = \frac{RT}{V}$, ուրեմն՝

$$\frac{R}{V} dV + C_v \frac{dT}{T} = 0,$$

իսկ $C_p - C_v = R$, հետևաբար կարելի է գրել, որ

$$(C_p - C_v) \frac{dV}{V} + C_v \frac{dT}{T} = 0.$$

Ինտեգրումից հետո կստացվի.

$$\ln V^{k-1} + \ln T = \text{const} \text{ կամ}$$

$$TV^{k-1} = \text{const}, \quad (24)$$

(24)-ն անվանենք ադիաբատի առաջին հավասարում:

Այժմ օգտագործելով (23)-ի երկրորդ հավասարումը, կստանանք.

$$-VdP + C_p dT = 0,$$

տեղադրենք $V = RT/P$ և կատարելով ձևափոխություն, կստանանք.

$$-R \frac{dP}{P} + C_p \frac{dT}{T} = 0,$$

որտեղից՝

$$-(C_p - C_v) \frac{dP}{P} + C_p \frac{dT}{T} = 0,$$

C_v -ի վրա բաժանելուց հետո.

$$-(k-1) \frac{dP}{P} + k \frac{dT}{T} = 0,$$

որտեղից՝

$$\frac{T^k}{P^{k-1}} = \text{const} \text{ կամ } T \cdot P^{\frac{1-k}{k}} = \text{const}, \quad (25)$$

Սա անվանենք ադիաբատի երկրորդ հավասարում:

(24) հավասարումը (25)-ի վրա բաժանելով, կստանանք ադիաբատի երրորդ հավասարումը՝

$$PV^k = \text{const}, \quad (26)$$

Ադիաբատ պրոցեսի ընթացքում միաժամանակ փոփոխվում են P -ն, V -ն և T -ն: Պորժնականում ադիաբատական պրոցեսները իրականացնում են կամ պրոցեսը (սեղմում կամ ընդարձակում) շատ արագ տանելով, որի դեպքում գազը չի հասցնում ջերմափոխանակություն կատարել արտաքին միջավայրի հետ, կամ էլ պրոցեսը իրականացնելով շատ լավ մեկուսացված համակարգում:

Ադիաբատի երրորդ (26) հավասարումը թերմոդինամիկական մյուս պրոցեսների ընդհանրացված արտահայտությունն է: Տալով

K-ին 0-ից մինչև ∞ արժեքներ, կառանձինք ամենատարբեր համապարփակումներում իրականացվող պրոցեսների համապարփակումները: Այն պրոցեսները, որոնք համապատասխանում են K-ի կամայական արժեքներին, ստացել են պոլիտրոպ պրոցեսներ անունը: Պոլիտրոպ պրոցեսների ամենահաճախ օգտագործվող մասնակի դեպքերը հետևյալներն են.

ա) եթե $K=0$, ապա

$$PV^0 = \text{const} \text{ համասարումից կառայելի } PV^0 = \text{const}, P = \text{const},$$

Այս դեպքում պրոցեսը իզոթերմ է:

բ) եթե $K=1$, ապա

$$PV = \text{const}, \text{ հետևաբար } RT = \text{const}, T = \text{const},$$

Այս դեպքում պրոցեսը իզոթերմ է:

գ) եթե $K=\infty$, ապա

$$PV^\infty = \text{const}, P = \frac{1}{V} \cdot V = \text{const},$$

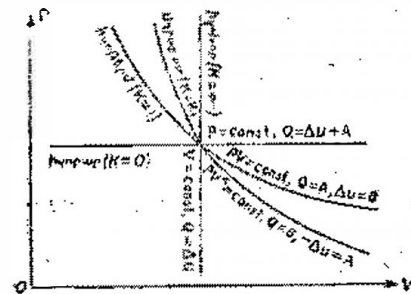
$$P^0 V = \text{const}, V = \text{const},$$

Այս դեպքում պրոցեսը իզոխոր է:

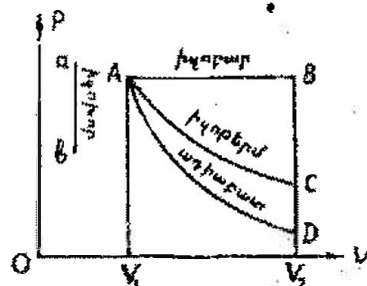
դ) եթե $1 < K < \infty$, այսինքն՝ $K=\gamma$, ապա

$$PV^\gamma = \text{const} \text{ և պրոցեսը ադիաբատ է:}$$

Գծ. 16-ի վրա համատեղ պատկերված է $P=f(V)$ ֆունկցիան K-ի տարբեր արժեքների դեպքում: Պատկերված ուղիղներով և արագիտով սահմանափակված մակերեսը բնութագրում է այն աշխատանքը, որը



Գծ. 16. Տարբեր ֆերմոդինամիկական պրոցեսների համատեղ պատկերումը:



Գծ. 17. Աշխատանքի զրաֆիկական պատկերումը տարբեր պրոցեսներում:

համապատասխանում է տվյալ պրոցեսին: Ինչպես երևում է գծ. 16-ից ադիաբատը և իզոթերմը իրար հասնում են միայն մի կետում: Ուրեմն, հաղթարթյան յուրաքանչյուր կետով անցնում է մեկ իզոթերմ և մեկ ադիաբատ:

7. ԱՇԽԱՏԱՆԻ ԱՐՏԱԼԱՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԱՐԲԵՐ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ

Բոլոր դեպքերում իդեալական գազի կատարած ծավալային աշխատանքը աշխատանքը հավասար է՝ $dA = PdV$, իսկ զրամարային

$$(17\text{ի}) \text{ աշխատանքը } A = \int_{V_1}^{V_2} PdV, \text{ A-ն արտահայտող հավասարման}$$

տեսքը կախված է $P=f(V)$ ֆունկցիայի բնույթից:

ա) Իզոթերմ պրոցեսի դեպքում, երբ $V = \text{const}$, $dV=0$, $dA=0$, իսկ $Q = \Delta U + \Delta A = \Delta U$ և $A=0$, մակերեսը ստացվում է զրո՝ ab (գծ. 17), բ) Իզոթերմ պրոցեսի դեպքում $P = \text{const}$ և $Q = \Delta U + A$, իսկ կատարված աշխատանքը հավասար է.

$$A_p = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1), \quad (27)$$

Իզոթերմ պրոցեսը գծ. 17-ում պատկերված է AB ուղիղ գծով, իսկ աշխատանքն այս դեպքում հավասար է ABV_2V_1 մակերեսին:

գ) Իզոթերմ պրոցեսի դեպքում $T = \text{const}$, $\Delta U = 0$, իսկ $Q = A$, Իդեալական գազերի դեպքում $P = \frac{RT}{V}$, ուստի կարող ենք գրել

$$A_r = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (28)$$

եթե պրոցեսը իզոթերմ է, ապա $PV = \text{const}$ կամ $P = \frac{\text{const}}{V}$ և

$$A_r = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (28\text{ա})$$

Իզոթերմը գծ. 17-ում պատկերված է AC կորով, իսկ իզոթերմը ընդարձակման աշխատանքը հավասար է ACV_2V_1 մակերեսին: Հարկավոր է նկատի ունենալ այն հանգամանքը, որ իդեալական գազի իզոթերմ ընդարձակման աշխատանքը կախված է միայն ծավալի (կամ ճնշման) սկզբնական և վերջնական արժեքների հարաբերությունից. հետևաբար, աշխատանքը միևնույնն է, եթե գազի ճնշումը նվազում է 200-ից 100 մթն կամ 2-ից 1 մթն:

դ) Իդեալական գազի ադիաբատ ընդարձակման աշխատանքը AQ -ն հաշվելու համար, կարելի է օգտագործել (23)-ի առաջին հավասարումը: Ադիաբատ պրոցեսի դեպքում $Q = \text{const}$, $dQ = 0$, $-\Delta U = A$, իսկ

$$PdV + C_v dT = 0$$

և, քանի որ $PdV = dA$, ապա կարելի է գրել:

$$dA_Q = -C_v dT,$$

$$A_Q = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_1 - T_2); \quad (29)$$

Հետևաբար, ադիաբատ ընդարձակման ժամանակ համակարգի ջերմաստիճանը բնական է ($T_1 > T_2$) և աշխատանքը կատարվում է համակարգի ներքին էներգիայի նվազման հաշվին: Եթե (29) հավասարման մեջ տեղադրենք $T_1 = P_1 V_1 / R$ և $T_2 = P_2 V_2 / R$, ապա կստանանք ադիաբատ աշխատանքի հավասարումը այլ տեսքով:

$$A_Q = \frac{C_v}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{1}{K-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2); \quad (29 \text{ ա})$$

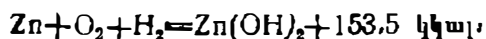
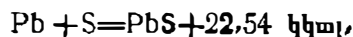
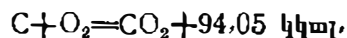
Իսկ եթե (29ա) հավասարման մեջ տեղադրենք $P_1 V_1 = RT_1$ և $P_2 V_2 = RT_2$, ապա կստանանք հետևյալ արտահայտությունը:

$$A_Q = \frac{R}{K-1} (T_1 - T_2) \quad (29 \text{ բ})$$

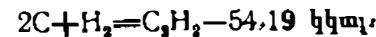
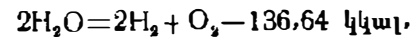
Ադիաբատը գծ. 17-ի վրա արտահայտվում է AD կորով, իսկ ադիաբատ աշխատանքը՝ $ADV_2 V_1$ մակերեսով:

8. ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԱՄ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԶԵՐՄԷՅԵԿՏԸ

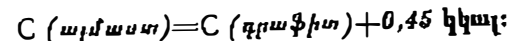
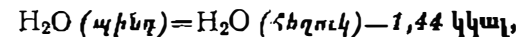
Թերմոդինամիկայում դրական է համարվում այն ջերմությունը (Q), որը հաղորդվում է համակարգին (կամ կլանվում է նրա կողմից), իսկ բացասական՝ որն անջատվում է պրոցեսի ընթացքում: Թերմոդինամիկայում կիրառվում է հակառակ նշանակումը (Q), այսինքն թերմոդինամիկական դրական ջերմությունը ընդունվում է հավասար թերմոդինամիկական բացասական ջերմությանը՝ $Q = -Q$: Աշխատանքը համարվում է դրական, եթե կատարում է համակարգը և ընդհակառակը՝ բացասական, եթե կատարվում է համակարգի նկատմամբ: Քիմիական ռեակցիաները լինում են էկզոթերմ՝ եթե ընթանում են ջերմության անջատումով, և էնդոթերմ, եթե ընթանում են ջերմության կլանումով: Էկզոթերմ ռեակցիաների թվին են պատկանում պարզ նյութերից միացությունների առաջացման ռեակցիաները, օրինակ.



էնդոթերմ ռեակցիաների օրինակներ են՝



Քիմիական ռեակցիաների գրանցումը ջերմէֆեկտի հետ միասին կրում է քերմոսիմիական հավասարում անունը: Այդպիսի հավասարումներ են նաև ագրեգատային փոխարկման պրոցեսները, օրինակ.



Թերմոդինամիկական հավասարումների հետ կարելի է կատարել հանրահաշվական գործողություններ:

Եթե պրոցեսը իզոխոր է, ապա $V = \text{const}$, $dV = 0$, $PdV = 0$ և

$$dQ = dU, \text{ իսկ } Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (30)$$

որտեղ $Q_v = -Q$ կոչվում է պրոցեսի կամ քիմիական ռեակցիայի ջերմէֆեկտ հաստատուն ծավալի դեպքում: Q_v -ն հավասար է համակարգի ներքին էներգիայի նվազմանը:

Եթե պրոցեսը կամ ռեակցիան իզոբար է, ապա $dQ = dU + PdV$ հավասարման ինտեգրումից կստացվի.

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad (31)$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V, \quad Q_p = Q_v + P\Delta V = Q_v + \Delta nRT, \quad (31 \text{ ա})$$

Կիրառելով 1 մոլ իդեալական գազի նկատմամբ, որը ջերմաստիճանի փոփոխությունն է 1° , կստանանք (22) հավասարումը՝ $C_p - C_v = R$:

Այժմ (31) հավասարումը ձևափոխենք հետևյալ կերպ.

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1); \quad (31 \text{ բ}),$$

էներջին հավասարման մեջ կատարենք նշանակում.

$$H \equiv U + PV \quad (32)$$

Այդ դեպքում (31) հավասարումը կստանա հետևյալ տեսքը.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (33)$$

$$dQ_p = dH, \quad (33 \text{ ա})$$

թերի առաջացման ջերմէֆեկտների գումարը՝ հաշվի առնելով
 ռեակցիայի ստեխիոմետրական հավասարման գործակիցները.

$$AB + CD \rightarrow AC + BD + Q_x, \quad Q_x = (Q_{AC} + Q_{BD}) - (Q_{AB} + Q_{CD}),$$

Հինգերորդ հեռանկ: Ռեակցիայի ջերմային էֆեկտը հավասար է
 ելանյութերի այրման ջերմությունների գումարից հանած վերջանյու-
 թերի այրման ջերմությունների գումարը՝ հաշվի առնելով ռեակցիա-
 յի ստեխիոմետրական հավասարման գործակիցները:

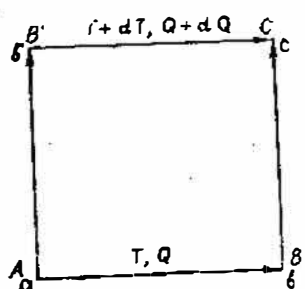
Հեսի օրենքի օգնությամբ կարելի է որոշել նաև սովորապես
 (հիդրատացման), լուծման, շեղոքացման և այլ պրոցեսների ջերմէ-
 ֆեկտները:

10. ՋԵՐՄԷՖԵԿՏԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ: ԿԻՐԽՆՈՅԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Շատ հաճախ հարկ է լինում իմանալ ռեակցիաների ջերմէ-
 ֆեկտները բարձր ջերմաստիճաններում, այսինչ՝ թերմոքիմիական
 մեծությունների աղյուսակում պարունակվում են միայն ստանդարտ
 ջերմէֆեկտներ, որոնք համապատասխանում են 25°C (293°K) և
 1 մթն ճնշման: Քննարկենք այս հարցը ներքոհիշյալ ընդհանրաց-
 ված քիմիական ռեակցիայի օրինակի վրա.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$$

որտեղ $A_1, A_2, \dots$ ելանյութերն են, իսկ $A'_1, A'_2, \dots$ վերջանյութերը:



ՊՅ. 18 $A \rightarrow C + Q$
 ռեակցիայի իրականացումը
 պատկերող օրինակ:

կետում տաքացնում ենք մինչև $T + dT$, որի համար ծախսվում է
 ջերմության հետևյալ քանակությունը.

$$(\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \dots) dT = \sum (\nu' C') dT:$$

Հետևաբար, abc ճանապարհին համապատասխանող ջերմէֆեկտը
 կլինի

$$Q_1 = Q - \sum (\nu' C') dT,$$

$A \rightarrow C$ փոխարկումը կարելի է իրականացնել նաև այլ ուղիով:
 Սկզբից տաքացնենք ելանյութերը մինչև $T + dT$ (պոչ), որի հա-
 մար կծախսվի հետևյալ քանակությամբ ջերմություն.

$$(\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \dots) dT = \sum (\nu C) dT,$$

այնուհետև պրոցեսը տանենք հաստատուն $T + dT$ ջերմաստիճանում
 ($b'c$ ուղի): Քանի որ Q -ն դիտում ենք որպես անընդհատ ֆունկցիա
 T -ից, ապա ջերմաստիճանի աննշան փոքր փոփոխությունը կհա-
 մապատասխանի ջերմէֆեկտի նույնպես աննշան փոփոխության.
 այսինքն՝ $(T + dT)$ -ին կհամապատասխանի $Q + dQ$: Հետևապես,
 $ab'c$ ճանապարհի վրա գումարային ջերմէֆեկտը հավասար կլինի.

$$Q_2 = Q + dQ - \sum (\nu C) dT:$$

Եթե պրոցեսը ընթանում է կա՛մ հաստատուն ծավալի, կա՛մ հաստա-
 տուն ճնշման տակ, ապա համաձայն Հեսի օրենքի $Q_1 = Q_2$, այսինքն՝

$$Q_v - \sum (\nu' C'_v) dT = Q_v + dQ_v - \sum (\nu C_v) dT$$

և

$$Q_p - \sum (\nu' C'_p) dT = Q_p + dQ_p - \sum (\nu C_p) dT,$$

որտեղից

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum (\nu C_v) - \sum (\nu' C'_v) = \sum (\nu C)_v$$

և

$$\frac{dQ_p}{dT} = \sum (\nu C_p) - \sum (\nu' C'_p) = \sum (\nu C)_p:$$

Այս հավասարումները կարելի է գրել առանց ինդեքսների, սակայն
 պետք է հիշել, որ նրանք կիրառելիս անհրաժեշտ է նշել պրոցեսի
 իզոխոր կամ իզոբար լինելը.

$$\frac{dQ}{dT} = \sum (\nu C): \quad (34)$$

Այստեղ $\sum (\nu C)$ -ն ցույց է տալիս ելանյութերի և վերջանյութերի գու-
 մարային ջերմունակությունների աարբերությունը: (34) հավասա-
 րումը կոչվում է Կիրխհոֆի բանաձև, որը ինտեգրելով, կստանանք.

$$Q = Q_0 + \int_0^T \sum (\nu C) dT \quad \text{կամ} \quad Q = Q_{T_0} + \int_{T_0}^T \sum (\nu C) dT: \quad (35)$$

Առաջին դեպքում Q_0 -ն ջերմէֆեկտն է բացարձակ զրոյում, իսկ երկ-
 րորդ դեպքում՝ Q_{T_0} -ն նույնն է T_0 ջերմաստիճանում: Q_0 -ն հաշվելու
 համար հարկավոր է իմանալ ջերմունակությունների կախումը ջեր-
 մաստիճանից, պրոցեսի ջերմէֆեկտը որևէ ջերմաստիճանում (դի-

ցութ, սենյակային ջերմաստիճանում): (35) հավասարումը կարելի է օգտագործել, եթե նույնիսկ հայտնի չէ ջերմունակությունների ջերմաստիճանային կախումը: Այս պարագայում Q_{T_0} -ն կունենա պայմանական արժեք՝ որոշված T_0 -ից T ջերմաստիճանային տիրույթում:

II. ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ՕՐԵՆՔԸ

1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԴՐՈՒՅՑՆԵՐ, ԴՐԱԿԱՆ ԵՎ ՔԱՑԱՍՍԱԿԱՆ, ԴԱՐՁԵԼԻ ԵՎ ՈՉ ԴԱՐՁԵԼԻ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի օգնությամբ կարելի է ճշտորեն կազմել թերմոդինամիկական պրոցեսների էներգետիկ բաշխումը, սակայն նրանով չի կարելի կանխորոշել պրոցեսի ընթացման հնարավորությունը և ընթացքը:

Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը, առաջին օրենքի նման լինելով մարդկային դարավոր փորձի ընդհանրացման արդյունք, հենվում է կուտակված հսկայական փորձնական նյութի վրա:

Երկրորդ օրենքի մաթեմատիկական ձևակերպումը առաջին անգամ տրվել է Կառնոյի կողմից (1824), իսկ այնուհետև զարգացվել է Կլաուզիուսի, Թոմսոնի (լորդ Կելվին), Գիբսի և ուրիշների կողմից:

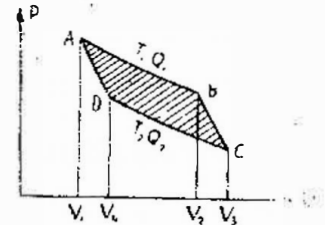
Ըստ Թոմսոնի, ասարեք տեսակի էներգիաները ձգտում են վերածվելու ջերմության, իսկ ջերմությունն իր հերթին ձգտում է բոլոր մարմինների միջև բաշխվել հավասարաչափ կերպով: Այսինքն՝ բնության մեջ տեղի է ունենում ջերմային էներգիայի անընդհատ ցրման պրոցես: Ըստ Կլաուզիուսի, ջերմությունը երբեք սառը մարմնից տաքին չի անցնում, այն դեպքում, երբ հակառակ պրոցեսը տեղի է ունենում ինքն իրեն:

Եթե առաջին օրենքի համար վիճակի ֆունկցիա է հանդիսանում ներքին էներգիան, ապա երկրորդ օրենքի համար այդպիսի ֆունկցիա է հանդիսանում էնտալպիան: Այն դեպքում, երբ մեկուսացված համակարգերի ներքին էներգիան հաստատուն է, նրա էնտրոպիան բոլոր ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսների դեպքում մեծանում է: Ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսները, օրինակ, ջերմության հոսքը տաքից սառը մարմնին, ճնշման տակ գտնվող գազի ընդարձակվելը ճնշման նվազման հետևանքով, ջրի հոսքը բարձր մակարդակից ավելի ցածր մակարդակը, կոչվում են դրական պրոցեսներ: Հակադիր պրոցեսները կոչվում են բացասական: Բացասական պրոցեսը կարող է իրականացվել, եթե այն զուգորդվի մի որևէ դրական պրոցեսի հետ: Այս իմաստով ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսը դարձելի չէ, քանի որ հակադարձ ուղղությամբ պրոցեսը ինքնաբերաբար չի կարող ընթանալ: Բայց այս վերջինը կարելի է իրականացնել արտաքինից էներգիա հաղորդելու միջոցով: Ուրեմն, ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսը կարող է լինել դարձելի և ոչ դարձելի: Դարձելիությունը հնարավոր է ապահովել պրոցեսը տանելով անսահման դանդաղ իրար հաջորդող անսահման մեծ թվով հավասարակշռված վիճակների վրայով այնպես, որ հակադարձ պրոցեսը իրականացվի ան-

սահման փոքր հակադրող ուժ գործադրելու միջոցով: Դարձելի պրոցեսի օրինակ է իդեալական գազի ընդարձակումը և սեղմումը դանդաղ, որի մեջ առանց շփման միաց է շարժվում:

2. ԵՐՁԱՆԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍ, ԿԱՌՆՈՑԻ ՑԻԿԼԸ

Ինչպես վերը նշվեց, շրջանային պրոցեսը կամ ցիկլը կարող է լինել դարձելի և ոչ-դարձելի: Քննարկեք Կառնոյի դարձելի ցիկլը, որ կատարում է մեկ մոլ իդեալական գազը (որի ելային վիճակը գծ. 19-ի վրա արտահայտվում է A կետով): Այդ վիճակում T_1 ջերմաստիճանում գտնվող 1 մոլ իդեալական գազը իզոթերմ պայմաններում տաքացուցիչից ստանալով Q_1 ջերմություն, իզոթերմորեն ընդարձակվում է (AB) և ծավալը V_1 -ից դառնում է V_2 , որի շրջնորհիվ գազը կատարում է A_1 ծավալային աշխատանք:



Գծ. 19. Կառնոյի ցիկլը:

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \text{մակ. } ABV_2V_1 \quad (\omega)$$

B կետում, որը կամայական է, տաքացուցիչը անջատում ու թույլ են տալիս, որ գազը ադիաբատորեն ընդարձակվի (BC): Այնտեղ գազը աշխատանք է կատարում իր ներքին էներգիայի հաշվին, որի հետևանքով նրա ջերմաստիճանը իջնում է մինչև T_2 ($T_1 > T_2$).

$$A_2 = C_v(T_1 - T_2) = \text{մակ. } BCV_2V_1 \quad (\rho)$$

C կետը նույնպես կամայական է: Այդ վիճակում V_3 ծավալով գազը միացնում են T_2 ջերմաստիճան ունեցող սառցարանին և իզոթերմորեն (CD) սեղմում մինչև V_4 ծավալ: Կատարվում է իզոթերմ ծավալային A_3 աշխատանք, անջատված Q_2 ջերմությունը վանվում է սառցարանի կողմից:

$$-Q_2 = A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = \text{մակ. } CDV_4V_3 \quad (\tau)$$

D-ն արդեն կամայական կետ չէ: Այն պետք է գտնվի A կետով անցնող ադիաբատի վրա, որպեսզի ցիկլային պրոցես ստացվի: Այդ կետում գազը անջատում են սառցարանից և ադիաբատորեն սեղմում մինչև A կետը (նորից ջերմաստիճանը բարձրանում է և դառնում T_1 , իսկ ծավալը V_1), կատարվում է A_4 աշխատանք:

$$A_4 = C_v(T_2 - T_1) = \text{մակ. } DAV_1V_4 \quad (\eta)$$

BC և DA ճանապարհներին C_v -ն նույնն է, քանի որ ներքին էներգիան, հետևապես և ջերմունակությունը իդեալական գազի դեպքում ծավալի փոփոխությունից կախված չէ: ABCD ցիկլի ընթացքում կատարված լրիվ աշխատանքը հավասար է.

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = \dots$$

$$+ RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_1 - Q_2 \quad (4)$$

Ստացված աշխատանքը դրական է, քանի որ $Q_1 > Q_2$, այսինքն՝ դադր տաքացուցիչից վերցրել է Q_1 և սառցարանին է տվել Q_2 քանակությամբ ջերմություն, որոնց տարբերությունը փոխարկվել է դրական (օգտակար) A աշխատանքի:

Այժմ կատարենք որոշ ձևափոխություն գումարային աշխատանքի (6) արտահայտության հետ: BC և DA կորերի համար ադիաբատի հավասարումներ են՝ BC -ի համար $T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1}$, DA -ի համար $T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1}$,

Այդ արտահայտությունները բաժանելով իրար վրա և $(K-1)$ աստիճանի արմատ հանելով, կստանանք.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Այս արտահայտությունը տեղադրելով (6) հավասարման մեջ, կբաժանենք.

$$A = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Իսկ քանի որ ըստ (ա) հավասարման $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$, ապա

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta \quad (36)$$

դ-ն կոչվում է օգտակար գործողության գործակից և ցույց է տալիս, թե դարձելի ցիկլային պրոցեսի դեպքում տաքացուցիչից վերցրած ջերմության ո՞ր մասն է վերածվում աշխատանքի: $\eta = 0$, եթե $T_1 = T_2$: Ուրեմն, եթե համակարգում ջերմային հավասարակշռություն է ստեղծվել, ապա ջերմությունը աշխատանքի աղբյուր չի կարող հանդիսանալ: Միայն սահմանային անիրականանալի (իդեալական) պրոցեսների դեպքում, երբ սառցարանի ջերմաստիճանը հավասար է բացարձակ զրոյի ($T_2 = 0$), $\eta = 1$: Կառնոն ցույց է տվել, որ (36) բանաձևն իր ուժը չի կորցնում դարձելի ցիկլային աշխատանք կատարող ցանկացած նյութի դեպքում:

Կառնոյի ցիկլի ըննարկումից հետևում է, որ ջերմությունը ինքնիրեն (սպontան) սառը մարմնից տաքին չի կարող անցնել: Այս եզրակացությունը հնարավորություն է ապրիս կանխատեսելու պրոցեսի ուղղությունը. դա թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի էությունն է: Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը ձևակերպել են տարբեր հե-

ղինակներ: Այդ ձևակերպումներն ըստ ձևի տարբեր են, բայց ըստ բովանդակության՝ նույնը: Յիկլի միակ արդյունքը բացասական պրոցես չի լինի չի կարող (կատուգիտ): Ջերմությունը սառը մարմնից տաքին երբեք չի կարող անցնել: Համակարգի ամենասառը մարմնի ջերմությունը չի կարող աշխատանքի աղբյուր հանդիսանալ (Թոմսոն):

Հետևաբար, անհնար է ստեղծել այնպիսի մի շարժիչ, որ աշխատանք կատարի, օգտագործելով որևէ աղբյուրի էներգիան, որի ջերմաստիճանը նույնն է, ինչ որ շարժիչինը:

Այս բոլորից Թոմսոնը եզրակացրեց, որ փակ համակարգում ջերմային էներգիան ցրվում է, այսինքն՝ բաշխվում է հավասարաչափ և դառնում անօգտագործելի: Իսկ համակարգի էներգիայի անօգտագործելի (կամ ցրված) մասը քանակապես արտահայտելու չափանիշը էնտրոպիան է:

3. ԷՆՏՐՈՊԻԱ

որտեղից՝

(37)

Կառնոյի անվերջ փոքր ցիկլ կարելի է կառուցել երկու ձևով՝ ա) անվերջ փոքր իզոթերմեր օգտագործելով, որի դեպքում (37) հավասարումը կստանա հետևյալ տեսքը.

$$-\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0, \quad (38)$$

բ) Կամ անվերջ փոքր ջերմաստիճանային տարբերություն ստեղծող ադիաբատներ վերցնելով: Այս դեպքում (36) հավասարումից կըստացվի.

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}, \text{ որտեղից՝ } Q = T \frac{dA}{dT}, \quad (39)$$

Կառնոյի յուրաքանչյուր դարձելի ցիկլ կարելի է փոխարինել անսահման մեծ թվով անվերջ փոքր ցիկլերով, որի հետևանքով (38) հավասարումը կարելի է գրել հետևյալ կերպ.

$$\left(\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} \right) + \left(\frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} \right) + \left(\frac{dQ_1'''}{T_1'''} - \frac{dQ_2'''}{T_2'''} \right) + \dots =$$

$$= \sum \frac{dQ}{T} = 0,$$

Այսպիսով, ստացվում է անվերջ մեծ թվով անվերջ փոքր գումարելիների գումար, որը կարելի է փոխարինել փակ ուղղաձող ինտեգրալով.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (40)$$

Հաճախ $\frac{dQ}{T}$ հարաբերությունը կոչում են բերված ջերմության:

(40) արտահայտությունը ցույց է տալիս, որ ցիկլի բերված ջերմությունների գումարը հավասար է զրոյի:

Հայտնի է, որ եթե փակ ուղղաձող վերցված ինտեգրալը հավասար է զրոյի, ապա գոյություն ունի մի այնպիսի ֆունկցիա, որի լրիվ դիֆերենցիալը հավասար է ընդինաեզրալ մեծությանը: Վիճակի այդ հատուկ ֆունկցիան կոչվում է Էնտալպիա, որը ներշնակելով S տառով, կատանանք.

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad dQ = T dS, \quad (41)$$

Էնտրոպիան ներքին էներգիայի նման վիճակի ֆունկցիա է՝ dS -ը լրիվ դիֆերենցիալ է և $S_2 - S_1$ տարբերությունը կախված չէ ճանապարհի ձևից: Ընդհանրապես՝

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (42)$$

Հավասարման նշանը վերաբերում է դարձելի, իսկ անհավասարության նշանը՝ ոչ դարձելի պրոցեսներին:

Հաշվի առնելով (42)-ը թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի անալիտիկ արտահայտությունը կարելի է գրել հետևյալ հավասարման տեսքով.

$$TdS \geq dU + dA \quad \text{կամ} \quad dA \leq TdS - dU, \quad (43)$$

սակայն՝ այլ ֆիզիկական իմաստ: Էնտրոպիան ջերմության այն քանակությունն է, որը ցրվում է 1° -ով մարմինը տաքացնելիս:

Էնտրոպիան ժավալի, մասսայի նման էքստենսիվության (տարողության) գործոն է, դրան հակառակ ջերմաստիճանը՝ ճնշման, ուժի նման ինտենսիվության գործոն է: Ընդհանուր առմամբ էներգիայի յուրաքանչյուր ժեսակ կարելի է արտահայտել որպես երկու

մեծությունների՝ ինտենսիվության և էքստենսիվության գործոնների արտադրյալ: Օրինակ՝ պոտենցիալ էներգիան հավասար է Fdh , այսինքն F -ը ուժն է, dh -ը բարձրությունը, էլեկտրական էներգիան հավասար է Edq , որտեղ E -ն էլեկտրաշարժ ուժն է, իսկ dq -ն էլեկտրականության քանակությունը, մակերեսային էներգիան հավասար է σds , որտեղ σ -ն մակերեսային լարումն է, իսկ ds -ը մակերեսի փոփոխությունը: Բերված արտահայտություններում F , E , σ մեծությունները ինտենսիվության, իսկ h , q , S էքստենսիվության գործոններ են: Ինչպես յուրաքանչյուր էքստենսիվության գործոն, այնպես և էնտրոպիան գումարվող (ադիտիվ) հատկություն ունի և համեմատական է զանգվածին:

4. ԻՊԵԱԼԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ԷՆՏՐՈՊԻԱՆ ԵՎ ԷՆՏՐՈՊԻԱԿԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՆԵՐ

Կիրառելով (42)-ը իդեալական գազի մասնակցությամբ ընթացող դարձելի պրոցեսների նկատմամբ և օգտագործելով թերմոդինամիկայի առաջին օրենքից արտածված (23) հավասարումը, կստանանք.

$$TdS = PdV + C_v dT \quad \text{կամ} \quad dS = \frac{P}{T} dV + \frac{C_v}{T} dT \quad (44)$$

և

$$TdS = -VdP + C_p dT \quad \text{կամ} \quad dS = -\frac{V}{T} dP + \frac{C_p}{T} dT, \quad (45)$$

Ընդունելով, որ C_v -ն և C_p -ն անկախ են T -ից, (44)-ի ինտեգրումից կստանանք (նկատի ունենալով, որ $PV = RT$).

$$dS = \frac{R}{V} dV + \frac{C_v}{V} dT \quad \text{և} \quad S = R \ln V + C_v \ln T + S_0, \quad (44 \text{ ա})$$

S_0 -ն ինտեգրման հաստատուն է, որի արժեքը հայտնի չէ: Այդ պատճառով որոշվում է էնտրոպիայի փոփոխությունը (երկու տարբեր վիճակներում էնտրոպիայի տարբերությունը).

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (44 \text{ բ})$$

Եթե ջերմունակությունը ջերմաստիճանից ֆունկցիա է, ապա

$$C_v = C_0 + aT + bT^2 + \dots$$

որտեղից

$$S = R \ln V + C_0 \ln T + aT + \frac{b}{2} T^2 + \dots + S_0 \quad (44 \text{ ք})$$

կամ՝

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \dots \quad (44 \text{ ք})$$

Եթե վերցնենք (45) հավասարումը, ապա նորից նկատի ունենալով $PV = RT$, կստանանք.

$$dS = -\frac{R}{P} dP + C_p \frac{dT}{T} \quad \text{և} \\ S = -R \ln P - C_p dT + S_0, \quad (45 \text{ ա})$$

կամ՝

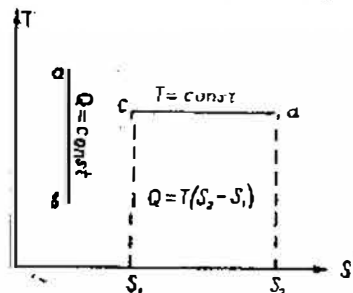
$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{P_1}{P_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (45 \text{ բ})$$

Իսկ ջերմունակությունը ջերմաստիճանից կախված լինելու դեպքում՝

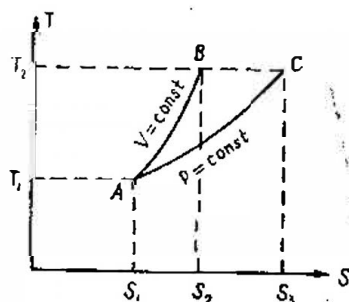
$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{P_1}{P_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \dots \quad (45 \text{ գ})$$

Էնտրոպիական դիագրամները գրաֆիկորեն արտահայտում են $S = f(T)$ ֆունկցիան:

ա) Ադիաբատ դարձելի պրոցեսի դեպքում, երբ $Q = \text{const}$, $dQ = 0$ և $S = \text{const}$, $dS = 0$: $T-S$ դիագրամում ադիաբատը կարտահայտվի ab ուղղահայաց գծով (գծ. 20):



Գծ. 20. Իզոթերմի և ադիաբատի էնտրոպիական դիագրամը:



Գծ. 21. Իզոբարի և իզոխորի էնտրոպիական դիագրամը:

բ) Իզոթերմ պրոցեսի դեպքում $T = \text{const}$ և $Q = T(S_2 - S_1)$, $T-S$ դիագրամում իզոթերմը կարտահայտվի cd հորիզոնական գծով

(գծ. 20), Մակերես cdS_2S_1 -ը ցույց է տալիս ջերմության այն քանակությունը, որն ստանում է ուսումնասիրվող համակարգը, ընդ որում $A = Q$ և $\Delta S = \frac{Q}{T}$: Եթե պրոցեսը ագրեգատային փոխարկում է, ապա Q -ն ֆազային փոխարկման համար անհրաժեշտ ջերմությունն է: գ) Իզոխորի հավասարումը կարելի է ստանալ (44բ) հավասարումից.

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,3 \cdot C_v \lg \frac{T_2}{T_1}, \quad (44 \text{ Բ})$$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,3 \cdot C_p \lg \frac{T_2}{T_1}, \quad (45 \text{ դ})$$

Քանի որ $C_p > C_v$, ապա իզոխոր պրոցեսի դեպքում էնտրոպիայի ավելի փոքր փոփոխությամբ տեղի կունենա ջերմաստիճանի միևնույն $(T_2 - T_1)$ աստիճանականության, քան իզոբարի (գծ. 21) դեպքում:

5. ԷՆՏՐՈՊԻԱՅԻ ՎԻՃԱԿԱԳՐԱԿԱՆ ՄԵԿԱՆԱՌՈՒՄԸ

Քերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքն ունի վիճակագրական բնույթ և կիրառելի է միայն մեծ թվով մասնիկներից բաղկացած համակարգերի համար:

Այդպիսի համակարգերի հատկությունները բնութագրվում են հավանականության տեսության օրենքներով, որոնք հնարավորություն են տալիս որոշելու համակարգի հավանական վիճակը:

Երկրորդ օրենքի վիճակագրական բնույթի հաստատումը հնարավորություն տվեց որոշելու էնտրոպիայի վիճակագրական բնույթը: Տարբերում են Քերմոդինամիկական և մաթեմատիկական հավանականություններ: Քերմոդինամիկական հավանականությունն է կախված այն միկրովիճակների թվից, որոնց միջոցով կարելի է իրականացնել տվյալ համակարգի մակրովիճակը: Համակարգի մաթեմատիկական հավանականությունը հավասար է Քերմոդինամիկական հավանականության և հնարավոր միկրովիճակների ընդհանուր թվի հարաբերությանը: Մաթեմատիկական հավանականությունը $\ll 1$, իսկ Քերմոդինամիկական հավանականությունը $\gg 1$:

Բուլցմանը ցույց տվեց, որ համակարգի էնտրոպիան ֆունկցիա է նրա վիճակի հավանականությունից (ա).

$$S = f(\omega), \quad (ա)$$

որտեղ ω -ն համակարգի Քերմոդինամիկական հավանականությունն է: Այդ ֆունկցիայի տեսքը պարզելու համար քննարկենք երկու Քերմոդինամիկական համակարգեր, որոնց էնտրոպիաներն են S_1 , S_2 և Քերմոդինամիկական հավանականությունները՝ ω_1 և ω_2 : Այդ երկուսից կազմենք մեկ համակարգ, որի էնտրոպիան կլինի S և Քերմոդինամիկական հավանականությունը՝ ω : Ըստ հավանականությունների տեսության.

$$\omega = \omega_1 \cdot \omega_2$$

(բ)

Հաշվի առնելով (ω)-ն կարելի է գրել:

$$S_1 = f(\omega_1) \quad \text{և} \quad S_2 = f(\omega_2):$$

Քանի որ էնտրոպիան ադիտիվ մեծություն է, ապա համակարգի ընդհանուր էնտրոպիան հավասար է:

$$S = S_1 + S_2$$

կամ՝

$$f(\omega) = f(\omega_1) + f(\omega_2) = f(\omega_1 \cdot \omega_2): \quad (4)$$

Նախ դիֆերենցենք (q)-ն ըստ ω_1 -ի:

$$\omega_2 f'(\omega_1 \omega_2) = f'(\omega_1),$$

իսկ հետո ըստ ω_2 -ի, կտացվի

$$f'(\omega_1 \cdot \omega_2) + \omega_1 \omega_2 f''(\omega_1 \cdot \omega_2) = 0,$$

կամ՝

$$f'(\omega) + \omega f''(\omega) = 0 \quad \text{և} \quad \frac{f''(\omega)}{f'(\omega)} = -\frac{1}{\omega}.$$

Քաղմապատկելով վերջին արտահայտության երկու կողմը $d\omega$ -ով և ինտեգրելով, կստանանք:

$$\ln f'(\omega) = -\ln \omega + \ln K \quad \text{կամ} \quad f'(\omega) = \frac{K}{\omega}.$$

$\ln K$ -ն ինտեգրման հաստատունն է: Վերջին արտահայտության երկու կողմը բաղմապատկելով $d\omega$ -ով, կտացվի:

$$f'(\omega) d\omega = K \frac{d\omega}{\omega},$$

Սրա ինտեգրումից կտացվի $f(\omega) = K \ln \omega + \text{const}$, որտեղ K -ն Քուլցմանի հաստատունն է:

Սակայն ըստ (q)-ի այստեղ $\text{const} = 0$, հետևաբար:

$$S = K \ln \omega: \quad (46)$$

Քուլցմանի հաստատունը՝

$$K = \frac{R}{N_0} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ էրգ/աստված},$$

6. ԱՋԱՏ ԷՆԵՐԳԻԱ ԵՎ ԳԻՐՍ-ՀԵԼՄՀՈԼՑԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Ըստ (43) հավասարման $dA \leq TdS - dU$, եթե $T = \text{const}$, ապա ինտեգրումից կստանանք:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

կամ՝

$$A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2),$$

կատարենք նշանակում:

$$F = U - TS: \quad (47)$$

Այդ դեպքում:

$$A \leq F_1 - F_2 = -\Delta F: \quad (48)$$

Այսինքն, հաստատուն ջերմաստիճանում համակարգի կատարած աշխատանքը հավասար է կամ փոքր F ֆունկցիայի նվազմանը: Ինչպիսին է նրա ֆիզիկական իմաստը: Նշանակելով $G = TS$ (47)

$$U = F + TS = F + G: \quad (47a)$$

Այս արտահայտությունը համեմատելով (48) հավասարման հետ, կնկատենք, որ հաստատուն ջերմաստիճանում ոչ թե ամբողջ ներքին էներգիան, այլ միայն նրա մի մասը կարող է վերածվել աշխատանքի: F -ը հենց այդ մասն է: էներգիայի այդ մասը կոչվում է ազատ էներգիա: Այսպիսով, ազատ էներգիան ներքին էներգիայի այն մասն է, որը հաստատուն ջերմաստիճանում կարող է վերածվել աշխատանքի: Եթե պրոցեսը դարձելի է, ապա այդ աշխատանքը մաքսիմալ է և հավասար է ազատ էներգիայի նվազմանը (ոչ դարձելի պրոցեսների դեպքում աշխատանքը ավելի փոքր է ստացվում): Ներքին էներգիայի այն մասը, որը հաստատուն ջերմաստիճանում աշխատանքի չի վերածվում (G) կոչվում է կապված էներգիա: Քանի որ $G = TS$, ապա $S = G/T$, հետևաբար՝ համակարգի էնտրոպիան T° -ին համապատասխանող կապված էներգիան է, S -ը այն մեծած էներգիայի չափն է, որն անընդունակ է աշխատանք կատարելու:

Այժմ ստանանք Գիբս-Հելմհոլցի մաքսիմալ աշխատանքի հավասարումը: Երբ $dA = PdV$, (43)-ից կստանանք:

$$dU = TdS - PdV: \quad (49)$$

Դիֆերենցենք (47) հավասարումը:

$$dF = dU - TdS - SdT: \quad (49a)$$

Այս հավասարման մեջ տեղադրելով dU -ի արժեքը (49)-ից, կստանանք:

$$dF = -PdV - SdT; \quad (50)$$

Քանի որ ըստ (47) հավասարման ազատ էներգիան համակարգի վիճակի ֆունկցիա է, ապա որպես անկախ փոփոխականներ վերցնելով V -ն և T -ն կունենանք

$$F = f(V, T) \text{ և } dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT;$$

$$+$$

Համեմատելով այս արտահայտությունը (50)-ի հետ, կստանանք.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \text{ և } \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad (51)$$

Այսինքն, ճնշումը համակարգի ազատ էներգիայի նվազման շափն է ծավալը մեկ միավորով աճելու դեպքում ($T = \text{const}$), իսկ էնտրոպիան ազատ էներգիայի նվազման շափն է, երբ ջերմաստիճանը աճում է 1° -ով ($V = \text{const}$): S -ը տեղադրելով (51) հավասարումից (47) հավասարման մեջ, կստանանք.

$$F = U - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V;$$

Այս հավասարումը գրենք համակարգի երկու վիճակների համար.

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V \text{ և } F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V;$$

Իրարից հանելով և նկատի ունենալով (48)-ը, հաստատուն ծավալի դեպքում կստանանք (հաշվի առնելով, որ $U_1 - U_2 = Q_V$ և $F_1 - F_2 = \Delta A$).

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \frac{\partial (F_1 - F_2)_V}{\partial T}$$

$$A_V = Q_V + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V; \quad (52)$$

Այս արտահայտությունը կոչվում է Գիբս-Հելմհոլցի մաֆսիմալ աշխատանքի հավասարում: F -ը կոչվում է նաև իզոթերմալ-իզոթերմալ թերմոդինամիկական պոտենցիալ:

7. ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ԺՆՇՄԱՆ ԴԵՊԵՈՒՄ

Եթե թերմոդինամիկական համակարգը աշխատանք է կատարում հաստատուն ճնշման տակ, ապա բացի ծավալային աշխատանքից

քից այն կարող է կատարել նաև որևէ այլ աշխատանք: Այդ ընդհանուր դեպքի համար թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը կարելի է գրել այսպես.

$$dQ = dU + dA + PdV \text{ կամ } dA = dQ - dU - PdV,$$

իսկ $dQ \leq TdS$; Հետևաբար՝

$$dA \leq TdS - dU - PdV; \quad (53)$$

Հնդունելով T -ն և P -ն հաստատուն, (53)-ը ինտեգրելուց հետո կրտանանք.

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1),$$

$$A \leq (U_1 - TS_1 + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2);$$

Նշանակելով

$$Z = U - TS + PV = H - TS, \quad (54)$$

կստանանք՝

$$A \leq Z_1 - Z_2 = \Delta Z; \quad (55)$$

Այստեղ Z -ը թերմոդինամիկական վիճակի նոր ֆունկցիա է, որը կոչվում է իզոթերմալ-իզոթերմալ թերմոդինամիկական պոտենցիալ հաստատուն ճնշման դեպքում, կամ Գիբսի ազատ էներգիա:

Դիտելով Z -ը որպես ֆունկցիա P -ից ու T -ից և $Z = f(P, T)$ -ն քննարկելով այնպես, ինչպես $F = f(V, T)$ ֆունկցիան, նորից կստանանք Գիբս-Հելմհոլցի մաթեմատիկական աշխատանքի հավասարումը իզոթերմալ պայմանի համար.

$$A_P = Q_P + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_P; \quad (56)$$

8. ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐ ԵՎ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Շարադրվածից հետևում է, որ թերմոդինամիկական ցանկացած համակարգ կարելի է նկարագրել չորս պարամետրերով՝ U , H , F և Z , որոնք կոչվում են բնութագրական ֆունկցիալներ: Համակարգի յուրաքանչյուր հատկություն կարելի է արտահայտել այդ ֆունկցիաներով կամ նրանց ածանցյալներով, որոնց օգտագործումը կախված է կոնկրետ պայմաններից: Որոշ դեպքերում էնտրոպիան նույնպես համարվում է բնութագրական ֆունկցիա: Այդ բնութագրական ֆունկցիաների մաթեմատիկական արտահայտությունները հայտնի են՝ (49, 50).

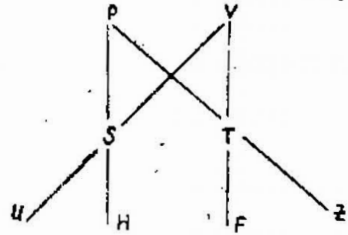
$$U=f(V, S), \quad dU=TdS-PdV, \quad (49)$$

$$F=f(V, T), \quad dF=-PdV-SdT, \quad (50)$$

$$\begin{aligned} Z=f(P, T), \quad dZ=VdP-SdT \\ H=f(P, S), \quad dH=VdP+TdS \end{aligned} \quad (57)$$

Վերջին երկու հավասարումները կարելի է ստանալ համապատասխանաբար՝ (54) և $H=U+PV$ արտահայտությունները դիֆերենցելով և նրանց մեջ dU -ի արժեքը (49)-ից՝ $dU=TdS-PdV$ տեղադրելով:

Բնութագրական ֆունկցիաների փոխադարձ կապը կարելի է արտահայտել նաև սխեմատիկ ձևով.



Այժմ քննարկենք միջակայության հավասարակշռության պայմանների մասին:

Եթե պրոցեսը իզոթերմ է և դարձելի, ապա հավասարակշռության պայման է հանդիսանում երկու տարրեր փոխանցելու թերմոդինամիկական պոտենցիալի հաստատուն լինելը: (49) հավասարման՝ $TdS=dU+PdV$ ինտեգրումից, եթե P -ն և T -ն հաստատուն են, կստանանք.

$$T(S_2-S_1)=U_2-U_1+P(V_2-V_1),$$

$$U_1-TS_1+PV_1=U_2-TS_2+PV_2 \text{ և } Z_1=Z_2,$$

Հավասարակշռության ավելի ընդհանուր պայմանները արտահայտվում են Գիբսի կոդից առաջ քաշված դրուժներսի՝ Լսո Գիբսի, հավասարակշռություն կարող է ստեղծվել միայն դարձելի պրոցեսներում: Դարձելի պրոցեսների համար $dS=\frac{dQ}{T}$ և, քանի որ

$dQ=dU+PdV$, ապա $dS-\frac{dU+PdV}{T}=0$, որտեղից բխում է, որ $(dS)_{u,v}=0$: Սա հավասարակշռության բավարար պայման է:

Լսո Գիբսի մեկուսացված համակարգը, որի ծավալը և էներգիան հաստատուն են, գտնվում է հավասարակշռության մեջ, եթե նրա էնտրոպիան հաստատուն է: Ինքն իրեն (սպոնտան) ընթացող պրոցեսի ընթացքում համակարգի էնտրոպիան աճում է և հավասարակշռության ստեղծման պահին նա առավելագույն արժեք ունի՝ $S \rightarrow S_{\max}=\text{const}$,

$$(dS)_{u,v} \geq 0, \quad (ա)$$

Այս պայմանի առկայության դեպքում համակարգը գտնվում է կայուն հավասարակշռության մեջ:

Ե՛

Հաշվի առնելով, որ $dF=-PdV-SdT$ և $dZ=VdP+TdS$ կրճատացվի, որ կայուն հավասարակշռության դեպքում.

$$(dF)_{V,T} \leq 0 \text{ և } (dZ)_{P,T} \geq 0: \quad (բ)$$

(բ) պայմանից հետևում է, որ պրոցեսի ընթացքում F -ը (կամ Z -ը) նվազում է և հավասարակշռության ստեղծման պահին ունենում նվազագույն արժեք: Իսկ էնտրոպիան այդ դեպքում ձգտում է մաքսիմալ արժեքի:

9. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ

Քիմիական ռեակցիաների դեպքում բացի էնթալպից, ծավալից և ջերմաստիճանից տեղի է ունենում նաև կոնցենտրացիայի փոփոխություն:

Այդպիսի համակարգերում հավասարակշռությունը ընթացիկում համար Գիբսը օգտագործել է մի պարամետր (փոփոխական), որը կոչվել է քիմիական պոտենցիալ:

Քիմիական պոտենցիալը T և P պարամետրերի նման ինտենսիվության գործոն է: Համակարգի ամբողջ քիմիական էներգիան, ինչպես էներգիայի մյուս տեսակները կարելի է արտահայտել որպես ինտենսիվության (μ) և տարողության (էքստենսիվության) գործոնների արտադրյալ՝ μdn , որտեղ dn -ը մոլերի թվի փոփոխությունն է: Հավասարակշռության վիճակում քիմիական էներգիայի փոխարկում տեղի չի ունենում, այսինքն.

$$\sum \mu dn = 0, \quad (գ)$$

Մասնատիկորեն քիմիական պոտենցիալը բնութագրական ֆունկցիաների մասնակի ածանցյալն է ըստ համակարգի տվյալ կոմպոնենտի մոլերի թվի (ընդունելով մյուս պարամետրերը և կոմպոնենտները հաստատուն).

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_2, n_3, \dots} & \mu_1 &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{P, S, n_2, n_3, \dots} \\ \mu_1 &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{V, T, n_2, n_3, \dots} & \mu_1 &= \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2, n_3, \dots} \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Քանի որ U -ն, H -ը, F -ը և Z -ը վիճակի ֆունկցիաներ են, ապա՝ $n_{1-1}=\text{const}$ և $n_1 \neq \text{const}$ պայմանի համար.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{P, S} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{P, T}, \quad (59)$$

Այսպիսով, քիմիական պոտենցիալը բնութագրական ֆունկցիաների փոփոխության շարժանիշ է: Տարբեր համակարգեր կառնվեն հավասարակշռության վիճակում, եթե նրանց քիմիական պոտենցիալներն իրար հավասար լինեն.

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_i$$

10. ՖԱԶԱՅԻՆ, ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ:
ԿԼԱՌԻՋԻՌԻՍ-ԿԼԱՊԵՅՐՈՆԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի կիրառմամբ կարելի է պարզել ֆազային փոխարկումների օրինաչափությունները:

Դիֆերենցիալ (54)-ը, նկատի ունենալով, որ $TdS = dU + PdV$, կստանանք.

$$dZ = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad \text{և} \\ dZ = VdP - SdT: \quad (60)$$

Դիցուք, քննարկում ենք հեղուկ-գոլորշի հավասարակշռությունը: Հավասարակշռության ընդհանուր պայմանի համաձայն

$$dZ_1 = dZ_2$$

հետևաբար.

$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT,$$

որտեղից

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (61)$$

Դարձելի պրոցեսի համար ըստ (42)-ի

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = S_2 - S_1, \quad (62)$$

Հեղուկ-գոլորշի անցման համար ΔQ -ն 1 մոլ նյութի ֆազային փոխարկման թաքնված ջերմությունն է՝ λ -ն.

$$S_2 - S_1 = \frac{\lambda}{T}, \quad (63)$$

Տեղադրելով (63)-ը (61)-ի մեջ, կստացվի.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)} \quad (64)$$

Քնական է, որ $V_2 \gg V_1$ (օրինակ, 1 մոլ ջրի դեպքում նորմալ պայմաններում $V_2 = 22400 \text{ սմ}^3$, իսկ $V_1 = 18 \text{ սմ}^3$): Ուրեմն՝ $V_2 - V_1 \approx V_2$: Ընդունելով, որ գոլորշու վիճակը նկարագրվում է իդեալական գազի օրենքներով, կարելի է գրել. $V_2 = \frac{RT}{P}$: Այս բոլորը հաշվի

առնելուց հետո (64) հավասարումից կստացվի.

66

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \cdot P}{RT^2}, \quad (65)$$

որտեղից

$$\frac{dP}{P} = d \ln P = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \quad (66)$$

Ընդունելով, որ ջերմաստիճանային փոքր միջակայքում λ -ն և R -ը T -ից ֆունկցիա չեն (66)-ը կարելի է ինտեգրել T_1 -ից T_2 միջակայքի համար.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad \text{կամ} \quad \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\lambda}{4.57} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}, \quad (67)$$

Անորոշ ինտեգրման դեպքում կստացվի.

$$\ln P = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad \text{կամ} \quad \lg P = -\frac{\lambda}{4.57} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (68)$$

և

$$P = P_0 e^{-\frac{\lambda}{RT}} \quad (P_0 = \text{const}), \quad (68 \text{ ա})$$

(68)-ից հետևում է, որ $\ln P$ (կամ $\lg P$) և $1/T$ կախվածությունը արտահայտվում է գծային օրենքով: Ուղիղի և աբսցիսի միջև կազմված անկյան տանգենտից կարելի է հաշվել քննարկվող հեղուկի գոլորշիացման թաքնված ջերմությունը՝ $\lambda = R \tan \alpha$: (67)-ը հնարավորություն է տալիս հաշվելու հեղուկի հոման ջերմաստիճանը ցանկացած ճնշման դեպքում, երբ հայտնի է թեկուզ մեկ ճնշման համար եռման ջերմաստիճանը և λ -ն կամ հակառակը: Այդ նույն խնդիրը կարելի է լուծել նաև $\ln P - 1/T$ գրաֆիկական կախվածությունից:

III. ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ԵՐՐՈՐԻ ՕՐԵՆՔԻ ՄԱՍԻՆ ԿԱՄ ՆԵՐՆՍՏԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ

Քիմիական թերմոդինամիկան քանակապես նկարագրում է հավասարակշռական վիճակը: Ինչպես ցույց տրվեց, այդ հարցի քննարկման համար շատ կարևոր մեծություն է մաքսիմալ աշխատանքը, որի ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է Դիբս-

Հելմհոլցի հավասարումով՝ $A = Q + T \frac{dA}{dT}$: Այդ հավասարումից կստացվի.

$$AdT - TdA = QdT,$$

Սրա երկու մասերը բաժանենք T^2 վրա, կստացվի.

$$\frac{AdT - TdA}{T^2} = -\frac{QdT}{T^2}$$

$$-\frac{d}{dT} \left(\frac{A}{T} \right) = \frac{QdT}{T^2}, \quad (69)$$

Այժմ (69)-ը ինտեգրենք T_0 -ից T -ի սահմաններում.

$$-\frac{A}{T} \Big|_{T_0}^T = -\int_{T_0}^T \frac{QdT}{T^2}$$

$$-\frac{A}{T} + \frac{A_0}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{QdT}{T^2},$$

որտեղից

$$A - \frac{A_0}{T_0} T = T \int_{T_0}^T \frac{QdT}{T^2}, \quad (70)$$

(70)-ից հետևում է, որ A -ն հաշվելու համար անհրաժեշտ է, նախ իմանալ Q -ի կախումը ջերմաստիճանից, երկրորդ, իմանալ T_0 ջերմաստիճանում A_0 -ի արժեքը: Որոշ դեպքերում, օրինակ, պինդ նյութերի փոխադարձ մոդիֆիկացիոն ձևափոխության ժամանակ, $A_0 = 0$: Այս դեպքի համար.

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{QdT}{T^2}, \quad (71)$$

իսկ ընդհանրապես.

$$A = -T \int_{T_0}^T \frac{QdT}{T^2}, \quad (72)$$

Կոնդենսացված համակարգերի համար $A = f(T)$ և $Q = f(T)$ ֆունկցիաները գրաֆիկորեն պատկերված են գծ. 22-ի վրա: Նրանից բխում է, որ երբ $T \rightarrow 0$, ապա՝ $A_0 \rightarrow 0$ և $Q_0 \rightarrow 0$: Ըստ Ներնստի (1906)՝ բացարձակ զրո ջերմաստիճանում ոչ միայն $A_0 = Q_0$, այլ նաև.

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_{T=0} = \left(\frac{dA}{dT} \right)_{T=0} = 0, \quad (73)$$

(73)-ից հետևում է նույնպես, որ բացարձակ զրո ջերմաստիճանում նյութերի էնտրոպիան հավասար է զրո:

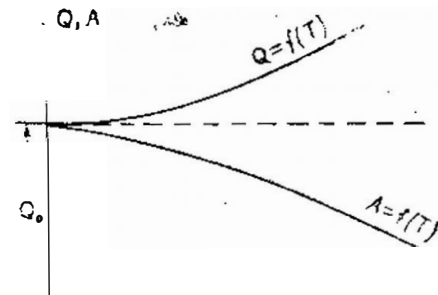
Այդ եզրակացությունները միասին վերցրած կոչվում են Ներնստի ջերմային օրենք, որը հնարավորություն է տալիս ա-

ռանց փորձնական տվյալների օգնությամբ դիմելու, հաշվել պրոցեսի մաքսիմալ աշխատանքը, հետևաբար նաև հավասարակշռության հաստատունը: Բացարձակ զրոյին մոտ ջերմաստիճանում կոնդենսացված նյութի ճնշման, ծավալի փոփոխություններ տեղի չեն ունենում:

Մի խոսքով, պինդ անհատական (մաքուր) նյութերի հատկությունները բացարձակ զրո ջերմաստիճանում և նրան մոտ ջերմաստիճանում դադարում են կախված լինել ջերմաստիճանից: Բացարձակ զրոյում պինդ համակարգերում ընթացող բոլոր պրոցեսները չեն ուղեկցվում էնտրոպիայի փոփոխությամբ:

Ներնստի ջերմային տեսությունը հաճախ անվանում են թերմոդինամիկայի երրորդ օրենք, որը չի բխում ոչ առաջին, ոչ էլ երկրորդ օրենքից:

Այդ օրենքը բացարձակ զրոյի շահանջու ակզբունքի մասին է, որը կարելի է ձևակերպել այսպես. ամենափոքր է ստեղծել մի մեքենա, որը մաքուր սառեցնի միևնույն բացարձակ զրո աստիճան՝ նրանից ամբողջովին խլելով ջերմությունը:



Գծ. 22. A -ի և Q -ի ջերմաստիճանային կախումը ըստ Ներնստի ջերմային տեսության:

ԳԼՈՒՆ ԵՐՐՈՐԴ

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՈՒԹՅՈՒՆ

1. ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՈՒԹՅՈՒՆ

1. ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՁԵՎԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐ ԵՎ ՀԱՍԿԱՑՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Հավասարակշռությունը կարող է լինել կայուն, անկայուն և հարաբերական:

Կայուն ճավասարակշռության դեպքում արտաքին պայմանները լայն միջակայքում փոփոխելիս համակարգը իր վիճակը չի փոխում:

Քանի որ P -ն և T -ն անկախ փոփոխականներ են, ապա հավասարակշռության առաջին պայմանը՝ (ա) փաստորեն հանդիսանում է նույնություն, իսկ հավասարումների (բ) համակարգում յուրաքանչյուր μ ֆունկցիա է P -ից, T -ից և բաղադրիչների կոնցենտրացիաներից: Ուրեմն յուրաքանչյուր տող կազմված է Φ հատ փոփոխականներից, քանի որ յուրաքանչյուր բաղադրիչ բաշխված է Φ թվով ֆազերի միջև: Ունենք K հատ բաղադրիչ, այսինքն՝ K հատ տող:

Եթե յուրաքանչյուր բաղադրիչի մոլյար բաժինը N_i է, ապա՝ $\sum_{i=1}^K N_i = 1$:

Պարզ է, որ i -երորդ բաղադրիչի մոլյար բաժինը կարելի է իմանալ, եթե $i=1$ հատ բաղադրիչների մոլյար բաժինները հայտնի են՝ $N_1 =$

$= 1 - \sum_{i=2}^{i-1} N_i$: Այսպիսով, անկախ փոփոխականների ընդհանուր թիվը

կլինի՝ $\Phi = (K-1) + 2$, որտեղ 2-ը P -ն և T -ն են: Յուրաքանչյուր տողում ունենք $\Phi-1$ հատ հավասարում, այսինքն երկու ֆազերի միջև մեկ հավասարում, կամ երեքի միջև երկուս և այլն: Համակարգում կա K հատ բաղադրիչ, կամ K տող, հետևաբար $K-1$ հատ փոփոխական: Ուրեմն, հավասարումների թիվը կլինի՝ $K(\Phi-1)$:

Բնական է, որ հավասարումների թիվը չի կարող փոփոխականների թվից մեծ լինել: Այսինքն, $K(\Phi-1) \leq K(K-1) + 2$ կամ $C + K(\Phi-1) = \Phi(K-1) + 2$: C -ն ազատության աստիճան է և $C = [\Phi(K-1) + 2] - [K(\Phi-1)]$, որտեղից.

$$C = K - \Phi + 2. \quad (1)$$

(1) արտահայտությունը կոչվում է Գիբսի ֆազերի կանոն: Եթե համակարգի T -ն հաստատուն է, իսկ P -ն փոփոխական (կամ հակառակը), ապա հավասարումը կստանա՝ $C = K - \Phi + 1$ տեսքը: Իսկ եթե համակարգի վրա ազդում է նաև մի երրորդ անկախ փոփոխական, օրինակ, մագնիսական դաշտ, ապա Գիբսի հավասարումը կդառանա՝ $C = K - \Phi + 3$ տեսքը: (1)-ից երևում է, որ ինչքան բաղադրիչների թիվը շատ լինի, այնքան ազատության աստիճանների թիվը մեծ կլինի: Գործնական շատ հարցեր՝ համաձուլվածքների և աղերի բարդ խառնուրդների թերմոդինամիկական մշակումները կարելի է լուծել ֆազերի կանոնի կիրառմամբ:

Գիբսի ֆազերի կանոնից բխում է, որ անկախ փոփոխականներն անընդհատ փոփոխելիս անընդհատ փոփոխվում է նաև համակարգի վիճակը: Սա կոչվում է անընդհատության սկզբունք, որը ընկած է ֆիզիկաբանական հետազոտությունների հիմքում: Բայց բավական է, որ համակարգում տեղի ունենա ֆազերի թվի փոփոխություն, որպեսզի համակարգի հատկությունները թույլ բաժնե փոփոխվեն: Այս դեպքում խզվում է անընդհատության սկզբունքը:

3. ՎԻՃԱԿԻ ԴԻԱԳՐԱՄ: ՄԻԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐ

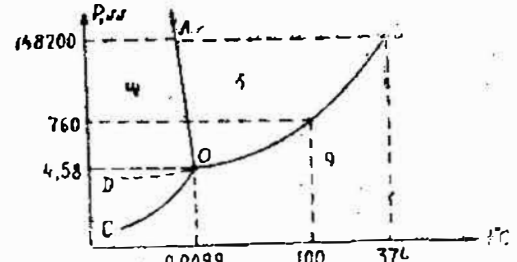
Ինչպես նշվեց, հետերոգեն համակարգի վիճակը նկարագրվում է $f(P, T, C) = 0$ հավասարումով: P , T և C կոորդինատներից կազմված եռյակի տարածության մեջ P , T և C պարամետրերի ունեցող

համակարգի վիճակը կնկարագրվի մի կետով: Այդ պարամետրերի փոփոխության հետ այդ կետը կտեղաշարժվի, տարածության մեջ առաջացնելով շատ բարդ պատկեր: Այդ պատճառով գործնականում օգտվում են երկչափ կոորդինատային համակարգերից, օրինակ՝ $P-T$, $C-T$: Համակարգի վիճակի հավասարման երկչափ գրաֆիկական պատկերումը կոչվում է վիճակի դիագրամ:

Հատ (1)-ի, եթե $K=1$, ապա $\Phi=3$: Սա նշանակում է, որ միակոմպոնենտ համակարգը (պարզ կամ բարդ նյութ) կարող է հանդես գալ առավելագույն 3 ֆազերում:

Այժմ որպես միակոմպոնենտ համակարգի օրինակ քննարկենք ջրի վիճակի դիագրամը՝ $P-t$ կոորդինատներով (գծ. 23): Գծագիրը բերված է առանց մասշտաբի, քանի որ այն ընդգրկում է ճնշման շատ մեծ տիրույթ:

OB կորի երկայնքով հեղուկ ջուրը (h) և գոլորշին (g) գտնվում են հավասարակշռության մեջ: Այդ կորից ներքև գոյություն ունի միայն գոլորշի, իսկ նրանից վերև՝ միայն հեղուկ: B-ն կրիտիկական կետն է (ջրի համար $T_k=374^\circ\text{C}$ և $P_k=195$ մթն): T_k -ից բարձր ջերմաստիճաններում գոլորշին չի հեղուկանալ: AOC մարզը պինդ ջրի (սառույցի) մարզն է: OC կորը արտահայտում է սառույց-գոլորշի հավասարակշռությունը: Դա սոփոխման կետն է: Տեսականորեն OC գիծը պետք է շարունակվի մինչև բացարձակ զրո ջերմաստիճան: OD կետագիծը արտահայտում է գեոցրոնցրած ջրի վրա գոլորշիների ճնշման կախվածությունը ջերմաստիճանից: Գերցուրտ վիճակը անկայուն է, այդ պատճառով էլ O կետից ցածր ջերմաստիճանում սառույցն ու ջուրը իրար հետ հավասարակշռության մեջ չեն կարող գտնվել: O կետը կոչվում է եռյակ կետ, որտեղ ազատության աստիճանը՝ $C=0$ և իրար հետ հավասարակշռության մեջ են գտնվում պինդ, հեղուկ և գոլորշի ֆազերը ($P=4,58$ մմ և $t=0,0099^\circ\text{C}$): O կետը ինվարիանտ է: Նշանակում է, որ այդ կետում հնարավոր չէ փոփոխել կամ P -ն, կամ T -ն առանց փոփոխելու հավասարակշռության մեջ գտնվող ֆազերի թիվը:



Գծ. 23. Ջրի վիճակի դիագրամ:

ՕA կորը արտահայտում է պինդ և հեղուկ ֆազերի հավասարակշռությունը: Ջրի համար ՕA կորը բնութագրական է նրանով, որ այն թեքված է դեպի ձախ: Այդ նշանակում է, որ ճնշման մեծացման հետ սառույցի հալման ջերմաստիճանն ընկնում է, այսինչ մյուս նյութերի համար ճնշման մեծացմանը ուղեկցում է ջերմաստիճանի նույնպես մեծացում: Ջրի համար դա բացատրվում է նրանով, որ այն սառչելով նրա ծավալը մեծանում է: OC և OB կորերը նկարագրվում են կլավորիտ-կլավայրոնի հավասարումով:

Մասնավոր դեպքում՝

$$\frac{d \ln P_{\gamma}}{dT} = \frac{\lambda_{\gamma} - \lambda_{\epsilon}}{RT^2} - \frac{L}{RT^2}$$

որենող 1-ը սառույցի հալման թաքնված ջերմությունն է:

Հեղուկների գոլորշիացման պրոցեսների համար որոշ կիրառական նշանակություն ունի Տրուտոնի կանոնը: Ըստ այդ կանոնի գոլորշիացման մոլյար էնտալպիան շատ հեղուկների համար հաստատուն է և հավասար 21 կալ.աստ.⁻¹մոլ.⁻¹:

$$\Delta S_{\text{գոլ}} = \frac{\Delta H}{T_{\text{հա}}} = 21 \text{ կալ. աստ.}^{-1} \text{մոլ.}^{-1}$$

Այստեղ $T_{\text{հա}}$ -ը հեղուկի եռման ջերմաստիճանն է 1 մթն. ճնշման տակ:

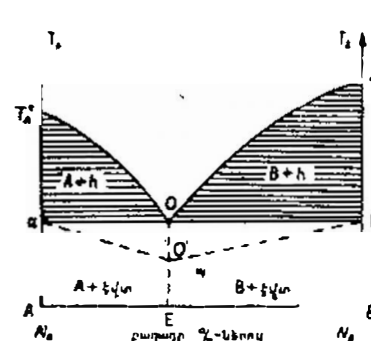
4. ԵՐԿԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐ: ԲԻՆԱՐ ՄԻԱՀԱՆՈՒՅԹՆԵՐԻ ԹԵՐՄԻԿ ԱՆԱԼԻԶ

Երկկոմպոնենտ համակարգերի համար $K=2$ և ֆազերի կանոնը գրվում է $C=\Phi-4$ ձևով: Պարզ է, որ հավասարակշռության վիճակում ֆազերի թիվը 4-ից ավելի չի կարող լինել, քանի որ ազատության աստիճանը բացասական տրժեք ունենալ չի կարող: Այդպիսի համակարգի վիճակի ընդհանուր հավասարումն է $f(P, T, C_1, C_2)=0$: Պինդ նյութերից և միահալույթներից կազմված համակարգերի համար ճնշումը որպես անկախ փոփոխական իր իմաստը կորցնում է: Եթե համակարգը երկկոմպոնենտ է, ապա բաղադրիչներից մեկի կոնցենտրացիան կարելի է արտահայտել մյուս կոմպոնենտի միջոցով, քանի որ մոլյար բաժինների գումարը 1-ի է հավասար: Այսպիսով, հեղուկ և պինդ ֆազերից բաղկացած կոնցենտրացված համակարգերը կարելի է նկարագրել երկու փոփոխականներով (T և C):

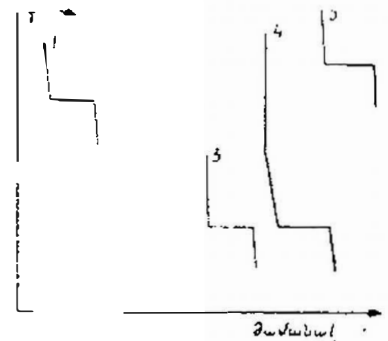
Ակնհայտ է, որ նման համակարգերի վիճակը կարելի է արդեն գրաֆիկորեն պատկերել երկչափ կոորդինատների համակարգով, օգտվելով $C=\Phi-3$ հավասարումից: Օրդինատների առանցքը հանդիսանում է ջերմաստիճանը, իսկ տեսքիսների առանցքը՝ արտահայտում է միահալույթի բաղադրությունը ($\%$ -ներով կամ մոլյար բաժիններով), որը կոչվում է բարիցենտրիկ առանցք՝ AB (գծ. 24):

Բինար միահալույթների վիճակի դիագրամները օգտագործվում են հետերոգեն համակարգում որևէ ֆազի գոյությունը, նրա քանակը և խառնուրդի բաղադրությունը որոշելու համար (մետաղագիտության, սիլիկատային արտադրության մեջ, աղերի վերամշակման գործում): Այդ մեթոդը, որ կոչվում է ֆիզիկա-քիմիական անալիզ, հիմնադրել է Կուռնակովը: Տվյալ զույգի (բինար խառնուրդի) վիճակի դիագրամը կազմելու համար առաջին հերթին կառուցվում է միահալույթների տարբեր բաղադրությունների համար ցրտեցման կամ ճալման կորերը (գծ. 25), որի համար մաքուր նյութի կամ հայտնի բաղադրությամբ միահալույթը հալեցնում են և ապա դանդաղ սառեցնում (ցրտեցնում): Այդ ընթացքում հալույթի մեջ ընկղմած թերմոզույգի միջոցով ժամանակ առ ժամանակ չափում են

ջերմաստիճանը: Մաքուր նյութի ($K=1$) ցրտեցման կորը ունենում է 1 կամ 5 տեսքը (գծ. 25):



Գծ. 24. Պարզ էվտեկտիկով համակարգի վիճակի դիագրամը:



Գծ. 25 Սառեցման կամ հալման տարբեր կորեր:

Այդ կորի հորիզոնական մասը (կանգառը) համարյա զուգահեռ է լինում աբսցիսների առանցքին, որովհետև անջատվող բյուրեղացման ջերմությունը մոտավորապես հավասար է ջերմահաղորդականությամբ պայմանավորված ջերմության կորստին, այսինքն՝ համակարգի ջերմաստիճանը մինչև լրիվ բյուրեղացումը մնում է հաստատուն հեղուկ և պինդ ֆազերի միջև հավասարակշռություն ստեղծվելու հետևանքով:

Կորի հորիզոնական մասը շարունակելով մինչև օրդինատների առանցքի հետ հատվելը, կարելի է որոշել բյուրեղացման (հալման) ջերմաստիճանը: Այս ձևով կազմում են բինար միահալույթի ցրտեցման կորերը, իսկ այնուհետև նրանց հիման վրա նաև վիճակի դիագրամը:

Գոյություն ունեն բինար միահալույթների վիճակն արտահայտող հետևյալ տիպի դիագրամներ.

ա) Նեկու նյութերն իրար մեջ լրիվ լուծվում են հեղուկ վիճակում, բայց բոլորովին չեն լուծվում պինդ վիճակում: Այս դեպքում վիճակի դիագրամը արտահայտվում է գծ. 24-ի բերված տեսքով:

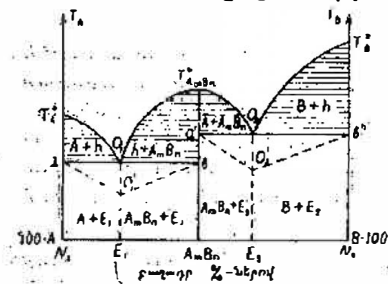
Բնչպես երևում է գծ. 25-ից ցրտեցման (հալման) կորերը արտահայտվում են տարբեր տեսքով, ընդ որում 3 կորը ունի մաքուր նյութի ցրտեցման կորի տեսքը, այսինքն՝ երկու կոմպոնենտներն էլ (ի տարբերություն 2 և 4 կորերի) միաժամանակ բյուրեղանում են և անջատվում հաստատուն քանակական հարաբերությամբ: Քանակական այդ հարաբերությունը համապատասխանող խառնուրդը կոչվում է էվտեկտիկ խառնուրդ (E), որի ներսում երկու բաղադրիչների միջև բաժանման մակերես չկա:

Այդ խառնուրդի բյուրեղային ձևով անջատումը կատարվում է յուրաքանչյուր բինար խառնուրդի դեպքում, սակայն, եթե հենց սկզբից բինար խառնուրդի բաղադրությունը համապատասխանում է էվտեկտիկ խառնուրդի բաղադրությանը, ապա ցրտեցման կորը ունենում է մաքուր նյութի ցրտեցման կորի տեսքը: Էվտեկտիկ խառնուրդը նույնպես երկկոմպոնենտային համակարգ է և նրա մեջ շատ

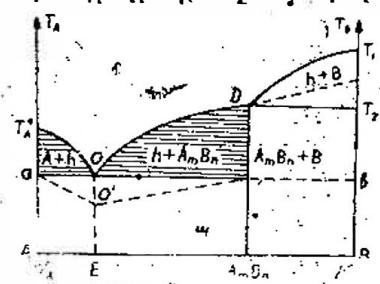
մանր հատիկներով առկա են երկու կոմպոնենտների բյուրեղները: Ուրեմն էվտեկտիկ խառնուրդը համապետ չէ:

Մեկ էվտեկտիկ խառնուրդ պարունակող բինար միահալույթները կոչվում են պարզ էվտեկտիկայով խառնուրդներ, որոնց վիճակի դիագրամը ունենում է միայն մի, այսպես կոչված, թամանի եռանկյուն (20°C զծ. 24), որը ստացվում է սառեցման կորերի վրա ստացվող հորիզոնական հատվածները Օ կետով անցնող ab հորիզոնականին ուղղահայաց ուղղորթությամբ տեղադրելով: Գծ. 24-ի վրա պատկերված t_{OEt} մասը կոչվում է լիկվիդուսի (հեղուկ) մարզ, շտրիխներով արված մասերը հետերոգեն մարզեր են, իսկ ab հորիզոնականից ներքև՝ ալլիդուսի (սինդ) մարզ: Գծագրից երևում է, թե նշված ամեն մի մարզը ինչ ֆազերից է բաղկացած: Օ կետում հավասարակշռության մեջ են գտնվում երեք ֆազեր՝ հեղուկ A, հեղուկ B և պինդ ֆազ, Հատման Օ կետը ինվարիանտ է ($C=0-3=3-3=0$):

բ) Երկու նյութեր իրար հետ մեկ կամ մի քանի բիմիսական միացություն են առաջացնում (գծ. 26): Վիճակի դիագրամը այս դեպքում



Գծ. 26. Երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը՝ կոմպոնենտ հալման կետով քիմիական միացությամբ:

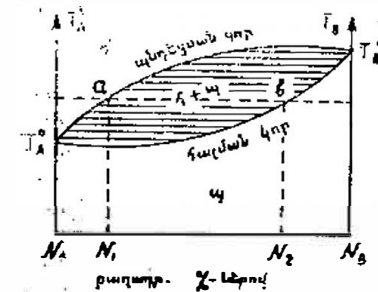


Գծ. 27. Երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը՝ ինկոնդուսենտ հալման կետով քիմիական միացությամբ:

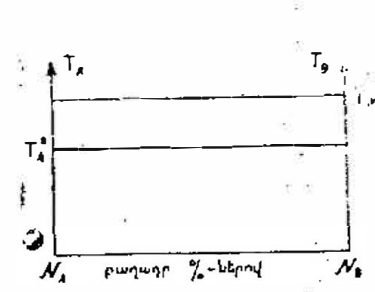
քում կարծես կազմված է երկու պարզ էվտեկտիկա ունեցող դիագրամների միացումից: Այդ դիագրամները առաջացնող բինար խառնուրդներն են՝ $A + A_mB_n$ և $A_mB_n + B$: Նման դիագրամը այս դեպքում ունենում է երկու թամանի եռանկյուն, որոնց առկայությունը ցույց է տալիս, որ A և B կոմպոնենտները առաջացնում են միայն մի քիմիական միացություն (A_mB_n)՝ կոնցրոսենտ հալման կետով: Նշված ջերմաստիճանում քիմիական միացությունը կարող է մասամբ դիսոցվել: Այդ տիպի դիագրամները ունենում են գծ. 27 տեսքը: Այսպես, D կետում A_mB_n բաղադրության քիմիական միացությունը սկսվում է քայքայվել: Այս դեպքում D-ն կոչվում է ինկոնդուսենտ հալման կետ, որի դեպքում քիմիական միացությունը լրիվ ջերմային քայքայման է ենթարկվում, առաջացնելով բաղադրիչներից մեկը և միահալույթը, ընդ որում բյուրեղային և հեղուկ ֆազերի բաղադրությունը այս դեպքում իրար չեն համընկնում:

գ) Երկու նյութեր իրար մեջ լուծվում են անսահմանափակ քանակությամբ, թե պինդ վիճակում: Վիճակի դիագրամը այս դեպքում ունի գծ. 28-ում պատկերված տեսքը: Այդպիսի միահալույթներ ցրտեցնե-

լիս միաժամանակ երկու կոմպոնենտներն էլ բյուրեղանում են միասին, կազմելով մի բյուրեղային ցանց, որի մեջ մի կոմպոնենտի մասնիկների (ատոմների կամ իոնների) դասավորությունը նույնն է լինում, ինչ որ մաքուր կոմպոնենտի դեպքում: Այդ դեպքում պինդ



Գծ. 28. Երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը՝ կոմպոնենտների հեղուկ և պինդ վիճակում անսահմանափակ լուծելիության դեպքում:



Գծ. 29. Երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը, հեղուկ և պինդ վիճակում իրար մեջ բոլորովին լուծելիության դեպքում:

Ֆազում մաքուր նյութերի բյուրեղներ չեն լինում: Գծագրի վրա վերևի կորը կոչվում է լիկվիդուսի, իսկ ներքևինը՝ ալլիդուսի կորեր: Բաղադրության առանցքին զուգահեռ տարած որևէ գիծ հատում է միաժամանակ պնդացման և հալման կորերը: Այդ կետերից (a և b) իջեցրած ուղղահայացները հատում են բաղադրության առանցքը նույնպես երկու կետում: Նշանակում է միևնույն ջերմաստիճանին համապատասխանում են պինդ և հեղուկ ֆազերի տարբեր բաղադրություններ: Իսկ դիագրամի վրա որևէ ուղղահայաց գիծ հատում է հալման և պնդացման կորերը նույնպես երկու կետում, որոնցից մեկը ցույց է տալիս հալման սկիզբը, իսկ մյուսը պնդացման սկիզբը: Այս դեպքում ստացվող միահալույթը կոչվում է պինդ լուծույթ:

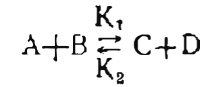
դ) Երկու նյութեր չեն լուծվում իրար մեջ, ոչ հեղուկ, ոչ պինդ վիճակում: Կոմպոնենտները այդ դեպքում, համակարգում իրենց պահում են որպես անկախ նյութեր և ունեն մաքուր նյութերին հատուկ ցրտեցման կորեր և մի նյութի բյուրեղացման ջերմաստիճանը չի ազդում մյուսի բյուրեղացման ջերմաստիճանի վրա (գծ. 29):

5. ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐ: ԳԻՐՍԻ ԵՌԱՆԿՅԱՆ ՄԵԹՈԴ

Եռկոմպոնենտ հետերոգեն հավասարակշռական համակարգերում որպես փոփոխականներ են հանդիսանում P, T և երկու կոնցենտրացիաները՝ C_1 և C_2 : Եռկոմպոնենտ համակարգի լրիվ դիագրամը կազմելու համար կամ ճնշումն են ընդունում հաստատուն (հատկապես կոնցենտրացիայի դեպքում), կամ ջերմաստիճանը, որից հետո արդեն համակարգի հատկությունները կարելի է բնութագրել եռյակի կոորդինատային համակարգով: Եթե եռկոմպոնենտ համակարգում երկու բաղադրիչներ իրենց հատկություններով խիստ տարբերվում են երրորդ բաղադրիչից, ապա վիճակի դիագրամը կազմելու համար հարմար է օգտվել սովորական կոորդինատներից: Օրինակ, երկու աղերի լուծույթի դեպքում երկու ա-

1 ՆԵՐԳՈՐԾՈՂ ԶԱՆԳՎԱԾՆԵՐԻ ՕՐԵՆԵՐԸ: ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԻՉՈՑԵՐԸ

Գուլպերգը և Վազեն քննարկելով հետևյալ ռեակցիան



գտել են, որ մի կողմից A և B, մյուս կողմից C և D նյութերի միջև գոյություն ունի ինչ-որ «խնամակցություն», և որ առաջին երկու նյութերի «ազդեցությունը» որոշվում է $K_1 m_A m_B$, իսկ երկրորդ նյութերին՝ $K_2 m_C m_D$ արտադրյալներով, որտեղ m-երը «ակտիվ զանգվածներն» են, իսկ K-երը խնամակցության գործակիցը: Տվյալ համակարգում հավասարակշռություն է հաստատվում այն ժամանակ, երբ հաստատուն ջերմաստիճանում $K_1 m_A m_B = K_2 m_C m_D$

Հետագայում որպես ակտիվ զանգված վերցրին նյութի կոնցենտրացիան, իսկ ազդեցության փոխարեն՝ ռեակցիայի արագությունը: Նշանակելով մոլյար կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար C_1, C_2, C_3 և C_4 , իսկ ռեակցիայի արագությունները W_1 և W_2 կստանանք.

$$W_1 = K_1 C_1 C_2 \text{ և } W_2 = K_2 C_3 C_4$$

Համակարգում հավասարակշռություն կատարվի եթե $W_1 = W_2$, այսինքն.

$$K_1 C_1 C_2 = K_2 C_3 C_4 \text{ կամ } \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} = \frac{K_1}{K_2} = K \quad (2)$$

որտեղ K և հաստատուն մեծություն է, հաստատուն V-ի և T-ի դեպքում:

Առաջին անգամ ներգործող զանգվածների օրենքը (ն. գ. օ.) զազանման և շատ նոսր լուծույթների համար թերմոդինամիկորեն դուրս է բերվել Վանտ-Հոֆի կողմից, որն այժմ ունի պատմական նշանակություն: Քիմիական հավասարակշռությունը քանակապես բնութագրելու համար որպես հիմք վերցվում է քիմիական պոտենցիալը: Հարցը հետևյալումն է: Ցույց տրվեց, որ եթե համակարգում քիմիական ռեակցիա չի ընթանում, ապա $Z = f(P, T)$ և

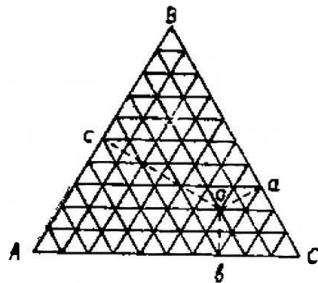
$$dZ = VdP - SdT \quad (3)$$

Եթե համակարգում քիմիական ռեակցիա է ընթանում, ապա տեղի է ունենում բաղադրության փոփոխություն Այդ դեպքում $Z = f(P, T, n_i)$ և

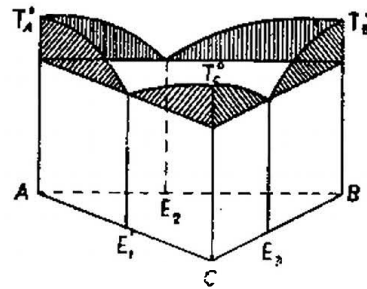
$$dZ = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i, \quad 4$$

որտեղ

առնցքների վրա տեղադրում են աղերի կոնցենտրացիան, իսկ երրորդի վրա՝ ջերմաստիճանը Իսկ եթե երեք բաղադրիչների հատկությունները իրար նման են, ապա հարմար է օգտվել եռանկյան մեթոդից, որ առաջարկել է Գիրսլի: Գիրսլի եռանկյան մեթոդը կայանում է հետևյալում: Կառուցում են հավասարակողմ եռանկյուն, որի յուրաքանչյուր բարձրությունը ընդունելով որպես միավոր, բաժանում են 10 կամ 100 հավասար մասերի և այդ բաժանման տեղերում եռանկյան կողմերին տանում զուգահեռ գծեր, որի հետևանքով ստացվում է ցանցանման լատիկեր (գծ. 30): Գծագրի գագաթները ներկայացնում են մաքուր կոմպոնենտները՝ A, B, C: Ակնհայտ է, որ եռանկյան կողմերը արտահայտում են բինար խառնուրդների բաղադրությունները, իսկ եռանկյան ներսում ամեն մի կետ տալիս է եռկոմպոնենտ համակարգի բաղադրությունը: Վերցնենք O կետը և նրանից եռանկյան երեք կողմերին տանենք ուղղահայացներ: Երկրաչափական հայտնի թեորեմի համաձայն այդ ուղղահայացների գումարը հավասար է եռանկյան բարձրությանը, հետևաբար, եռկոմպոնենտ համակարգի բաղադրությունը հավասար է այդ մասերի գումարին:



Գծ. 30. Եռանկյան դիագրամ:



Գծ. 31. Եռկոմպոնենտ համակարգի ծավալային դիագրամ:

Ընդ որում երեք կոմպոնենտների բաղադրությունը որոշվում է այդ ուղղահայացի երկարությամբ՝ հաշված եռանկյան կողմից: O կետը հեռու է BC կողմից 0,2 միավորով, հետևաբար A-ի բաղադրությունը հավասար է 0,2-ի (կամ 20%-ի), AC-ից հեռու է նույնպես 0,2-ով, իսկ AB-ից 0,6 (կամ 60 %) , ուրեմն B-ի և C-ի բաղադրությունները համապատասխանաբար կկազմեն 0,2 և 0,6:

Եթե վիճակի դիագրամը արտահայտում է երեք կոմպոնենտների բաղադրության և ջերմաստիճանի կախվածությամբ, ապա այդ դեպքում վիճակի դիագրամը հանդիսանում է ոչ թե երկչափ պատկեր, այլ եռչափ (տարածական): Պատկերված գծագրում (գծ. 31) կոմպոնենտները առաջացնում են պարզ վերելատիկա և հեղուկ վիճակում իրար մեջ լրիվ լուծվում են, իսկ պինդ վիճակում բոլորովին չեն լուծվում: Պատկերված պրիզմայի յուրաքանչյուր նիստ իրենից ներկայացնում է երկկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամը, իսկ պրիզմայի ներսում ամեն մի կետին համապատասխանում է եռկոմպոնենտ լուծույթ՝ տարբեր ջերմաստիճաններում:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$$

Դիցուք, քննարկվում է հետևյալ հավասարակշռված գազաֆազ քիմիական ռեակցիան.

$$\sum \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum \nu'_i A'_i \quad (5)$$

Այս հավասարումը կոչվում է ստեխիոմետրական, իսկ ν_i -ն և ν'_i -ն՝ ստեխիոմետրական գործակիցներ: Այս վերջինի ֆիզիկական իմաստից բխում է, որ

$$-\frac{dn_i}{\nu_i} = +\frac{dn_i}{\nu_i} \quad dx \quad (6)$$

Մի կողմից.

$$dZ = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu'_1 dn'_1 + \mu'_2 dn'_2 + \dots \quad (7)$$

Մյուս կողմից

$$-dn_i = \nu_i dx \text{ և } dn'_i = \nu'_i dx \quad (8)$$

Վերջին երկու հավասարումների զուգորդումից կստացվի.

$$dZ = VdP - SdT + (\sum \nu'_i \mu'_i - \sum \nu_i \mu_i) dx \quad (9)$$

Եթե համակարգում հավասարակշռություն է ստեղծված, ապա $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ և $dZ = 0$, Հետևաբար.

$$(\sum \nu'_i \mu'_i - \sum \nu_i \mu_i) dx = \sum (\nu \mu) dx = 0 \quad (9a)$$

Քանի որ $dx \neq 0$ (որովհետև $dx = 0$ ֆիզիկական իմաստ չունի), ապա

$$\sum \nu'_i \mu'_i - \sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (9 \text{ բ})$$

Քիմիական պոտենցիալի տվյալ կոմպոնենտի ճնշումից (կոնցենտրացիայից) ունեցած կախումն արտահայտված է հետևյալ հավասարումով.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

Այս արտահայտության մեջ μ_i^0 -ն քիմիական պոտենցիալի ստանդարտ արժեքն է ($\mu_i^0 = \mu_i = i(T)$), երբ $P_i = 1$, Քիմիական պոտենցիալի μ_i արժեքը տեղադրենք (9բ) հավասարման մեջ.

$$\sum \nu'_i \mu_i^{0'} + \sum \nu'_i RT \ln P'_i - \sum \nu_i \mu_i^0 - \sum \nu_i RT \ln P_i = 0,$$

որտեղից

$$RT [\sum \ln(P'_i)^{\nu'_i} - \sum \ln(P_i)^{\nu_i}] = \sum \nu_i \mu_i^0 - \sum \nu'_i \mu_i^{0'}$$

կամ՝

$$RT \ln \frac{\prod (P_i)^{\nu_i}}{\prod (P'_i)^{\nu'_i}} = \sum \nu_i \mu_i^0 - \sum \nu'_i \mu_i^{0'} \quad (10)$$

և

$$\ln \frac{\prod (P'_i)^{\nu'_i}}{\prod (P_i)^{\nu_i}} = \frac{\sum \nu_i \mu_i^0 - \sum \nu'_i \mu_i^{0'}}{RT} = f(T), \quad (10 \text{ ա})$$

Բնական է, որ եթե $T = \text{const}$ (իսկ այս պայմանն անհրաժեշտ է հավասարակշռության առկայության համար), ապա (10) հավասարման աջ մասը հաստատուն է, հաստատուն է նաև ձախ մասը: Այսինքն.

$$\ln \frac{\prod (P_i)^{\nu'_i}}{\prod (P_i)^{\nu_i}} = \text{const} - \ln K_p$$

կամ՝

$$\frac{\prod (P_i)^{\nu'_i}}{\prod (P_i)^{\nu_i}} = K_p, \quad (11)$$

Այս հավասարումը ներգործող զանգվածների օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է:

Ուրեմն.

$$RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0 - \sum \nu'_i \mu_i^{0'}, \quad (10 \text{ բ})$$

երբ $P = \text{const}$ և $T = \text{const}$, ապա

$$dZ = (\sum \nu'_i \mu_i^{0'} - \sum \nu_i \mu_i^0) dx = (\sum \nu'_i \mu_i^{0'} + \sum \nu_i RT \ln P'_i - \sum \nu_i \mu_i^0 - \sum \nu_i RT \ln P_i) dx,$$

$$dZ = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{\prod (P_i)^{\nu'_i}}{\prod (P_i)^{\nu_i}}$$

Վերջին հավասարման մեջ P -ն ոչ հավասարակշռական կոնցենտրացիան է:

$$\left[-\frac{dZ}{dx} \right]_{P,T} = RT \ln K_p - RT \ln \frac{\Pi(P_i)^{v_i}}{\Pi(P_i)^{v_i}}$$

Երբ $dx=1$, այսինքն՝ քիմիական ռեակցիայի ընթացքում փոխարկված նյութի քանակը հավասար է 1 մոլ համարժեքի, ապա

$$-\Delta Z = A_p = RT \left[\ln K_p - \ln \frac{\Pi(P_i)^{v_i}}{\Gamma(P_i)^{v_i}} \right], \quad (12)$$

Սա ռեակցիայի իզոբերմի հավասարումն է: Ցույց տրվեց, որ ΔZ -ն հավասար է համակարգի իզոբար-իզոթերմ պայմաններում կատարված աշխատանքին: Պարզ է, որ այդ աշխատանքը կլինի մաքսիմալ, եթե $P_i = P_i^* = 1$: Հետևաբար.

$$-\Delta Z_0 = A_p^0 = RT \ln K_p, \quad (13)$$

Նման դատողություններով կարելի է ցույց տալ, որ՝

$$-\Delta F_0 = A^0 = RT \ln K_c, \quad (13a)$$

Այդ հավասարումները ռեակցիայի իզոթերմներն են, երբ ռեագենտների ոչ հավասարակշռական ճնշումները (կամ կոնցենտրացիաները) հավասար են մեկ միավորի: Այդ աշխատանքները կոչվում են ստանդարտ կամ նորմալ աշխատանքներ:

Ամոնիակի սինթեզի նկատմամբ հավասարակշռության հաստատունն ունի K_p : $\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}$ տեսքը:

2. ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԱՐՏԱՀԱՅՏՄԱՆ ՁԵՎԵՐԸ

Վերը ստացված (11) հավասարման մեջ հավասարակշռության հաստատունը՝ K_p -ն, արտահայտված է պարզիալ ճնշումների միջոցով: Այդ վերջինները կարելի է արտահայտել նաև մոլյար կոնցենտրացիաների (C_i) միջոցով: Եթե քննարկվող գազերը իդեալական են, ապա

$$P_i V = n_i RT, \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT,$$

Փոխարինելով P_i -ն C_i -ով, կստացվի

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}, \quad (14)$$

որտեղ $\Delta v = \sum \nu_{\text{գազ}} - \sum \nu_{\text{լուծ.}}$

Սովալային կոնցենտրացիաների և ճնշումների փոխարեն հավասարակշռության հաստատունը կարելի է արտահայտել նաև մոլյար բաժիններով: Մոլյար բաժինը նշանակում են N տառով: Այն հավասար է մի նյութի մոլերի հարաբերությանը համակարգում առկա ամբողջ մոլերի թվին, կամ պարզիալ ճնշման և ընդհանուր ճնշման հարաբերությանը.

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{P_i}{\sum P_i}, \quad (15)$$

Այս դեպքում՝

$$K_N = \frac{N_1^{v_1} \cdot N_2^{v_2}}{N_1^{v_1} \cdot N_2^{v_2}}, \quad (16)$$

K_N -ի, K_p -ի և K_c -ի միջև կապը կարելի է ստանալ հետևյալ կերպ.

$$\frac{N_1^{v_1} \cdot N_2^{v_2}}{N_1^{v_1} \cdot N_2^{v_2}} K_p = K_N (P_{\text{գա}})^{\Delta v}, \quad (17)$$

Իսկ (14) և (17) հավասարումները իրար հետ բազմապատկելով հետևյալ կստացվի K_c -ի և K_N -ի միջև եղած կապը.

$$K_c = K_N \left(\frac{P_{\text{գա}}}{RT} \right)^{\Delta v}, \quad (18)$$

Եթե հավասարակշռական համակարգում մոլերի թվի փոփոխություն չի կատարվում ($\Delta v = 0$), ապա՝ $K_c = K_p = K_N$: Ի տարբերություն K_p -ի, K_N -ը կախված է ընդհանուր ճնշումից:

3. ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅԱՆ ՏԵՂԱՇԱՐԺԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Հավասարակշռության հաստատունի արժեքը կախված չէ այն բանից, թե ինչպես է ստեղծվում տվյալ հավասարակշռությունը: Ինչպես տեսական, այնպես էլ գործնական նշանակություն ունեցող խնդիրներ լուծելու համար անհրաժեշտ է պարզել այն հարցը, թե ինչպե՞ս կարելի է տեղաշարժել քիմիական հավասարակշռությունը: Ռեագենտների կոնցենտրացիաների փոփոխությունը չի կարող ազդել հավասարակշռության հաստատունի վրա, որովհետև կոնցենտրացիաների փոփոխությունը հավասար չափով կանդրադառնա ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագության վրա: Պետք է հիշել նաև հետևյալը: (2)-ից հետևում է, որ K -ն հավասար է ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագության հաստատունների հարաբերու-

Քլանը, իսկ, ինչպես ցույց կտրվի, արագություն հաստատունը
 ռեակցիաների կոնցենտրացիաներից անկախ մեծություն է:

(10)-ից հետևում է, որ $K = f(T)$: K -ի վրա շերմաստիճանի
 ազդեցությունը կանխորոշելու համար կարելի է օգտվել (13)-ից.

$$-\Delta Z^0 = RT \ln K_p = -\Delta H^0 + T \Delta S^0, \quad (19)$$

որտեղից.

$$K_p = e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-\Delta H^0/RT}, \quad (19 \text{ ա})$$

էկզոթերմ պրոցեսի դեպքում $-\Delta H^0 > 0$: Սա նշանակում է, որ,
 եթե պրոցեսը էկզոթերմ է, ապա շերմաստիճանի բարձրացման
 հետ K_p -ն պետք է նվազի: Եթե պրոցեսը էնդոթերմ է, ապա կդիտ-
 վի հակառակ երևույթը:

Համակարգում ընդհանուր ճնշումը հավասարակշռության դի-
 քի վրա կարող է ազդել միայն այն դեպքում, երբ պրոցեսն ընթա-
 նում է մոլերի թվի փոփոխությամբ: Օրինակ, $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$
 ռեակցիայի ընթացքում տեղի է ունենում ընդհանուր մոլերի թվի
 նվազում (4 մոլից 2 մոլ է ստացվում), այսինքն՝ պրոցեսն ընթա-
 նում է ինքնասեղմումով: Այս պարագային արտաքին ճնշման մե-
 ծացման հետ հավասարակշռությունը կտեղաշարժվի դեպի աջ, իսկ
 շերմաստիճանը բարձրացնելիս՝ դեպի ձախ: $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$
 ռեակցիայի դեպքում արտաքին ճնշման մեծացումը առաջ կբերի
 հավասարակշռության տեղաշարժ դեպի ձախ:

Ամփոփելով, կարելի է եզրակացնել, որ հավասարակշռության
 մեջ գտնվող համակարգի վրա արտաքին ունեցող գործոնով ազդելիս
 հավասարակշռությունը կտեղաշարժվի այնպես, որ բուլանա այդ
 գործոնի ազդեցությունը: Այս սահմանումը հայտնի է որպես Լե-
 Շատելյե-Քրաուների հավասարակշռության տեղաշարժի սկզբունք:

Եթե դարձելի պրոցեսին մասնակցում է մի որևէ նյութ, ապա
 այդ նյութը ենթարկվում է դիսոցման: Օրինակ, $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$,
 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ և այլն:

Այս դեպքում հավասարակշռական վիճակը քանակապես կա-
 բրելի է արտահայտել դիսոցման աստիճանով՝

$$\alpha = \frac{\text{արոճված մոլերի թիվ}}{\text{միջևև արոճումը մ ոլերի լրիվ թիվ}}:$$

Ներգործող զանգվածների օրենքը կարելի է կիրառել նաև հետևե-
 րան հավասարակշռական համակարգերի նկատմամբ:

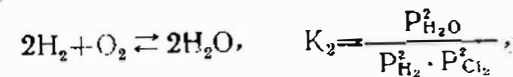
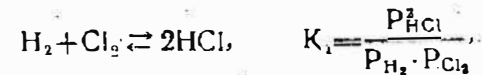
Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ այդպիսի հավասարա-
 կշռություններին մասնակցող պինդ կոմպոնենտների պարզիպ
 ճնշումները (երբ $T = \text{const}$) հաստատուն են, ապա հավասարա-
 կշռության հաստատունի արժեքը կախված է միայն գազային ֆա-
 զում գտնվող կոմպոնենտի պարզիպ ճնշումից: Օրինակ.

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2, \quad K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}} = \text{const} \cdot P_{CO_2},$$

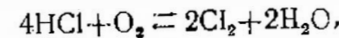
այսինքն՝ K_p -ն կախված չէ $CaCO_3$ -ի և CaO -ի քանակներից:

Որոշ դեպքերում, ելնելով հայտնի ռեակցիաների հավասարա-
 կշռությունների հաստատուններից, որոշում են բարդ քիմիական
 ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը:

Հավասարակշռության հաստատունների այդպիսի որոշումը,
 կոչվում է կոմբինացված հավասարակշռություն: Օրինակ, ելնելով
 ներքոհիշյալ ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատուննե-
 րից (K_1 , K_2).

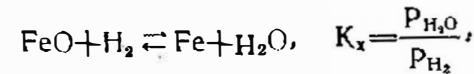


կարելի է հաշվել հետևյալ ռեակցիայի հավասարակշռության հաս-
 տատունը (K_x).

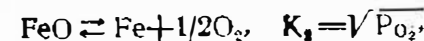
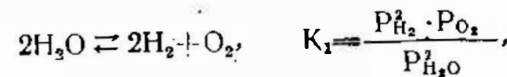


$$K_x = \frac{P_{Cl_2}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}} = \frac{K_2}{K_1^2}, \quad K_x = \frac{K_2}{K_1^2},$$

Նման ձևով կարելի է հաշվել նաև հետևյալ ռեակցիայի հավասա-
 րակշռության հաստատունը (K_x).



Ելնելով հայտնի ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատուն-
 ներից (K_1 , K_2).



որտեղից

$$K_x = K_1 \cdot K_2^2.$$

4. ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԽԵՄԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆ: ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԳՆՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ: ԻԶՈՒՈՐԻ ԵՎ ԻԶՈՐԱՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐԸ

Այն հանգամանքը, որ որոշ նյութեր իրար հետ հեշտ են ռեակ-
 ցում, այլ նյութեր՝ դժվար, իսկ մյուսները բոլորովին չեն ռեակ-
 ցում, հանգեցրեց ռեակցիոն նյութերի միջև գոյություն ունեցող
 ինչ-որ խնամակցության գոյությունը: Ըստ վանտ-Հոֆի նյութերի

ա) Ըստ շերտային երևույթների լուծման պրոցեսները լինում են էկզոթերմ և էնդոթերմ: Օրինակ, ծծմբական թթվի լուծումը ջրի մեջ էկզոթերմ պրոցես է, իսկ կալիումի նիտրատի լուծումը ջրում՝ էնդոթերմ:

բ) Ըստ ագրեգատային վիճակի լուծույթները կարող են լինել գազային (գ), հեղուկ (հ) և պինդ (պ)։

- | | |
|----------------------------|--|
| 1) Գ—գ (օդ), | 6) Լ—պ (խմելու ջուր), |
| 2) Գ—հ (մառախուղ), | 7) Պ—գ (Քլ կամ $\text{Pd} + \text{H}_2$), |
| 3) Գ—պ (ծուխ), | 8) Պ—հ (աղ կամ շաքար + ջուր), |
| 4) Լ—գ (լուծված օդ ջրում), | 9) Պ—պ (պինդ լուծույթներ՝ |
| 5) Լ—հ (ջուր + սպիրտ), | $\text{Ag} + \text{Au}$), |

Այսպիսի համակարգերը, կոչվում են նաև դիսպերս համակարգեր:

գ) Ըստ դիսպերսված նյութի մասնիկների տրոհման աստիճանի համակարգերը կարելի է բաժանել երեք խմբի՝ մեխանիկական խառնուրդներ, կոլոիդ համակարգեր* և իրական կամ իսկական լուծույթներ:

$$1-10^{-4}\text{սմ} > 10^{-5}-10^{-7}\text{սմ} > 10^{-8}-10^{-12}\text{սմ}$$

մեխանիկական
խառնուրդներ

կոլոիդ համակարգեր

իրական համակարգեր

Իրական կամ իսկական են կոչվում այն լուծույթները, որոնց մեջ լուծված նյութը տրոհվում է մինչև մոլեկուլ կամ իոն: Լուծույթները բանականպես բնութագրելու համար հիմնական պարամետր է բաղադրությունը:

Լուծույթների բաղադրությունը արտահայտում են տարբեր եղանակներով, որոնցից յուրաքանչյուրի առավելությունը կախված է կիրառման բնագավառից: Բաղադրությունը կարող է արտահայտվել կշռային կամ ծավալային ձևով:

Տոկոսային (կշռային կամ ծավալային) կոնցենտրացիան ցույց է տալիս, թե 100 գ (կամ 100 մլ) լուծույթում բանի գ (կամ մլ) նյութ կա լուծված:

Մոլյար (Մ) կոնցենտրացիան ցույց է տալիս, թե 1000 մլ լուծույթում բանի մոլ նյութ կա լուծված:

Մոլալ (Մ) կոնցենտրացիան ցույց է տալիս, թե 1000 գ լուծիչում բանի մոլ նյութ կա լուծված:

Նորմալ (Ն) կոնցենտրացիան ցույց է տալիս, թե 1000 մլ լուծույթում բանի մոլհամարժեք նյութ կա լուծված:

Տիտր (Տ) ցույց է տալիս, թե 1 մլ լուծույթում բանի գրամ նյութ կա լուծված:

Տեսական հարցերի քննարկման համար շատ է կիրառվում մոլյար բաժինը (N), որը լուծույթի մի բաղադրամասի մոլերի հարաբերությունն է լուծույթում գտնվող բոլոր բաղադրամասերի մոլերի թվին՝ $N_i = \frac{n_i}{\sum n}$:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n}$$

* Կոլոիդ համակարգերը քննարկվում են սույն ձեռնարկի վերջում:

Քինար լուծույթների դեպքում:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} : \text{Բնական է, որ } \sum N_i = 1$$

100 · N₁-ն մոլյար բաժինն է տոկոսներով արտահայտված:

2. ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆ

Լուծելիությունը նյութի լուծվելու ունակությունն է: Բանականպես լուծելիությունը (1) տվյալ նյութի գրամների այն քանակն է, որը տվյալ ջերմաստիճանում կարող է լուծվել 100 գ լուծիչում, առաջացնելով հազեցած լուծույթ: Լուծույթը կոչվում է գերհազեցած, եթե տվյալ ջերմաստիճանում լուծված նյութի քանակը լուծելիությունից ավելին է: Լուծելիությունից պակաս լինելու դեպքում լուծույթը կկոչվի չհազեցած:

Հեղուկներում, մասնավորապես ջրում, պինդ, հեղուկ և գազային նյութերի լուծելիությունը արտահայտվում է տարբեր ձևերով: Այն կախված է ճնշումից, ջերմաստիճանից և առկա հալվելույթների բնույթից ու կոնցենտրացիայից:

Հեղուկում պինդ նյութերի ինքնաբերաբար լուծումը շատ դանդաղ է ընթանում: Այս դեպքում լուծման արագությունը կարելի է մեծացնել խառնման արագությունը մեծացնելու և մեծ մասամբ ջերմաստիճանը բարձրացնելու միջոցով:

ա) Գազերի լուծելիությունը հեղուկներում կախված է ինչպես ջերմաստիճանից, այնպես էլ գազի պարցիալ ճնշումից: Հեղուկում լուծված՝ գազի կոնցենտրացիան արտահայտվում է լուծիչի 1 լ-ում լուծված գազի քանակով՝ գրամներով (կամ միլիգրամներով) կամ էլ գազի ծավալով:

Լուծելիության Օստվալդյան գործակիցը՝ դա տվյալ պայմաններում գազի այն ծավալն է, որը կարող է լուծվել մեկ ծավալ լուծիչում, իսկ արտոբեցիայի (լուծելիության) Բունզենյան գործակից կոչվում է գազի այն ծավալը, որը նորմալ պայմաններում (0°C և 1 մթն) կլանվում է լուծիչի միավոր ծավալի կողմից, երբ գազի պարցիալ ճնշումը 1 մթն է:

Ջերմաստիճանի բարձրացումից գազերի լուծելիությունը հեղուկներում փոքրանում է: Իսկ գազերի լուծելիության կախվածությունը ճնշումից արտահայտվում է (Հենրիի (1803) օրենքով. իզոթերմ պայմաններում լուծված գազի կշռային կոնցենտրացիան լուծույթում, համաձայն Դալտոնի օրենքի, համեմատական է գազերի պարցիալ ճնշումներին:

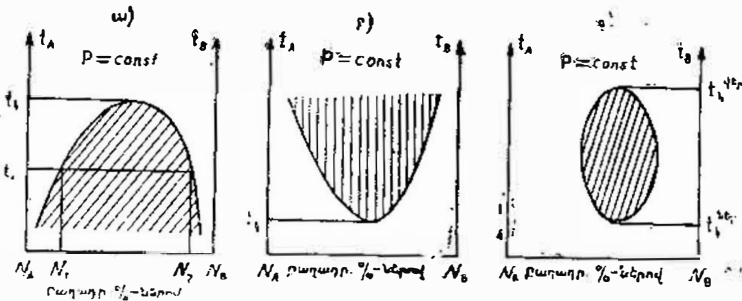
$$m = KP, \quad (1)$$

որտեղ՝ m-ը գազի լուծված քանակն է գրամներով: P-ն գազի պարցիալ ճնշումն է, իսկ K-ն տեսակարար լուծելիությունն է (երբ P = 1 մթն, ապա m = K): Եթե հեղուկում լուծվում են միաժամանակ մի քանի գազեր, ապա նրանցից յուրաքանչյուրի կոնցենտրացիան լուծույթում, համաձայն Դալտոնի օրենքի, համեմատական է գազերի պարցիալ ճնշումներին:

բ) Հեղուկների սահմանափակ լուծելիություն: Երկու հեղուկներ իրար խառնելիս կարող են դիտվել հետևյալ դեպքերը: Առաջին՝ երկու հեղուկները իրար մեջ լուծվում են անսահմանափակ (ջուր-էթիլ սպիրտ, բենզոլ-տոլուոլ և այլն), երկրորդ՝ հեղուկները իրար մեջ լուծվում են սահմանափակ (ջուր-եթեր, ջուր-ֆենոլ, ջուր-անիլին և այլն) և երրորդ՝ հեղուկները իրար մեջ գործնականորեն չեն լուծվում (ջուր-սնդիկ, ջուր-բենզոլ և այլն):

Հետաքրքրություն են ներկայացնում սահմանափակ և անսահմանափակ լուծման դեպքերը: Նախ՝ քննարկենք իզոթերմ պայմաններում սահմանափակ լուծելիությունը, որի դեպքում շերտավորում է առաջանում: Պարզվում է, որ այդ շերտերից (ֆազերից) մեկը առաջին բաղադրիչն է, որի մեջ քիչ քանակությամբ լուծված է երկրորդ կոմպոնենտից, իսկ մյուսը՝ երկրորդ բաղադրիչն է, որի մեջ լուծված է առաջին բաղադրիչից: Հասկանալի է, որ երկրորդ բաղադրիչի քանակը շարունակաբար մեծացնելով կարելի է առաջին բաղադրիչը ամբողջությամբ լուծել նրա մեջ, իսկ այնուհետև ստեղծել նաև նոր շերտ առաջին բաղադրիչի հաշվին:

Չերմաստիճանի փոփոխությունից հեղուկների փոխադարձ լուծելիությունը նույնպես փոփոխվում է, որը արտահայտվում է ջերմաստիճան-բաղադրություն դիագրամով: Իրար մեջ սահմանափակ լուծվող երկու հեղուկների փոխադարձ լուծելիության դիագրամները երեք տեսակի են (գծ. 33):



Գծ. 33. Սահմանափակ լուծելիության դիագրամներ:

Գծ. 33(ա) դիագրամից երևում է, որ A և B հեղուկների փոխադարձ լուծելիությունն աճում է ջերմաստիճանը բարձրացնելիս մինչև t_k ջերմաստիճանը, որից բարձր շերտերը անհայտանում են ու լուծելիությունը դառնում է անսահմանափակ, սաացվում է հոմոգեն լուծույթ: t_k -ն կոչվում է լուծման վերին կրիտիկական ջերմաստիճան: Այդպիսի դեպքի օրինակներ են՝ ջուր-ֆենոլ, ջուր-անիլին հեղուկների զույգերը: Օրինակ, ֆենոլ-ջրի համար $t_k = 68^\circ\text{C}$ ($P = 1$ մթն):

Գծ. 33 բ դիագրամում պատկերված է այն դեպքը, երբ ջերմաստիճանը բարձրացնելիս փոխադարձ լուծելիությունը նվազում է: t_k -ն կոչվում է լուծման ներքին կրիտիկական ջերմաստիճան: Այդ դեպքի օրինակներ են հանդիսանում ջուր-ալիֆատիկ ամիններ

զույգերը: Օրինակ, ջուր-տրիէթիլամին զույգի համար $t_k = 18^\circ\text{C}$ ($P = 1$ մթն):

Գծ. 33 (գ) դեպքում ջերմաստիճանը բարձրացնելիս փոխադարձ լուծելիությունը նախ նվազում է, իսկ այնուհետև աճում է, այս դեպքում զույգություն ունեն լուծման քե՝ վերին և քե՝ ներքին կրիտիկական ջերմաստիճաններ:

Այդ դեպքի օրինակ է ջուր-նիկոտին զույգը, որի համար $t_k^{\text{վեր}} = 210^\circ\text{C}$ և $t_k^{\text{ներ}} = 50^\circ\text{C}$:

Գծ. 33-ի ընդգծված տիրույթները համապատասխանում են երկշերտ (հետերոգեն) մարդին: Կորը հոմոգենությունից հետերոգենությանն անցնելու սահմանագիծն է: Միևնույն ջերմաստիճանին համապատասխանում է հոմոգեն շերտի երկու բաղադրություն, օրինակ, t_1 ջերմաստիճանին համապատասխանում են N_1 և N_2 բաղադրություններ:

3. ԱՆՍԱՀՄԱՆԱՓԱԿ ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆ: ԽԵՍԱԼԱԿԱՆ ԼՈՒՄԻՆՅՈՒՆԵՐ: ՌԱՌԻԿ ՕՐԵՆՔԸ

Փորձերը ցույց են տալիս, որ հաստատուն ջերմաստիճանում հեղուկի գոլորշիների ճնշումը բնկնում է, եթե նրա մեջ լուծված են ուրիշ նյութ: Վերցնենք երկու իրար մեջ անսահման լուծվող հեղուկներ՝ I և II: Քող մաքուր վիճակում նրանց գոլորշիների ճնշումները լինեն P_1^0 և P_2^0 , իսկ նրանց խառնելուց հետո պարզիալ ճնշումները՝ P_1 և P_2 : Փորձնական տվյալների համաձայն $P_1^0 > P_1$ և $P_2^0 > P_2$, իսկ $P_1^0 - P_1 = \Delta P_1$ և $P_2^0 - P_2 = \Delta P_2$ տարբերությունները կհանդիսանան գոլորշիների ճնշումների բացարձակ անկումները:

$$\frac{\Delta P_1}{P_1^0} \text{ հարաբերությունը } \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \text{ և } \frac{P_2^0 - P_2}{P_2^0}$$

կոչվում է գոլորշիների ճնշման հարաբերական անկում:

Ռաուլը (1886) էմպիրիկորեն ցույց է տվել, որ տվյալ նյութի գոլորշիների ճնշումների ճառագրական անկումը քվադրես ճավասար է լուծույթում եղած երկուրդ նյութի մոլայր բաժնին: Այսինքն.

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{և} \quad \frac{P_2^0 - P_2}{P_2^0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

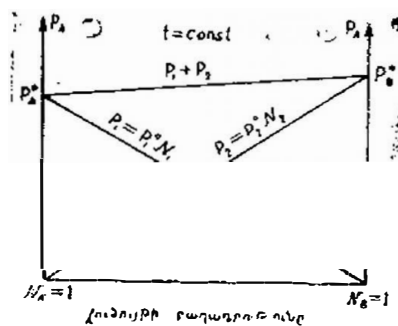
կամ

$$P_1 = P_1^0 N_1 \quad \text{և} \quad P_2 = P_2^0 N_2$$

Ընդհանրապես,

$$P_i = P_i^0 N_i \quad (2)$$

(2)-ը Ռաուլի օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է:



Այն բոլոր լուծույթները, որոնք ենթարկվում են այդ օրենքին, կոչվում են իդեալական լուծույթներ:

Փանի որ քննարկվում են բինար լուծույթները, ապա այդպիսի համակարգերը կարելի է արտահայտել նաև գրաֆիկորեն P (կամ T) և բինար խառնուրդի մոլյար բաղադրություն կոորդինատային համակարգի միջոցով: Եթե վերցնենք գոլորշիների ճնշման և լուծույթի բաղադրության կախվածության դիագրամը, ապա կստանանք գծ. 34-ը: $N_A B$ կորը ցույց է տալիս B բաղադրիչի գոլորշիների պարջիալ ճնշման կախ-

Գծ. 34. Երկու ցնդող հեղուկների իդեալական բինար խառնուրդի պարջիալ և ընդհանուր գոլորշիների ճնշման կախումը բաղադրությունից:

վածությունը լուծույթի բաղադրությունից, իսկ $N_B A$ -ն՝ նման կախվածությունը A բաղադրիչի համար: Խառնուրդի գոլորշիների ընդհանուր ճնշումը՝ P , նույնպես փոխվում է գծայնորեն՝ կախված լուծույթի բաղադրությունից:

$P = P_1 + P_2 = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 = P_1^0 N_1 + P_2^0 (1 - N_1) = P_1^0 N_1 + P_2^0 - P_2^0 N_1$
 Հետևաբար՝

$$P = P_2^0 + N_1(P_1^0 - P_2^0) \text{ և } P = P_1^0 + N_2(P_2^0 - P_1^0),$$

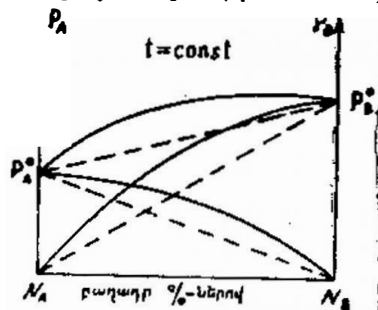
Իդեալական լուծույթներին շատ մոտ են բենզոլ-տոլուոլ, հեքսան-օկտան, բենզոլ-քլորբենզոլ խառնուրդները:

4. ՇԵՂՈՒՄՆԵՐ ԻԴԵԱԼԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ:

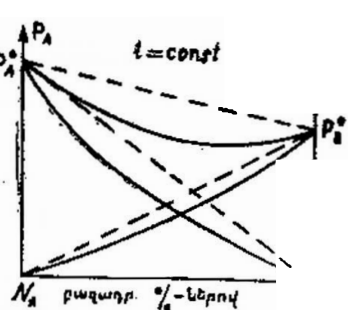
ԳԻՐՍ-ԿՈՆՈՎԱԼՈՎԻ ՕՐԵՆՔՆԵՐԸ

Այն լուծույթները, որոնք չեն ենթարկվում Ռաուլի օրենքին, կոչվում են ունալ:

Իդեալական լուծույթներից շեղումը լինում է երկու ձևի՝ դրական և բացասական (գծ. 35 և 36):



Գծ. 35. Դրական շեղում Ռաուլի օրենքից:

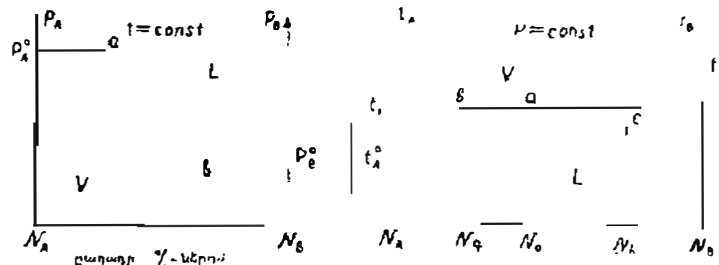


Գծ. 36. Բացասական շեղում Ռաուլի օրենքից:

Հոծ. գծերով պատկերված է ունալ լուծույթների գոլորշիների ճնշման կախումը բաղադրությունից, իսկ կետագծերով՝ նույնը իդեալական լուծույթների համար:

Ինչպես երևում է գծագրերից, երբ լուծույթները շատ նոսր են, բաղադրությունից բաղադրիչների պարջիալ ճնշումների կախումը համարյա նման է իդեալական լուծույթների համար համապատասխան կախմանը:

Այդ գծագրերի վրա գոլորշիների ընդհանուր ճնշման կախվածությունը ցույց է տրված, երբ աբսցիսների առանցքի վրա տեղադրված է միայն հեղուկ լուծույթի բաղադրությունը՝ եթե այդ առանցքի վրա տեղադրվի նաև գոլորշու բաղադրությունը, ապա կստացվի այլ տեսքի կոր (գծ. 37): Բարձր ճնշումների դեպքում



Գծ. 37. Բինար խառնուրդի բաղադրություն-ճնշում դիագրամը:

Գծ. 38. Բինար խառնուրդի եռման ջերմաստիճան-բաղադրության դիագրամը:

կայուն է հեղուկ ֆազը (L), իսկ ցածր ճնշումների դեպքում՝ գոլորշին (V), այդ պատճառով վերևի $P_A^0 P_B^0$ կորը կոչվում է հեղուկի (կամ գոլորշիացման), իսկ ներքևի $P_A^0 P_B^0$ կորը՝ գոլորշու (կամ կոնդենսացման) կոր: $P_A^0 P_B^0$ կորից վերևի մարզը կոչվում է հեղուկի մարզ, իսկ $P_A^0 P_B^0$ կորից ներքև՝ գոլորշու մարզ: Իսկ այդ կորերի միջև ընկած մարզը հետերոգեն է, որովհետև բաղկացած է հեղուկի և գոլորշու խառնուրդից: Բաղադրություն-ճնշում դիագրամի փոխարեն կարելի է կազմել ջերմաստիճան-բաղադրություն դիագրամը (գծ. 38): Եվ քանի որ գոլորշիների մեծ ճնշմանը համապատասխանում է խառնուրդի ցածր եռման ջերմաստիճան, ապա ջերմաստիճան-բաղադրություն դիագրամը կունենա գծագրում պատկերված տեսքը: Այստեղ գոլորշու մարզը $t_A^0 t_B^0$ -ից վերև ընկած մարզն է, իսկ հեղուկի մարզը՝ $t_A^0 t_B^0$ կորից ներքև: Իսկ այդ կորերի միջև ընկած է հետերոգեն մարզը, օրինակ՝ a բաղադրությամբ խառնուրդը բաժանվում է b գոլորշու և c հեղուկի, որոնք համապատասխանում են t_i ջերմաստիճանին: a -ի, b -ի և c -ի բաղադրությունները համապատասխանաբար կլինեն՝ N_0, N_1 և N_2 -ի: Գոլորշի ֆազում A կոմպոնենտի մոլյար բաժինը հավասար է $N_B N_1$, իսկ B -ինը՝ $N_A N_1$: Հեղուկ ֆազում A կոմպոնենտի մոլյար բաժինը $N_B N_2$ -ի, իսկ B -ինը՝ $N_A N_2$:

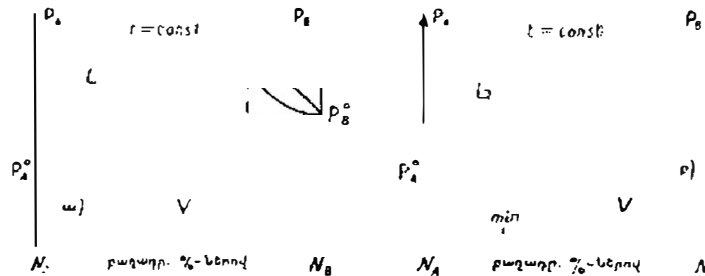
Թող հեղուկի ելալին քանակը լինի 1 մոլ և երկրորդ կոմպոնենտի քանակը նրա մեջ՝ N_0 , Գոլորշիացումից հետո, ենթադրենք, առաջացել է n մոլ գոլորշի: 1— n մոլ մնացել է հեղուկ, հետևաբար, երկրորդ նյութի քանակը գոլորշու մեջ կլինի՝ nN_* և հեղուկի մեջ՝ $(1-n) \cdot N_*$: Ակնհայտ է, որ $N_0 = nN_* + (1-n)N_*$, որտեղից

$$n = \frac{N_0 - N_*}{N_* - N_*} \quad \text{և} \quad 1 - n = \frac{N_* - N_0}{N_* - N_*} \quad \text{կամ} \quad \frac{n}{1-n} = \frac{N_0 - N_*}{N_* - N_0} \quad (3)$$

(3) հավասարումը կոչվում է լծակի կանոն:

Դրական շեղման օրինակներ են՝ ջուր-մեթանոլ, հեղուկացրած $N_2 + O_2$ խառնուրդները, իսկ բացասական շեղման օրինակներ՝ $H_2O + HCl$, բենզոլ-քլորոֆորմ խառնուրդները:

Այդ շեղումները կարող են դառնալ այնքան մեծ, որ բնդհանուր ճնշման կորերը անցնեն մաքսիմումի (դրական շեղման ժամանակ) և մինիմումի (բացասական շեղման ժամանակ) վրայով (գծ. 39): Խառնուրդի գոլորշիների ճնշման մաքսիմումին (մինիմումին), երբ $T = \text{const}$, համապատասխանում է մինիմում (մաքսիմում) եռման ջերմաստիճան, երբ $P = \text{const}$, այս դեպքում կորերը ունենում են գծ. 35-ում և գծ. 36-ում պատկերված կորերի հակառակ տեսքերը:



Գծ. 39. Բինար խառնուրդի ճնշում-բաղադրության դիագրամը դրական (ա) և բացասական (բ) շեղումների համար:

Փորձնական ամպլներին և բերված դիագրամներից հետևելով է Գիբսի-Կունովալովի հետևյալ երկու օրենքները:

Առաջին օրենք. խառնուրդի գոլորշու ճնշումը աճում է այն կոմպոնենտի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ, որով ավելի հաճախ է գոլորշին և բնդհակառակը:

Երկրորդ օրենք. գոլորշու ճնշման էկստրեմումի (max և min) կետերում կամ խառնուրդի եռման կետում գոլորշու և հեղուկ ֆազերի բաղադրությունները համընկնում են:

Այդպիսի խառնուրդները, որոնք մինչև վերջ թորվում են հաստատուն ջերմաստիճանում (մաքսիմումի և մինիմումի կետերում) և հաստատուն բաղադրությամբ կոչվում են աղեղաբեր կամ անբաժան եռացող խառնուրդներ: Նրանք իրարից թորման միջոցով հնարավոր չէ բաժանել և մաքուր նյութերից ապրբերվում են նրանով, որ արտաքին ճնշումը փոխելիս աղեղաբեր խառնուրդի բա-

ղադրությունը նույնպես փոխվում է (թեև շատ քիչ չափով) այն դեպքում, երբ մաքուր նյութի համար արտաքին ճնշումը փոփոխելիս թորվածքի բաղադրությունը չի փոխվում: Աղյուսակ 3-ում և 4-ում բերված են համապատասխանաբար մաքսիմալ և մինիմալ եռման ջերմաստիճան ունեցող աղեղաբեր խառնուրդների օրինակներ:

Դրական և բացասական շեղման պատճառները հստակապես համար պետք է հաշվի առնել լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների փոխազդեցությունը: Նախ՝ իդեալական լուծույթների դեպքում էքստրեմումները բացակայում են, որովհետև լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների միջև փոխազդեցության ուժերը (1) նույնն են, ինչ որ միատեսակ մոլեկուլների փոխազդեցության ուժերը, այսինքն՝ $\bar{A}-\bar{A}$ $\bar{B}-\bar{B}$ $\bar{A}-\bar{B}$: Հետևաբար, այս դեպքում Ռաուլի օրենքից շեղում տեղի չի ունենում: Եթե $\bar{A}-\bar{B}$ փոխազդեցության ուժը մեծ է $\bar{A}-\bar{A}$ և $\bar{B}-\bar{B}$ փոխազդեցության ուժերից, ապա $\bar{A}$ և $\bar{B}$ կոմպոնենտների հեղուկից գոլորշի ֆազ անցումը դժվարանում է և դիտվում է Ռաուլի օրենքից բացասական շեղում:

Եթե $\bar{A}-\bar{B}$ փոխազդեցության ուժը փոքր է $\bar{A}-\bar{A}$ և $\bar{B}-\bar{B}$ փոխազդեցության ուժերից, ապա $\bar{A}$ -ի և $\bar{B}$ -ի անցումը գոլորշի ֆազ հեշտանում է և դրական շեղում է դիտվում Ռաուլի օրենքից: Հեղուկ խառնուրդների թորման ժամանակ դիտվում է երեք դեպք՝ հավասարակշռական թորում, հաւառակ (կամ դիֆերենցիալ) թորում և ռեկտիֆիկացիոն (կամ աշտարակային) թորում, վերջինս կոչվում է նաև ֆրակցիոն թորում:

Աղյուսակ 3
Մախիմում եռման ջերմաստիճան ունեցող աղեղաբեր խառնուրդներ (1 մթն ճնշման դեպքում)

Խառնուրդներ	Եռման ջերմաստիճանը			Առաջին նյութի պարունակությունը աղեղաբեր խառնուրդում % ներքով
	առաջին նյութի	երկրորդ նյութի	աղեղաբեր խառնուրդի	
Քլորոֆորմ-ացետոն	61,2	56,25	64,5	79,50
Ջուր-բրոմաչրածին	100	—84	108,5	79,76
Ջուր-բրոմաչրածին	100	—67	126,0	52,14
Ջուր-ազոտական թթու	100	86	120,5	32,00
Դիմեթիլթեր-բյուրա շրածին	—24	—84	—2	40,00

Հավասարակշռական թորման էությունը կայանում է նրանում, որ գոլորշին շիման մեջ են պահում հեղուկի հետ, իսկ հետո կուտակված գոլորշին հանում և կոնդենսացնում են: Այդպես են վարվում նաև թորման տակ մաքրելիս:

Հասարակ կամ դիֆերենցիալ թորման ժամանակ առաջացած գոլորշին անմիջապես հանում և կոնդենսացնում են:

Փորձնականում այդպիսի թորում կիրառվում է այն դեպքերում, երբ խառնուրդի բաղադրիչներն իրարից խիստ տարբեր եռման ջերմաստիճաններ ունեն:

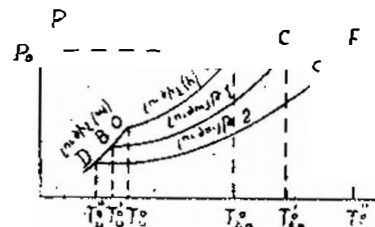
Խառնուրդներ	Ցույն ջերմաստիճանը			Առաջին նյութի պարունակությունը նր ացնողությամբ խառնուրդում %- ներքով
	առաջին նյութի	երկրորդ նյութի	ացնողությամբ խառնուրդի	
Ջուր-էթիլ սպիրտ	100	78,3	78,13	4,43
Մեթիլ սպիրտ-ացետոն	65	56	55,95	13,50
Ջուր-իզոպրոպիլ սպիրտ	100	82	80,40	12,10
Քլորոֆորմ-էթիլսպիրտ	61	78,3	59,00	93,00
Պրոպիլ-ջուր	115	100	92,00	59,00

Բինար լուծույթի մասնակի թորման ժամանակ գոլորշին հա-
րստանում է այն բաղադրիչով, որն ունի գոլորշիների ավելի մեծ
ճնշում: Այդ գոլորշին կարելի է կոնդենսացնել և նորից գոլորշիաց-
նել, ստանալով հեշա ցնդող բաղադրիչով տվելի հարուստ գոլորշի:
Ֆրակցիոն թորման դեպքում գոլորշիացման և կոնդենսացման հա-
ջորդական պրոցեսները տեղի են ունենում այսպես կոչված ռեկ-
տիֆիկացիոն աղտառակներում:

5. Հեղուկների Մեջ Պոնտ և Նոնտերի Լուծում ՕՐԻՆԱԶՍՓՈԹՈՅՈՒՆՆԵՐԸ: ԿՐԻՈՍԿՈՊԻԱ ԵՎ ԷՔՈՒԼԻՈՍԿՈՊԻԱ

Հեղուկը սկսում է եռալ այն ժամանակ, երբ նրա հագեցած
գոլորշիների ճնշումը հավասարվում է արտաքին ճնշմանը:

Ռաուլի օրենքի համաձայն լուծույթի եղած ջերմաստիճանն
ավելի բարձր պետք է լինի, քան լուծիչին: Միաժամանակ լու-
ծույթից կրիստալների ձևով մաքուր լուծիչի անջատումը (այսինքն՝
լուծույթի սառումը) տեղի է ունենում ավելի ցածր ջերմաստիճա-
նում: Զցնդող պինդ նյութի ներկայությամբ լուծույթի սառեցման
ջերմաստիճանի որոշումը կոչվում է կրիոսկոպիա, իսկ եղած ջեր-
մաստիճանի որոշումը՝ էրոսկոպիա:



Պժ. 40. Հագեցած գոլորշիների ճնշման
կախվածությունը ջերմաստիճանից:

Այդպիսի լուծույթի վրա
գոլորշիների ճնշման կախ-
վածությունը ջերմաստիճա-
նից արտահայտված է գծ.
40-ում: Գծագրից երևում է,
որ լուծվող նյութի կոն-
ցենտրացիան մեծացնելիս
լուծույթի սառեցման ջեր-
մաստիճանը ցածրանում է,
իսկ եռման ջերմաստիճա-
նը՝ բարձրանում:

Լուծված նյութի մոլեկուլի դիսոցման աստիճանը (թույլ էլեկ-
տրոլիտների դեպքում), օսմոտիկական կամ ալիտիկության գոր-
ծակիցները (ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում) կարելի է որո-

շել բինար լուծույթի սառեցման ջերմաստիճանը չափելու միջո-
ցով: Կրիոմետրական եղանակով մոլեկուլային զանգվածը որո-
շելու համար կիրառում են Ռաուլի օրենքը և Կլաուզիուս-Կլա-
պեյրոնի հավասարումը: Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի հավասարումը
դիֆերենցիալ ձևով գրենք պինդ (ստուած) և հեղուկ լուծիչի համար:

$$\frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{\lambda_1}{RT^2} \quad \text{և} \quad \frac{d \ln P_2}{dT} = \frac{\lambda_2}{RT^2} \quad \left| \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{z_2}{z_1} \right|$$

որտեղ՝ P_1^0 -ն և P_2^0 -ը համապատասխանաբար պինդ ֆազի և հե-
ղուկի վրա լուծիչի գոլորշիների ճնշումներն են T ջերմաստիճա-
նում, λ_1 -ն և λ_2 -ն պինդ լուծիչի և հեղուկ լուծիչի համապատաս-
խանաբար սուբլիմացման և գոլորշիացման մոլային ջերմություն-
ներն են (տե՛ս սխեման): Առաջին հավասարումից հանելով երկ-
րորդ հավասարումը, կգտնենք.

$$\frac{d \ln \frac{P_1^0}{P_2^0}}{dT} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{RT^2} \quad (4)$$

Այս հավասարման մեջ $\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ հալման ջերմությունն է: Քանի
որ լուծույթի պնդացման (սառեցման) ջերմաստիճանում լուծույթի
վրա եղած լուծիչի պարզիալ ճնշումը (P) հավասար է պինդ լուծի-
չի գոլորշիների ճնշմանը (P_1^0), ապա.

$$\frac{d \ln \frac{P}{P_2^0}}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (4a)$$

Համաձայն Ռաուլի օրենքի $\frac{P}{P_2^0} = N_2$ (N_2 -ը լուծիչի մոլային
բաժինն է), որը տեղադրելով նախորդ հավասարման մեջ, կստա-
նանք.

$$\frac{d \ln N_2}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (5)$$

Վերջին հավասարումը վերաբերում է նաև նոսր լուծույթներ-
ին և ցույց է տալիս լուծիչի մոլային կախվածությունը ջերմաստի-
ճանից: Այն ինտեգրելով և նոսր լուծույթների (երբ $N_2 \ll 1$) նկատ-
մամբ կիրառելով, կստանանք.

$$\ln N_2 = \frac{\lambda \cdot \Delta T_{\text{սառ}}}{RT_0^2} \quad (5a)$$

որովհետև հալման (սառեցման) ջերմաստիճանում լուծույթի և լու-
ծիչի ջերմաստիճանները իրար մոտավորապես հավասար են՝ $T \approx$
 $\approx T_0$, իսկ $T - T_0 = -\Delta T_{\text{սառ}}$, որտեղ ΔT -ն հալման (սառեցման)

չերմաստիճանի մոլայար իջեցումն է: Քանի որ $N_1 < 1$, ապա $\ln N_1 \approx -N_1$ և $\ln N_1 \approx -N_2$ ձևերի է վերածել Մակ-Լորենի շարքի.

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) \approx -N_2 - \frac{N_2^2}{2} - \frac{N_2^3}{3} - \dots$$

և անտեսելով N_2 -ի բարձր աստիճանացիներով անդամները, կըստանանք. $\ln N_1 \approx -N_2$. Տեղադրելով (5a)-ում, կստանանք.

$$N_2 = \frac{\lambda \cdot \Delta T_{\infty}}{RT_0^2}, \quad (5 \text{ a})$$

եթե $N_1 \ll N_2$, ապա $n_2 \ll n_1$, հետևաբար $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$.

Այդ դեպքում.

$$\Delta T_{\infty} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{RT_0^2}{\lambda}, \quad (6)$$

եթե լուծված նյութի և լուծիչի կշիռները նշանակենք համապատասխանաբար g_1 և g_2 , իսկ մոլեկուլային կշիռները M_1 և M_2 , ապա..

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2} \quad \text{և} \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1},$$

որոնք տեղադրելով (6) հավասարման մեջ, կստանանք.

$$\Delta T_{\infty} = \frac{RT_0^2}{\lambda} \cdot \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2} \quad (7)$$

Որպեսզի կոնցենտրացիան արտահայտված լինի մոլերով 1000 գ լուծիչում (7) հավասարման համարիչն ու հայտարարը բազմապատկենք 1000-ով, որից հավասարությունը չի խախտվի.

$$\Delta T_{\infty} = \frac{RT_0^2 \cdot M_1}{1000 \lambda} \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \quad (7 \text{ a})$$

կատարելով նշանակում, $K = \frac{RT_0^2 \cdot M_1}{1000 \lambda}$ կստանանք.

$$\Delta T_{\infty} = K \frac{1000 \cdot g_2}{M_2 g_1} \quad \text{կամ} \quad M_2 = K \frac{1000 \cdot g_2}{\Delta T_{\infty} \cdot g_1} \quad (8)$$

K -ն կոչվում է կրիոմետրական հաստատուն և միևնույն լուծիչի համար այն միշտ հաստատուն է և կոչվում է նաև սառեցման (հալման) կետի մոլայ իջեցում, այսինքն, 1 մոլ ոչ էլեկտրոլիտ 1000 գ

լուծիչին ավելացնելիս քանի աստիճանով է ցածրանում լուծույթի սառչելու ջերմաստիճանը: Քանի որ 1000 $g_2 / M_2 g_1$ -ը լուծված նյութի մոլայ կոնցենտրացիան է (C), ապա կարելի է գրել.

$$\Delta T_{\infty} = KC, \quad (8 \text{ a})$$

Եթե դիտարկենք նոսր լուծույթների եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը, կախված լուծված նյութի կոնցենտրացիայից, ապա կստանանք հետևյալ հավասարումները.

$$\Delta T_{\infty} = E \frac{1000 \cdot g_2}{M_2 g_1} \quad M_2 = E \frac{1000 \cdot g_2}{\Delta T_{\infty} \cdot g_1} \quad \text{և} \quad \Delta T_{\infty} = E \cdot C \quad (9)$$

որտեղ E -ն եռման ջերմաստիճանի մոլայ բարձրացումն է (էբուլիոսկոպիական հաստատուն), այսինքն, 1 մոլ էլեկտրոլիտ 1000 գ լուծիչին ավելացնելիս քանի աստիճանով է բարձրանում լուծիչի եռման ջերմաստիճանը: K -ի և E -ի չափողականությունն է՝ աստիճան/մոլ: Աղյուսակ 5-ում բերված են մի քանի լուծիչների կրիոսկոպիական և էբուլիոսկոպիական հաստատունները:

Աղյուսակ 5

Մի քանի լուծիչների կրիոսկոպիական և էբուլիոսկոպիական հաստատունները

Լուծիչ	$T_{\infty}, ^\circ K$	E_{∞} աստիճ. մոլ ⁻¹	$T_{\infty}, ^\circ K$	K_{∞} աստիճ. մոլ ⁻¹
Ջուր	373,2	0,51	273,2	1,86
Քենզոլ	353,4	2,53	278,6	5,10
Քացիաթթու	391,3	2,93	290,2	3,90
էթանոլ	351,5	1,22		
Փլորոֆորմ	334,4	3,63		
Նիտրոբենզոլ			278,9	6,90
Կամֆարա			451,2	40—49
Նաֆթալին			353,2	6,80

(8) և (9) հավասարումներն ունեն կիրառական արժեք, որովհետև հնարավորություն են տալիս սառեցման կետի ցածրացման կամ եռման կետի բարձրացման միջոցով հաշվել լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածը:

6. ՕՍՄՈՏԻԿ ՃՆՇՈՒՄ: ԱՍՈՑՈՒՄ ԵՎ ԴԻՍՈՑՈՒՄ

Եթե նոսր լուծույթը լուծիչից բաժանված է կիսաթափանց թաղանթով (մեմբրանով), ապա այս վերջինի միջոցով լուծիչի մոլեկուլները ազատ կերպով անցնում են, իսկ լուծված նյութի մոլեկուլները՝ ոչ: Այս երևույթը, որը հանդիսանում է միակողմանի դիֆուզիա, կոչվում է օսմոս: Իսկ այն ուժը, որով պայմանավորված է օսմոսը և որը ազդում է կիսաթափանց թաղանթի միավոր մակերեսի վրա, կոչվում է օսմոտիկ ճնշում: Օսմոտիկ ճնշումը (π)՝ դա այն ճնշումն է, որն անհրաժեշտ է գործադրել թաղանթի վրա,

նրա միջով լուծիչի ինքնակամ հոսքը կանգնեցնելու և լուծույթն ու լուծիչը իրար հետ հասավարակչություն մեջ պահելու համար:

Որպես կիսաթափանց թաղանթ կարող են ծառայել կենդանական և բուսական շատ նյութեր, օրինակ, միզապարկը, աղիքները, պրոտոպլազման: Կարելի է պատրաստել նաև արհեստական թաղանթներ կոլոդիումից, ժելատինից, ցելոֆանից և այլն: Կախված թաղանթի բնույթից օսմոսի մեխանիզմը, որը դեռևս չի պարզաբանված, կարող է լինել տարրեր՝ մի գեպընդ թաղանթի միջով անցնում են այն նյութերը, որոնք նրա մեջ լուծվում են, մյուս դեպքում լուծիչի մոլեկուլները փոխազդում են թաղանթի հետ, առաջացնելով միջանկյալ հեշտ քայքայվող միացություններ: Հնարավոր է նաև, որ լուծված նյութի մոլեկուլների համար թաղանթը ուղղակի ծակոտակն միջնորմ հանդիսանա:

Հիշենք, որ սովորական անոթներում՝ անոթի պատերի վրա օսմոտիկ ճնշում չի առաջանում, բացի հիդրոստատիկ ճնշումից:

Օսմոտիկ ճնշման չափումը առաջին անգամ կատարել է Պֆեյֆերը (1877), իսկ երևույթն առաջին անգամ քանակապես նկարագրել է Վանտ-Հոֆը (1886): Վերջինիս կողմից հաստատվել է, որ օսմոտիկ ճնշումը ուղիղ համեմատական է լուծույթի կոնցենտրացիային, և ջերմաստիճանին:

$$\pi \sim CT; \quad (10)$$

Նա հաստատեց նույնպես, որ նոսր լուծույթների դեպքում օսմոսը ենթարկվում է իդեալական գազերի օրինաչափություններին: Օսմոտիկ ճնշումը հավասար է այն գազի ճնշմանը, որպիսին կառուցվում էր ունենալ լուծված նյութը, եթե հաստատուն ջերմաստիճանում զբաղեցնեք այն ծավալը, ինչ որ զբաղեցնում է սմբուղը լուծույթը:

Այսպիսով, օգտվելով իդեալական գազի վիճակի հավասարումից, կարելի է գրել, որ՝

$$P = \frac{n}{V} RT; \quad (11)$$

իսկ եթե P -ն փոխարինենք π -ով, և $\frac{n}{V}$ -ի փոխարեն տեղադրենք

մոլյար կոնցենտրացիան, կստանանք.

$$\pi = CRT;$$

Պարզ է, որ միևնույն մոլյար կոնցենտրացիա ունեցող տարբեր լուծույթները, եթե նրանցում ասոցում կամ դիսոցում տեղի չի ունենում, կունենան նույն օսմոտիկ ճնշումը: Այդպիսի լուծույթները կոչվում են իզոտոնիկ լուծույթներ:

Օսմոտիկ ճնշումը չափվում է մթնոլորտներով: Այն կարելի է որոշել կրիոմետրական եղանակով, ըստ հետևյալ բանաձևի.

$$\pi = 22.4 \cdot \frac{\Delta T_{\text{---}}}{\text{---}}; \quad (12)$$

որտեղ 22.4 -ը՝ մեկ մոլյարանոց չդիսոցվող (չասոցվող) լուծույթի օսմոտիկ ճնշումն է 0°C -ում: $\Delta T_{\text{---}}$ -ն լուծույթի սառեցման կետի դիտված ցածրացումն է, $\Delta T_{\text{---}}$ ՝ մոլյար դիսպերսիան է, այսինքն՝ սառեցման ջերմաստիճանը, որը սաացվում է 1000 գ լուծույթում 1 մոլ նյութ լուծելիս:

Օսմոտիկ ճնշումը մեծ նշանակություն ունի բույսերի և կենդանիների կյանքի համար: Այնպիսի երևույթներ, ինչպիսիք են արմատներով հողից լուծույթի ընդունումը բույսերի կողմից, բուսական հյուսքերի շարժումը բույսերի ցողուններում, որոշ նյութերի արտադրումը բույսերի կողմից, սննդանյութերի ընդունումը կենդանիների կողմից, արյան շրջանառությունը և այլն պայմանավորված են օսմոտիկ ճնշմամբ:

Մարդն աղի սնունդ ընդունելիս, նրա օսմոտիկ ճնշումը մեծանում է և առաջանում է ծարավի զգացում: Այդ դեպքում ջուրը խմելիս, օրգանիզմի օսմոտիկ ճնշումը կարգավորվում է:

Եթե լուծույթում տեղի է ունենում լուծված նյութի ասոցում, ապա մասնիկների թիվը պակասում է, որի հետևանքով օսմոտիկ ճնշումը նվազում է (նույն երևույթն է դիտվում սառեցման կետի անկման և եռման կետի բարձրացման դեպքում): Եթե լուծված նյութը էլեկտրոլիտ է, ապա դիսոցման հետևանքով լուծույթում մասնիկների թիվը մեծանում է և օսմոտիկ ճնշումը ավելի մեծ է ստացվում:

Այսպիսով, պետք է տարբերել տեսականորեն հաշված և փորձով դիտված օսմոտիկ ճնշումները, ինչպես նաև մոլեկուլային կրշիոները: Դիտված և տեսականորեն հաշված արդյունքների հարաբերությունը կոչվում է իզոտոնիկ կամ Վանտ-Հոֆի գործակից (i),

$$i = \frac{M_{\text{---}}}{M_{\text{---}}} \cdot \frac{\Delta T_{\text{---}}}{\Delta T_{\text{---}}} = \frac{\pi_{\text{---}}}{\pi_{\text{---}}} = \frac{n_{\text{---}}}{n_{\text{---}}}; \quad (13)$$

Հասկանալի է, որ ոչ-էլեկտրոլիտների համար $i=1$, էլեկտրոլիտների համար՝ $i>1$, իսկ լուծույթի ասոցման դեպքում՝ $i<1$: Էլեկտրոլիտների լուծույթների համար օսմոտիկ ճնշումը ունի հետևյալ արտահայտությունը.

$$\pi = iCRT; \quad (14)$$

Թույլ էլեկտրոլիտների դեպքում իզոտոնիկ գործակիցը հաշվվում է $i=1+\alpha(v-1)$ բանաձևով, որտեղ α -ն դիսոցման աստիճանն է, v -ն դիսոցումից հետո ստացված մասնիկների թիվը:

Իզոտոնիկ գործակցի և դիսոցումից հետո ստացված մասնիկների թվի հարաբերությունը կոչվում է օսմոտիկական գործակից (g), որը հանդիսանում է տվյալ ռեալ լուծույթի իդեալական լուծույթից շեղման չափանիշը, երբ դիսոցումը կատարվում է լրիվ և իսնները իրար չեն փոխազդում:

$$g = \frac{1}{v}; \quad (15)$$

Հոսույթի նոսրացման զուգընթաց օսմոտիկական գործակիցը ձեռք-տում է մեկի:

7. ՈՉ ԴԱՐՁՆԼԻ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ ՀԵՂՈՒԿ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

Ոչ դարձելի պրոցեսների օրինակներ են մածուցիկությունը, դիֆուզիան և էլեկտրահաղորդականությունը*:

ա) Մածուցիկությունը կամ ներքին շփումը անկախ ազդեցատային վիճակից մարմնի հատկությունն է դիմադրելու արտաքին ուժի ազդեցության տակ մարմնի մի շերտի մի այլ շերտի նկատմամբ հոսելուն:

Երբ հեղուկի մի շերտը մյուսի նկատմամբ հավասարաչափ շարժվում է, ապա նրա վրա ազդում է F տանգենցիալ ուժ, որը ըստ Նյուտոնի համեմատական է այդ շերտի մակերեսին (S) և

արագության գրադիենտին՝ $\frac{dV}{dx}$: Այս վերջինը դիտվում է հեղու-

կում շերտերի շարժման ուղղությանը ուղղահայաց:

Ուրեմն.

$$F \sim S \frac{dV}{dx}$$

կամ

$$F = \eta S \frac{dV}{dx}, \quad (16)$$

Համեմատականության գործակիցը՝ η -ն կոչվում է մածուցիկություն, որը չափվում է պուազենտով:

$$\eta = \frac{F}{S \frac{dV}{dx}} \quad \text{և} \quad [\eta] = \frac{\text{դին}}{\text{սմ}^2 \cdot \frac{\text{սմ}}{\text{վրկ}}} = \frac{\text{դին} \cdot \text{վրկ}}{\text{սմ}^2} = \text{պուազ}^{-2},$$

1 պուազ = 1 դին·վրկ/սմ², իսկ 1 սանտիպուազ = 10⁻² պուազ:

Հեղուկի մածուցիկությունը կարևոր պարամետր է: Գոյություն ունեն η -ի որոշման տարբեր ճշանակներ:

1) η -ն կարելի է որոշել, չափելով տվյալ հեղուկում գնդաձև մարմնի ընկղմման արագությունը:

Ստորքը ցույց է տվել, որ երբ գնդաձև մարմինը ընկղմվում է հեղուկի մեջ, առանց տուրբուլենտություն ստեղծելու, ապա շփում է առաջանում, ըստ որում շփման ուժը՝ $f = 6\pi\eta r$, որտեղ r -ը ընկղմվող գնդի շառավիղն է: Եթե գունդը հաստատուն dx/dt արագությամբ է ընկղմվում, ապա գնդի ընկղմվելն արգելակող ուժը կլինի՝

* էլեկտրահաղորդականությունը կրճատվելի էլեկտրաքիմիայի բաժնում:

$$F_1 = f \left(\frac{dx}{dt} \right) = 6\pi\eta r \left(\frac{dx}{dt} \right),$$

Գունդը հեղուկում ընկղմվում է շնորհիվ այն բանի, որ գնդի խտությունը (ρ) հեղուկի խտությունից (ρ_0) ավելի մեծ է ($\rho > \rho_0$): Գնդի զանգվածը հավասար է $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ -ի: Այդ գնդի կողմից դուրս մղվող հեղուկի զանգվածը հավասար է $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0$ -ի:

Ըստ Նյուտոնի առաջին օրենքի $F_2 = mg = (m_1 - m_2)g = \frac{4}{3}\pi r^3 \times (\rho - \rho_0)g$: Ըստ Նյուտոնի 3-րդ օրենքի $F_1 = F_2$ և $\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) \times g = f \left(\frac{dx}{dt} \right) = 6\pi\eta r \left(\frac{dx}{dt} \right)$,

որտեղից.

$$\eta = 2r^2 (\rho - \rho_0) g / 9 \frac{dx}{dt}, \quad (16)$$

Ուրեմն իմանալով ρ -ն, ρ_0 -ն, g -ն և չափելով dx/dt -ն կարելի է հաշվել η -ն:

Հեղուկների մածուցիկությունը կարելի է որոշել նաև, հեղուկը հոսեցնելով փոքր տրամաչափի խողովակի միջով, ըստ Պուազելի հավասարման.

$$\eta = \frac{P \pi r^4 t}{8 V l}, \quad (17)$$

որտեղ t -ն այն ժամանակն է, որն անհրաժեշտ է որպեսզի արտաքին P ճնշման տակ V մլ հեղուկը հոսի l երկարության և r շառավիղ ունեցող մազական խողովակով (մազանոթով):

Այս եղանակով բացարձակ մածուցիկության քանակական որոշումը բավական դժվար է: Այդ իսկ պատճառով որոշում են համեմատական մածուցիկությունը: Օգտվելով ստանդարտ հեղուկի մածուցիկությունից, որոշում են տվյալ հեղուկի բացարձակ մածուցիկությունը:

Հեղուկների հարաբերական մածուցիկության որոշումը կատարվում է շատ հեշտ, արագ և բավական մեծ ճշտությամբ: Օստվալդի վիսկոզիմետրով (նկ. 41) մածուցիկությունը չափելու դեպքում ճշնումը կարելի է փոխարինել երկու խողովակների մակարդակների տարբերության (h), հեղուկի խտության (ρ_1) և ազատ անկման արագացման (g) արտադրյալով:

$$\eta_1 = \frac{h g \pi r^4}{8 V l} \rho_1 t_1,$$

եթե նույն ծավալով ուրիշ հեղուկ վերցնենք, որի մածուցիկությունն է η_2 , խտությունը՝ ρ_2 և մազանոթով անցնում է t_2 ժամանակում, ապա՝

Պ. 41. Օստվալ-դի վիսկոզիմետր:

$$\eta_2 = \frac{hg\pi^4}{8Vl} \cdot \rho_2 t_2 \quad (17 \text{ բ})$$

Վերջին երկու հավասարումների՝ (17ա) և (17բ) հարաբերությունից կատացվի՝

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (18)$$

Այսպիսով, եթե η_2 -ը հայտնի է, ապա որոշելով հեղուկների խտությունները և նրանց հոսման ժամանակները, կարելի է որոշել նաև η_1 -ը: Որպես ստանդարտ հեղուկ սովորաբար վերցնում են ջուրը, որի մածուցիկությունը 25°C -ում $\eta_2 = 0,00895$ պուազ:

Մածուցիկության հակադարձ մեծությունը՝ $1/\eta$, կոչվում է հոսունություն:

Եթե իզեալական գազի մածուցիկությունը ջերմաստիճանի բարձրացումից մեծանում է, ապա հեղուկների մածուցիկությունը մեծամասամբ ջերմաստիճանի բարձրացումից փոքրանում է հետևյալ հավասարումով.

$$\lg \eta = A + B \frac{1}{T} \quad (29)$$

որտեղ A -ն և B -ն հաստատուններ են:

Գազերի մածուցիկությունը կախված չէ ճնշումից, իսկ հեղուկների և լուծույթների մածուցիկությունը ճնշման մեծացման հետ աճում է:

բ) Իրիֆուզիան հոսքի բացակայությամբ նյութի ամբողջ զանգվածի տեղափոխումն է: Սա ինքնակամ պրոցես է, որի ընթացքում ստեղծվում է քառասանի շարժման մեջ գտնվող մասնիկների կոնցենտրացիաների հավասարակշռական բաշխում: Դիֆուզիայի հետևանքով համակարգի էնտրոպիան աճում է:

Դիֆուզիա տեղի ունի այն դեպքում, երբ գոյություն ունի կոնցենտրացիայի գրադիենտ՝ $\frac{dC}{dx}$, Ըստ Ֆիկի,

$$Y = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (20)$$

Այս հավասարման մեջ Y -ը նյութի այն քանակն է, որը 1 վրկ-ում դիֆուզվում է դիֆուզիայի ուղղությամբ ուղղահայաց 1 սմ² մակերեսի միջով: Երբ կոնցենտրացիայի գրադիենտը հավասար է dC/dx -ի: D -ն դիֆուզիայի գործակիցն է՝ $[D] = \frac{\text{սմ}^2}{\text{վրկ}}$: Քանի

որ $[C] = \frac{\text{սմ}^3}{\text{սմ}^3}$ որ $[x] = \text{սմ}$, ապա $\left| \frac{dC}{dx} \right| = \frac{\text{սմ}^3}{\text{սմ}^4}$: Երբ $\frac{dC}{dx} = 1 \frac{\text{սմ}^3}{\text{սմ}^4}$,

ապա $D = -Y$:

եթե շփման ուժը i է, ապա դիֆուզվող մասնիկի տեղաշարժը արգելակող ուժը կլինի iD : Այս ուժին հակադրում է մասնիկի ազատ տեղաշարժի (ջերմային շարժման կամ կինետիկ) էներգիան՝ KT , որտեղ K -ն Բուլցմանի հաստատունն է:

Եթե այդ ուժերը հավասարակշռված են, ապա

$$iD = KT \quad \text{և ըստ (16)-ի}$$

$$D = \frac{KT}{i} = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (21)$$

(21-ից) հետևում է, որ T -ի մեծացմանը և η -ի փոքրացմանը զուգահեռ հեշտանում է դիֆուզիան:

ՊՈՒՆ ԶԽՆԴՐՈՐԴ

ԷԼԵԿՏՐԱԳԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ

Էլեկտրաքիմիայի հիմնական բաժիններն են՝ հոմոգեն և հետերոգեն հավասարակշռությունները էլեկտրոլիտների լուծույթներում (էլեկտրահաղորդականություն, էլեկտրոլիտիկ դիսոցում և լուծույթ-էլեկտրոդ հավասարակշռություն), քիմիական էներգիայի էլեկտրականի փոխարկման օրինաչափությունները (գալվանական էլեմենտներ), էլեկտրական էներգիան քիմիականի փոխարկման օրինաչափությունները (էլեկտրոլիզ և էլեկտրոդային պրոցեսների կինետիկան):

1. ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՊՐՈԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. ՀՈՂՈՐԴԻՉՆԵՐԻ ՏԵՍԱԿՆԵՐԸ

Էլեկտրականության հաղորդիչները լինում են շոբս կարգի՝

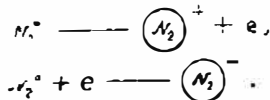
ա) Առաջին կարգի հաղորդիչները մետաղներն են, որոնց էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է էլեկտրոնների տեղաշարժով: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մետաղների էլեկտրահաղորդականությունը ընկնում է, որովհետև բյուրեղական ցանցի միջով էլեկտրոնների անցումը դժվարանում է:

բ) Երկրորդ կարգի հաղորդիչները էլեկտրոլիտներն են, որոնց էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է իոնների (կատիոնների և անիոնների) տեղաշարժով: Ի տարբերություն առաջին կարգի հաղորդիչների երկրորդ կարգի հաղորդիչներում հոսանքի տեղափոխման հետ տեղի է ունենում նաև նյութի տեղափոխություն: Ջերմաստիճանի բարձրացման հետ էլեկտրոլիտների էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է, որովհետև մածուցիկության

փոքրացման պատճառով իոնների տեղաշարժը լուծույթի միջով հեշտանում է:

դ) Երբեք կարգի հազոդիչները կիսահաղորդիչներ են:

դ) Չորրորդ կարգի հաղորդիչները գազերն են, որոնք որոշակի էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ իոնացվում են, առաջացնելով զրական լիցքավորված իոններ և էլեկտրոններ:

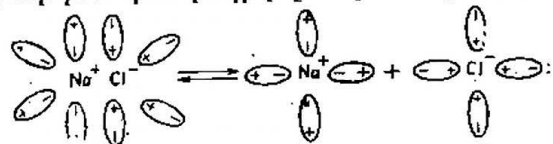


Առաջացած երկու տարանուն լիցքավորված մասնիկներն էլ հենց գազը դարձնում են հաղորդիչ:

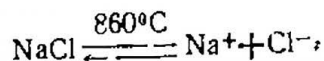
Հիշենք, որ թե՛ գազերը, թե՛ կիսահաղորդիչները, ընդհանրապես էլեկտրականության վատ հաղորդիչներ են (մեկուսիչներ են) և միայն որոշակի պայմաններում է, որ դառնում են հաղորդիչներ:

2. ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Էլեկտրոլիտները, ի տարբերություն ոչ էլեկտրոլիտների, խիստ բևեռացած, սահմանային դեպքում, իոնական միացություններ են: Էլեկտրոլիտներ են՝ բոլոր աղերը, հիմքերը, թթուները, որոնք խիստ պոլյար լուծիչներում ընդունակ են դիսոցվելու: Օրինակ՝ $NaCl$ -ի դիսոցումը ջրում կարելի է պատկերացնել ջրի դիպոլ մոլեկուլների ազդեցությամբ իոնական կապի խզմամբ հետևյալ կերպ.



Էլեկտրոլիտների դիսոցումը իոնների կարող է տեղի ունենալ նաև ջերմության ազդեցության տակ: Զերմային էներգիան մեծացնում է ատոմների տատանողական շարժումը և թուլացնում քիմիական կապը, որի հետևանքով հալման ջերմաստիճանին մոտ ջերմաստիճաններում հալված էլեկտրոլիտը ենթարկվում է ջերմային դիսոցման: Օրինակ.



Հատկանշականն այն է, որ, ինչպես էլեկտրոլիտների լուծույթները, այնպես և նրանց հալույթները հանդիսանում են երկրորդ կարգի հաղորդիչներ: Էլեկտրոլիտիկ դիսոցման տեսությունը տրվել է Ա. Արենիուսի կողմից: Լուծույթներում էլեկտրոլիտների վարքը բնութագրելու համար կարևոր է էլեկտրոլիտ-լուծիչ փոխազդեցության իմացումը: Այդ փոխազդեցության հետևանքը լինում է սուլվատների (ջրի դեպքում՝ հիդրատների) առաջացումը: Դիսոցման խորությունը կախված է, ինչպես էլեկտրոլիտի, այնպես էլ լուծիչի բնույթից: Ըստ Արենիուսի տեսության կոնցենտրիկ լուծույթներում իոններ քիչ կան, որովհետև դիսոցման աստիճանը փոքր է: Սակայն իրա-

կանում այդպես է: Թույլ էլեկտրոլիտների դեպքում, որոնց դիսոցման աստիճանը $\sim 5\%$ է, լուծույթը նոսրացնելիս էլեկտրահաղորդականությունը համարյա չի փոխվում, ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում, որոնց դիսոցման աստիճանը 30% -ից բարձր է, նոսրացմանը զուգընթաց լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը մեծանում է: Իսկ ուժեղ էլեկտրոլիտների կոնցենտրիկ լուծույթները համարյա էլեկտրահաղորդականություն չեն ցուցաբերում: Մի խոսքով, ինչպես Վանտ-Հոֆի ֆիզիկական, այնպես և Արենիուսի էլեկտրոլիտիկ դիսոցման տեսությունները ունեն այն թերությունը, որ հաշվի չեն առնում իոնների, ինչպես նաև լուծիչի մոլեկուլների փոխազդեցությունները, այսինքն՝ դիսոցման հիմնական պատճառները: Արենիուսի դիսոցման դասական տեսությունը կիրառելի է միայն թույլ էլեկտրոլիտների նկատմամբ: Ուժեղ էլեկտրոլիտների տեսության հիմունքները տրվել են ավելի ուշ՝ Դեբայի, Հյուկելի և Օնզագերի կողմից (1923 թ.):

3. ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ԵՎ ՀԱՄԱՐԺԵՔԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈԼՈԳԻԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

Լուծույթների էլեկտրական հոսանք անցկացնելու ունակությունը բնութագրվում է դիմադրությամբ կամ էլեկտրահաղորդականությամբ: Հաղորդիչի դիմադրությունը՝ R (օհմ) ուղիղ համեմատական է նրա երկարությանը՝ l (սմ), և հակադարձ համեմատական ընդլայնական կտրվածքին՝ S (սմ²).

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1)$$

թ-ն $l=1$ սմ երկարության և $S=1$ սմ² ընդլայնական կարվածք ունեցող հաղորդիչի դիմադրությունն է, որը կոչվում է տեսական դիմադրություն, որի չափողականությունն է՝ օհմ.սմ:

Դիմադրության հակադարձ մեծությունը կոչվում է էլեկտրահաղորդականություն (օհմ⁻¹). $W = \frac{1}{R}$, իսկ տեսական դիմադրության հակադարձ մեծությունը՝ տեսական էլեկտրահաղորդականություն (օհմ⁻¹.սմ⁻¹). $\alpha = \frac{1}{\rho}$: Ըստ Օհմի օրենքի $R = \frac{E}{I}$, որտեղ

E -ն լարումն է, իսկ I -ն հոսանքի ուժը: Հետևաբար (1)-ից կարող ենք գրել, որ

$$\alpha = \frac{I}{E} \cdot \frac{S}{l}, \quad (1a)$$

Այսպիսով, տեսական էլեկտրահաղորդականությունը էլեկտրականության այն քանակությունն է, որ անցնում է հաղորդիչի միավոր ընդլայնական կտրվածքի միջով պոտենցիալի 1 վոլտ/սմ գրադիենտի դեպքում:

լուծույթի տեսակարար էլեկտրաճարձակականությունը՝ իրարից 1 սմ հեռավորություն վրա գտնվող իրար զուգաճեռ և 1 սմ² մակերես ունեցող էլեկտրոդների միջև գտնվող 1 սմ³ էլեկտրոլիտի լուծույթի էլեկտրաճարձակականությունն է:

Ավելի նպատակահարմար է լուծույթների էլեկտրաճարձակականությունը արտահայտել էկվիվալենտ (համարժեքային) էլեկտրաճարձակականությամբ՝ λ :

Էկվիվալենտական էլեկտրաճարձակականությունը՝ դա V սմ³ ծավալով լուծույթի էլեկտրաճարձակականությունն է, որը պարունակում է 1 մոլ համարժեք էլեկտրոլիտ և անդամորված է իրարից 1 սմ հեռավորության վրա գտնվող իրար զուգաճեռ էլեկտրոդների միջև: Ուրեմն.

$$\lambda = \alpha \cdot 1000 \cdot V, \quad (2)$$

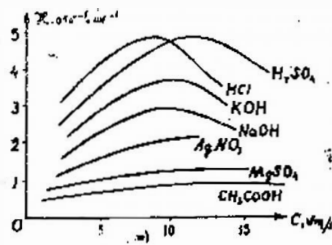
Այստեղ V-ն կոչվում է նաև լուծույթի նոսրացում կամ նոսրացման աստիճան, որի հակադարձ մեծությունը մոլ համարժեքային կոնցենտրացիան է՝ $C = \frac{1}{V}$, Այդ դեպքում.

$$\lambda = \frac{1000 \alpha}{C} \quad (2a)$$

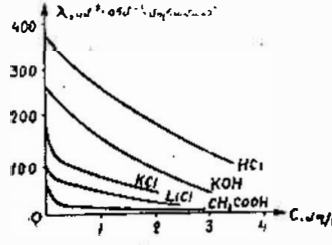
Քանի որ $\frac{1000}{C}$ արտահայտված է սմ³ մոլ համարժեք⁻¹, իսկ

α ՝ օհմ⁻¹ սմ⁻¹, ապա համարժեքային էլեկտրաճարձակականության չափողականությունը կլինի՝ սմ²·մոլ համարժեք⁻¹·օհմ⁻¹:

Համարժեքային էլեկտրաճարձակականության ֆիզիկական իմաստը կարելի է բացահայտել նաև հետևյալ կերպ: Պատկերացնենք 1 սմ² մակերեսով խորանարդ պրիզմա, որն ունի շատ մեծ բարձրություն և որի իրար հակադիր նիստերը պատրաստված են մետաղից և ծառայում են որպես էլեկտրոդներ: Եթե այդ խորանարդը լցնենք 1 սմ բարձրությամբ էլեկտրոլիտի լուծույթով, ապա այդ լուծույթի դիմադրության հակադարձ մեծությունը կհանդիսանա տեսակարար էլեկտրաճարձակականությունը՝ χ : Իսկ, եթե այդ



Գծ. 42. Տեսակարար էլեկտրաճարձակականության կախվածությունը կոնցենտրացիայից:



Գծ. 43. Համարժեքային էլեկտրաճարձակականությունը կախված կոնցենտրացիայից:

պրիզմայի մեջ տեղադրենք V մլ, որը պարունակի 1 մոլ համարժեք էլեկտրոլիտ, ապա այդ լուծույթի դիմադրության հակադարձ մեծությունը կհանդիսանա համարժեքային էլեկտրաճարձակականությունը՝ λ :

Տեսակարար և համարժեքային էլեկտրաճարձակականությունը կոնցենտրացիայից կախված արտահայտվում են գծ. 42 և 43-ի բերված տեսքերով:

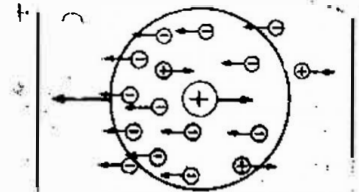
4. ՔՈՒՅԼ ԵՎ ՈՒԺԵՂ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԽՅՈՒՆՆԵՐ

Քուլլ էլեկտրոլիտների օրինակներ են՝ որոշ աղեր, թթուներ և հիմքեր ($MgSO_4$, CH_3COOH , NH_4OH), իսկ ուժեղ էլեկտրոլիտներ են՝ շատ թվով աղեր, որոշ թթուներ և հիմքեր ($NaCl$, H_2SO_4 , HCl , KOH և այլն):

Աղերի բյուրեղական ցանցերը կազմված են իոններից: Լուծման ժամանակ բյուրեղացանցերը լրիվ քայքայվում են և էլեկտրոլիտները դիսոցիվում են նույնիսկ շատ մեծ կոնցենտրացիայի դեպքում:

Ուժեղ էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթների համարժեքային էլեկտրաճարձակականությունը հիմնականում որոշվում է միջիոնական փոխազդեցության ուժերով, որոնք կախված են իոնների հեռավորություններից և լուծիլի բնույթից: Լուծույթում սուլվատացած իոնները գտնվում են քառասային շարժման մեջ, բայց հակա-իոնների էլեկտրատեսակ փոխազդեցության շնորհիվ յուրաքանչյուրը այս կամ այն չափով գտնվում է հակաիոնների կողմից շրջափակման մեջ, որի պատճառով առաջանում է «իոնային ամպ» կամ «իոնային մթնոլորտ»:

Էլեկտրական հոսանքի առկայության դեպքում այդ իոնները և իոնային ամպերը (գծ. 44) ստանում են ուղղված շարժում՝ անիոնները դեպի անոդ, իսկ կատիոնները դեպի կատոդ: Բերված մոդելի համաձայն էլեկտրական դաշտում լուծույթում իոնների ուղղված շարժումը պետք է արգելակված լինի: Խոնքների շարժման արգելակող ուժերը երկու տեսակի են:

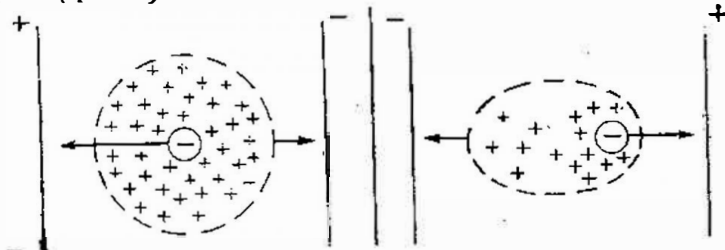


Գծ. 44. Կենտրոնական իոնի և իոնային մթնոլորտի շարժումը էլեկտրական դաշտում:

ա) Իոնային մթնոլորտի շարժման պատճառով հակաիոնի շարժման համար ստեղծվում է շրջման ուժ, որը աչքից է, ինչպես մեծ է լուծույթի կոնցենտրացիան: Հակաիոնների փոխազդեցությունով պայմանավորված արգելակող ուժը կոչվում է կառաֆորետիկ կամ էլեկտրոֆորետիկ արգելակող ուժ: Այն առաջանում է իոնի շարժման ժամանակ, երբ նա հակառակ է իոնային մթնոլորտի շարժման ուղղությանը (գծ. 45):

բ) Յուրաքանչյուր շարժվող իոն իր ետևում ունենում է հակա-իոնների ամպ, որը ձգում, քաշում է դեպի հակառակ էլեկտրոդը և այդպիսով խանգարում նրա շարժումը: Այդ արգելակումը կոչ-

վում է ռելակսացիան, իսկ արգելակող ուժը՝ ասիմետրիկ արգելա-
կող ուժ (գծ. 46):



Գծ. 45. էլեկտրոֆորետիկ արգե-
լակում: Գծ. 46. Ռելակսացիոն արգելակում:

Եթե այդ արգելակող ուժերը չլինեին, ապա տվյալ կոնցենտ-
րացիայի լուծույթի համարժեքային էլեկտրահաղորդականությունը
հավասար կլիներ անսահման նոսրացման դեպքում լուծույթի էլեկտ-
րահաղորդականությանը: Տեղին է նշել, որ անսահման նոսրացման
ժամանակ միջոցնային փոխազդեցությունները վերանում են:

Հետևելով այդ արգելակող ուժերը, կարող եք գրել.

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (\lambda_{+} + \lambda_{-}): \quad (3)$$

Պարզված է, որ այդ արգելակող ուժերը ուղիղ համեմատական
են լուծույթի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին.

$$\lambda_{+} + \lambda_{-} = A\sqrt{C},$$

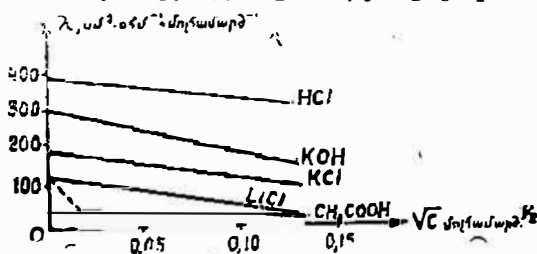
որտեղ A -ն համեմատության գործակից է և կախված է լուծույթի
մածուցիկությունից, դիէկտրիկ հաստատունից և ջերմաստիճա-
նից:

Հետևաբար.

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}, \quad (4)$$

որն իր տեսքով համընկնում է Կոլոաուշի կողմից փորձարարական
ճանապարհով հաստատված հավասարման հետ և կոչվում է Կոլ-
ոաուշի բառակուսի արմատի օրենք:

Թույլ էլեկտրոլիտների նկատմամբ Կոլոաուշի այդ օրենքը կի-
րառելի չէ (գծ. 47): Այդ օրինաչափությունը լավ է արտահայտ-
վում.



Գծ. 47. λ -ի կախվածությունը $\sqrt{C}$ -ից:

5. ԱՐԵՆԻՈՒՍԻ ԵՎ ԿՈՂԱՌՈՒՇԻ ՕՐԵՆԵՔՆԵՐԸ

Արենիուսի տեսության առաջին դրույթը հաստատում է, որ
էլեկտրոլիտների լուծույթների համարժեքային էլեկտրահաղորդա-
կանությունը ուղիղ համեմատական է էլեկտրոլիտի դիսոցիման աս-
տիճանին.

$$\lambda = C\alpha, \quad (6)$$

որտեղ C -ն համեմատականության գործակիցն է:

Արենիուսի տեսության երկրորդ դրույթը հետևյալն է. անսահ-
ման նոսր լուծույթներում անսահման նոսրացման դեպքում էլեկտ-
րոլիտները լրիվ տրոհվում են իոնների, այսինքն՝ այդ պայմաննե-
րում դիսոցիման աստիճանը՝ $\alpha = 1$, հետևապես.

$$\lambda_{\infty} = C, \quad (6a)$$

(6)-ից և (6a)-ից կհետևի.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (7)$$

Նշված օրենքները վերաբերում են թույլ էլեկտրոլիտներին: Ուժեղ
էլեկտրոլիտների համար այդ հարաբերությունը կոչվում է քվազո
դիսոցիման աստիճան կամ էլեկտրահաղորդականության գործակից,
որը կարելի է արտահայտել նաև տվյալ կոնցենտրացիայի և ան-
վերջ նոսրացման դեպքում կատիոնների և անիոնների էլեկտրա-
հաղորդականությունների գումարի հարաբերությամբ.

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{U + V}{U_{\infty} + V_{\infty}}, \quad (7a)$$

Ուսումնասիրելով տարբեր էլեկտրոլիտների համարժեքային
էլեկտրահաղորդականությունը, Կոլոաուշը (1875) հանգեց այն
մտքին, որ անսահման նոսրացման դեպքում իոնները շարժվում
են անկախ, առանց իրար վրա ազդելու, որի հետևանքով լուծույթի
էլեկտրահաղորդականությունը այդ դեպքում հավասար է դառնում
կատիոնի և անիոնի էլեկտրահաղորդականությունների գումարին.

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty} + V_{\infty} \quad (8)$$

Կոլոաուշի այս օրենքի օգնությամբ, որ կոչվում է ադիտիվության
կամ իոնների աեկալա տեղաշարժի օրենք, կարելի է որոշել թույլ
էլեկտրոլիտների համարժեքային էլեկտրահաղորդականությունը:
Այն կիրառելի է նաև ուժեղ էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթների
նկատմամբ:

էլեկտրոլիտների լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է իոնների տեղափոխումով:

Հոսանքի ուժը (1) հավասար է 1 վրկ-ում լուծույթով տեղափոխված էլեկտրականության քանակությանը: Բնական է, որ լուծույթով անցնող հոսանքի ուժը հավասար պետք է լինի 1 վրկ-ում կատիոնների և անիոնների կողմից տեղափոխված էլեկտրականության քանակների գումարին: $I = I_+ + I_-$: էլեկտրոլիտի լուծույթը մտովին բաժանենք S սմ² ընդլայնական կտրվածքով ամանի հատակին զուգահեռ գլաններին՝ իոնների հոսքի ուղղվածությունն ապահովելու համար: Լուծույթի մեջ իրարից l սմ հեռավորության վրա տեղադրենք երկու էլեկտրոդներ: էլեկտրոդների միջև պոտենցիալների տարբերությունը, դիցուք, E վոլտ է: Պարզ է, որ էլեկտրոդների միջև պոտենցիալի գրադիենտը կլինի $\frac{E}{l}$ վոլտ/սմ: Եթե ըստ

էլեկտրոլիտի լուծույթը C մոլյար է, ապա 1 սմ³-ում կգտնվի C/1000 մոլ համարժեք էլեկտրոլիտ: α-ով նշանակենք էլեկտրոլիտի դիսոցիացման աստիճանը, Հետևաբար 1 սմ³ լուծույթում իոնների կոնցենտրացիան կլինի՝ $\frac{Ca}{1000}$ մոլիոն: Հայտնի է, որ 1 մոլիոնը տեղափոխում է $eF = 96491$ կուլոն էլեկտրականության քանակություն: Ուրեմն, $\frac{Ca}{1000}$ մոլիոնը կարող է տեղափոխել $\frac{CaF}{1000}$ կուլոն էլեկտրականության քանակություն:

Քանի որ հոսանքի ուժը դա 1 վրկ-ում տեղափոխված էլեկտրականության քանակությունն է, այդ պատճառով $I \sim U_+ + V_-$, որտեղ U_+ -ն և V_- -ն կատիոնի և անիոնի շարժման արագություններն են $\left(\frac{\text{սմ}}{\text{վրկ}}\right)$:

S ընդլայնական կտրվածքով գլանում 1 վրկ-ում U_+ (կամ V_-) սմ երկարություն անցնող իոնը գծում է U_+S և V_-S սմ³/վրկ ծավալ: Վերևում շարադրվածի համաձայն քննարկվող էլեկտրոլիտի լուծույթի 1 սմ³-ը կարող է տեղափոխել $\frac{CaF}{1000}$ կուլոն էլեկտրականության քանակություն: Հետևաբար,

$$I_+ = \frac{CaFSU_+}{1000}, \quad I_- = \frac{CaFSV_-}{1000} \quad \text{և} \quad I = \frac{CaFS}{1000} \cdot (U_+ + V_-), \quad (10)$$

Հայտնի է, որ բոլոր հաստատուն պայմանների դեպքում

$$U_+ \sim \frac{E}{l} \quad \text{և} \quad V_- \sim \frac{E}{l} \quad \text{կամ}$$

$$U_+ = U \frac{E}{l} \quad \text{և} \quad V_- = V \frac{E}{l}, \quad (11)$$

U -ն և V -ն գոյվում են իոնների բացարձակ շարժունակություններ: Իոնի բացարձակ շարժունակության շարժողականությունն է. սմ²·վոլտ⁻¹·վրկ⁻¹: Սա իոնի շարժման արագությունն է $1 \frac{\text{վոլտ}}{\text{սմ}}$ գրադիենտի պայմաններում: (11)-ը տեղադրելով (10)-ի մեջ, կըստացվի

$$I = \frac{CaSE}{1000l} F(U_+ + V_-), \quad I = \frac{CaSE}{1000l} (U + V), \quad (12)$$

որտեղ $U = U_+F$ և $V = V_-F$: U -ն և V -ն համապատասխանաբար կոչվում են կատիոնի և անիոնի շարժունակություններ:

$$\text{Օհմի օրենքի համաձայն.} \quad I = \frac{E}{R} = \frac{E}{\rho \frac{l}{S}} = \alpha \frac{ES}{l},$$

որտեղ α-ն հաղորդչի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունն է: Հետևաբար՝

$$\alpha = \frac{I \cdot l}{E \cdot S} = \frac{Ca}{1000} (U + V), \quad (13)$$

(2ա)-ից հետևում է, որ

$$\lambda = \alpha (U + V), \quad (14)$$

Քանի որ էլեկտրոլիտների անսահման նոսր լուծույթներում $\alpha = 1$, ապա

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty} + V_{\infty}, \quad (15)$$

U_{∞} -ն և V_{∞} -ն կատիոնի և անիոնի սահմանային շարժունակություններն են: (14)-ից և (15)-ից կստացվի.

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha \frac{U + V}{U_{\infty} + V_{\infty}}, \quad (16)$$

Թույլ էլեկտրոլիտների լուծույթներում փոքր է իոնների կոնցենտրացիան, հետևաբար՝ $U \approx U_{\infty}$ և $V \approx V_{\infty}$, որտեղից՝

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (17)$$

Ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում $\alpha = 1$, բայց U -ն և V -ն իոն-

ների կոնցենտրացիայից ֆունկցիա լինելու պատճառով $U < U_{\infty}$ և $V < V_{\infty}$, հետևաբար,

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{U+V}{U_{\infty}+V_{\infty}} = f < 1; \quad (18)$$

ի-ը կոչվում է էլեկտրաաղբյուրականության գործակից:

էլեկտրոլիտների լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունը պարզաբանելու համար ընդունվեց, որ կատիոնները և անիոնները միաժամանակ իրար հակառակ ուղղություններով էլեկտրականության որոշակի քանակներ են տեղափոխում: Հարց է առաջանում՝ իոնների տեղափոխման պրոցեսում ի՞նչ բաժին ունեն կատիոնները և ի՞նչ բաժին՝ անիոնները:

Այդ հարցին պատասխանելու համար հաշվենք այդ մեծությունները: Հասկանալի է, որ $n_+ = \frac{I_+}{I}$ և $n_- = \frac{I_-}{I}$, որտեղ n_+ -ը և n_- -ը վերևում նշված բաժիններն են և կոչվում են իոնի փոխանցման կամ տեղափոխման թիվ:

$$n_+ = \frac{\frac{CaSE}{1000l}FU}{\frac{CaSE}{1000l}F(U+V)} = \frac{U}{U+V} = \frac{U_+}{U_+ + V_-} \quad (19)$$

և

$$n_- = \frac{V}{U+V} = \frac{V_-}{U_+ + V_-} \quad (20)$$

Պարզ է, որ $n_+ + n_- = 1$: (19)-ից և (20)-ից հետևում է, որ էլեկտրոլիտի լուծույթի էլեկտրահաղորդականության մեջ կատիոնի և անիոնի ունեցած բաժինները կախված են միայն այդ իոնների շարժունակություններից (բացարձակ շարժունակություններից կամ շարժման արագություններից): Պետք է նշել, որ տվյալ իոնի փոխանցման թիվը ֆունկցիա է տվյալ լուծույթում էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայից, որովհետև ինչպես ցույց տրվեց U -ն և V -ն ֆունկցիա են կոնցենտրացիայից:

Օրինակ, միևնույն կոնցենտրացիայի KCl -ի, $NaCl$ -ի, $LiCl$ -ի և HCl -ի լուծույթների համար հաշված n_{Cl^-} -ը կախված է Cl^- -ի հետ լուծույթում համատեղ գտնվող կատիոնի բնույթից:

Ա Ղ Ղ Ո Ւ Մ Կ Յ

էլեկտրոլիտ	KCl	NaCl	LiCl	HCl
n_{Cl^-}	0,506	0,604	0,670	0,170

Տեղափոխման թիվը փորձնականորեն որոշվում է էլեկտրոդների մոտ իոնների կոնցենտրացիաները չափելու և կոնցենտրացիաների տարբերությունը իմանալու միջոցով (էլեկտրոլիզից առաջ և հետո): Իոնի տեղափոխման թվի այդ փորձնական որոշումը կոչվում է կուլոմետրիա կամ կուլոմետրիա, որը հենվում է Ֆարադեյի էլեկտրաքիմիական երկու օրենքների վրա: էլեկտրոլիզի վերաբերյալ Ֆարադեյի օրենքներն են.

ա) էլեկտրոլիզի ժամանակ անցառված էլեկտրականության քանակությունը ուղիղ համեմատական է էլեկտրոլիտի լուծույթով անցած էլեկտրականության քանակությանը.

$$m = Kit = KQ \quad (21)$$

որտեղ m -ը էլեկտրոդի վրա անցառված էլեկտրոլիտի քանակությունն է, i -ն հոսանքի ուժը (ամպերներով), t -ն ժամանակը (վրկով), Q -ն էլեկտրականության քանակությունը (կուլոններով): Անցառված (կամ լուծված) քանակությունը անկախ է ջերմաստիճանից, հոսանքի խտությունից, անոթի և էլեկտրոդի ձևից, նյութի տեսակից: Այդ օրենքը պատկանում է շատ ճշգրիտ օրենքների թվին, որով կարելի է որոշել ինչպես հոսանքի ուժը, այնպես էլ էլեկտրոդի վրա անցառվող էլեմենտի ատոմական մասսան:

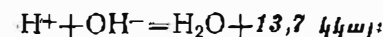
բ) էլեկտրաքիմիական համարժեքը համեմատական է էլեմենտական համարժեքին: էլեկտրոդների վրա երկրորդական՝ ռեակցիաների բացակայության դեպքում Ֆարադեյի օրենքը նույնպես ճշգրիտ է և հնարավորություն է տալիս որոշելու էլեկտրոնների թիվը, որոնք անհրաժեշտ են մեկ մոլի կամ մոլ իոնի օքսիդացման կամ վերականգնման համար: Ֆարադեյի թիվը 1 էլեկտրոնի լիցքի՝ $1,6021 \cdot 10^{-19}$ կուլոն/էլեկտրոն և 1 մոլ համարժեքում պարունակված ատոմների թվի՝ $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ էլեկտրոն/մոլ համարժեք արտադրյալն է.

$$E = N_0 e = 96481 \approx 96500 \text{ կուլոն/մոլ համարժեք:}$$

7. ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻՄՔԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հստկի բիթի թթուները այն նյութերն են, որոնք պարունակում են մետաղով տեղակալվելու ընդունակ ջրածին: Սակայն այդ սահմանումը բավարար չեղավ թթուների հատկությունները լրիվ հասկանալու համար:

Արենիուսի էլեկտրոլիտի ղիտցման տեսությունը (1887) առաջին մոդելային պատկերացումը հանդիսացավ թթուների և հիմքերի ժամանակակից տեսության համար: Հստկի Արենիուսի բթու է յուրաքանչյուր միացություն, որը ջրային լուծույթում ղիտցվում է, առաջացնելով ջրածին իոններ, իսկ հիմքեր են այն միացությունները, որոնք ջրային լուծույթում ղիտցվում են, առաջացնելով հիդրօքսիլ իոններ: Հետևաբար, թթվի շեղոքացումը հիմքով պատկերացվում է հետևյալ ռեակցիայի միջոցով.

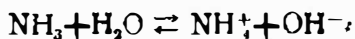
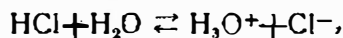


Արենիուսի տեսությունը կիրառելով հնարավոր է սրոշել թթվի և

հիմքի ուժը: Քթունների կառավարողական հատկությունը, որ կախված է ջրածին իոնների կոնցենտրացիայից, նույնպես հաստատում է, որ Արենիուսի տեսությունը համապատասխանում է փորձնական արվեստներին: Սակայն Արենիուսի տեսությունն ունի նաև թերություններ, դա առաջին հերթին կայանում է նրա սահմանափակ լինելու մեջ: Նախ այդ տեսությունը կիրառելի է միայն ջրային լուծույթների նկատմամբ: Իհարկե, օրգանիզմում ռեակցիաներ տեղի են ունենում ջրային միջավայրում, սակայն կան նաև ոչ քիչ թվով ռեակցիաներ, որոնք իրականացվում են ոչ ջրային լուծույթներում (օրինակ, հեղուկ ամոնիակում, ածխաջրածիններում և այլն), իսկ գազաֆազ ռեակցիաների նկատմամբ, որտեղ լուծիչներ առհասարակ չկան, հիշյալ սահմանումը կորցնում է իր իմաստը:

Արենիուսի տեսության թույլ կողմերից մեկն էլ այն է, որ սահմանափակում է «հիմք» հասկացությունը: Օրինակ, որոշ օրգանական միացություններ, ինչպես նաև ամոնիակը ցուցաբերում են հիմնային հատկություն, բայց հիդրօքսիլ խումբը չեն պարունակում: Նրանց հիմքեր լինելու փաստը ժխտել չի կարելի: Այս իմաստով ավելի ընդհանուր է Բրենստեդի և Լոուրիի (1923) կողմից իրարից անկախ առաջարկված թթվի և հիմքի սահմանումը: Թթուները այն նյութերն են, որոնք ընդունակ են պրոտոններ առնել, իսկ հիմքերը այն նյութերն են, որոնք ընդունակ են իրենց պրոտոն միացնել:

Պրոտոնային տեսությունը բացահայտ առավելություն ունի Արենիուսի տեսության նկատմամբ, քանի որ համաձայն այդ տեսության, հիմք լինելու համար պարտադիր չէ, որ տվյալ նյութը պարունակի հիդրօքսիլ խումբ, և նրա վարքը քննարկվի միայն ջրային լուծույթում: Իհարկե, ջրածին և հիդրօքսիլ իոն պարունակող միացությունները մնում են որպես թթուներ ու հիմքեր և հանդիսանում են Բրենստեդի ու Լոուրիի սահմանումի մասնավոր դեպքեր: Հետևաբար, թթուները պրոտոնների (H^+) ղեկավարներ են, իսկ հիմքերը՝ ակցեպտորներ: Շնորհիվ պրոտոնի փոքր շառավղի և մեծ շարժունակության նա կարող է մի նյութից անցնել մյուսին: Քանի որ ջուրը պրոտոնի նկատմամբ ունի մեծ խնամակցություն, ապա շատ նյութեր իրենց պրոտոնը տալիս են ջրին և դիտարկվում իոնների: Այդ պրոցեսները դարձել են Այսպիսով, թթվային և հիմնային հատկությունները կախված են ոչ միայն տրվյալ միացության հատկությունից, այլ նաև այն նյութերի հատկություններից, որոնց հետ նրանք փոխազդում են: Նման մոտեցման դեպքում հեշտությամբ կարելի է բացատրել ջրի ամֆոտերությունը:



Այսպես HCl -ը ջրին տալիս է պրոտոն, իսկ ջուրն ընդունում է այն, հետևաբար՝ HCl -ը թթու է, իսկ H_2O -ն հիմք, իսկ հակառակ ռեակցիայում H_3O^+ -ն թթու է, իսկ Cl^- -ը՝ հիմք: Հիդրօքսոնիում իոնը (H_3O^+) ընդունված է անվանել զուգորդված թթու, իսկ

Cl^- իոնը՝ զուգորդված հիմք, NH_3 -ի հետ փոխազդելիս, ջուրը պրոտոնի դոնոր է, հետևաբար՝ թթու:

Այն հանգամանքը, որ զուգորդում ունեն անպիսի նյութեր, որոնց թթվային կամ հիմնային հատկությունները չեն համապատասխանում Բրենստեդ-Լոուրիի տեսությանը, առիթ է տալիս մտածելու, որ այդ տեսությունը նույնպես լրիվ չէ և պահանջում է լրացում: Այդ տեսակետից ավելի ընդհանուր է Լյուիսի (1923) առաջարկած սահմանումը: Համաձայն այդ սահմանման թթուների և հիմքերի բնութագրական հատկությունները կախված են նրանց էլեկտրոնային կառուցվածքից՝ դոնորականությունից մեխանիզմով կովալենտ կապ առաջացնելու ընդունակությունից: Ըստ Լյուիսի հիմքերը այն նյութերն են, որոնք ընդունակ են առամադրելու էլեկտրոնային զույգ, իսկ թթուները այն նյութերն են, որոնք ընդունակ են ի հաշիվ առամադրված էլեկտրոնային զույգի կովալենտ կապ առաջացնելու դոնորի հետ: Այս իմաստով թթուներ կամ հիմքեր կարող են հանդիսանալ ինչպես մոլեկուլներ, այնպես էլ իոններ:

Լյուիսի սահմանումի թույլ կողմերից մեկը այն է, որ այն հնարավորություն չի տալիս ցույց տալու, որ պրոտոնային թթուները (HCl , H_2SO_4) թթուներ են, չնայած ի վիճակի չեն էլեկտրոնային զույգ ընդունելու և կովալենտ կապ առաջացնելու: Այդ տեսությունն ի վիճակի չէ բացատրելու նաև թթուների ուժը, այն դեպքում, երբ պրոտոնային տեսությամբ կարելի է բանականորեն որոշել թթուների և հիմքերի համեմատական ուժը: Բոլորից ավելի ընդհանուր և համապարփակ է Ուսանովիչի առաջարկած, այսպես կոչված, դրական-բացասական (ապրոտոնային) սահմանումը: Ըստ այդ սահմանման, թթուները այն նյութերն են, որոնք պրոտոնալիում են անիոնների կամ էլեկտրոնների հետ միանալու ընդունակ կապիոններ, կամ էլ թթուները այն նյութերն են, որոնք կարող են չեզոքացնել հիմքեր, առաջացնելով աղեր:

Հիմքերը այն նյութերն են, որոնք կարող են տալ կաթիոնների հետ միանալու ընդունակ անիոններ կամ էլեկտրոններ, կամ էլ հիմքերը այն նյութերն են, որոնք կարող են չեզոքացնել թթուներ, առաջացնելով աղեր:

8. ԹՈՒՅՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԻԿՆԵՐԻ ԴԻՍՈՑՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ: ՕՍՏՎԱԼԴԻ ԿՈՆՍԵՐՎԱՆ ՕՐԵՆԵՐԸ: ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾԱԿԻՑ

Թույլ էլեկտրոնիտների դիսոցումը դարձելի պրոցես է, որի ժամանակ հավասարակշռություն է ուղղվում լիցիտացված մոլեկուլների և առաջացած իոնների միջև: Օրինակ, ջրային միջավայրում բացախաթուն դիսոցվում է, առաջացնելով բացախատ (ացետատ) իոն և պրոտոն:



Այս հավասարակշռության նկատմամբ կիրառելով ներգործող զանգվածների օրենքը կստանանք:

$$K = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}},$$

որտեղ C^- -երով նշանակված են հավասարակշռական մոլյար կոնցենտրացիաները, իսկ K -ն կոչվում է դիսոցման հաստատուն:

Ինչպես ցույց տրվեց, թույլ էլեկտրոլիտների համար դիսոցման աստիճանը որոշակի ֆիզիկական իմաստ ունի: Պարզ է, որ $C_{CH_3COO^-} = C_{H^+} = C\alpha$ և $C_{CH_3COOH} = C(1-\alpha)$, որտեղ α -ն 1 մոլ էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանն է:

Դիսոցման հաստատունի արտահայտության մեջ տեղադրելով այդ արժեքները, կստանանք.

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \quad (22)$$

որտեղ $V = \frac{1}{C}$ կոչվում է նոսրացում, իսկ (22) հավասարումը կոչվում է Օստվալդի (1888) նոսրացման օրենք:

Եթե դիսոցման աստիճանը շատ փոքր է 1-ից՝ $\alpha \ll 1$, ապա կարելի է ընդունել $1-\alpha \approx 1$ և (22)-ից կստացվի՝

$$K_c = C\alpha^2 \text{ և } \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}}, \quad (22a)$$

Քնական է, որ նոսրացման օրենքը կիրառելի է միայն թույլ էլեկտրոլիտների նկատմամբ: Տեղադրելով α -ի արժեքը՝ $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ (22) հավասարման մեջ, կստանանք

$$K_c = \frac{C\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}, \quad (23)$$

Այսպիսով, թույլ էլեկտրոլիտի էլեկտրահաղորդականության չափման միջոցով կարելի է որոշել դիսոցման հաստատունի արժեքը՝ նկատի ունենալով, որ թույլ էլեկտրոլիտների համար $\lambda_\infty = C + V$: Ջերմաստիճանի բարձրացումից K_c -ն մեծանում է, քանի որ թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցման պրոցեսը մեծամասամբ էնդոթերմ պրոցես է:

Հայտնի է, որ ուժեղ էլեկտրոլիտները չեն ենթարկվում թույլ էլեկտրոլիտների օրինաչափություններին և նրանց համար բնութագրական մեծություն է հանդիսանում ակտիվությունը՝ a , որը կոչվում է նաև էֆեկտիվ կոնցենտրացիա: 1:1 տիպի ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում կարելի է գրել

$$K_1 = \frac{a^+ \cdot a^-}{a}, \quad (24)$$

որտեղ a^+ , a^- և a -ն իոնների և էլեկտրոլիտի ակտիվություններն են, իսկ K_1 -ն կոչվում է թերմոդինամիկական դիսոցման հաստատուն, որը հաստատուն է էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի ոչ լայն տիրույթում: Ուժեղ էլեկտրոլիտի ակտիվությունը՝ a , ուղիղ համեմատական է կոնցենտրացիային.

$$a = \gamma C, \quad (25)$$

որտեղ γ -ն կոչվում է էլեկտրոլիտի ակտիվության գործակից:

Նոսր լուծույթներն իրենց հատկություններով նման են իդեալական լուծույթներին, որը հետևանք է այն բանի, որ նոսր լուծույթներում ակտիվության գործակիցը ձգտում է մեկի: γ -ն կարելի է որոշել փորձական ճանապարհով՝ չափելով լուծույթների ոսմոտիկ ճնշումը, սառեցման ջերմաստիճանի իջեցումը կամ եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը և համապատասխան գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը:

Լուծույթում մի էլեկտրոլիտի հատկությունը խիստ կերպով կախված է բոլոր էլեկտրոլիտների ներկայությունից: Իոնների զուամարային ազդեցությունը լուծույթներում բնութագրվում է իսոալան ուժով, որը որոշվում է իոնների կոնցենտրացիայի և լիցքերի մեծության քառակուսու արտադրյալի կիսագումարով.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2, \quad (26)$$

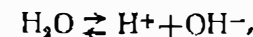
որտեղ I -ն իոնական ուժն է, C_i -ն քննարկվող իոնի կոնցենտրացիան, Z_i -ն իոնի վալենտականությունը:

Իոնական ուժի կանոնը փորձարարական է, ըստ որի անկախ էլեկտրոլիտի բնույթից տվյալ էլեկտրոլիտի ակտիվության գործակիցը նույնն է միևնույն իոնական ուժն ունեցող բոլոր լուծույթներում:

9. ՋՐԻ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ: ՋՐԱՄԵԼԱԿԱՆ ՑՈՒՑԻԶ:

ԲՈՒՅՆԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐ: ՀԻԴՐՈԼԻԶ

Ջուրը ամֆոտեր միացություն է և շատ թույլ էլեկտրոլիտ, որը կարող է չնչին չափով դիսոցվել H^+ և OH^- իոնների.



ավելի ճիշտ՝ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$:

Այստեղից, ջրի դիսոցման հաստատունն ունի հետևյալ արտահայտությունը.

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}, \quad (27)$$

Հաշվի առնելով, որ $25^\circ C$ -ում ջրի $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-8}$ օմմ⁻¹.սմ⁻¹,

$$\text{իսկ } 1 \text{ մլ-ում } \text{H}_2\text{O-ի կոնցենտրացիան } C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{18} = 0,0555 \text{ մոլ,}$$

ապա կարելի է ռ-ից անցնել λ -ի.

$$\lambda = \frac{x}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-8}}{0,0555} \approx 10^{-6},$$

իսկ

$$\lambda_{\infty} = U_{\text{H}} + V_{\text{OH}} = 349,8 + 198 = 547,8,$$

և

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{10^{-6}}{547,8} = 1,81 \cdot 10^{-9}, \quad \alpha = 1,81 \cdot 10^{-9}.$$

Մեկ լիտրում կա $1000:18 = 55,5$ մոլ ջուր, հետևաբար նրա մեջ եղած H^+ և OH^- իոնների կոնցենտրացիան հավասար կլինի $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 55,5 \cdot \alpha = 55,5 \cdot 1,81 \cdot 10^{-9} = 1,01 \cdot 10^{-7}$.

Քանի որ ջրի դիսոցիացիայի աստիճանը շատ փոքր է, ապա դիսոցիացումը նկատի ունենալիս ջրի կոնցենտրացիան կմնա գործնականորեն անփոփոխ՝ Ուրեմ, 25°C -ում

$$K_w = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (28)$$

K_w -ն կոչվում է ջրի իոնական արտադրյալ, որը հաստատուն մեծություն է ջրածնական իոնի ցանկացած կոնցենտրացիայի համար.

$$K_w = (1,01 \cdot 10^{-7})^2 \approx 10^{-14} \text{ (մոլիտն/լ)}^2 \quad (29)$$

(29)-ը բանական հիմք է ծառայում միջազային թթվությունը բնութագրելու համար. Առաջին անգամ Ջյոնեսսենի (1920) կողմից մտցվել է ջրածնական ցուցիչ հասկացությունը, որը հավասար է ջրածնի ակտիվության (իսկ նոսր լուծույթում՝ կոնցենտրացիայի) բացասական նշանով վերցրած տասնորդական լոգարիթմին.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \text{ կամ } \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} \quad (30)$$

Ջրածնական ցուցիչը բանականորեն բնութագրում է լուծույթի (միջավայրի) ակտիվ թթվայնությունը: Եթե $\text{pH} < 7$ -ից միջավայրը համարվում է թթվային, եթե $\text{pH} > 7$ -ից միջավայրը հիմնային է, իսկ $\text{pH} = 7$ -ի դեպքում միջավայրը լեզոք է:

Թույլ թթուների կամ հիմքերի լուծույթները, եթե նրանցում առկա են այդ թթուների կամ հիմքերի համապատասխան աղերը, բնորոշակ են պահպանելու ջրածնական իոնների որոշակի կոնցենտրացիան լուծույթի նոսրացման կամ թթու ու հիմք ավելացնելու դեպքում: Լուծույթների այդ հատկությունը կոչվում է բուֆերային ազդեցություն կամ բուֆերային տաքողություն, իսկ լուծույթները՝ բուֆերային: Բուֆերային լուծույթների համար բանական բնութագիր է բուֆերային տաքողություն հասկացությունը

նր, որը որոշվում է ուժեղ թթվի կամ հիմքի այն բանակով, որն անհրաժեշտ է ավելացնել 1 լ լուծույթին, որպեսզի նրա pH -ը փոփոխվի մեկ միավորով: Բուֆերային լուծույթի օրինակ է քաղախաթթվի և քաղախաթթվական նատրիումի խառնուրդը: Քաղախաթթվի դիսոցիացիայի հաստատունը հավասար է.

$$K_c = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}}{C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}},$$

Այդ թթվի դիսոցիացիայի աստիճանը իոնի ներկայությամբ ճշգրտվում է: Հիշենք, որ աղերի համար $\alpha \approx 1$: Քանի որ աղը լրիվ դիսոցիացվում է, ապա $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = C_{\text{H}^+}$: Գրիսոցված թթվի բանակությամբ գործնականորեն հավասար է թթվի էլային կոնցենտրացիային՝ $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = C_{\text{թթու}}$: Այդ պատճառով ջրածնական իոնների կոնցենտրացիան բուֆերային լուծույթներում արտահայտվում է հետևյալ կերպ.

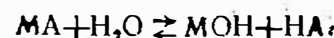
$$C_{\text{H}^+} = K_c \frac{C_{\text{թթու}}}{C_{\text{աղ}}},$$

իսկ

$$\text{pH} = -\lg K_c + \lg \frac{C_{\text{աղ}}}{C_{\text{թթու}}} \quad (31)$$

Վերջին հավասարումից երևում է, որ թույլ թթվի և նրա աղի խառնուրդից կազմված լուծույթի pH -ը կմնա հաստատուն, քանի որ այն կախված է թթվի և աղի կոնցենտրացիաների հարաբերությունից և ոչ թե նրանց բացարձակ քանակից: Այս պատճառով էլ թթվի կոնցենտրացիայի փոփոխության նկատմամբ pH -ի կրած փոփոխությունը զգալի չէ: Բուֆերային լուծույթ պատրաստելու համար օգտագործվում են թույլ թթվից և ուժեղ հիմքից կամ թույլ հիմքից և ուժեղ թթվից ստացվող աղերը: Այս դեպքում անհրաժեշտ է հաշվի առնել աղերի ճիշտությունը:

Ուղեհանուր ձևով աղերի հիդրոլիզը կարելի է գրել այսպես.



Պիրառնիով ներգործող զանգվածների օրենքը, կստանանք.

$$K = \frac{C_{\text{MOH}} \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{MA}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}},$$

Սկզբնականորեն $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.}$ ապա

$$K_c = K C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{MOH}} \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{MA}}} \quad (32)$$

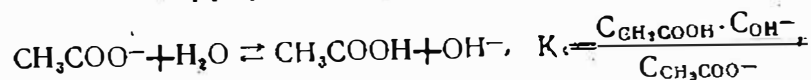
K_c -ն կոչվում է հիդրոլիզի հաստատուն: Եթե V լիտր լուծույթում 1 մոլ եղած MA աղից հիդրոլիզի է ենթարկվել նրա X մոլը, այդ

դեպքում մնացած աղը կկազմի $1-X$, իսկ առաջացած β թունն և հիմքը X մոլ/լ: Հետևաբար յուրաքանչյուրի կոնցենտրացիան կլինի.

$$C_{MA} = \frac{1-X}{V}, \quad C_{MOH} = C_{HA} = \frac{X}{V}, \quad \text{իսկ } K_s = \frac{X^2}{(1-X)V}, \quad \text{որտեղ}$$

X -ը—հիդրոլիզի աստիճանն է:

Քննարկենք նատրիումի ացետատի հիդրոլիզը.



Համարիչը և հայտարարը բազմապատկենք C_{H^+} -ով.

$$K_s = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}} = \frac{K_w}{K_{pp}}, \quad K_s = \frac{K_w}{K_{pp}} \quad (33)$$

Նման ձևով կարող ենք ստանալ թույլ հիմքից և ուժեղ թթվից բա-
տացված աղի (օրինակ՝ NH_4Cl) հիդրոլիզի հաստատունը.

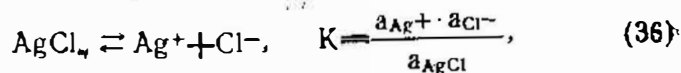
$$K_s = \frac{K_w}{K_{tt}}, \quad (34)$$

Իսկ թույլ թթվի և թույլ հիմքի աղի հիդրոլիզի հաստատունը կլինի
(օրինակ՝ CH_3COONH_4 -ի համար, որը ջրային լուծույթը համար-
յա ազատ գոյություն չունի).

$$K_s = \frac{K_w}{K_{pp} \cdot K_{tt}}, \quad (35)$$

10. ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԱՐՏԱԴՐՅԱՆ ԵՎ pH-Ի ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԱԿԱՆ ՆՈՒՅՆՈՒԹՅԱՆ ՉԱՓՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ: ՀԱՂՈՐԴԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ (ԿՈՆԴՈՒԿՏՈՒՄԵՏՐԻԱ)

Լուծելիության արտադրյալ (ԼԱ) կոչվում է դժվարալուծ աղե-
րի իոնների ակտիվությունների արտադրյալը: Օրինակ, ջրային
լուծույթում $AgCl$ -ի համար կունենանք.



որտեղ a_{Ag^+} , a_{Cl^-} և a_{AgCl} համապատասխանաբար իոնների և
նստվածքում գտնվող աղի ակտիվություններն են: Նստվածքի ներ-
կայության դեպքում a_{AgCl} -ը հաստատուն մեծություն է: $K \cdot a_{AgCl}$
արտադրյալը կոչվում է լուծելիության ադապտյալ, որը հաստա-
տուն ջերմաստիճանում հաստատուն մեծություն է: Լուծույթում
ալլ աղերի բացակայության դեպքում ակտիվությունը կարելի է

փոխարինել մոլյար կոնցենտրացիաներով, քանի որ դժվարալուծ
աղի համար շատ փոքր են համապատասխան իոնների կոնցենտ-
րացիաները: Այսպիսով, կարող ենք գրել (ինչպես $AgCl$ -ի, այն-
պես և ալլ բինար դժվարալուծ էլեկտրոլիտների համար).

$$LA = K \cdot a_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} \quad (37)$$

Իսկ, քանի որ $C_{Ag^+} = C_{Cl^-}$, ապա.

$$LA = C_{Ag^+}^2 = C_{Cl^-}^2 \quad (38)$$

Վերջին արտահայտությունից կարող ենք որոշել դժվարալուծ աղի
լուծելիությունը (L) մոլ/լ արտահայտված.

$$L_{Ag^+} = L_{Cl^-} = \sqrt{LA} \quad (38)$$

Դժվարալուծ աղի հազեցած լուծույթում իոնների կոնցենտրա-
ցիան այնքան փոքր է, որ լուծույթի համարժեքային (էկվիվալենտ)
էլեկտրահզորդականությունը գործնականորեն հավասար է ան-
սահման նոսր լուծույթի համարժեքային էլեկտրահզորդականու-
թյանը, այսինքն՝ $\lambda = \lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}$, Չափելով դժվարալուծ
աղի լուծույթի տեսակարար էլեկտրահզորդականությունը, (2ա)
բանաձևով՝ $C = 1000 \alpha / \lambda_{\infty}$, կարելի է որոշել դժվարալուծ աղի լու-
ծելիությունը (L), ինչպես նաև լուծելիության արտադրյալը (LA):

Սակայն անհրաժեշտ է նկատի ունենալ լուծույթի փոքր տե-
սակարար էլեկտրահզորդականությունը, այս պատճառով էլ ուղ-
ղում է մտցվում հաշվի առնելով ջրի էլեկտրահզորդականությու-
նը՝ $\kappa_{H_2O} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ օհմ⁻¹·սմ⁻¹ (25°C):

$$C = \frac{1000(\alpha - \kappa_{H_2O})}{\lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}}, \quad (39)$$

Եթե C-ն բինար (1—1 տիպի) էլեկտրոլիտի հազեցած կոն-
ցենտրացիան է, ապա նրա լուծելիության արտադրյալը կլինի.

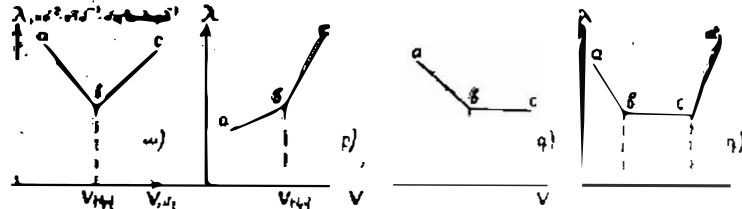
$$LA = C^2 \quad (40)$$

Օգտագործելով (39) հավասարումը կարելի է որոշել նաև թույլ
թթուների ջրային լուծույթների pH-ը: Այս դեպքում նույնպես
պետք է լուծույթի ընդհանուր էլեկտրահզորդականությունից հա-
նել մաքուր ջրի էլեկտրահզորդականությունը: Թույլ թթուների
համար նույնպես, ինչպես հայտնի է, կարելի է կիրառել Կոլաու-
շի ակտիվության օրենքը՝ $\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}$: Օրինակ, քաջախա-
թթվի համար՝ $\lambda_{\infty} = \lambda_{CH_3COO^-}^{\infty} + \lambda_{H^+}^{\infty} = 41 + 349,8 = 390,8$ սմ²·օհմ⁻¹,
Այսպիսով, իմանալով λ_{∞} -ը, ինչպես նաև չափելով լուծույթի տե-
սակարար էլեկտրահզորդականությունը՝ κ կարելի է որոշել
թույլ թթվի լուծույթի կոնցենտրացիան (փաստորեն դիսոցիան են-
թարկված էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան), իսկ այնուհետև pH-ը:

Գործնական նշանակություն ունի լուծույթների հաղորդաչա-

փական (կոնգուգրումստական) տիտրումը, այսինքն, տիտրում լուծույթի էլեկտրահաղորդականության չափման միջոցով: Հաղորդաչափության առավելությունն այն է, որ այդ եղանակը կարելի է կիրառել հատկապես պղտոր կամ գունավոր լուծույթների տիտրման համար (որոնց տիտրումը ինդիկատորների օգնությամբ գրեթե անհնարին է), ինչպես նաև հեռու տարածության վրա տեխնոլոգիական հսկողություն ապահովելու համար:

Հաղորդաչափության կիրառումը չեզոքացման ռեակցիաների համար հիմնված է H^+ և OH^- իոնների շարժունակությունների բարձր արժեքների վրա՝ համեմատած չեզոքացման ժամանակ առաջացած աղը կազմող իոնների շարժունակությունների հետ: Օրինակ, $NaOH$ -ի համարժեքային էլեկտրահաղորդականությունը՝ $\lambda_{NaOH}^0 = 50,1 + 197,6 = 247,7$: Իսկ հիմքի լիակատար չեզոքացման պահին (եթե տիտրում ենք, օրինակ՝ աղաթթվով) լուծույթում լինում են միայն Na^+ և Cl^- իոններ, և այդ դեպքում լուծույթի համարժեքային էլեկտրահաղորդականությունը (նորից անվերջ նոսրացման համար հաշված) լինում է՝ $\lambda_{NaCl}^0 = 50,1 + 76,4 = 126,5$: Այսպիսով, լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը $247,7$ -ից իջնում է $126,5$ -ի: Լուծույթի չեզոքացումից հետո թթվի ավելացման հետ համարժեքային էլեկտրահաղորդականությունը նորից սկսում է աճել, հասնելով սահմանային արժեքի: Այսպիսով, ուժեղ հիմքը ուժեղ թթվով չեզոքացվելիս համարժեք կետում լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը ամենացածրն է: Քննարկենք թթուն հիմքով (կամ հակառակը) հաղորդաչափական տիտրման դեպքերը, որոնք բերված են գծ. 48-ում: Եթե ավելացվող թթվի ծավալից էլեկտրահաղորդականության կախվածությունը արսահայտենք գրաֆիկորեն, ապա կստանանք երկու ուղիղներ, որոնց հատման կետը կհամապատասխանի չեզոքացման կետին (գծ. 48): Գծագիր 48-ում պատկերված են տարբեր դեպքերի համար ստացվող կորերը:



Գծ. 48. Կոնգուգրումստական տիտրման դիագրամներ. ա) ուժեղ հիմքը ուժեղ թթվով, բ) թույլ հիմքը ուժեղ թթվով, գ) ուժեղ հիմքը թույլ թթվով, դ) թույլ հիմքը թույլ թթվով:

Քացատրենք 48 դ. գծագրի կորագծերը: Քանի որ թույլ հիմքը թույլ թթվով տիտրելիս առաջանում է ջրում հիդրոլիզվող աղ, այդ պատճառով էլ հնարավոր չէ համարժեքային կետը որոշել: Դրա համար թույլ թթվին ավելացվում է որոշակի կոնցենտրացիայի ուժեղ թթվի լուծույթը և խառնուրդը տիտրում թույլ հիմքով: Այդ դեպքում առաջին հերթին չեզոքանում է ուժեղ թթուն՝ ab հատված և միայն դրանից հետո սկսվում է տիտրվել թույլ թթուն՝ bc հատվածը:

ված, իսկ cd հատվածը համապատասխանում է հիդրօքսիլ իոնների ավելցուկով պայմանավորված էլեկտրահաղորդականության աճին: Այսինքն՝ V_{eq} -ը ուժեղ թթվի, իսկ V_{eq}' -ը թույլ թթվի չեզոքացման համարժեքային ծավալներն են: Իմանալով համարժեքային ծավալները, կարելի է որոշել տիտրվող թթվի (կամ հիմքի) մոլհամարժեքային քանակությունը:

Հաղորդաչափական տիտրման միջոցով կարելի է որոշել նաև լուծույթներում աղերի պարունակությունը, եթե աղը աղսվ տիտրելիս առաջանում է նստվածք: Այսպես, $AgNO_3$ -ի հաղորդաչափական տիտրումը կարելի է կատարել KCl -ի լուծույթով:

Սկզբում լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը պայմանավորված է Ag^+ և NO_3^- իոնների և համարժեք կետից հետո K^+ և Cl^- իոնների էլեկտրահաղորդականությամբ: Այդ կոնգուգրումստական կորը նման է գծ. 48-ի բ) դեպքին:

ԷԼԵԿՏՐԱԸԱՌԺ ՈՒԺԵՐ (ԷԼԸՈՒ)

1. ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԱԿԱՆ ԿԱՄ ԳԱԼՎԱՆԱԿԱՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐ

Փորձերը ցույց են տվել, որ երբ երկու տարբեր մետաղների թիթեղներ ընկղմում են իրենց աղերի ջրային լուծույթում, ապա այն դեպքում, երբ այդ լուծույթներն իրար հետ շփվում են երկրորդ կարգի, էլեկտրոդներն՝ առաջին կարգի հաղորդիչով, մետաղներն իրար միացնելիս նկատվում է, որ փակ շղթայով էլեկտրական հոսանք է անցնում: Այս երևույթը քննարկենք մասնավոր օրինակի վրա:

Դիցուք, ցինկի թիթեղը ընկղմված է ցինկի սուլֆատի և պղնձի ջրային լուծույթների մեջ (գծ. 49): Այդ երկու լուծույթները իրար հետ միացնենք աղալիս կամրջակով, որպեսզի իրար հետ հաղորդակցվեն: Եթե մետաղալարով ցինկը միացնենք պղնձին կնկատենք, որ շղթայի մեջ մտցված գալվանսմետրի սլաքը շեղվում է 0 դիրքից: Սա նշանակում է, որ շղթայի միջով էլեկտրական հոսանք անցավ, էլեկտրականության անցումը պայմանավորված է էլեկտրոդների հոսքով ցինկից դեպի պղինձը:

Ցինկը և պղինձը կոչվում են էլեկտրոդներ: Մետաղյա թիթեղները, որոնց վրա տեղի ունի էլեկտրոդների կուտակում կամ վերացում, կոչվում են էլեկտրոդներ:

Լուծույթների քիմիական անալիզը ցույց է տալիս, որ ժամա-

նակի ընթացքում, քանի ղեռ շղթան փակ է, ցինկ իոնի կոնցենտրացիան աճում է, իսկ պղնձինը՝ ընդհակառակը՝ նվազում է։ Այս երևույթը կարելի է բացատրել, ընդունելով, որ էլեկտրոդները միմյանց միացված են հետևյալ ռեակցիաները.



Արեմն, ցինկը օքսիդանում է, իսկ կուպրի իոնը վերականգնվում։ Ցինկի օքսիդացման հետևանքով ստացված էլեկտրոնները մետաղյա հաղորդիչի միջով շարժվում են դեպի պղնձի էլեկտրոդը, որի վրա էլ ընթանում է կուպրի իոնի վերականգնումը։ Հետևաբար, էլեկտրոդների մակերեսին ընթանում են օքսիդավերականգնման ռեակցիաներ, որոնց հետևանքով տեղի է ունենում էլեկտրոնների ուղղված հոսք, որը նշանակում է էլեկտրական հոսանքի առաջացում։

Այն էլեկտրոդը, որի վրա օքսիդացում է տեղի ունենում, կոչվում է անոդ։ Տվյալ օրինակում ցինկը անոդն է։ Կաթոդ է կոչվում այն էլեկտրոդը, որի վրա ընթանում է վերականգնման պրոցես, որեմն, պղինձը կաթոդն է։

Նկարագրված փորձից՝ կարելի է եզրակացնել, որ էլեկտրական հոսանքի առաջացումը հետևանք է քիմիական ռեակցիայի։ Այս պատճառով էլ նկարագրված հարմարանքը, որի մեջ քիմիական էներգիան վեր է ածվում էլեկտրականի, կոչվում է էլեկտրաքիմիական կամ պալվանական էլեմենտ։

2. ԿՐԿՆԱԿԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՇԵՐՏ, ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ԹՈՒՉՔ ՀԱՎՈՐԴԻՉ-ԶԱՎՈՐԴԻՉ ՇՓՄԱՆ ՄԱԿԵՐԵՍՈՒՆ, ԷԼԵԿՏՐՈՒԴԱՅԻՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ, ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿԱՆ ՈՒՅՑ

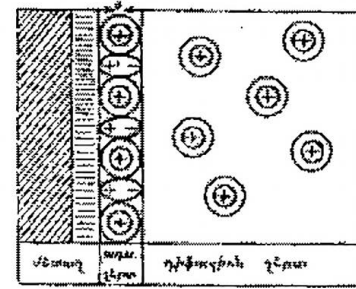
Եթե որևէ մետաղ ընկղմվում է տվյալ մետաղի կատիոնը պարունակող ջրային լուծույթի մեջ փոխազդեցություն է սկսվում մետաղի և կատիոնի միջև, որն ավարտվում է հետևյալ հավասարակշռության ստեղծումով.



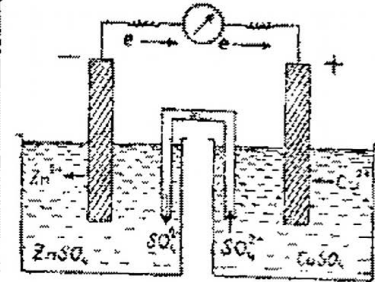
Հավասարակշռության հաստատունի՝ K -ի արժեքը կախված է մետաղի բնույթից, լուծույթում Me^{n+} -ի ակտիվությունից և ջերմաստիճանից։

Էլեկտրոդային պրոցեսներն ընթանում են երկու ձևով. ա) էլեկտրոդի մակերեսին մետաղը օքսիդանում է, որի հետևանքով կատիոնները անցնում են լուծույթ և համապատասխան թվով էլեկտրոններ մնում են էլեկտրոդի մակերեսին, այս վերջինը լիցքավորվում է բացասական։ Գոյացած կատիոնների մեծ մասը լիցքավորվում է բացասական էլեկտրոդի անմիջական մոտակայքում, կառնդովի — և + լիցքավորված մասնիկներից կազմված հարևան թաղանթներ, կառաքանա այսպես կոչված կրկնակի էլեկտրական շերտ (գծ. 50)։ Այդ շերտը հիշեցնում է լիցքավոր-

ված կոնցենտրատոր։ Այդ էլեկտրաստատիկ փոխազդեցության հետևանքով էլեկտրոդի և էլեկտրոլիտի լուծույթի շփման մակերև-



Գծ. 50. Կրկնակի էլեկտրական շերտի կառուցվածքը



Գծ. 51. Գանել-Ծանոթի էլեմենտը

սին առաջանում է պոտենցիալի թափը ($\pi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$)։ Դա նշանակվում է այսպես. Zn/ZnSO_4 ։

Թվում է թե, ինչքան առում որ օքսիդացել է, անքան կատիոն պետք է դառնա կրկնակի էլեկտրական շերտում։ Բայց կատիոնների քանակը ավելի փոքր է, որովհետև մի կողմից կատիոնները հիդրատացվում են, մյուս կողմից ջրի դիպոլները էլեկտրոդի մակերեսին տեղակայում են կատիոնները և, վերջապես, ջերմային շարժման ջնդրով կատիոնների մի մասը ազատվում է էլեկտրոդի ստեղծած էլեկտրաստատիկ դաշտի ձգողությունից։

բ) Պղինձ-պղնձի կատիոն համակարգի դեպքում Cu^{2+} -ը աղտորվում է էլեկտրոդի մակերեսին, հաղորդիչով նրան դրական լիցք։ Այս դեպքում անիոններն (մասնավոր դեպքում SO_4^{2-} իոնները) են ձգվում էլեկտրոդի կողմից և սանկտվում է կրկնակի էլեկտրական շերտ, որում նույնպես տեղի է ունենում պոտենցիալի թափը ($\pi_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$)։ Այս նա էլեկտրոդը նշանակվում է Cu/CuSO_4 ։

Առանձին էլեկտրոդները կոչվում են նաև կիսաէլեմենտներ։

Արդեն պարզ է դառնում, թե ինչու շղթան փակելիս էլեկտրական հոսանք է առաջանում և էլեկտրականաբխյունը հոսում է ՇՊ-ից Cu -ը (գծ. 51)։

Փնտրված էլեմենտը սխեմատիկ ներկայացվում է հետևյալ կերպ. $(-)\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{KCl}||\text{CuSO}_4|\text{Cu}(+)$ ։

Այս արտահայտության մեջ $||\text{KCl}||$ խորհրդանշում է երկու էլեկտրոդային լուծույթները իրար հետ շփման մեջ դնող կամրջակ։ Քնական է, որ էլեկտրոլիտ—էլեկտրոլիտ շփման մակերեսին նույնպես տեղի է ունենում պոտենցիալի թափը, որը KCl -ի օգտագործման դեպքում հավասարվում է O -ի, որովհետև K^+ և Cl^- իոնների շարժունակությունները մոտավորապես իրար հավասար են։

Էլեկտրոդներն իրար հետ միացած են առաջին կարգի հաղորդիչով (մետաղյա լարով)։ ՇՊ /մետաղ և մետաղ/ Cu բաժանման մակերեսներին նույնպես առաջանում է պոտենցիալի թափը (վոլ-

առաջագծողի), որը տվյալ դեպքում հաշվի չի առնվում, որովհետև վերջին հաշվով:

$$\pi_{\text{հետք}} / \text{Cu} - \pi_{\text{Zn}} / \text{հետք} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}} = \Delta\pi = E:$$

Հենց այս տարբերության առկայության պատճառով է, որ էլեկտրոնները ինքնաբերաբար շարժվում են Zn -ից դեպի Cu , ինչպես ջուրը ինքնաբերաբար հոսում է բարձր դիրքից ցածր: Այսինքն՝ ջրի հոսքը բարձրից ցածր պայմանավորված է բարձրությունների Δh տարբերությամբ: Այս դեպքում ինքնաբերաբար հոսքը պայմանավորող պոտենցիալների $\Delta\pi$ տարբերությունն է, որը կոչվում է էլեկտրաշարժ ուժ (E): էլեկտրոդի պոտենցիալի արժեքը առավելագույն է (մաքսիմալ), եթե նրա վրա ընթացող օքսիդացման կամ վերականգնման պրոցեսը դարձելի է: Տվյալ զալվանական էլեմենտը կազմող էլեկտրոդների պոտենցիալների մաքսիմալ արժեքների տարբերությունը կոչվում է տվյալ էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժ: Ցակոբի-Պանիելի էլեմենտի համար $E = 1,087$ վոլտ:

Վերոհիշյալ սահմանումից հետևում է, որ անհրաժեշտ է ստուգել էլեկտրոդների վրա տեղի ունեցող պրոցեսների տարբերությունը, որը կատարվում է հետևյալ կերպ: Գծ. 51-ում բերված էլեմենտի մեջ գաղափարաբար փոխարինենք հաստատուն հոսանքի աղբյուրով, օրինակ, ակումուլյատորով: Zn -ը միացնենք ակումուլյատորի բացասական բևեռին (Zn -ը կդառնա կատոդ) և դրական բևեռը՝ Cu -ին (սա կդառնա անոդ): Պոտենցիոմետրի օգնությամբ կարելի է Zn -ի և Cu -ի միջև պոտենցիալների տարբերությունը փոփոխել: Հենց որ այն եղավ $1,087$ վոլտից ավելի, ապա կսկսվի Cu -ի լուծումը և Zn^{2+} -ի վերականգնումը:



(4)-ը և (5)-ը (1)-ի և (2)-ի հակառակ պրոցեսներն են: Փաստորեն հակառակ ուղղությամբ ընթացող միևնույն քիմիական պրոցեսներն են, որոնք այժմ ընթանում են ի հաշիվ ակումուլյատորից ստացված էլեկտրական էներգիայի: Այս պրոցեսը կոչվում է էլեկտրոլիզ: էլեկտրոլիզը էլեկտրական էներգիայի հաշվին իրականացվող օքսիդա-վերականգնման ռեակցիա է, որն ընթանում է էլեկտրոդների մակերևույթին:

Ուրեմն, այս ճանապարհով ապացուցվում է Zn/Zn^{2+} և Cu/Cu^{2+} էլեկտրոդների դարձելի լինելը:

3. ԳԱԼՎԱՆԱԿԱՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ: ՆԵՐՆԱՏԻ ԶԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

էլեկտրոլիզի համար անհրաժեշտ պայմանի քննարկումից հետևում է, որ եթե էլեմենտի էլշուն լրիվ հավասարակշռված է դրսից գործադրված էլշուն հետ, ապա շղթայով կանցնի ընդհանուր ռեակցիայի հոսանք: Այս դեպքում իզոթար պոտենցիալի փոփոխությունը, այսինքն՝ դարձելի էլեկտրական աշխատանքը ($P =$

$= \text{const}$, $T = \text{const}$) հավասար է էլեկտրոդների միջև պոտենցիալների տարբերության և հոսանքի քանակության արտադրյալին: Հոսանքի քանակը հավասար է nF , որտեղ n -ը էլեկտրոնների (լիցքերի) թիվն է, որ տեղափոխվում է ռեակցիայի ժամանակ, F -ը Ցարադեյի թիվն է, որը ցույց է տալիս 1 մոլ լիցքի տեղափոխված էլեկտրականության քանակությունը: Եթե հոսանքի այդ քանակությունը տեղափոխվում է պոտենցիալի E վոլտ տարբերության դեպքում, ապա անհրաժեշտ աշխատանքը կլինի nFE : Քանի որ այդ էլեկտրական աշխատանքը չի ընդգրկում ծավալային աշխատանք և կատարվում է իզոթերմորեն, ապա այն համապատասխանում է իզոթարային պոտենցիալի փոփոխությանը՝

$$A_{\text{էլ.}} = -\Delta Z = nFE, \quad (36)$$

$$A_{\text{էլ.}} = n \frac{96500}{4,184} E = n23062 E \text{ կալ}, \quad (36a)$$

որտեղ E -ն էլշուն է, արտահայտված վոլտերով, որը պայմանականորեն ընդունվում է դրական: Քանի որ ΔZ -ը ցանկացած ինքնակամ ընթացող ռեակցիայի համար բացասական է, իսկ E -ն՝ դրական, այդ պատճառով հավասարման առաջ դրված է միևնույն նշան:

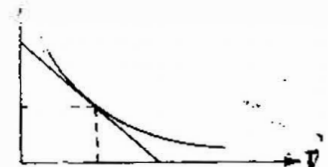
էլշուն կախված չէ հավասարակշռական քիմիական ռեակցիայի ստեփանդանի գործակիցներից, բայց ΔZ -ը կախված է n -ից:

Հաշվի առնելով, որ F -ը հաստատուն է, (36) արտահայտությունը ածանցենք ըստ ջերմաստիճանի, կստանանք.

$$\frac{dA}{dT} = nF \frac{dE}{dT}, \quad (37)$$

որտեղ $\frac{dE}{dT}$ -ն կոչվում է էլշունի ջերմաստիճանային գործակից և որոշվում է փորձնական ճանապարհով, $E-T$ կորագծի գրաֆիկ դիֆերենցումով (գծ. 52):

Տեղադրելով $\frac{dA}{dT}$ -ի և A -ի արժեքները Գիբս-Հելմհոլցի $A = Q_p + T \frac{dA}{dT}$ մաթեմալ աշխատանքի հավասարման մեջ, կստանանք ջերմային էֆեկտի, մաթեմալ էլեկտրական աշխատանքի (nFE) և ջերմաստիճանային գործակցի միջև եղած կապը:



Գծ. 52. Ջերմաստիճանային գործակցի որոշումը:

տա պոտենցիալ), որը տվյալ դեպքում հաշվի չի առնվում, որովհետև վերջին հաշվով:

$$\pi_{\text{հաշվ}} / \text{Cu} - \pi_{\text{Zn}} / \text{հաշվ}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}} = \Delta\pi = E:$$

Հենց այս տարբերության առկայության պատճառով է, որ էլեկտրոնները ինքնաբերաբար շարժվում են Zn -ից դեպի Cu , ինչպես ջուրը ինքնաբերաբար հոսում է բարձր դիրքից ցածր: Այսինքն՝ ջրի հոսքը բարձրից ցածր պայմանավորված է բարձրությունների Δh տարբերությամբ: Այս դեպքում ինքնաբերաբար հոսքը պայմանավորված պոտենցիալների $\Delta\pi$ տարբերությունն է, որը կոչվում է էլեկտրաշարժ ուժ (E): էլեկտրոդի պոտենցիալի արժեքը առավելագույն է (մաքսիմալ), եթե նրա վրա ընթացող օքսիդացման կամ վերականգնման պրոցեսը դարձելի է: Տվյալ գալվանական էլեմենտը կազմող էլեկտրոդների պոտենցիալների մաքսիմալ արժեքների տարբերությունը կոչվում է տվյալ էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժ: Ցակոբի-Պանիելի էլեմենտի համար $E = 1,087$ վոլտ:

Վերահիշյալ սահմանումից հետևում է, որ տնհրածեղտ է ստուգել էլեկտրոդների վրա տեղի ունեցող պրոցեսների տարբերությունը, որը կատարվում է հետևյալ կերպ: Գծ. 51-ում բերված էլեմենտի մեջ գալվանոմետրը փոխարինենք հաստատուն հոսանքի աղբյուրով, օրինակ, ակումուլյատորով: Zn -ը միացնենք ակումուլյատորի բացասական բևեռին (Zn -ը կդառնա կատոդ) և դրական բևեռը՝ Cu -ին (սա կդառնա անոդ): Պոտենցիոմետրի օգնությամբ կարելի է Zn -ի և Cu -ի միջև պոտենցիալների տարբերությունը փոփոխել: Հենց որ այն եղավ $1,087$ վոլտից ավելի, ապա կսկսվի Cu -ի լուծումը և Zn^{2+} -ի վերականգնումը:



(4)-ը և (5)-ը (1)-ի և (2)-ի հակառակ պրոցեսներն են: Փաստորեն հակառակ ուղղությամբ ընթացող միևնույն քիմիական պրոցեսներն են, որոնք այժմ ընթանում են ի հաշիվ ակումուլյատորից ստացված էլեկտրական էներգիայի: Այս պրոցեսը կոչվում է էլեկտրոլիզ: էլեկտրոլիզը էլեկտրական էներգիայի հաշվին իրականացվող օքսիդավերականգնման ռեակցիա է, որն ընթանում է էլեկտրոդների մակերեսին:

Ուրեմն, այս ճանապարհով ապացուցվում է Zn/Zn^{2+} և Cu/Cu^{2+} էլեկտրոդների դարձելի լինելը:

3. ԳԱԼՎԱՆԱԿԱՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՓԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱՆ: ՆԵՐՆՍՏԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

էլեկտրոլիզի համար անհրաժեշտ պայմանի քննարկումից հետևում է, որ եթե էլեմենտի էլշուն լրիվ հավասարակշռված է դրսից գործադրված էլշուի հետ, ապա չդժայով կանցնի շնչին քանակությամբ հոսանք: Այս դեպքում իզոթար պոտենցիալի փոփոխությունը, այսինքն՝ դարձելի էլեկտրական աշխատանքը ($P =$

$= \text{const}$, $T = \text{const}$) հավասար է էլեկտրոդների միջև պոտենցիալների տարբերության և հոսանքի քանակության արտադրյալին: Zn -սանքի քանակը հավասար է nF , որտեղ n -ը էլեկտրոնների (լիցքերի) թիվն է, որ տեղափոխվում է ռեակցիայի ժամանակ, F -ը Ֆարադեյի թիվն է, որը ցույց է տալիս 1 մոլ լիցքի տեղափոխված էլեկտրականության քանակությունը: Եթե հոսանքի այդ քանակությունը տեղափոխվում է պոտենցիալի E վրա տարբերության դեպքում, ապա անհրաժեշտ աշխատանքը կլինի nFE : Քանի որ այդ էլեկտրական աշխատանքը չի ընդգրկում ծավալային աշխատանք և կատարվում է իզոթերմորեն, ապա այն համապատասխանում է իզոթերմալի պոտենցիալի փոփոխությանը՝

$$A_{\text{էլ}} = -\Delta Z = nFE, \quad (36)$$

$$A_{\text{էլ}} = n \frac{96500}{4,184} E = n23062E \text{ կալ}, \quad (36a)$$

որտեղ E -ն էլշուն է, արտահայտված վոլտերով, որը պայմանականորեն ընդունվում է դրական: Քանի որ ΔZ -ը ցանկացած ինքնակամ ընթացող ռեակցիայի համար բացասական է, իսկ E -ն՝ դրական, այդ պատճառով հավասարման առաջ դրված է միևնույնը:

էլշուն կախված չէ հավասարակշռական քիմիական ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ գործակիցներից, բայց ΔZ -ը կախված է n -ից:

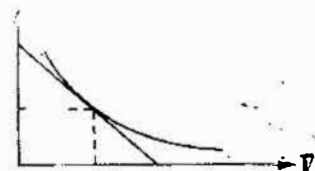
Հաշվի առնելով, որ F -ը հաստատուն է, (36) արտահայտությունը ածանցենք ըստ ջերմաստիճանի, կստանանք.

$$\frac{dA}{dT} = nF \frac{dE}{dT}, \quad (37)$$

որտեղ $\frac{dE}{dT}$ -ն կոչվում է էլշուի ջերմաստիճանային գործակից և որոշվում է փորձնական ճանապարհով, $E-T$ կորագծի գրաֆիկ դիֆերենցումով (գծ. 52):

Տեղադրելով $\frac{dA}{dT}$ -ի և A -ի արժեքները Գիբս-Հելմհոլցի $A =$

$= Q_p + T \frac{dA}{dT}$ մաքսիմալ աշխատանքի հավասարման մեջ, կստանանք ջերմային էֆեկտի, մաքսիմալ էլեկտրական աշխատանքի (nFE) և ջերմաստիճանային գործակիցի միջև եղած կապը:



Գծ. 52. Ջերմաստիճանային գործակիցի որոշումը:

$$A = nFE = Q_p + nFT \frac{dE}{dT}, \quad (38)$$

Այս հավասարումից կարող ենք գրել նաև, որ

$$Q_p = nFE - nFT \frac{dE}{dT} \quad \text{և} \quad E = \frac{Q_p}{nF} + T \frac{dE}{dT}, \quad (38a)$$

Եթե $\frac{dE}{dT} = 0$, ապա $E = \frac{Q_p}{nF}$ և ռեակցիայի ամբողջ ջերմությունը

կվերածվի էլեկտրական էներգիայի, եթե $\frac{dE}{dT} > 0$, ապա $E > \frac{Q_p}{nF}$,

այսինքն՝ էլեմենտի էլեկտրական աշխատանքը ավելի մեծ է, քան ռեակցիայի տված էներգիան։ Աշխատանքի ժամանակ էլեմենտի ջերմաստիճանը նվազում է, որովհետև էլեկտրաքիմիական աշխատանքը կատարվում է շրջապատից վերցված էներգիայի հաշվին։

Եթե $\frac{dE}{dT} < 0$, ապա $E < \frac{Q_p}{nF}$ ու էլեմենտի էլեկտրական աշխատանքը ավելի փոքր է ստացվում, քան ռեակցիայի տված էներգիան։ Ուրեմն, էլեմենտը աշխատանքի ժամանակ տաքանում է։

Էլլոուի ջերմաստիճանային կախվածություն միջոցով կարելի է որոշել նաև էնտրոպիայի փոփոխությունը։

Քանի որ իզոթերմ ռեակցիայի գեպքում $-S = \frac{dZ}{dT}$ և $\Delta S = \frac{dA}{dT}$, ապա բաղդատելով (37) հավասարման հետ, կստանանք.

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} = 23062n \frac{dE}{dT}. \quad (39)$$

Այժմ արտածենք Ներնստի էլեկտրաֆիմիական հավասարումը։ Ինչպես գիտենք քիմիական ռեակցիայի իզոթերմային պոտենցիալի փոփոխությունը (ΔZ) տալիս է քիմիական ռեակցիայի մաքսիմալ աշխատանքը, որն արտահայտվում է վանտ-Հոֆի քիմիական ռեակցիայի իզոթերմի հավասարումով. $A_{\theta, T} = RT[\ln K_a - \sum \nu \ln a]$, որտեղ K_a -ն հավասարակշռության հաստատունն է, այն դեպքում, երբ հաշվի է առնվում կատիոնի ակտիվությունը և ոչ թե կոնցենտրացիան։ $\sum \nu \ln a$ -ն էլանյութերի և վերջնականության սկզբնական ակտիվությունների գումարն է։ Համաձայն թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի, քիմիական և էլեկտրական աշխատանքները, որոնք կատարվում են միևնույն պայմաններում, նույն համակարգում պետք է իրար հավասար լինեն՝ $A_{\theta, T} = A_{\text{էլ, } T}$, այսինքն.

$$nFE = RT \ln K_a - RT \sum \nu \ln a, \\ E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \sum \nu \ln a, \quad (40)$$

Եթե $a=1$, ապա $\ln a=0$ և

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a, \quad (41)$$

E_0 -ն կոչվում է ստանդարտ էլլոու Տեղադրելով (40)-ի մեջ, կըստացվի.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \sum \nu \ln a, \quad (40a)$$

Այս հավասարումը, որը կապ է հաստատում էլլոուի և լուծույթում պոտենցիալ առաջացնող իոնի կոնցենտրացիայի (ակտիվության) միջև, կոչվում է Ներնստի էլեկտրաֆիմիական հավասարում, որը կարելի է կիրառել ինչպես օքսիդավերականգնման, այնպես էլ այնպիսի ռեակցիաների նկատմամբ, որոնց դեպքում ռեակցող էլեմենտների վալենտականությունների փոփոխություն տեղի չի ունենում (օրինակ՝ կոնցենտրացիոն էլեմենտներում)։

Եթե ելանյութի ակտիվությունը նշանակենք a_1 , իսկ վերջնանյութինը a_2 , ապա (40a) հավասարումը կստանա հետևյալ տեսքը.

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (42)$$

Ներնստի հավասարումը կարելի է գրել նաև էլեկտրոդային պոտենցիալների համար։ Օրինակ, Ցակոբի-Դանիելի էլեմենտի համար կարելի է գրել հետևյալը.

Ցինկի էլեկտրոդի համար.

$$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e \quad (\text{օքսիդացում}), \quad \pi_{\text{Zn}} = \pi_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}},$$

Պղնձի էլեկտրոդի համար.

$$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} \quad (\text{վերականգնում}), \quad \pi_{\text{Cu}}^0 = \pi_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}},$$

Սենյակային ջերմաստիճանում նկատի ունենալով, որ $F = 96500$ կուլոն, $R = 8,33$ ջոուլ/աստիճ. մոլ, կարելի է հաշվել RT/nF -ը, որն այս դեպքում հավասար է $0,058$ (20°C) և $0,059$ (25°C)։

Այսպիսով, Ցակոբի-Դանիելի էլեմենտի էլլոուն կլինի.

$$\pi_{\text{Cu/Zn}} = \pi_{\text{Cu}} - \pi_{\text{Zn}} = \pi_{\text{Cu}}^0 - \pi_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}, \\ E_{\text{Cu/Zn}} = E_{\text{Cu/Zn}}^0 + 0,029 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}, \quad (42a)$$

էլշուն որոշելիս սովորաբար դրական պոտենցիալից հանում են բացասականը:

4. ՆՈՐՄԱԼ ԷԼԵԿՏՐՈԴԱՅԻՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ

Ոչ մի էլեկտրոդի պոտենցիալի բացարձակ արժեք հնարավոր չէ որոշել: Այդ իսկ պատճառով որոշում են համեմատական էլեկտրոդային պոտենցիալները: Ընդունված համեմատական էլեկտրոդը է ստանդարտ դարձելի ջրածնական էլեկտրոդը: Օժանդակ համեմատական էլեկտրոդ են կալումելային և այլ էլեկտրոդներ: Ընդհանրապես յուրաքանչյուր էլեկտրոդ ունի, այսպես կոչված, նորմալ կամ ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալ, որն առաջանում է, երբ լուծույթի ակտիվությունը (կամ նոսր լուծույթների դեպքում՝ կոնցենտրացիան) հավասար է մեկի: Նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալի մեծությունը և նշանը սովորաբար որոշվում է նորմալ (կամ ստանդարտ) ջրածնական էլեկտրոդի պոտենցիալի հետ համեմատելով: Նորմալ ջրածնական էլեկտրոդի պոտենցիալը պայմանականորեն ընդունվում է հավասար զրոյի ($\pi_0 = 0$): Նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալի նշանը հետևյալ կերպ է որոշվում: Նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալը համարվում է բացասական ($\pi_0 < 0$), եթե նորմալ ջրածնական էլեկտրոդի հետ զույգ կազմող էլեկտրոդի վրա տեղի է ունենում օքսիդացում, և դրական ($\pi_0 > 0$), եթե ջրածնականի հետ զույգ կազմող էլեկտրոդի վրա տեղի է ունենում վերականգնում:

Նորմալ կամ ստանդարտ էլեկտրոդ համարվում է ջրածնական էլեկտրոդը, երբ ջրածնի ճնշումը մեկ մթնոլորտ է՝ $P_{H_2} = 1$ մթն, իսկ լուծույթում ջրածնի իոնների ակտիվությունը հավասար է մեկի և ջերմաստիճանը՝ 25°C -ին: Այդպիսի էլեկտրոդի պոտենցիալը, ինչպես նշվեց վերը, պայմանականորեն ընդունվում է հավասար զրոյի: Ջրածնական էլեկտրոդը գազային էլեկտրոդ է, որի պոտենցիալը կախված է ոչ միայն լուծույթում ջրածնի իոնների ակտիվությունից, այլ նաև էլեկտրոդի վրա եղած ջրածնի գազի ճնշումից (ինչպես և ջերմաստիճանից): Ջրածնական էլեկտրոդը կաղմված է ապակյա անոթից, որը լցված է հետազոտվող լուծույթով (գծ. 53):

Էլեկտրոդի մեջ ընկղմված է պլատինե թիթեղ՝ նախապես ծածկված մոլեկուլային ջրածնի լավ ադսորբենտ պլատինե սեւով: Պլատինե թիթեղը շփման մեջ է դրվում դազալի ջրածնի հոսքի հետ, որը շատ լավ մաքրված է հնարավոր խառնուրդներից (As, Se, H_2S), որոնք էլեկտրոդային թույլներ են: Ջրածնական էլեկտրոդը սխեմատիկորեն գրվում է այսպես՝ $H^+(a_H)/Pt, H_2 (P_{H_2})$:

Էլեկտրոդային պոտենցիալը բաղկացած է հետևյալ փուլերից.

ա) պլատինե վրա մոլեկուլային ջրածնի ադսորբցիան՝ $H_2 \rightleftharpoons H_2(a_H)$, բ) պլատինով կատարված ադսորբված մոլեկուլային ջրածնի դիսոցումը ատոմների՝ $H_2(a_H) \rightleftharpoons 2H(a_H)$, գ) առաջացած ատոմական ջրածնի օքսիդացումը և վերջինիս անցումը լուծույթ՝ $2H(a_H) - 2e \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{2H_2O}{2H_3O^+}$: Վերջին փուլը որոշում է էլեկտրոդային պոտենցիալի թիվը և կոչվում է պոտենցիալ առաջացնող փուլ: Վերջ, լուծույթում եղած ջրածնի իոնների և գազային ջրածնի ատոմների միջև ստեղծվում է հավասարակշռություն. այդ

հավասարակշռության հաստատունը որոշվում է $a_H + \sqrt{P_{H_2}}$ հարաբերությամբ: Կիրառելով Ներնստի հավասարումը ջրածնական էլեկտրոդի նկատմամբ էլեկտրոդային պոտենցիալի համար կստացվի

$$E_{H^+/H} = \pi_H + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H +}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

Քանի որ ջրածնական էլեկտրոդի նորմալ պոտենցիալը պայմանականորեն ընդունվում է զրո, ապա կստացվի.

$$\pi_{H^+/H} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H +}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (43)$$

Տեղադրելով հաստատունների թվային արժեքները 25°C -ում, ընդունելով $P_{H_2} = 1$ մթն, կստացվի.

$$\pi_{H^+/H} = 0,0591 \lg a_H +$$

Հաշվի առնելով, որ $pH = -\lg a_H$, կունենանք.

$$\pi_{H^+/H} = -0,059 pH, \quad pH = \frac{\pi_{H^+/H}}{0,059} \quad (44)$$

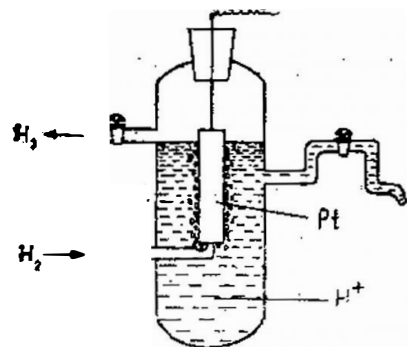
Այսպիսով, որոշելով ջրածնական էլեկտրոդի պոտենցիալը, կարելի է որոշել լուծույթի pH -ը, Հաճախ pH -ը որոշելու համար էլեմենտ են կազմում բաղկացած տառնդարտ կալումելային և նորմալ ջրածնական էլեկտրոդներից: Այդ դեպքում լուծույթի pH -ը որոշվում է հետևյալ հավասարումով.

$$pH = \frac{E - \pi_{H^+/H}}{0,059} = \frac{E - 0,28}{0,059} \quad (45)$$

որտեղ E -ն ջրածնա-կալումելային էլեմենտի էլշուն է:

Ամեն մի էլեկտրոդ մի կիսաէլեմենտ է: Այդպիսով, նորմալ ջրածնական էլեկտրոդով և նորմալ կալումելային (ձևում $= 1$ և $t = 25^\circ\text{C}$) որևէ էլեկտրոդով կազմված էլեմենտի էլշուն կհանդիսանա տվյալ էլեկտրոդի նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալը: Այդ ձևով որոշում են նորմալ կամ ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները, որոնց հիման վրա էլ կազմվում է մետաղների էլեկտրաքիմիական լարվածության շաբլոն (պղծապատկեր ?):

Ինչպես քիմիական էլեմենտի էլեկտրոդային պոտենցիալը բացասական է, այնպես նաև կախված է ջրածնի իոնի նկատմամբ, իսկ դրական պոտենցիալ ունեցողները ընդհակառակը, պասսիվ են



Գծ. 5. Ջրածնական էլեկտրոդ:

շրտծնի իրնի նկատմամբ և թթուներից նրան չեն կարող դուրս
մղել:)

Աղյուսակ 7

Նորմալ (ստանդարտ) դարձելի էլեկտրոդային պոտենցիալներ՝ π_0 կամ
լարվածության շարժ (25°C)

էլեկտրոդ	էլեկտրոդային ռեակցիան	π_0 , վոլտերով
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,870
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,380
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,660
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,050
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
S^{2-}/S	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,510
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,400
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,140
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{D}^+/\text{D}_2, \text{Pt}$	$\text{D}^+ + e = \frac{1}{2} \text{D}_2$	-0,0034
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Cl}^-/\text{AgCl}(\pi), \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\pi), \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,280*
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$	+0,400
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
$\text{I}^-/\text{I}_2(\pi)/\text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\pi), \text{Pt}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2$	+0,700
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,800
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,850
$\text{Br}^-/\text{Br}_2(\pi)/\text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2(\pi)/\text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,360
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,500
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,700
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,820

* Հագեցած կալումելային էլեկտրոդի նորմալ պոտենցիալը 0,262 վոլտ է:

էլեկտրոդները կարող են լինել դարձելի կատիոնի նկատմամբ
(եթե էլեկտրոդային պոտենցիալը կախված է լուծույթում եղած կա-
տիոնների ակտիվությունից) և դարձելի անիոնի նկատմամբ (եթե
էլեկտրոդային պոտենցիալը կախված է լուծույթում եղած անիոն-
ների կոնցենտրացիայից):

5. ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ (ԿԻՍԸԼԵԿՄԵՆՏՆԵՐԻ) ԴԱՍՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Կախված էլեկտրոդների կառուցվածքից կամ էլեկտրոդային
ռեակցիայի տեսակից, էլեկտրոդները լինում են առաջին կարգի,
երկրորդ կարգի և օքսիդա-վերականգնման (ոքսոդոքս):

Առաջին կարգի էլեկտրոդները մետաղական կամ դադային
էլեկտրոդներ են, որոնք դարձելի են մետաղի, ջրածնի և այլ իոնների
նկատմամբ, դրանց ակտիվությունը էլ որոշվում է էլեկտրոդային
պոտենցիալով: Առաջին կարգի էլեկտրոդներում համապատասխան
թիվներ ստեղծվում է կատիոնի և մետաղի միջև. $\text{Me} - n\text{e} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}$,
Առաջին կարգի էլեկտրոդների օրինակներ են՝ պղնձյա, ցինկյա,
ջրածնական և այլ էլեկտրոդներ, որոնք նկարագրված են սույն դա-
սագրքում:

Երկրորդ կարգի էլեկտրոդները նույնպես մետաղներ են, բայց
պատված են նույն մետաղի օքսիդարալուծ աղով և ընկղմված են լավ
լուծվող աղի լուծույթի մեջ, որը պարունակում է օքսիդարալուծ աղի
անիոնը: Այդ էլեկտրոդները դարձելի են ինչպես կատիոնի, այնպես
էլ անիոնի նկատմամբ, որի պատճառով էլեկտրոդային պոտենցիա-
լը կարելի է արտահայտել կատիոնի կամ անիոնի ակտիվությամբ
միջոցով: Այդպիսի էլեկտրոդների օրինակ են կալումելային և ար-
ծաթաքլորիդային էլեկտրոդները:

Երկրորդ կարգի էլեկտրոդներն ունեն հաստատուն էլեկտրոդա-
յին պոտենցիալ և դրա համար հաճախ կիրառվում են որպես օժան-
դակ ճամբատակման էլեկտրոդներ. նրանց պոտենցիալը որոշակի է
(այն նույնպես որոշվում է նորմալ ջրածնական էլեկտրոդի միջո-
ցով):

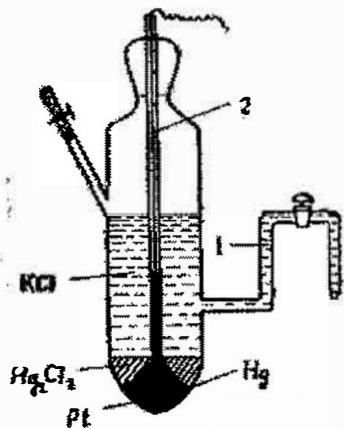
Որպես օժանդակ համեմատական էլեկտրոդ կալումելային
էլեկտրոդը ակնելի հաճախ է օգտագործվում:

Օքսիդավերականգնման էլեկտրոդները ալեպիսի էլեկտրոդներ
են, որոնցում մետաղը չի մասնակցում էլեկտրոդային ռեակցիա-
ներին, այլ հանդիսանում է էլեկտրոնի փոխանցող օքսիդիչից դե-
պի վերականգնիչը: Ընդ որում, վերը նշված էլեկտրոդներից ութոքս
էլեկտրոդները տարբերվում են նրանով, որ նրանցում օքսիդացման
և վերականգնման վերջնանյութերը լուծույթում մնալով անփոփոխ,
փոխանակում են միայն էլեկտրոդները: Օրինակ՝ Pt -ը FeCl_2 և
 FeCl_3 պարունակող լուծույթում ընկղմելիս սեղի է ունենում Fe^{2+} -ի
օքսիդացում կամ Fe^{3+} -ի վերականգնում՝ $\text{Fe}^{2+} - e = \text{Fe}^{3+}$ կամ
 $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$:

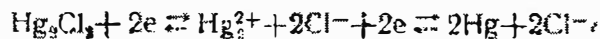
Օքսիդավերականգնման էլեկտրոդներից մեծ կիրառություն
ունի խինճիդրոնային էլեկտրոդը, որն օգտագործվում է լուծույթ-
ներում ջրածնական իոնների կոնցենտրացիան որոշելու համար:

Այժմ քննարկենք կալումելային և խինճիդրոնային էլեկտրոդ-
ները:

ա) Կալումելային էլեկտրոդ: Երկրորդ կարգի էլեկտրոդ է, բայց կիրառություն ունի նորմալ էլեկտրոդային պոտենցիալների որոշման համար (չրածնական էլեկտրոդի փոխարեն): Բնչպես հայտնի է, կալումելային էլեկտրոդը կարելի է դիտել որպես դարձելի կատոդի ($\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$), ինչպես նաև անիոնի (Cl^-) նկատմամբ. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, քանի որ կալումելը (Hg_2Cl_2) դժվարալուծ աղ է: Կալումելային էլեկտրոդը (գծ. 54) մի ապակյա անոթ է աղային կամրջակով՝ սիֆոնով (1), նրա հատակին լցված է մաքուր անդիկ, որը ծածկված է կալումելի և անդիկի մածուկով: Անոթը լցված է KCl -ի որոշակի կոնցենտրացիայի լուծույթով: Սնդիկի միջով դուրս է հանված պլատինե լարով կոնտակտը (2), որն օգտագործվում է շղթան միացնելու համար: Կալումելային էլեկտրոդում՝ Pt , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl ստեղծվում է հետևյալ հավասարակշռությունը.



Գծ. 54. Կալումելային էլեկտրոդ



Քանի որ օքսիդացած ձևը Hg_2Cl_2 -ն է, ապա պատճառով.

$$\pi_{\text{Cl}^-} = \pi_{\text{Cl}^-}^0 + \frac{0.058}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

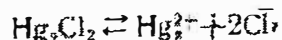
Հաշվի առնելով, որ $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}} = 1$, կստացվի.

$$\pi_{\text{Cl}^-} = \pi_{\text{Cl}^-}^0 - 0.058 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (46)$$

Կալումելային էլեկտրոդը դիտելով նաև որպես դարձելի կատոդի նկատմամբ, էլեկտրոդային հավասարակշռությունը կարելի է ներկայացնել վերը տրված տեսքով ($\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$), որի տեղից էլեկտրոդային պոտենցիալը կորոշվի հետևյալ կերպ.

$$\pi_{\text{Hg}} = \pi_{\text{Hg}}^0 + 0.029 \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (47)$$

Կալումելի աննշան դիսոցումից ստացվում են Hg_2^{2+} իոններ.



Կալումելի լուծելիության արտադրյալը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով, $\text{LH} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$

Հավելյալ աղի (օրինակ, KCl) ավելացման դեպքում քլորիդների ֆոնալային ակտիվությունը դարձնակալում դառնում է հավասար աղի աղի դիսոցումից ստացվող քլորիդների ակտիվությանը: Դրա համար.

$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{\text{LH}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

Վերջինս տեղադրելով (47) հավասարման մեջ, կստացվի.

$$\pi_{\text{Hg}} = \pi_{\text{Hg}}^0 + 0.029 \lg \frac{\text{LH}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

կամ

$$\pi_{\text{Hg}} = \pi_{\text{Hg}}^0 + 0.029 \lg \text{LH} - 0.058 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (47\text{ա})$$

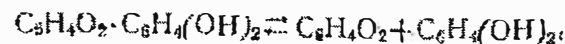
Համեմատելով առաջ հավասարումը (46) հավասարման հետ, որովոր չէ նկատել, որ

$$\pi_{\text{Cl}^-} = \pi_{\text{Cl}^-}^0 + 0.029 \lg \text{LH} \quad (48)$$

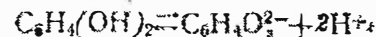
Այսպիսով, կարելի է որոշել դժվարալուծ աղի լուծելիության արտադրյալը:

Նորմալ կալումելային էլեկտրոդի պոտենցիալի մեծությունը, որովոր նորմալ ջրածնական էլեկտրոդի միջոցով, հավասար է՝ $\pi_{\text{Cl}^-}^0 = 0.28$ վոլտ, իսկ հաջորդաբար կալումելային էլեկտրոդինը 0.242 վոլտ է: Վերջինս օգտագործվում է առաջ հատուկ դեպքերում, երբ հարկ է չի հանում մյուս էլեկտրոդների աղոցներին հասցնել նմանազանություն:

բ) Խինիդրոնային էլեկտրոդ: Օքսիդափոխակալուման էլեկտրոդ է: Կիրառվում է լուծույթների pH-ը որոշելու համար: Խինիդրոնային էլեկտրոդը հարթ պլատինե էլեկտրոդ է, որ ընկղմված է խինիդրոնով հալածած լուծույթի մեջ, խինիդրոնը, որը սև-կանաչավուն բյուրեղային նյութ է, բաղկացած է խինոնի՝ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ և հիդրոխինոնի՝ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ էկվիմոլյար խառնուրդից, որը ջրային միջավայրում դժվարալուծ է և մասնակիորեն քայքայվում է.

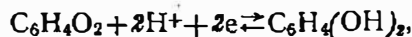


Հիդրոխինոնը օդային-համ թույլ երկհիմն թթու լինելով, աննշան դիսոցվում է իոնների.



Խինիդրոնի (խճ) հաջորդաբար ջրային լուծույթում լինող էլեկտրոդի (Pt) վրա ստեղծվում է հետևյալ հավասարակշռությունը.

* Սնդիկի մեծություն է, իսկ Hg_2Cl_2 -ը՝ դժվարալուծ աղ, ապա պատճառով է լուծույթում երանց քանակները դարձնակալում են անփոփոխ են մնում.



որտեղ օքսիդացած ձևն է խինոնը (խ), իսկ վերականգնվածը՝ հիդրոխինոնը (հխ): Խինոհիդրոնային էլեկտրոդի նկատմամբ կիրառելով ներնստի հավասարումը, կստացվի հետևյալ արտահայտությունը.

$$\pi_{\text{խ}} = \pi_{\text{հխ}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{խ}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{հխ}}} \quad (49)$$

Խինոնի և հիդրոխինոնի ակտիվություններն իրար հավասար են՝ $a_{\text{խ}} = a_{\text{հխ}}$, որովհետև թթվային լուծույթներում հիդրոխինոնի դիսոցիան աստիճանը շատ չնչին է և կարելի է անտեսել: Այդ դեպքում (49) հավասարումից ստացվում է.

$$\pi_{\text{խ}} = \pi_{\text{հխ}}^0 + 0.059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (50)$$

կամ $\pi_{\text{խ}} = \pi_{\text{հխ}}^0 - 0.059 \text{pH} \quad (50 \text{ ա})$

Խինոհիդրոնային էլեկտրոդի նորմալ պոտենցիալը նորմալ ջերմաստիճանի էլեկտրոդի նկատմամբ որոշված $\pi_{\text{խ}}^0 = 0.700$ վոլտ է: Խինոհիդրոնային էլեկտրոդը կարելի է օգտագործել միայն $\text{pH} < 8$ լուծույթների pH -ը որոշելու համար, որոնք ուժեղ օքսիդիչ կամ վերականգնիչ չեն պարունակում:

Լուծույթի pH -ը կարելի է որոշել խինոհիդրոնային և կալոմելային էլեկտրոդներից կազմված էլեմենտի էլշուն չափելով: Այդպիսի էլեմենտի էլշուն հավասար է՝

$$E_{\text{խ/հխ}} = \pi_{\text{խ}} - \pi_{\text{հխ}}^0 = \pi_{\text{խ}}^0 - 0.059 \text{pH} - \pi_{\text{հխ}}^0$$

որտեղից

$$\text{pH} = \frac{\pi_{\text{խ}}^0 - \pi_{\text{հխ}}^0 - E_{\text{խ/հխ}}}{0.059} \quad (51)$$

Այսպիսով, էլեկտրոդների լուծույթների pH -ը կարելի է որոշել խինոհիդրոնային էլեկտրոդով, ստանց ջրածնական էլեկտրոդ օգտագործելու, որը լինելով զազային էլեկտրոդ օգտագործման տեսակետից հարմար չէ:

6. ԳԱՎԱՆԱԿԱՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Գաղվանական էլեմենտները բաղկացած են երկու կիսաէլեմենտներից (էլեկտրոդներից): Նրանք դասակարգվում են հետևյալ կերպ. ա) էլեմենտներ առանց հեղուկային միացման, օրինակ, բաղկացած երկու տարբեր էլեկտրոդներից՝ Pt, $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{Cl}_2$, Pt կամ ամալգամներով կոնցենտրացիոն էլեմենտներ՝ ($\text{Hg} + 10\% \text{Cd}$)/ CdCl_2 /($\text{Hg} + 1\% \text{Cd}$), բ) կոնցենտրացիոն էլեմենտներ՝ հեղուկային միացումներով: Օրինակ, Pt, $\text{H}_2/\text{HCl}(\text{c}_1)/\text{HCl}(\text{c}_2)/\text{H}_2$, Pt

գ) հեղուկային միացումով էլեմենտներ, օրինակ, $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$, որոնց էլշուն մեջ է մտնում նաև դիֆուզիոն պոտենցիալը, Պ) էլեմենտներ, որոնցում, աղային կամրակ օգտագործելու միջոցով դիֆուզիոն պոտենցիալը հասցված է զրոյի: Այդպիսի կարող են լինել տարբեր տեսակի էլեմենտներ, օրինակ, $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Cu}$ կամ կոնցենտրացիոն շղթաներ, օրինակ՝ Pt, $\text{H}_2/\text{HCl}(\text{c}_1) \parallel \text{HCl}(\text{c}_2)/\text{H}_2$, Pt:

Գործնականում օգտագործվում են աղային կամրակներով վերամենտներ: Աղային կամրակները հատկապես օգտագործվում են այն դեպքում, երբ երկու էլեկտրոդային լուծույթները մասնակցում են էլեկտրաքիմիական ռեակցիաներին:

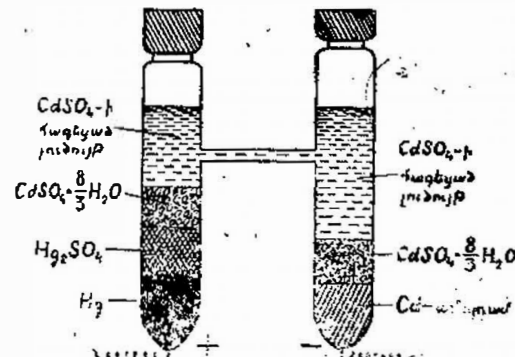
Կոնցենտրացիոն էլեմենտներում էլշուն առաջանում է էլեկտրոդային պոտենցիալը պայմանավորող իոնների տարբեր ակտիվություն հետևանքով:

ա) Նորմալ (ստանդարտ) էլեմենտ: էլշուն չափումը կատարում են այնպես, որ էլեմենտի միջով գործնականորեն հոսանք չանցնի, որպեսզի էլեկտրաքիմիական պրոցեսն ընթանա անտահման դանդաղ, քանի որ հաճախակի դեպքում էլշուն փոխի ավելի փոքր էլեկտրոդային պոտենցիալների առավելագույն տարբերությունից: էլշուն լի կարելի չափել վոլտմետրով, քանի որ այդ դեպքում էլեմենտում կատարվող հակահոսանք, որի հետևանքով էլշուն կատարվի իրականից ավելի փոքր:

Այդ պատճառով էլշուն որոշման համար օգտագործվում են Պոզենդաֆի կոմպենսացիոն եղանակը, որի դեպքում շղթայի մեջ հաջորդաբար միացնում են հակառակ ուղղությամբ աշխատող էլեմենտայինպես, որ շղթայով հոսանք չանցնի: Այդպիսի չափումների համար անպայման պահանջվում է էտալոն՝ նորմալ էլեմենտ, որի էլշուն հայտնի և հաստատուն է: Որպես նորմալ էլեմենտ օգտագործվում է Վեստգենի էլեմենտը, որի կառուցվածքը բերված է գծ. 55-ում: Վեստգենի կամ կալոմելային էլեմենտի H-առն առկա է, որի ձախ ծնկի ներքևում լցվում է քիչ քանակությամբ սնդիկ՝ լավ կոնտակտ ստեղծելու համար: Սնդիկի վրա առկայվում է Hg_2SO_4 -ից և սնդիկից սրատրաստված միածուկ, որը ծածկվում է $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ բյու-

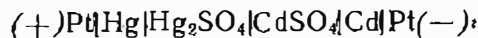
րեղներով ու CdSO_4 -ի հալեցած լուծույթով: Այդ ծնկի ներքևի մասը լցված է կալոմելային ամալգամով ($\text{Cd} + \text{Hg}$), որը ծածկված է կալոմելային սուլֆատի փշուրեղահիդրատով՝ $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ և կա-

միումի սուլֆատի հալեցած լուծույթով: Անոթի ձախ մասը դրա-



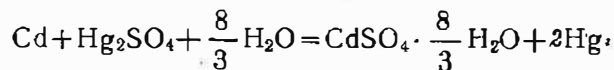
Գծ. 55. Վեստգենի էլեմենտ

կան էլեկտրոդն է, իսկ աջ մասը՝ բացասական: Դրական էլեկտրոդը նման է կալոմելային էլեկտրոդին, որը աշխատում է դարձելիորեն SO_3^{2-} իոնի նկատմամբ, իսկ բացասական էլեկտրոդը ամալգամային էլեկտրոդ է, որն աշխատում է կոնցենտրացիոն էլեկտրոդ-ների սկզբունքով: էլեմենտի ուսման հետևյալն է.



Վեստոնի նորմալ էլեմենտը դարձելի էլեմենտ է, որն ունի կալոմելային և հաստատուն էլեմենտ 20°C -ում $E_0=1,0183$, 25°C -ում $E_0=1,0181$ վոլտ:

Աշխատելու ժամանակ այդ էլեմենտում տեղի է ունենում հետևյալ ռեակցիան.

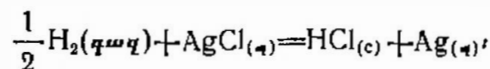


Կատոդի վրա ընթանում է հետևյալ օքսիդացման ռեակցիան. $\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e$, իսկ անոդի վրա՝ Hg_2^{2+} -ի վերականգնում: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$:

Քանի որ Վեստոնի էլեմենտը դարձելի է, ապա կադմիումի իոնը կարելի է նորից վերականգնել, իսկ սնդիկը օքսիդացնել մինչև Hg_2^{2+} , եթե էլեմենտը միտցնենք նրա էլեմենտից ավելի բարձր պոտենցիալների տարբերություն ունեցող արտաքին հոսանքի աղբյուրի: Վեստոնի էլեմենտը որոշ ժամանակ աշխատացնելուց հետո այդ ձևով կարելի է վերականգնել ելային վիճակին:

բ) էլեմենտներ առանց նյութի տեղափոխության: Առանձին հետաքրքրություն են ներկայացնում առանց նյութի տեղափոխության էլեմենտները: Այն էլեմենտները, որոնցում բացակայում են հեղուկային միացումը և գիֆոգիոն պոտենցիալը, կոչվում են էլեմենտներ առանց նյութի տեղափոխության: Այդպիսի էլեմենտների միջոցով որոշում են լուծույթների ակտիվության գործակիցները:

Քանի որ առանց նյութի տեղափոխության էլեմենտները բաղկացած են մեկ էլեկտրոդից, ապա երկու էլեկտրոդները ընտրվում են այնպես, որ նրանցից մեկը լինի դարձելի՝ կատիոնի, իսկ մյուսը՝ անիոնի նկատմամբ: Օրինակ, եթե էլեկտրոդի տեղափոխումն է, ապա մի էլեկտրոդը՝ կարելի է վերցնել ջրածնականը, իսկ մյուսը՝ արծաթայինը: Այդ դեպքում էլեմենտը կկազմվի այսպես. $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{գազ})|\text{HCl}(\text{c})|\text{AgCl}(\text{a})$, Ag , որում տեղի է ունենում հետևյալ գումարային ռեակցիան.



Այդ էլեմենտի էլեմենտի կոդի հետևյալ ձևով.

$$E = E_0 - \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{HCl}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}, \quad (52)$$

Հաշվի առնելով, որ $P_{\text{H}_2} = 1$ մթն, իսկ $a_{\text{HCl}} = (\text{C}_{\text{H}^+})(\text{C}_{\text{Cl}^-}) = \text{C}^2$, $\gamma^{\pm}$, տեղադրելով (52) հավասարման մեջ, կստացվի.

$$E = E_0 - \frac{2.3RT}{nF} \lg \text{C}^2 \gamma^{\pm}, \quad (53)$$

Այստեղ $\gamma^{\pm}$ -ը 1—1 տիպի էլեկտրոլիտի (տվյալ դեպքում HCl -ի) միջին իոնական ակտիվության գործակիցն է, C -ն էլեկտրոլիտի մոլյար կոնցենտրացիան, E_0 -ն էլեմենտի ստանդարտ էլեմենտ է, որը ստացվում է, երբ ջրածնական իոնների ակտիվությունը հավասար է մեկի, իսկ ջրածնի պարցիալ ճնշումը 1 մթն: Ստանդարտ ջերմաստիճանում (25°C) (53) հավասարումից կստացվի.

$$E = E_0 - 0.059 \lg \text{C}^2 \gamma^{\pm}$$

կամ

$$E = E_0 - 0.118 \lg \text{C} - 0.118 \lg \gamma^{\pm},$$

$$E + 0.118 \lg \text{C} = E_0 - 0.118 \lg \gamma^{\pm}, \quad (54)$$

($E + 0.118 \lg \text{C}$)-ի կախումը C -ից կարտահայտվի ուղիղ գծով, որի էքստրապոլյացիայից մինչև $\text{C} = 0$ ($\text{C} \rightarrow 0$, $\gamma = 1$ և $\lg \gamma = 0$) կստացվի $E = E_0$: Այսպիսով, իմանալով E_0 -ն ցանկացած կոնցենտրացիայի համար (54) հավասարման միջոցով կարելի է որոշել էլեկտրոլիտի ակտիվության գործակիցի միջին արժեքը ($\gamma^{\pm}$):

գ) Կոնցենտրացիոն էլեմենտներ: Եթե միատեսակ էլեկտրոդներ ընկղմվեն նույնանուն իոններով լուծույթի մեջ, ապա էլեկտրոդային պոտենցիալներ չեն առաջանա: Սակայն, եթե այդ էլեկտրոդներն ընկղմվեն միևնույն էլեկտրոլիտի՝ իրար հետ հեղուկով կամ աղային կամրջակով միացած տարբեր կոնցենտրացիայի երկու լուծույթների մեջ, ապա կառաջանա պոտենցիալների տարբերություն: Այն էլեկտրոդը, որն ընկղմված է կատիոնի ավելի բարձր կոնցենտրացիայի լուծույթում, կլիցքավորվի դրականապես և կըղառնա անոդ, իսկ այն էլեկտրոդը, որն ընկղմված է կատիոնի ավելի ցածր կոնցենտրացիայի լուծույթում, կլիցքավորվի բացասականապես հանդիսանալով կատոդ: Այդպիսի շղթայում ընթացող գումարային ռեակցիան կպայմանավորվի անոդի լուծումով և կատոդի վրա կատիոնի վերականգնումով:

Կոնցենտրացիոն էլեմենտի էլեմենտ որոշվում է երկու էլեկտրոդների պոտենցիալների տարբերությամբ: Այդպիսի էլեմենտները աշխատում են մինչև որ երկու լուծույթների կոնցենտրացիաներն իրար հավասարվեն: Կոնցենտրացիոն էլեմենտների E_0 -ն հավասար է զրոյի, քանի որ ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները նույն են: Իոնների տեղափոխության էլեմենտի օրինակ է հետևյալը ($a_1 < a_2$).



Այդ էլեմենտի էլեմենտի կոդն է. (25°C -ում).

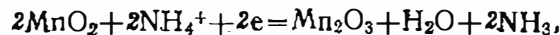
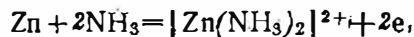
$$E = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = 0.0581g \frac{a_2}{a_1}, \quad (55)$$

նորը լուծույթների դեպքում ակտիվությունները կարելի է փոխարինել մոլյար կոնցենտրացիայով:

$$E = 0.0581g \frac{C_2}{C_1}, \quad (58a)$$

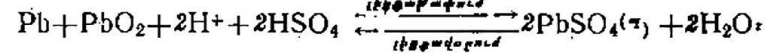
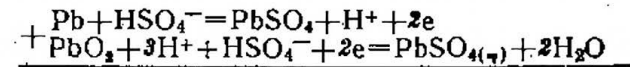
դ) էլեկտրական էներգիայի փոխակապ աղբյուրներ կամ էլեկտրական մարտկոցներ: Տարբերվում են՝ միանվագ գործողությամբ մարտկոցներ, դրանք հենց մարտկոցներ (իրար միացած մի քանի էլեմենտներ) կամ առանձին էլեմենտներ են, որոնք էլեկտրական էներգիայի աղբյուր են հանդիսանում միմյանց նրանում ընթացող էլեկտրաքիմիական ռեակցիայի ավարտը: Այդպիսի մարտկոցների օրինակ է սովորական չոր էլեմենտը, որը բաղկացած է ցինկից, ամոնիումի քլորիդից և մանգանի դիօքսիդից: Բազմանվագ գործողությամբ մարտկոցները դրանք ակումուլյատորներ են (հոսանքի կուտակիչները), օրինակ, կապարի ակումուլյատորը, որը կարող է բազմակի անգամ օգտագործվել՝ այն վերալիցքավորելուց հետո (վեստոնի էլեմենտի լիցքավորման նման): էլեմենտների մյուս տեսակը վառելիքային մարտկոցներն են, որոնց անվանում են նաև էլեկտրաքիմիական էներգիայի փոխարկողներ: Այդպիսի էլեմենտներում քիմիական ռեակցիայի էներգիան (թզգրաբարային պոտենցիալը) վերածվում է (փոխարկվում է) էլեկտրական էներգիայի: Վառելիքային էլեմենտներում ռեակցող նյութերը (մեծամասամբ գազերը) անընդհատ համապատասխան խցիկներ են մտցվում, որտեղ նրանք անընդհատ ծախսվում են:

Այժմ քննարկենք նշված մարտկոցները և այն քիմիական ռեակցիաները, որոնք պայմանավորում են էլեկտրական էներգիայի ստացումը: Լեկանշի չոր էլեմենտը տալիս է 1,6 վոլտ մեծությամբ լարում: Այն բաղկացած է ցինկյա անոթից, որի մեջ մտցված է մանգանի դիօքսիդով և գրաֆիտով շրջափակված ածխի էլեկտրոդ: Այդ անոթն ընկղմված է օւլայի մածուկի մեջ, որը պարունակում է ցինկի քլորիդ և պինդ ամոնիումի քլորիդի ալիլցտկ: էլեմենտում տեղի են ունենում հետևյալ էլեկտրոդային ռեակցիաները:



որտեղ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -ը միջինացված բանաձև է ցինկի ամինատների համար, որոնք պարունակում են տարրեր թվով ամոնիակի մոլեկուլներ:

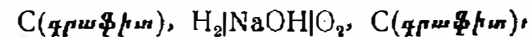
Կապարե ակումուլյատորը բաղկացած է կապարի և կապարի դիօքսիդից կազմված էլեկտրոդներից, որոնք ընկղմված են ծծմբական թթվի մեջ: Ակումուլյատորում ընթանում է հետևյալ ռեակցիան.



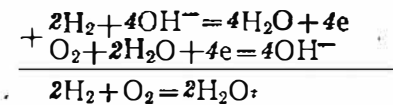
Ակումուլյատորում ընթացող պրոցեսը դարձել է լիցքավորման ժամանակ մի էլեկտրոդի վրա նստում է կապարը, իսկ մյուս էլեկտրոդի վրա՝ կապարի դիօքսիդը: Լիցքաթափման ժամանակ Pb-ից և ծծմբական թթվից ստացվում է կապարի սուլֆատ և ջուր, իսկ լիցքավորման ժամանակ ծծմբական թթուն հետ է ստացվում: Ակումուլյատորային էլեմենտի $E = 2.05$ վոլտ:

Վառելիքային էլեմենտները, ինչպես նշվեց վերևում, այն գալվանական էլեմենտներն են, որոնցում ծախսվող էլեկտրոդային նյութն անընդհատ տրվում է էլեմենտին: էլեկտրականություն է առաջանում ի հաշիվ վառելանյութի օքսիդացման (այլման):

Այդպիսի էլեմենտ է ջրածնա-թթվածնային վառելիքային էլեմենտը.



Այդ էլեմենտում բարբոտածով ջրածինը անցնում է ծախսվող մի էլեկտրոդի միջով, իսկ թթվածինը՝ մյուս էլեկտրոդի միջով, և երկու էլեկտրոդներն ընկղմված են կծու նատրոնի ջրային լուծույթի մեջ: Այդ էլեմենտում առկա ունեն հետևյալ պրոցեսները.



Այդպիսի էլեմենտների օ. գ. բավական մեծ է (60—70 %), այն դեպքում, երբ ջրածնի և թթվածնի համատեղ ալրման ժամանակ ստացվող աշխատանքը շնչին է:

Վառելիքային էլեմենտներում օգտագործվում են շատ գազեր՝ մեթան և այլ ածխաջրածիններ: Որպես օքսիդիչ էլեկտրոդ օգտագործվում է օդը, որը նաև էժան նյութ է: Վառելիքային էլեմենտները դասակարգվում են ըստ ջերմաստիճանային միջակայքերի՝ ցածր ջերմաստիճանային (25—100°C), միջին ջերմաստիճանային (100—500°C), բարձր ջերմաստիճանային (500—1000°C) և գերջերմաստիճանային (1000°C և բարձր): Ցածր ջերմաստիճանային պայմաններում որպես կատալիզատոր օգտագործում են պլատինը:

Ջրածնա-թթվածնային էլեմենտներն ավելի կիրառելի են բարձր ջերմաստիճաններում, որովհետև այդ պայմանների համար գտնված են ավելի էժան կատալիզատորներ:

7. ԷԼԵԿՏՐԱԷՆԵՐԻ ՈՒԺԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

էլեկտրի շափումը կարևոր եղանակ է ֆիզիկաքիմիական հետազոտություններում: Վերը նկարագրված են, թե ինչպես էլեկտրա-

շարժ ուժը չափելու միջոցով կարելի է որոշել լուծույթների իոնների ակտիվության գործակիցը, դժվարալուծ աղերի լուծելիության արտադրյալը կամ լուծելիությունը, էլեկտրոլիտների լուծույթների pH-ը, իոնի թվացող տեղափոխության թիվը (Հիտտորֆի թիվ)։

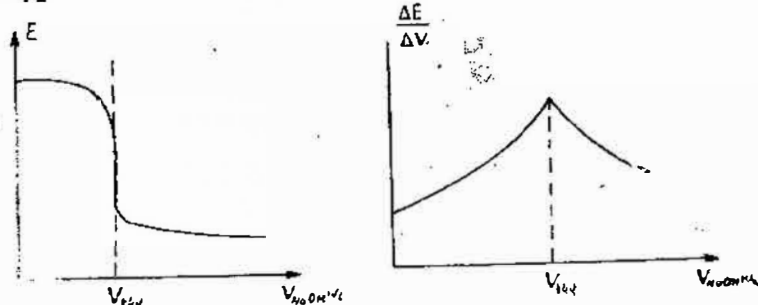
Քաջի հիշատակվածներից, էլեկտրաշարժ ուժի չափման միջոցով կարելի է որոշել դարձելի ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատումը, ինչպես նաև պոտենցիոմետրական տիտրումով՝ շեղության, նստվածքագոյացման, կոմպլեքսագոյացման և օքսիդավերականգնման ռեակցիաների տիտրման համարժեքային կետը։

ա) Հավասարակշռության հաստատումի որոշումը։ Հավասարակշռության հաստատումը կարելի է որոշել (41) հավասարման օգնությամբ, որն արտածված է ստանդարտ պայմանների համար։ Այդ պայմաններում, ինչպես հայտնի է, դավանական էլեմենտի ստանդարտ պոտենցիալը՝ $\Delta Z^0 = -nFE$ և քիմիական ռեակցիայի ստանդարտ աշխատանքը՝ $\Delta Z_0 = -RT \ln K$, նույնն են։ Այստեղից էլ կստացվի հետևյալ արտահայտությունը։

$$E_0 = \frac{0.059}{n} \lg K \text{ կամ } \lg K = \frac{nE_0}{0.059} \quad (56)$$

բ) Պոտենցիոմետրական տիտրում։ Այս եղանակը լայն կիրառություն է գտել ծավալաչափական անալիզում։ Նդանակի էությունը կայանում է նրանում, որ տիտրման համարժեքային կետը գտնում են ոչ թե ինդիկատորի գույնի փոփոխությամբ, ինչպես ծավալային անալիզում, այլ ինդիկատորային էլեկտրոլիտի պոտենցիալի կտրուկ փոփոխությամբ։

Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով պոտենցիոմետրական տիտրման կորն ունի գծ. 56-ում բերված տեսքը, իսկ դիֆերենցիալ կորը՝ գծ. 57-ի տեսքը։



Գծ. 56. Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով պոտենցիոմետրական տիտրման կորը։

Գծ. 57. Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով պոտենցիոմետրական տիտրման դիֆերենցիալ կորը։

8. ԷԼԵԿՏՐՈԴԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ

Գալվանական էլեմենտներում, ինչպես հայտնի է, էլեկտրական էներգիան ստացվում է նրանց մեջ ընթացող քիմիական ռեակցիայի շնորհիվ, և եթե ռեակցիան դարձելի է, ապա ստացված աշխատանքը

քը լինում է առավելագույնը։ Որպեսզի այդ ռեակցիան հակառակ ուղղությամբ ընթանա, հարկավոր է ծախսել աշխատանք՝ դրսից հաղորդել էլեկտրական էներգիա։ Այդ դեպքում տեղի է ունենում էլեկտրոլիզ, որը էլեմենտներում տեղի ունեցող պրոցեսների հակառակ պրոցեսն է։ Գործադրած լարումը մեծացնելով, էլեկտրոլիտի լուծույթով անցնող հոսանքի ուժը մեծանում է և էլեկտրոդային հավասարակշռությունը խախտվում։ Հավասարակշռության խախտումը կոչվում է էլեկտրոլիտի բեռնացում, իսկ էլեկտրոդները այդ դեպքում՝ կոչվում են բեռնացված։ Տարբերում են կատոդային և անոդային, ինչպես նաև ֆիմիական և կոնցենտրացիոն բեռնացումներ։

Կատոդային բեռնացման ժամանակ էլեկտրոդի պոտենցիալը ավելի բացասական է դառնում, իսկ անոդային պոտենցիալի դեպքում՝ ընդհակառակը՝ ավելի դրական։

Քիմիական բեռնացման պատճառը էլեկտրոդի վրա տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիաներն են։ Բեռնացումը էլեկտրոդային պրոցեսի անդարձելիության չափանիշն է։

Օրինակ, ծծմբական թթվի էլեկտրոլիզի ժամանակ կատոդի վրա անջատվում է ջրածին, իսկ անոդի վրա՝ թթվածին, որոնք և փոփոխում են էլեկտրոդների բնույթը բեռնացնելով նրանց։ Թթվի քայքայման համար տեսականորեն անհրաժեշտ է 1,2 վոլտ լարում, այնինչ բեռնացման պատճառով էլեկտրոլիզը սկսվում է 1,7 վոլտից։ Այդ մեծությունների տարբերությունը բնորոշում է գոմարային բեռնացումը, որը ստացվում է էլեկտրոդների վրա անջատված ջրածնի և թթվածնի միջև գալվանական էլեմենտ առաջանալու հետևանքով։

Կոնցենտրացիոն բեռնացումն առաջանում է էլեկտրոլիզի հետևանքով կատոդային և անոդային տարածություններում լուծույթների և նրանց կոնցենտրացիաների փոփոխությամբ, դրա հետևանքով էլեմենտի ներսում կոնցենտրացիոն էլեմենտ է առաջանում, որի էլշուն, ինչպես քիմիական բեռնացման ժամանակ, հակառակ է դրսից գործադրված էլեկտրաշարժ ուժին։ Բեռնացումը կարելի է փոքրացնել ապաբեռնացման՝ դեպոլարացման միջոցով։ Կոնցենտրացիոն բեռնացումը կարելի է նշանակալի փոքրացնել լուծույթը ուժեղ թափահարելու միջոցով, քանի որ էլեկտրոդների վրա դիֆուզ շերտ առաջանալու հետևանքով այն լրիվ վերացնել հնարավոր չէ։ Քիմիական բեռնացումը կարելի է նվազեցնել, լուծույթին ալյուսինի նյութ՝ ապաբեռնացնող (դեպոլարիզատոր), ավելացնելով, որն ակտիվորեն փոխազդի բեռնացում առաջացնող նյութերի հետ։

Պոտենցիալների ամենամիոք փոփոխությունը, որը հարկավոր է գործադրել էլեկտրոդների վրա, որպեսզի տեղի ունենա էլեկտրոլիզ, կոչվում է տվյալ էլեկտրոլիտի ֆայնայման պոտենցիալ կամ ֆայնայման լարում։

Քայքայման պոտենցիալը կախված է էլեկտրոդի տեսակից, էլեկտրոլիզի պայմաններից (օրինակ, ջերմաստիճանից)։ Շատ նոսր թթուների և հիմքերի քայքայման պոտենցիալը (պլատինե էլեկտրոդի վրա) մոտավորապես 1,7 վոլտ է։ Այս նշանակում է, որ էլեկտրոդների վրա տեղի են ունենում միևնույն պրոցեսները (կատոդի վրա՝ ջրածնի, իսկ անոդի վրա՝ թթվածնի անջատում)։

էլեկտրոդային այն պոտենցիալը, որը համապատասխանում է պրոցեսի սկզբում տվյալ նյութի էլեկտրոդի վրա նրա անջատմանը կամ լուծմանը, կոչվում է անջատման կամ լուծման պոտենցիալ: Պրոցեսի դարձելիությունը դեպքում այդ պոտենցիալը հավասար է հակառակ նշանով հավասարակշռական պոտենցիալին:

Առհասարակ այդ պոտենցիալներն իրարից տարբեր են: Տվյալ նյութի (քիմիական տարրի) անջատման և հավասարակշռական պոտենցիալների տարբերությունը կոչվում է գերլարում: Գերլարման պատճառը այսպիսով, էլեկտրոդային պրոցեսի թերմոդինամիկական անդարձելիությունն է:

էլեկտրոդի ժամանակ գերլարումը (էլեկտրոդների վրա հոսանքի փոքր խտության դեպքում) հավասար է քայքայման պոտենցիալի՝ $\pi_{\text{քայք}}$, և դարձելի գալվանական էլեմենտի էլշուի՝ E -ի, տարբերությանը:

$$\eta = \pi_{\text{քայք}} - E \quad (57)$$

Գերլարումը էլեկտրոդների վրա (հոսանքի փոքր խտության դեպքում) հավասար է անջատման կամ լուծման պոտենցիալի՝ $\pi_{\text{լուծ}}$, և տվյալ էլեկտրոդի հավասարակշռական պոտենցիալի՝ $\pi_{\text{էլ}}$, տարբերությանը:

$$\eta = \pi_{\text{լուծ}} - \pi_{\text{էլ}} \quad (58)$$

որտեղ π_{+} -ը և π_{-} -ը անոդային և կատոդային հավասարակշռական պոտենցիալներն են:

Մետաղների անջատման պոտենցիալները (հոսանքի փոքր խտության դեպքում) մեծամասամբ հավասար են լինում նրանց էլեկտրոդային պոտենցիալներին (տվյալ կոնցենտրացիայով լուծույթների համար), այսինքն՝ այդ դեպքում գերլարում չի դիտվում:

Ջրածնի և թթվածնի անջատման ժամանակ (տարբեր մետաղների վրա) դիտվում է ուժեղ արտահայտված գերլարում, որը աճում է հոսանքի բարձրացմանը զուգընթաց:

Գերլարումը կախված է նյութի տեսակից, ջրածնի իոնների ակտիվությունից, լուծույթում եղած խառնուրդներից, ջերմաստիճանից և, առանձնապես, հոսանքի խտությունից:

Հավասարակշռական պոտենցիալի ոչ մեծ շեղումների մասը գերլարման կախվածությունը հոսանքի խտությունից (հոսանքի ուժը միավոր մակերեսի վրա հաշված) արտահայտվում է Տաֆելի հավասարումով:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (59)$$

որտեղ a -ն և b -ն գործակիցներ են և $a = \eta$, եթե $i = 1$ մԱ.սմ⁻², իսկ համարյա բոլոր մետաղների համար՝ $b \approx 0,12$:

9. ՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱ

Հոսանքի ուժի և գործադրած լարման միջև եղած կախվածությունն արտահայտող կորերը կոչվում են բևեռացման (պոլարագրաման) կորեր:

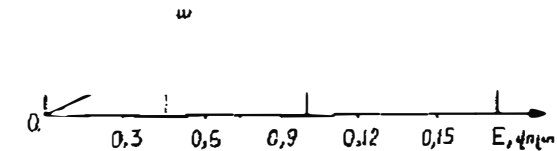
Բևեռացման կորերի որոշումը ընկած է էլեկտրամետրական անալիզի եղանակի հիմքում, որը կոչվում է պոլարագրաֆիա:

Պոլարագրաֆիական անալիզը օգտագործում է բևեռացման պրոցեսը անընդհատ թաղանթավոր մակերեսով սնդիկե (կամ ուրիշ) կատոդի վրա: Այդ եղանակով կարելի է կատարել լուծույթի ինչպես որակական, այնպես և քանակական անալիզ, օգտագործելով անալիզի ենթակա լուծույթի շատ շնչին քանակ: Անալիզի պոլարագրաֆիական եղանակն առաջին անգամ մշակել է շեխ գիտնական Գեյրովսկին (1922):

Հ. Միկրոսկոպ

15

10



Փ. 68. Պոլարագրամա՝ լուծույթը 0,2 մոլյարանոց KCl է, որը պարունակում է՝ ա) $[Zn^{2+}] = 9 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ, բ) $[Tl^{+}] = 10 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ:

էլեկտրոդի միջոցով բևեռացման կորեր՝ պոլարագրամաներ (գծ. 58) ստանալու համար որպես կատոդ օգտագործում են ապակյա մազանոթից կաթացող սնդիկը: Այդպիսով ապահովվում է կատոդի մակերեսի թաղանթությունը:

Որպես անոդ օգտագործվում է կալոմելային էլեկտրոդը կամ մեծ մակերես ունեցող էլեկտրոդ՝ նույնպես սնդիկից: Կիրառվում է շատ թույլ հոսանք՝ մոտ 10^{-6} ամպեր: Անոդը մեծ մակերես և փոքր հոսանքի խտություն ունենալու պատճառով գործնականորեն չի բևեռանում: Չափելով հոսանքի ուժը տարբեր լարումների դեպքում, կարելի է որոշել կատոդի վրայի բևեռացումը: Այն սաբբը, որն ավտոմատ գրանցում է հոսանքի ուժի և լարվածության կախվածությունը կոչվում է պոլարագրաֆ:

Կիրառվող պոտենցիալի մեծացման հետ հոսանքի ուժը արագ մեծանում է: Ստացվող կորը կոչվում է ալիք, իսկ ալիքի միջինին համապատասխանող պոտենցիալը՝ կիսալիքի պոտենցիալ, որը վերականգնվող կամ օքսիդացնող նյութի կոնցենտրացիայից, բայց կախված է pH-ից և իոնների կոմպլեքսավելու ընդունակությունից:

Եթե պոտենցիալը մեծանում և դառնում է կիսալիքի պոտենցիալից ավելի, հոսանքը հասնում է առավելագույն արժեքի, որը կոչվում է դիֆուզիոն նոսանք: Այն կախված է իոնի վերականգնման

արագությունից և համեմատական է նրա կոնցենտրացիային կամ ակտիվությանը:

10. ՄԵՏԱԴՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻԱՆ ԵՎ ՊԱՍՍԻՎԱՅՈՒՄԸ

Առաափին միջավայրի հետ փմիական և էլեկտրափմիական փոխազդեցության հետևանքով մետաղների ինֆնական քայքայումը և նրանց փոխարկումը բերմոգինամիկորեն կայուն նյութերի (օքսիդների, հիդրօքսիդների, աղերի) կոշվում է կոռոզիա:

Մետաղների կոռոզիան հսկայական վնաս է հասցնում ժողտնտեսությանը, ուստի կոռոզիայի ուսումնասիրությունը և կոռոզիայից մետաղների պաշտպանությունը կարևոր նշանակություն ունեն:

Ըստ պրոցեսի մեխանիզմի մետաղների կոռոզիան լինում է փմիական և էլեկտրափմիական: Քիմիական կոռոզիայի դեպքում մետաղների և մետալոիդների առումների միջև ընթանում է սովորական հետերոգեն քիմիական ռեակցիա, օրինակ, թթվածնով մետաղների բարձրքիմաոտիճանային օքսիդացումը, ալյումինիումի, պղնձի մակերեսների օքսիդացումը, օդում մետաղների փոխազդեցությունը ծծմբի, քլորի հետ և այլն:

էլեկտրաքիմիական կոռոզիայի դեպքում պրոցեսները տեղի են ունենում լուծույթներում և մետաղների մակերեսին: Սրանք օքսիդա-վերականգնման ռեակցիաներ են: Ի տարբերություն քիմիականի՝ էլեկտրաքիմիական կոռոզիայի արագությունը կախված է կոռոզիայի ենթարկվող մետաղի էլեկտրոդային պոտենցիալից: Մետաղների կոռոզիայի ենթարկվելու հակումը ջրային լուծույթներում և հիմքերում երևում է նրանց էլեկտրոդային պոտենցիալների համեմատությունից: Մետաղները, որոնք ունեն բացասական էլեկտրոդային պոտենցիալ, մեծ մասամբ թթու միջավայրում ենթարկվում են անոդային լուծման (կոռոզիայի) և անջատվում է ջրածին: Ջեղոք միջավայրում այդ մետաղները ջրածին դուրս են մղում նաև ջրից: Իսկ հիմնային միջավայրում թերմոգինամիկորեն անկայուն են դառնում ալկալիական, հողալկալիական մետաղները, ինչպես նաև ցինկը, ալյումինիումը, մանգանը:

Ջրային լուծույթներում թթվածնի ներկայությամբ անկայուն են դառնում ու կոռոզիայի են ենթարկվում նաև պղինձը, արծաթը (չեղոք և թթու միջավայրում), սնդիկը (թթվային միջավայրում) և միայն ոսկին ու պլատինը շեն ենթարկվում կոռոզիայի:

Կոռոզիայի բացատրության համար առաջին անգամ Դիլա-Ռիվի կողմից (1830) առաջ քաշվեց հեղուկների մեջ ընկղմված մետաղների մակերեսին լուկալացված գալվանական միկրոէլեմենտների առաջացման գաղափարը, որը հետագայում փորձնականորեն ապացուցվեց Ակիմովի և ուրիշների կողմից: Լուկալացված կոռոզիան էլեկտրաքիմիական կոռոզիայի կինետիկական տեսության մասնավոր դեպքն է: էլեկտրափմիական կոռոզիայի ընդհանուր տեսության համաձայն կատոդային և անոդային պրոցեսները կարող են տեղի ունենալ մակերեսի միևնույն տեղամասերում, առանց իրարից տարածական բաժանման:

Մետաղների պաշտպանությունը կոռոզիայից հիմնականում կախված է նրանց պասիվացման հետ: Պասիվացումը՝ դա մետա-

ղի լլուծվելու հատկության ձեռք բերումն է, որը կարող է տեղի ունենալ տարբեր պայմաններում: Օրինակ, հրկաթը պասիվանում է օքսիդիչների ազդեցությամբ, ինչպիսիք են խիտ ազոտական և ծրծրմբական թթուները: Որոշ մետաղներ՝ երկաթը, նիկելը, կոբալտը և մագնեզիումը պասիվանում են ալկալիների լուծույթներում:

Կոռոզիայի նկատմամբ կայուն են շտանգոտվող պողպատները, որոնք երկաթից բացի պարունակում են քիչ քանակությամբ քրոմ, նիկել, մանգան, ինչպես նաև տիտան և նիոբիում: Այդպիսի համաձուլվածքների մակերեսին թթվածնի և ջրի ազդեցությամբ տառաջանում է քիմիական և մեխանիկական ամրություն ունեցող օքսիդի բարակ շերտ, որը համաձուլվածքը լրիվ պասիվացնում է:

Անհրաժեշտ է նշել, որ կախված արտաքին պայմաններից և մետաղի բնույթից, միևնույն նյութը կարող է արագացնել կամ դանդաղեցնել կոռոզիան: Օրինակ, թթվածնի առկայությունը լուծույթում հաճախ ուժեղացնում է կոռոզիան՝ թթվածնի էլեկտրավերականգնման հետևանքով. $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$, որի դեպքում էլեկտրոնները հեռանում են մետաղից, վերջիններիս թողնելով լուծույթում իոնների ձևով: Իսկ եթե կոռոզիայի ժամանակ հեշտությամբ առաջանում է օքսիդի շերտ կամ դժվարալուծ նյութ, ապա թթվածինը կարող է ոչ թե արագացնել, այլ դանդաղեցնել կոռոզիան, ինչպես այդ տեղի է ունենում օդում ալյումինիումի և ցինկի հետ:

Կայն կիրառություն ունեն նաև կոռոզիայի, այսպես կոչված, արգելակողները՝ ինհիբիտորները, որոնք մետաղների մակերեսին լավ ադսորբվող օրգանական նյութեր են: Մետաղների մակերեսին ներկերից կամ ուրիշ ակտիվ մետաղներից ստեղծելով հակակոռոզիոն պաշտպանական շերտեր, կոռոզիան կարելի է համաքյա վերացնել:

Մետաղապատման դեպքում, օրինակ, հրկաթը ցինկապատելիս կամ նիկելապատելիս կոռոզիայի ժամանակ ուտեղծված էլեմենտներում էլեկտրոնները անցնում են ալկալի ակտիվ մետաղից պակաս ակտիվ մետաղին: Մածկը փշանալու դեպքում կոռոզիայի է ենթարկվում ոչ թե երկաթը, այլ ցինկը կամ նիկելը: Այդպիսի պաշտպանությունը կոչվում է մետաղի անոդային ծածկում: Իսկ երկաթը առաջով պաշտպանելիս, կոռոզիայի դեպքում տեղի ունի ոչ թե անագի, այլ երկաթի լուծում (քայքայում): Այդպիսի պաշտպանություն էլ կոչվում է մետաղի կատոդային ծածկում:

ՊՈՒՆ ՎԵՑԵՐՈՐԿ

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿՐԵՏՏԻԿԱ ԵՎ ԿԱՏԱԼԻԶ

Ձույց տրվեց, որ քիմիական թերմոգինամիկական հաստատում է անհրաժեշտ քանակական չափանիշներ, որոնց հիման վրա հնարավոր է որոշել քիմիական համակարգում հավասարակշռության ստեղծման պայմաններ և քիմիական փոխար-

կում տեղի ունենալու հնարավորություններ: Սակայն քիմիական թերմոդինամիկան չի պատասխանում այն հարցին, թե քիմիական փոխարկումն ինչպես կարող է իրականանալ, այսինքն՝ ինչպիսին պետք է լինի ռեակցիայի մեխանիզմը: Քիմիական կինետիկան լրացնում է քիմիական թերմոդինամիկայի պակասը, ուսումնասիրում է ռեակցիաների արագությունը և մեխանիզմը, ինչպես նաև արագության կախվածությունը ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաներից, ճնշումից, ջերմաստիճանից և այլ ֆիզիկաքիմիական ազդակներից:

Կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ քիմիական ռեակցիաները բարդ են, և որ շատ քիչ թվով ռեակցիաներ, որոնք կոչվում են պարզ ռեակցիաներ, ընթանում են ելանյութերի փոխազդեցության միակ փուլով: Միծամասամբ ռեակցիաներն ընթանում են մեկից ավելի փուլերով, օրինակ, ելանյութերի փոխազդեցությամբ միջանկյալ միացությունների առաջացումով, իսկ այնուհետև նրանց փոխարկումներով՝ կայուն վերջնանյութերի:

I. ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԵՆՔԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Կինետիկական ուսումնասիրությունը բաղկացած է երկու մասից՝ մակրոկինետիկայից (ֆորմալ կինետիկայից) և ռեակցիայի մեխանիզմի ուսումնասիրությունից:

Մակրոկինետիկական ուսումնասիրությամբ որոշվում է ռեակցիայի կարգը (n), գումարային արագության հավասարումը կամ արագության օրենքը, արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը, ակտիվացման էներգիան (E), նախաքույրային արտադրիչը (նախաէքսպոտենցիալ գործակիցը՝ K₀ կամ PZ):

Ռեակցիայի մեխանիզմը պարզելու համար անհրաժեշտ է որոշել իրար հաջորդող յուրաքանչյուր փուլի քիմիական բնույթը, այդ փուլերում փոխազդող մասնիկների միջանկյալ անկայուն միացությունների և կայուն վերջնանյութերի բնույթը, յուրաքանչյուր փուլի արագության հաստատունի բացարձակ արժեքը և նրա ջերմաստիճանային կախվածությունը: Այդ երկու հարցերը քննարկենք հաջորդաբար:

1. ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄ

Քիմիական կինետիկայի հիմնական հասկացություններից է ռեակցիայի արագությունը:

Ռեակցիայի արագությունը՝ դա ռեակցող նյութի մոլերի թվի կամ կոնցենտրացիայի փոփոխությունն է միավոր ժամանակում:

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (1)$$

որտեղ C₁-ը և C₂-ը t₁ և t₂ ժամանակներին համապատասխանող կոնցենտրացիաներն են:

Քանի որ ռեակցող նյութի ելային կոնցենտրացիան ժամանակի ընթացքում նվազում է, իսկ վերջնանյութինը ավելանում, ապա, եթե արագությունը արտահայտվում է ելանյութի կոնցենտրացիայի փոփոխությամբ՝ (—ΔC)-ի, պետք է դնել միևնույն նշան, որպեսզի արագությունը ունենա դրական արժեք (քանի որ արագությունը բացասական լինել չի կարող): Կոնցենտրացիայի ավելի փոքր փոփոխությունների համար արագությունը կարող ենք գրել որպես կոնցենտրացիայի ածանցյալ ըստ ժամանակի:

$$V = - \frac{dC}{dt} \quad \text{կամ} \quad V = + \frac{dx}{dt}, \quad (2)$$

Այս դեպքում արագությունը կոչվում է ընթացիկ արագություն, որի արտահայտության մեջ C-ն ելանյութի, x-ը վերջնանյութի (ռեակցիայի արգամիզի) կոնցենտրացիաներն են, արտահայտված գրամներով կամ մոլերով, իսկ t-ն ժամանակը, արտահայտված վայրկյաններով, րոպեներով կամ ժամերով:

Ռեակցիայի արագությունը կարելի է որոշել քիմիական և ֆիզիկական տարբեր եղանակներով: Ռեակցիոն խառնուրդից որոշակի ժամանակում պարբերաբար նմուշ վերցնելով, էմիսկան անալիզով կարելի է որոշել որևէ մի ռեակցիայի կոնցենտրացիան և հետևաբար նրա փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում:

Եթե ռեակցիայի ընթացքում տեղի ունի գազի անջատում կամ կլանում, ապա ռեակցիայի արագությունը կարելի է որոշել գազաչափական (վոլյումետրական) եղանակով: Եթե տեղի ունի ռեակցիոն խառնուրդի գունավորում կամ գունաթափում, ապա արագությունը կարելի է որոշել գունաչափական (կոլորիմետրական) եղանակով:

Ռեակցիայի արագությունը կարելի է որոշել էլեկտրադադրականությամբ չափման, պոտենցիալետրական (էլլոպի որոշում), բրոմառագրաֆիական, լուսի բևեռացման և այլ ֆիզիկական եղանակներով: Կինետիկական կորի միջոցով կարելի է գրաֆիկորեն որոշել ռեակցիայի արագությունը՝ որպես կինետիկական կորին տարած շոշափողի թեքության անկյան աանգենս (գծ. 59):

Համաձայն ներդրող զանգվածների օրենքի ռեակցիայի արագությունը ուղիղ ճամբանտակա է ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաների արագության:

$$V = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots, \quad (3)$$

որտեղ C₁-ը և C₂-ը ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաներն են, K-ն արագության հաստատունը, որը այլ կերպ կոչվում է նաև տեսակարար արագություն, եթե C₁=C₂=1, ապա V-ն թվապես հավասար է K-ին՝ V=K, n₁-ը և n₂-ը ռեակցիայի կարգերն են ըստ

ռեակցող նյութերի, իսկ $n = n_1 + n_2 + \dots$ ռեակցիայի գումարային կարգն է:

Հավասարումը, որը ստացվում է (2) և (3) հավասարումների բաղդատումից և կապ է հաստատում արագության ու ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաների միջև կոչվում է ռեակցիայի արագության կինետիկական հավասարում կամ ռեակցիայի արագության օրենք:

$$V = -\frac{dC}{dt} = +\frac{dx}{dt} = KC_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \quad (4)$$

2. ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԱՐԳԸ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մի ուղղությամբ ընթացող ռեակցիաները կարելի է դասակարգել արագության կինետիկական հավասարման կարգով՝ ռեակցիայի կարգով և ռեակցիայի արագությունը որոշող տարրական ակտին (ստադիային) մասնակցող մասնիկների թվով՝ ռեակցիայի մոլեկուլայնությամբ:

Ռեակցիայի կարգը փորձնական մեծություն է, որը քվապես հավասար է կինետիկական հավասարման կոնցենտրացիայի ցուցիչներին (n_1, n_2 և այլն), իսկ գումարային կարգը՝ նրանց գումարին ($n = n_1 + n_2 + \dots$): Կարգը կարող է լինել 0, 1, 2, 3, կոտորակային, ինչպես նաև բացասական թիվ $-1/2, -1$ և այլն: Պարզ ռեակցիաների դեպքում, որոնք տեղի են ունենում մեկ ակտով, կարգը լինում է ամբողջական թիվ (1, 2): Կոտորակային կարգը ըստացվում է բարդ ռեակցիաների դեպքում, որոնք ընթանում են մի քանի միջանկյալ փուլերով: Զրոյական կարգի դեպքում ռեակցիայի արագությունը ժամանակի ընթացքում մնում է հաստատուն՝ $V = \text{const} = K$: Բացասական կարգը հանդիպում է հետքոգն կառավարիչ ռեակցիաներում: Պատճառներից մեկն այն է, որ պինդ կատալիզատորի մակերեսին ունակվող նյութերից որևէ մեկը ադսորբվում է շատ ուժեղ, իսկ մյուս կոմպոնենտը փաստորեն զբաղվում է ադսորբվելու հնարավորությունից և ակնհայտորեն փոքրանում է կատալիզատորի մակերեսին կոմպոնենտների փոխազդեցության հավանականությունը, հետևապես նաև արագությունը: Դրանից հետո է, որ բացասական կարգի ռեակցիաներն արագացնելու համար, անհրաժեշտ է վերցնել ճանյութի փոքր կոնցենտրացիա, իսկ դրական կարգով ռեակցիաների դեպքում, ընդհակառակը՝ պետք է վերցնել հնարավոր բարձր ելային կոնցենտրացիաներ:

Ռեակցիայի մոլեկուլայնությունը կապված է ռեակցիայի մեխանիզմի հետ. դա մասնիկների այն թիվն է, որոնք մասնակցում են տարրական ակտին:

Ռեակցիաները կարող են լինել միմոլեկուլային (մոնոմոլեկուլյար), երկմոլեկուլային (բիմոլեկուլյար), եռմոլեկուլային (տրիմոլեկուլյար): Ավելի բարձր մոլեկուլայնության ռեակցիաները շատ հազվադեպ են, որովհետև մեկ տարրական փուլում անհավանական է երեքից ավելի մասնիկների միաժամանակյա հանդիպումը:

Ռեակցիաների կարգը, մոլեկուլյարությունը, ինչպես նաև ստեխիոմետրիկ գործակիցները մեծ մասամբ իրար չեն համընկնում և նրանք իրար կարող են համընկնել միայն պարզ ռեակցիաների դեպքում, երբ ռեակցիան ընթանում է մեկ փուլով և մի ուղղությամբ: Այդ բացատրվում է նրանով, որ ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ հավասարումը, որ բնութագրում է պրոցեսը ամբողջությամբ, ի վիճակի չէ արահայտելու ռեակցիայի իսկական մեխանիզմը:

Եթե ռեակցիաներն ընթանում են մի շարք փուլերով, ապա ներանց կարգը, մոլեկուլյարությունը և ստեխիոմետրիկ գործակիցները իրար չեն համընկնում: Նրանք կարող են համընկնել միայն այն դեպքում, երբ ռեակցիան ընթանում է մի տարրական փուլով: Ռեակցիայի արագության կինետիկական հավասարումը կարելի է ստանալ միայն փորձնական տվյալների հիման վրա և չի կարելի դուրս բերել, ելնելով գումարային ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ հավասարումից:

3. ՊԱՐԶ ՀՈՄՈԳԵՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Եթե ռեակցող նյութերը դնվում են միևնույն ֆազում, այդպիսի ռեակցիաները կոչվում են հոմոգեն, իսկ եթե ռեակցող նյութերից առնվազն մեկը այլ ֆազում է, իսկ մյուսները մի ֆազում, ապա ռեակցող համակարգը կոչվում է հետերոգեն:

Ըստ մեխանիզմի բնույթի ռեակցիաները կարող են լինել պարզ և բարդ: Պարզ ռեակցիաների թվին են պատկանում այնպիսիները, որոնք ընթանում են մի ուղղությամբ և ընդգրկում միայն մի քիմիական ակտ:

Բարդ ռեակցիաները կարող են լինել՝ զարձելի (կամ հակադարձ), դուգաճեռ, զուգորդված, հաջորդական, շղթայական:

Ինչպես հայտնի է կինետիկական հետադադարյան կարևոր խնդիրներից մեկը ռեակցիայի արագության օրենքի բացահայտումն է, որն արտահայտվում է (3) դիֆերենցիալ հավասարումով:

Նշված խնդրի լուծման համար կարելի է օգտագործել (3) բանաձևը (դիֆերենցիալ մեթոդ)՝ կամ նրա ինտեգրալը (ինտեգրալ մեթոդ):

Դիֆերենցիալ եղանակը գործ ունի արագության հավասարման դիֆերենցիալ ձևի հետ:

Եթե $C_1 = C_2 = C_0$ և $n = n_1 + n_2$, ապա արագության կախվածությունը կոնցենտրացիայից կարելի է արտահայտել հետևյալ հավասարումով:

$$V_0 = KC_0^n \quad \text{կամ} \quad V_t = KC_t^n \quad (5)$$

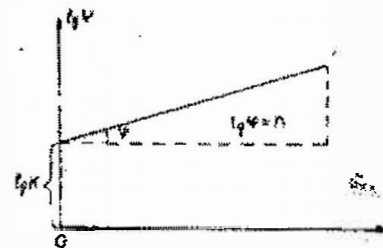
Այդ արտահայտությունները լոգարիթմելով, կստացվի.

$$\lg V_0 = \lg K + n \lg C_0 \quad \text{և} \quad \lg V_t = \lg K + n \lg C_t \quad (5a)$$

Որոշելով ռեակցիայի զրոյական արագությունները ռեակենտների տարբեր սկզբնական կոնցենտրացիաների համար կամ ընթացիկ արագությունները՝ ընթացիկ կոնցենտրացիաների համար և

արատհայտելով դրա ֆիկցիոնը՝ lgV_1 -ի կախումը lgC_1 -ից, կստացվի ուղիղ գիծ, որի անկյան առնգենսը հավասար է n -ի (գծ. 60)։ Ինչպես ցույց տրվեց, այս նշանակը օգտագործում են երկու տարբեր դեպքերում։ Առաջին՝ արագությունները որոշում են սկզբնական և արդյունքի կոնցենտրացիաներից ստացված կինետիկական կո-
րեկցիայի (գծ. 61)։ Այս ձևով որոշված ռեակցիայի կարգը անվանում են կոնցենտրացիոն կամ իսկական կարգ (Ու)։

Երկրորդ դեպքում արագությունները որոշվում են միայն մի փորձից ստացված կորի միջոցով (գծ. 62)։ Այս դեպքում որոշվածը կոչվում է ժամանակային կարգ (Ու)։ Եթե եռուսն ռեակցիայի հա-
մար ժամանակային կարգը մեծ է ստացված կոնցենտրացիոն կար-
գից՝ $n_1 > n_2$, նշանակում է ռեակցիայի արագությունը ուղիղ շատ

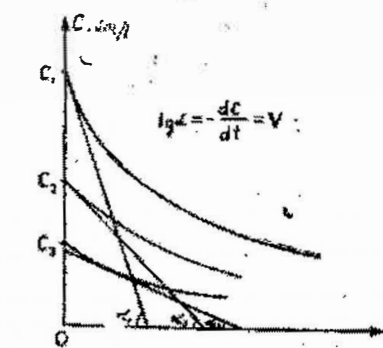


Գծ. 60. Ռեակցիայի կարգի որոշումը գրաֆիկական դիֆերենցման եղանակով։

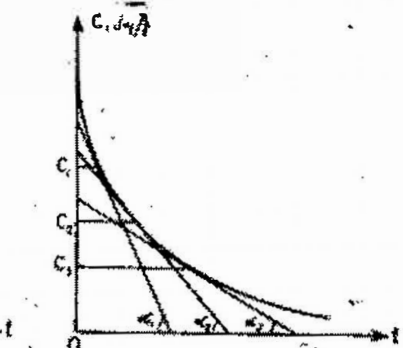
Այժմ քննարկենք մի քանի պարզ ռեակցիաների կինետիկական օրինաչափությունները։

Ա) ԱՌԱՋԻՆ ԿՐԹԻ ՌԵԱԿՏԻՆԵՐ

Առաջին կարգի ռեակցիաների արագությունն արատհայտվում է հետևյալ կինետիկական հավասարումներով։



Գծ. 61. Միայնության կոնցենտրացիայի փոփոխությունը կախված ժամանակից՝ երբ տարբեր սկզբնական կոնցենտրացիաների (C_1 , C_2 , C_3) դեպքում, $v_1 = \lg a_1$, $v_2 = \lg a_2$, $v_3 = \lg a_3$ ։



Գծ. 62. Մի կորով երեք տարբեր արագությունների որոշումը կա-
նյութի երեք տարբեր կոնցենտրա-
ցիաներից երեք տարբեր ժամանակ-
ներում որոշվող միջոցով $v_1 = \lg a_1$,
 $v_2 = \lg a_2$, $v_3 = \lg a_3$ ։

$$V = -\frac{dC}{dt} = KC \quad (6)$$

կամ

$$V = \frac{dx}{dt} = K(a-x), \quad (6a)$$

որտեղ $\frac{dC}{dt}$ և $\frac{dx}{dt}$ արագություններն են՝ համապատասխանաբար

նվազումի (C) և վերջնանյութի (x) կոնցենտրացիաներով արա-
տհայտված, a -ն հիմնարկի մոլերի թիվն է միավոր ծավալում, x -ը
ռեակցիայի մեջ մտած և $(a-x)$ -ը չռեակցվածը՝ է ժամանակամի-
ջոցում։

(6) հավասարման ինտեգրալն է՝

$$\ln C = -Kt + \text{const.}$$

Վերջնական պահին, երբ $t=0$, $C=C_0$, իսկ $\text{const.} = \ln C_0$, հետևա-
բար՝ $\ln C = -Kt + \ln C_0$ ։

$$\ln \frac{C_0}{C} = Kt \quad (6a)$$

կամ

$$2.3 \lg \frac{C_0}{C} = Kt \quad \text{և} \quad K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (6a)$$

Նման ձևով (6a)-ից կստանանք.

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (6a)$$

և (μ , q և r) հավասարումները կարելի է դրել նաև էքսպոնենցիալ
տեսքով։

$$C = C_0 e^{-kt},$$

$$a-x = a e^{-kt} \quad \text{կամ} \quad x = a(1 - e^{-kt}), \quad (7)$$

Ինչպես երևում է կինետիկական հավասարումներից առաջին
կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունի չափողականությունն
է (t^{-1}) , այսինքն՝ հաճախականություն է, որը կարող է լինել վրկ⁻¹,
րազ⁻¹, ժամ⁻¹ և այլն։

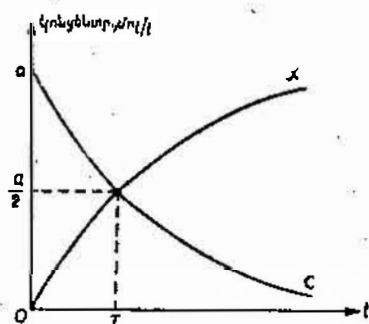
Քիմիական կինետիկայում բնութագրական է կիսաառումման
(կիսափոխարկման) ժամանակամիջոց հասկացությունը (τ)։ Դա
այն ժամանակամիջոցն է, որի ընթացքում ռեակցիայի մեջ է մտա-
նում վերցրած հիմնյութի կեսը։ Եթե $t=\tau$, ապա $C = \frac{C_0}{2}$ կամ $x = \frac{a}{2}$ ։

Առաջին կարգի ռեակցիայի համար կատարվի.

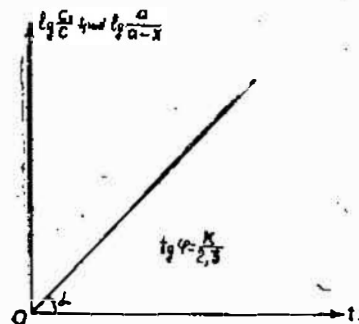
$$\tau = \frac{0.693}{K} \quad \text{կամ} \quad K = \frac{0.693}{\tau} \quad (8)$$

Այս հավասարումից պարզ երևում է, որ առաջին կարգի ռեակցիաների դեպքում K -ն և τ -ն ելային կոնցենտրացիայից անկախ մեծություններ են: Σ

Գրված հավասարումներն արտահայտենք գրաֆիկորեն (գծ. 63, 64).



Գծ. 63. Առաջին կարգի ռեակցիայի համար կոնցենտրացիա-ժամանակ կախվածությունը:

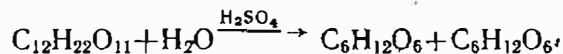


Գծ. 64. Առաջին կարգի ռեակցիայի համար կոնցենտրացիայի լոգարիթմ-ժամանակ ուղղագծային կախվածությունը:

Գծ. 64-ի ուղիղ գծի թեքության անկյան տանգենսով կարելի է որոշել ռեակցիայի արագության հաստատունը՝ $K = 2.3 \lg a$:

Միմոլեկուլային առաջին կարգի ռեակցիաներ քիչ են հանդիպում: Այդպիսի ռեակցիաների օրինակներ են՝ քայքայման, դիսոցման, իզոմերման որոշ ռեակցիաներ, ռադիոակտիվ միջուկների տրոհումը:

Ավելի հաճախ հանդիպում են կեղծ կամ պսևվրդառաջին կարգի ռեակցիաներ: Օրինակ, ջրային լուծույթներում ուժեղ թթվով կատալիզվող եղեգնաշաքարի ինվերսումը գլյուկոզի և ֆրուկտոզի.



Այս ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$V = K' [շաքար] [H_2O] \quad (9)$$

Սակայն նոսր լուծույթում շաքարի ինվերսիայի համար ծախսվող ջրի քանակը շատ չնչին է, այդ պատճառով էլ լուծույթում ջրի կոնցենտրացիան գործնականորեն մնում է անփոփոխ: Այդ դեպքում ռեակցիայի կինետիկական հավասարումը ստանում է առաջին կարգի ռեակցիայի տեսք, քանի որ $K' [H_2O] = K'' = \text{const.}$

$$V = K [շաքար] \quad (9a)$$

Բ) ԵՐԿԵՐՈՐԴ ԿՈՐԳԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Երկրորդ կարգի ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է կամ երկու իրար հավասար կոնցենտրացիաների, կամ էլ երկու արբեր կոնցենտրացիաների արտադրյալին: Եթե ռեակցիայի մասնակցում է մեկ ելանյութ, այդ դեպքում ռեակցիան կարտահայտվի $2A = B$ ստեխիոմետրական հավասարումով, իսկ եթե ռեակցիային մասնակցում են երկու տարբեր ելանյութեր՝ ապա $A + C = B$: Եթե երկու դեպքում էլ ելային կոնցենտրացիաները իրար հավասար են, ապա արագությունը կարտահայտվի հետևյալ հավասարումով.

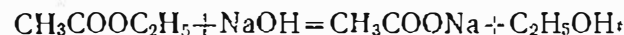
$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \quad \text{կամ} \quad -\frac{dc}{dt} = Kc^2 \quad (10)$$

Իսկ եթե ելային կոնցենտրացիաները իրար հավասար չեն, ապա երկրորդ կարգի ռեակցիայի կինետիկական հավասարումը կունենա այլ տեսք.

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \quad (11)$$

Թեքված հավասարումներում a -ն և b -ն ելանյութերի մոլերի քանակներն են, երբ $t=0$, x -ը t ժամանակամիջոցում ռեակցված ելանյութի քանակությունն է, իսկ $(a-x)$ -ը և $(b-x)$ -ը ռեակցիայի մեջ չմտած ելանյութերի մոլերի քանակություններն են:

Երկրորդ կարգի ռեակցիայի օրինակ է էսթերի օճառացման ռեակցիան ջրային միջավայրում.



Այժմ քննարկենք (10) հավասարումը: Կատարենք փոփոխականների անջատում.

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = Kdt$$

Այս հավասարման անորոշ ինտեգրումով, կստանանք.

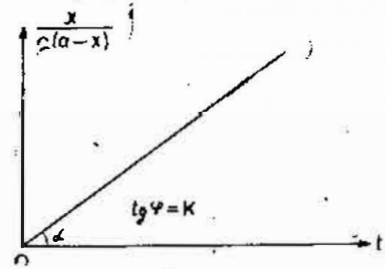
$$Kt = \frac{1}{a-x} + \text{const.}$$

Երբ $t=0$, ապա $x=0$ և $\text{const.} = -\frac{1}{a}$, հետևաբար՝

$$Kt = \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{կամ} \quad K = \frac{x}{at(a-x)} \quad (12)$$

Գծ. 65-ը պատկերում է $x/a(a-x)$ -ի կախումը t -ից, որը

վորությունն է տալիս որոշելու K -ն և Վերջինս կարելի է հաշվել նաև առանց դրաֆիկ կազմելու (12) հավասարման միջոցով:



Փծ. 85. Երկրորդ կարգի ռեակցիայի գրաֆիկական անոմոֆոգր:

(Երկրորդ կարգի ռեակցիայի կինետիկական արտահայտությունը կիսատրոհման ժամանակամիջոցով արտահայտվում է այսպես.

$$\tau = \frac{1}{aK} \quad \text{կամ} \quad K = \frac{1}{a\tau} \quad (13)$$

Ի տարբերություն առաջին կարգի ռեակցիաների, երկրորդ կարգի ռեակցիաների դեպքում կիսատրոհման ժամանակամիջոցը կախված է ելանյութի սկզբնական կոնցենտրացիայից և հակադարձ համեմատական է a -ին:

Եթե երկրորդ կարգի ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է երկու տարբեր նյութերի կոնցենտրացիաների արտադրյալին, որոնք իրար հավասար չեն, ապա կինետիկական հավասարումը ունենում է (11) հավասարման տեսքը: Կատարենք այդ հավասարման փոփոխականների անջատում:

$$Kdt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{(a-b)} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right),$$

Ինտեգրումից կստացվի.

$$Kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + \text{const},$$

երբ $t=0$, ապա $x=0$ և $\text{const} = -\frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a}$,

Այսպիսով.

$$Kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{կամ} \quad K = \frac{2.3}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Երկրորդ կարգի ռեակցիայի արագության հաստատունը ունի հետևյալ շափողականությունը (լ. մոլ⁻¹. ժամանակ⁻¹): Ժամանակը կարող է լինել՝ ժամ, րոպե, վրկ. և այլն:

Գ) n-րդ կարգի ռեակցիա

Ընդհանուր դեպքում ելային հավասար կոնցենտրացիայի համար n-րդ կարգ ռեակցիայի արագության կինետիկական հավասարումը արտահայտվում է այսպես.

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^n, \quad (15)$$

Կատարենք փոփոխականների անջատում և ինտեգրում (բացառությամբ $n=1$ դեպքից).

$$Kdt = \frac{dx}{(a-x)^n},$$

$$Kt = \frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} + \text{const},$$

Սկզբնական պահին, երբ $t=0$, $x=0$, $\text{const} = -\frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$, որը տեղադրելով, կստանանք.

$$K = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{(a-x)^{n-1} \cdot a^{n-1}}, \quad (16)$$

$$x = \frac{a}{2} \quad \text{կստանանք.}$$

$$(n-1)Ka^{n-1} \quad (17)$$

Լոգարիթմիկ, կստացվի.

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{K(n-1)} - (n-1) \lg a,$$

Կառուցելով գրաֆիկ, $\lg \tau / \lg a$ կստանանք ուղիղ գիծ, որի թեքության անկյան տանգենսով՝ $\text{tg} \varphi = n-1$, կարելի է որոշել ռեակցիայի կարգը՝ $n = \text{tg} \varphi + 1$:

Աղյուսակ 8-ում բերված են տարբեր կարգ ռեակցիայի ռեակցիայի կինետիկական օրինաչափությունները:

4. ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԱՐԳԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Ինչպես նշվեց, ռեակցիայի կինետիկական հավասարումը կազմելու համար առաջին հերթին անհրաժեշտ է որոշել ռեակցիայի կարգը: Գոյություն ունեն ռեակցիայի կարգի որոշման տարբեր մեթոդներ:

ա) Գրաֆիկական եղանակի իմաստը այն է, որ կազմում են ինտեգրալ հավասարումից բխող $C = f(t)$ տեսքի գրաֆիկ՝ կախված ռեակցիայի կարգից:

Օրինակ, ռեակցիայի կհամարվի 1-ին կարգի, եթե $\lg C / t$ կախվածությունը տա ուղիղ գիծ, 2-րդ կարգի դեպքում՝ $1/C / t$ կախվածությունը տա ուղիղ գիծ:

նախկինների կիսապակայան օրինակաբարյունները

Արագությունը զիջելով
ժամանակը

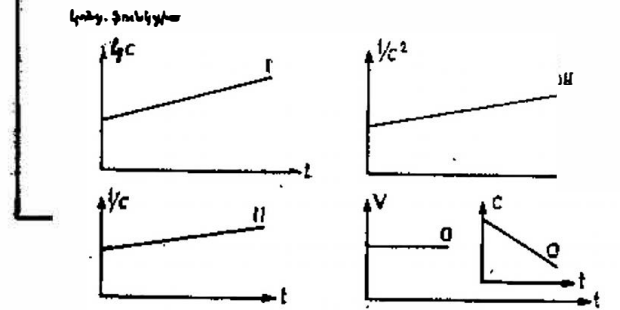
Գրալ հավասարումը

Կիսապակայան
ժամանակը

Արագությունը հաստատունի
K-ի չափողականությանը

Կարգը	Տարբերակ	Տարբերակ	Կիսապակայան ժամանակը	Արագությունը հաստատունի K-ի չափողականությանը
n	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^n$	$\frac{1}{n-1} \left[\frac{a^{n-1}}{a-x} - \frac{a^{n-1}}{a} \right]$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)Ka^{n-1}}$	—
-1	$\frac{dx}{dt} = (a-x)^{-1}$	$a^{3/2} (a-x)^{3/2}$	$\frac{3a^2}{8K}$	$a^{n^2-1} \cdot 2 \cdot \ln a^{-1}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^{-1/2}$	$\frac{a^{3/2}}{a-x}$	$\frac{0.43a^{3/2}}{K}$	$a^{n^2/2-1} \cdot 2 \cdot \ln a^{-1}$
0	$\frac{dx}{dt} = K$	$\frac{a}{a-x}$	$\frac{a}{2K}$	$a^{n^2-1} \cdot \ln a^{-1}$
1	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$	$\frac{a}{a-x}$	$\frac{0.693}{K}$	$\ln a^{-1}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^{3/2}$	$\frac{1}{(a-x)^{1/2} - a^{1/2}}$	$\frac{0.82}{Ka^{1/2}}$	$\frac{1}{2} \ln a^{-1/2} \cdot \ln a^{-1}$
2	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$	$\frac{x}{1-x}$	$\frac{1}{aK}$	$\ln a^{-1} \cdot \ln a^{-1}$
3	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^3$	$\frac{1}{(a-x)^2 - a^2}$	$\frac{3}{2Ka^2}$	$\ln a^{-1} \cdot 2 \cdot \ln a^{-1}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^{1/2}$	$\frac{1}{[a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]}$	$\frac{0.58a^{1/2}}{K}$	$\ln a^{-1/2} \cdot \ln a^{-1}$

ժուլությունը պետք է տա ուղիղ գիծ, իսկ զրո կարգի դեպքում՝ $C = f(t)$ ֆունկցիան գծային է (գծ. 66):



Գծ. 66. Տարբեր կարգերի զրաֆիկական պատկերումը:

բ) Տեղադրման եղանակի դեպքում փորձնական տվյալները տեղադրում են աղյուսակ 8-ի ինտեգրալ հավասարումներից որևէ մեկի մեջ (ասենք, 1, 2, զրոյական և այլն) և որոշում արագության հաստատունի արժեքները տարբեր ժամանակների համար: Եթե նրանք ունենում են նույն արժեքները, ուրեմն կարգը համապատասխանում է տվյալ հավասարմանը:

գ) Վանտ-Հոֆի եղանակով կարգը որոշելիս ռեակցիոն նյութերի ելային կոնցենտրացիաները վերցնում են նույնը և որոշում ռեակցիայի արագությունը երկու տարբեր ժամանակների համար, որոնց համապատասխանում է ելանյութի կոնցենտրացիաների երկու տարբեր արժեքներ (C₁ և C₂): Արագությունները կարելի է որոշել նաև զրաֆիկական դիֆերենցման եղանակով (գծ. 61, գծ. 62):

Իմանալով տրագությունների հավասարումները, կարելի է որոշել ռեակցիայի կարգը.

$$V_1 = -\frac{dC_1}{dt} = KC_1^n \quad \text{և} \quad V_2 = -\frac{dC_2}{dt} = KC_2^n,$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n \quad \text{և} \quad n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (18)$$

դ) Գրաֆիկական դիֆերենցման եղանակի դեպքում, որը նկարագրված է 3-րդ պարագրաֆում, անհրաժեշտ է, ելնելով կինետիկական կորից (գծ. 61 և 62), որոշել ռեակցիայի սկզբնական արագությունները ելանյութի կոնցենտրացիայի առնվազն երկու տարբեր արժեքների համար: Եվ օգտվելով (5 ա) հավասարումից զրաֆիկորեն (գծ. 60) որոշում են ռեակցիայի ժամանակային կամ կոնցենտրացիոն կարգը:

ե) Օստվալդ-Նոյեսի մեկուսացման եղանակը օգտագործում են ըստ առանձին կոմպոնենտների կարգը որոշելու համար: Ենթադրենք, ռեակցիայի մեջ են մտնում երեք ելանյութեր A, B և C, ընդ որում $V = K \cdot C_A^{\alpha_1} \cdot C_B^{\alpha_2} \cdot C_C^{\alpha_3}$, որտեղ C₁, C₂ և C₃-ը A, B և C նյութ-

թեթի ելային կոնցենտրացիաներն են: Հետո A կոմպոնենտի կարգը որոշելու համար B և C կոմպոնենտների սկզբնական կոնցենտրացիաները A-ի նկատմամբ վերցնում են մեծ ավելցուկով, որի դեպքում $K C_2^2 \cdot C_3^2$ արտադրյալը ստացվում է հաստատուն, այսինքն՝ ռեակցիայի ընդհանուր արագությունը դառնում է կեղծ O կարգը ըստ B-ի և C-ի:

$$-\frac{dC_1}{dt} = K' C_1^2, \text{ որտեղ } K' = K C_2^2 \cdot C_3^2:$$

Վերցնելով A կոմպոնենտի սկզբնական երկու տարբեր կոնցենտրացիաներ (C_1' և C_1''), Վտնտ-Նոֆի եղանակով ըստ A կոմպոնենտի (n_1) կարելի է որոշել կարգը: Նման ձևով, ավելցուկով վերցնելով A և C, A և B կոմպոնենտների կոնցենտրացիաները, կարելի է համապատասխանաբար որոշել կարգը ըստ B և C կոմպոնենտների (n_2 և n_3), իսկ ռեակցիայի ընդհանուր գումարային կարգը կլինի՝ $n = n_1 + n_2 + n_3$:

զ) Կիսատրոհման ժամանակամիջոցով ռեակցիայի կարգի որոշման եղանակը հիմնված է այն ժամանակահատվածի որոշման վրա, որի ընթացքում ելանյութի կոնցենտրացիան (կամ քանակությունը) երկու անգամ պակասում է: Առաջին կարգի ռեակցիաների համար $K = 0,693/\tau$: Երկրորդ կարգի ռեակցիաների համար, երբ ելային կոնցենտրացիաները իրար հավասար են, $K = 1/a\tau$, իսկ Ու-րդ կարգի ռեակցիաների համար K -ն որոշվում է (17) հավասարումով: Տանելով ռեակցիան երկու սկզբնական տարբեր կոնցենտրացիաներով և որոշելով երկու դեպքի համար կիսատրոհման ժամանակամիջոցները այդ հավասարումով, կստացվի:

$$\tau_1 = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)Ka_1^{n-1}} \quad \text{և} \quad \tau_2 = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)Ka_2^{n-1}}$$

Բաժանելով իրար վրա, լուծարիժմելով և ձևափոխելով կստանանք:

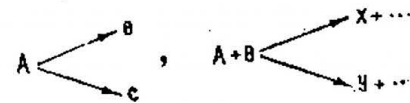
$$n = \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\lg a_2 - \lg a_1} + 1, \quad (19)$$

5. ԲԱՐԴ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Բարդ ռեակցիաները բաղկացած են երկու կամ ավելի պարզ տարրեր տարրական ռեակցիաներից: Այդ տիպի ռեակցիաներ են, ինչպես նշվել է, զուգանեո, ճաջոդակաև, զուգոդակաև, զարծելի (հակադրում) և շղթայակաև ռեակցիաները: Այդ տիպի ռեակցիաների տեսության հիմքում ընկած են քիմիական կիներտիկայի հիմնական դրույթներից մեկը, Յուրաքանչյուր տարրական ակտի նկատմամբ կիրառելի է պարզ ռեակցիաների կիներտիկական հավասարումները:

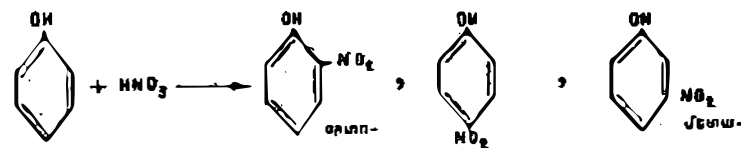
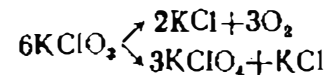
Այժմ քննարկենք բարդ ռեակցիաների տարրեր դեպքեր:

ա) Զուգանեո ռեակցիաները կարող են ռեանալ հետևյալ տեսքեր:



այսինքն, կարող են լինել առաջին, երկրորդ և այլ կարգի:

Զուգահեռ ռեակցիաների օրինակներ են՝ մեղմ տաքացմամբ բերտոլետյան աղի քայքայման, ինչպես նաև ֆենոլի նիտրացման ռեակցիաները (օրտո-, մեթա- և պարանիտրոֆենոլների խառնուրդներին ստացմամբ):



Զուգահեռ ռեակցիաների արագությունները կախված չեն իրարից: Առաջին կարգի զուգահեռ ռեակցիայի համար կարող ենք գրել:

$$V_1 = \frac{dx_1}{dt} = K_1(a-x), \quad V_2 = \frac{dx_2}{dt} = K_2(a-x),$$

որտեղ X_1 և X_2 -ը համապատասխանաբար առաջին և երկրորդ ռեակցիաներով ծախսված ընդհանուր ելանյութի կոնցենտրացիաներն են: Նյանյութի ընդհանուր ծախսը է ժամանակամիջոցում հավասար է զուգահեռ ռեակցիայով ծախսված կոնցենտրացիաների գումարին:

$$x = x_1 + x_2, \quad dx = dx_1 + dx_2:$$

Իսկ ընդհանուր արագությունը կլինի:

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = V_1 + V_2 = K(a-x), \quad (20)$$

$$\text{որտեղ } K = K_1 + K_2: \quad (21)$$

Այսինքն, ռեակցիայի արագության հաստատունը հավասար է զուգահեռ ռեակցիաների արագության հաստատունների գումարին: (20)-ը կարելի է ինտեգրել որպես առաջին կարգի ռեակցիայի կիներտիկական հավասարում:

Զուգահեռ ռեակցիաների համար տվյալ պահին փոխարկված քանակների հարաբերությունը հավասար է արագության հաստատունների հարաբերությանը, որը հաստատուն մեծություն է:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{K_1(a-x)}{K_2(a-x)} = \frac{K_1}{K_2} = \text{const.}$$

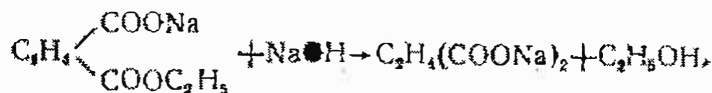
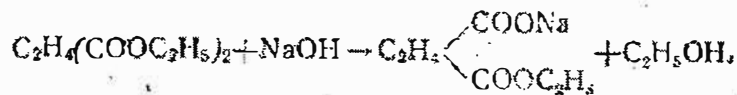
այսինքն.

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (22)$$

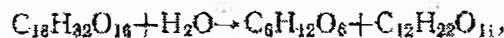
Արված ցիտոլոգիաները ճիշտ են նաև այլ կարգի զուգահեռ ունեցիականների համար.

(21) և (22) արտահայտությունները օգտագործելով կարելի է հաշվել K_1 -ը և K_2 -ը:

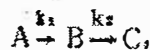
Զաջորդական ունեցիականների օրինակ կարող է հանդիսանալ սաթաթթվի էթիլ էսթերի ճեղքման ռեակցիան.



կամ տրիսաթաթիլների հիդրոլիզը.

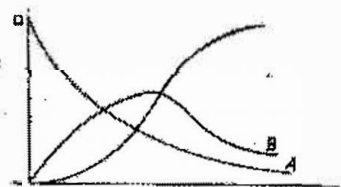


Հաջորդական ռեակցիայի պարզագույն տիպ է հանդիսանում առաջին կարգի հաջորդական ռեակցիան.



որտեղ A-ն ելանյութն է, B-ն միջանկյալ նյութն է, իսկ C-ն վերջնական նյութը, K_1 և K_2 -ը միջանկյալ ակտիվի արագության հաստատուններն են: Հաջորդական ռեակցիաների կինետիկան շատ բարդ է:

Պետք է նշել, որ եթե հաջորդական ակտիվից որևէ մեկն ունի շատ փոքր արագություն, ապա ռեակցիայի ընդհանուր արագությունը որոշվում է հենց այդ ակտիվի արագությամբ: Հաջորդական ռեակցիայի պարզագույն դեպքի կինետիկան պրաֆիկորեն արտահայտվում է գծ. 67-ի տեսքով, որտեղ արված են A, B և C նյութերի կոնցենտրացիաների կախումը ժամանակից:



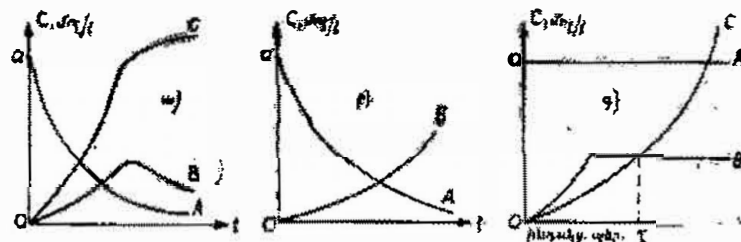
Գծ. 67. Հաջորդական ռեակցիաներում A, B և C նյութերի կոնցենտրացիաների կախումը ժամանակից:

Պրոցեսի սկզբում, երբ A նյութի կոնցենտրացիան մեծ է, B նյութի առաջացման արագությունը նույնպես մեծ է:

A նյութի ծախսի հետ զուգընթաց փոքրանում է նաև B նյութի առաջացման արագությունը: Այսպիսով, միջանկյալ նյութի աճն աճում կոնցենտրացիան փաստորեն կախված է K_1/K_2 հարաբերությունից: K_1/K_2 հարաբերության մեծացման հետ մեծանում է նաև $[B]_{\text{max}}$ -ը: Ընդհանրապես, եթե $K_2 \gg K_1$, ապա միջանկյալ նյութի առավելագույն կոնցենտրացիան ձգտում է 0-ի: Երբ $K_1 \gg K_2$, ապա անալիտիկ ճանապարհով C նյութը որոշ ժամանակ չի հայտնաբերվում: Այդ ժամանակը կոչվում է ինդուկցիոն ժամանակաշրջան (գծ. 68):

Ինչպես երևում է գծադրից C նյութի կինետիկ կորն ունի շրջման կետ, որը համընկնում է B նյութի կոնցենտրացիայի մաքսիմումին, որտեղ նրա (B նյութի) առաջացման և քայքայման արագությունները հավասարվում են, իսկ այնուհետև միջանկյալ նյութի քայքայման արագությունը նրա առաջացման արագության համեմատ մեծանում է: Դա բացատրվում է նրանով, որ սկզբում մեծ է լինում ելանյութի քանակությունը, ապա միջանկյալ նյութի փոխարկման արագությունը:

Դիցուք, $K_1 \ll K_2$: Այդ դեպքում B-ն առաջանում է շատ դանդաղ, իսկ B-ից C-ն շատ արագ և C-ի կինետիկ կորն իր տեսքը փոխում է այնպես, որ կարծես B-ն չի առաջանում և ամբողջ ռեակցիայի արագությունը պայմանավորված է $A \xrightarrow{k_1} C$ ռեակցիայով (գծ. 68 ա):



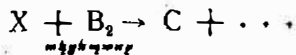
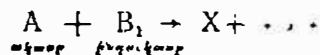
Գծ. 68. Հաջորդական ռեակցիաների ընթացքը կախված K_1 և K_2 մեծությունների հարաբերակցությունից:

Եթե $K_1 \gg K_2$, ապա այդ դեպքում միջանկյալ նյութը վերջնա-

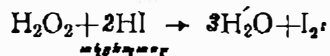
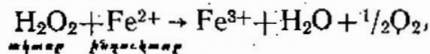
նյութի է փոխարկվում շատ դանդաղ և թվում է, թի միայն $AB \rightarrow$ ռեակցիան տևողի ունի (գծ. 68 բ): Իսկ եթե A-ից ունենանք ելային մեծ քանակով, ապա որոշակի ժամանակի ընթացքում A-ն կմնա հաստատուն, B նյութի կոնցենտրացիան կհասնի մաքսիմումի և նույնպես կմնա հաստատուն, իսկ C-ն անընդհատ կկուտակվի (գծ. 68 գ): Այդպիսի պրոցեսի օրինակ է ռադիումի քայքայման ռեակցիան:

գ) Զապաղված ռեակցիաներն այնպիսի բարդ ռեակցիաներ են, որտեղ մի ռեակցիան ընթանում է միայն մի ուրիշ ռեակցիայի ներկայությամբ: Այսպիսի ռեակցիաները կոչվում են նաև ինդուկցիոն

ռեակցիաներ: Զուգորդված ռեակցիաների թվին են պատկանում նաև զուգահեռ հաջորդական ռեակցիաները, որոնք ընթանում են առաջացած ակտիվ միջանկյալ նյութերի վրայով: Զուգորդված ռեակցիաներում առաջնային ռեակցիայից առաջացած միջանկյալ նյութը հանդիսանում է երկու ռեակցիաների կապող օղակը: Մրկորող ռեակցիան սկսվում է երկրորդ ռեակցիայի ելանյութի և առաջին ռեակցիայից առաջացած միջանկյալ նյութի փոխազդեցությունով: Միանմատիկ կերպով զուգորդված ռեակցիաները կարելի է պատկերացնել այսպես.



Ելանյութը կարող է ինդուկցված ռեակցիայի համար նույնը լինել: Օրինակ՝



Վերջին ռեակցիան առանձին տեղի չունի, այն ընթանում է Fe^{2+} -ի ներկայությամբ:

Ռեակցիաները կարելի է նշանակալի չափով արագացնել, եթե ավելացվեն այնպիսի նյութեր, որոնք արագացնեն միջանկյալ նյութի առաջացումը: Այն նյութերը, որի դեպքում ինքնակամ ընթացող ռեակցիան առաջ է բերում (ինդուցում է) մույն համակարգում մի ուրիշ քիմիական ռեակցիայի տեղի ունենալը (որը առանց առաջին ռեակցիայի տեղի չունի), կոչվում է փմիական ինդուկցիա:

Այն նյութը, որը մասնակցում է երկու զուգորդված ռեակցիաներում, կոչվում է ակտոր (A, H_2O_2): Այն նյութը, որը կարող է ռեակցիայի մեջ մտնել միայն ակտորի հետ քիմիական ինդուկցիայի դեպքում, կոչվում է ակցեսպտոր (B_2 , HI):

Այն նյութը, որ ռեակցում է ակտորի հետ և ինդուցում է ակցեսպտորի փոխարկումը, կոչվում է ինդուկտոր (B_1 , Fe^{2+}):

Քիմիական ինդուցման լերուկայի մանրամասն ուսումնասիրվել է Ն. Երլովի (1905) կողմից՝ զուգորդված օքսիդացման ռեակցիաների օրինակների վրա: Նա քիմիական ինդուկցիան բացատրում է նրանով, որ զուգորդված ռեակցիաներն ընթանում են ընդհանուր ակտիվ միջանկյալ նյութի առաջացման վրայով:

Երլովի կամ ինդուկցիայի ֆակտորը՝ f -ը, ցույց է տալիս, թե միևնույն ժամանակամիջոցում 1 մոլեկուլ ինդուկտորի ծախսի դեպքում քանի մոլեկուլ ակտոր է ծախսվում:

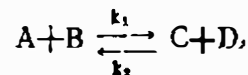
$$f = \frac{\text{ակցեսպտորի ծախսի արագություն}}{\text{ինդուկտորի ծախսի արագություն}} = \frac{\text{ակտորի ծախսի արագություն}}{\text{միջանկյալ նյութի կուտակման արագություն}}$$

Եթե ակցեսպտորի ռեակցիան շղթայական է, ապա f -ը շատ մեծ է:

Օրինակ, պոլիմերացման ռեակցիաները, եթե $f \rightarrow \infty$, ապա ռեակցիան կատալիտիկ է: Եթե $0 < f < 1$, ապա ռեակցիան զուգորդված է: Իսկ եթե $f < 0$, ապա դա նշանակում է, որ ինդուկտորի կամ միջանկյալ նյութի կոնցենտրացիան ռեակցիայի ընթացքում աճում է, որը բնութագրական է ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաներին: Իսկ ինդուցված ռեակցիաները կատալիտիկ ռեակցիաներից տարբերվում են նրանով, որ կատալիզատորը ռեակցիայի ընթացքում չի ծախսվում և ազատ էներգիայի աղբյուր չի կարող հանդիսանալ, իսկ ինդուկտորը ծախսվում է:

Դ) Խառնելի ռեակցիաների համար բնորոշ է համակարգում հավասարակշռության ստեղծվելը, երբ ձախից աչ և աջից ձախ ընթացող ռեակցիաների արագություններն իրար հավասարվում են, ընդ որում ելանյութերի և վերջնանյութերի կոնցենտրացիաները այդ դեպքում մնում են հաստատուն (անփոփոխ):

Դարձելի ռեակցիաների կինետիկական հավասարումների մեջ մտնում են երկու անկախ մեծություններ՝ ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագության հաստատունները: Օրինակ, հետևյալ ռեակցիայի համար.



$$V_1 = -\frac{d[A]}{dt} = K_1[A][B], \quad V_2 = +\frac{d[A]}{dt} = K_2[C][D],$$

Այս պրոցեսի գումարային արագությունը հավասար է ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաների արագությունների տարբերությանը.

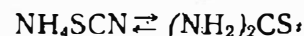
$$V = V_1 - V_2 = K_1[A][B] - K_2[C][D],$$

Հավասարակշռության պահին, քանի որ $V = V_1 - V_2 = 0$, կստանանք

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \quad K = \frac{K_1}{K_2} \quad (22a)$$

K -ն հավասարակշռության հաստատունն է:

Առաջին կարգի դարձելի ռեակցիաների օրինակներ են իզոմերացման ռեակցիաները: Օրինակ, ամոնիումի թիոցիանատի փոխարկումը թիոմիզանյութի.



Եթե հավասարակշռության մեջ գտնվող նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաները նշանակենք համապատասխանաբար a և b , x -ով t պահին ռեակցված ելանյութի կոնցենտրացիան, ապա կուսենանք.

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2(b+x) = (K_1 + K_2) \left(\frac{K_1 a - K_2 b}{K_1 + K_2} - x \right),$$

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2)(A - x), \quad (23)$$

որտեղ $A = K_1 a - K_2 b / (K_1 + K_2)$ և ժամանակից անկախ մեծություն է: Ինտեգրելով (23) հավասարումը, կստանանք.

$$(K_1 + K_2)t = -\ln(A - x) + \text{const}$$

Եթե $t=0$, ապա $x=0$ և $\text{const} = -\ln A$: Այդ դեպքում կստացվի.

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x} \quad \text{կամ} \quad K_1 + K_2 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{A}{A-x}, \quad (24)$$

Ա-ի արժեքը տեղադրելուց հետո, կստանանք.

$$K_2 = \frac{1}{t(K+1)} \ln \frac{Ka-b}{Ka-b-(K+1)x} \quad \text{կամ}$$

$$K_2 = \frac{2.3}{t(K+1)} \lg \frac{Ka-b}{Ka-b-(K+1)x}, \quad (24a)$$

Օգտագործելով (24) և (22) հավասարումները, կարելի է որոշել K_1 -ի և K_2 -ի առանձին արժեքները:

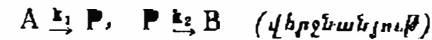
6. ԵՐԿՈՒ ՄԵԹՈԴ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿՈՆՍԵՐՎԱՑԻՄ

ա) Ստացիոնար կոնցենտրացիայի մեթոդ: Բարդ քիմիական ռեակցիաները ընթանում են մի շարք փուլերով, որոնցից յուրաքանչյուրն ունի իր կինետիկական հավասարումը: Ստացված այդ դիֆերենցիալ հավասարումների համակարգը պարզեցնելու և բարդ քիմիական ռեակցիաները վերլուծելու համար օգտվում են մոտավոր մեթոդներից: Այդպիսի մեթոդ է Բոդենշտեյնի (1913) առաջարկած ստացիոնար-կոնցենտրացիայի մեթոդը: Այն կիրառելի է հաջորդական և զուգահեռ-հաջորդական ռեակցիաների նկատմամբ, եթե միջանկյալ նյութերը շատ ռեակցիոնունակ մասնիկներ են: Ստացիոնար կոնցենտրացիայի մեթոդը կարելի է կիրառել նաև որոշ կատալիտիկ և շղթայական ռեակցիաների նկատմամբ: Այդպիսի պրոցեսների կարևոր առանձնահատկությունն այն է, որ համակարգում կարճ ժամանակամիջոցում հաստատվում է այնպիսի ռեժիմ, որ միջանկյալ նյութի առաջացման և քայքայման արագությունները դառնում են իրար հավասար: Այդ ռեժիմը կոչվում է ստացիոնար, իսկ դրան համապատասխան կոնցենտրացիան՝ ստացիոնար կոնցենտրացիա: Այսպիսով, ստացիոնար կոնցենտրացիայի մեթոդը հնարավորություն է տալիս դիֆերենցիալ հավասարումների համակարգը փոխարինել հանրահաշվական հավասարումների համակարգով, դրանով իսկ խիստ պարզեցնելով տվյալների քանակական մշակումը:

բ) Գանդաղ փուլի մեթոդ: Եթե բարդ քիմիական ռեակցիան ընթանում է հաջորդական փուլերով, ապա ռեակցիայի ընդհանուր արագությունը պայմանավորված է այդ փուլերից ամենադանդաղ

արագությամբ: Հաջորդական ռեակցիայում ամենադանդաղ ընթացող փուլը կոչվում է արագությունը պայմանավորող կամ որոշիչ փուլ:

Օրինակ, եթե քիմիական պրոցեսը կազմված է հետևյալ երկու փուլերից



և եթե $K_2 \gg K_1$, ապա տվյալ պրոցեսի համար որոշիչ է առաջին փուլը: Իսկ եթե $K_1 \gg K_2$, ապա գործնականորեն ամբողջ A նյութը կփոխարկվի P -ի, քանի դեռ նշանակալի շափով չի սկսել B նյութի առաջացման ռեակցիան: Նման դեպքում արդեն որպես նշանյութ պետք է դիտել P -ն և ոչ թե A -ն, իսկ որոշիչ փուլ կհանդիսանա երկրորդը:

7. ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Բարդ ռեակցիաների թվին են պատկանում նաև ֆոտոքիմիական ռեակցիաները: Ակտիվ միջանկյալ մասնիկներ կարող են առաջանալ, քիմիական ինդուցումից բացի, նաև լույսի ազդեցության տակ: Լույսը ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում կարելի է դիտել որպես ինդուկտոր, իսկ ֆոտոքիմիական պրոցեսը ամբողջությամբ վերցրած որպես քիմիական զուգորդված պրոցես, որտեղ լուսային էներգիան փոխարկվում է ջերմային կամ քիմիական էներգիայի: Ֆոտոքիմիայի առաջին օրենքն իրարից անկախ տվել են Գրոտտուսը (1817) և Դրեպերը (1843): Այն կայանում է հետևյալում. քիմիական ակտիվ են միայն այն լուսային ճառագայթները, որոնք կլանվում են ռեակցիոն խառնուրդի կողմից:

Ֆոտոքիմիական ռեակցիաների հիմնական քանակական բնութագիրը ռեակցիայի փվանային ելքն է: Ռեակցիայի փվանային ելքը (Փ) կլանված լույսի մեկ փվանոի փոխարեն (հν) ռեակցիոն մոլեկուլների թիվն է: Փաստորեն փվանային ելքը՝ դա ռեակցիայի մեջ մտած մոլեկուլների թվի հարաբերությունն է այն մոլեկուլների թվին, որոնք կլանել են ֆոտոն (լույս):

Սովորական ֆոտոքիմիական պրոցեսներում փվանային ելքը մեկից փոքր կամ նրան հավասար է, որը բխում է Շտարկի և Էյնշտեյնի (1912) ֆոտոքիմիական համաձայնության օրենքից: Ըստ այդ օրենքի, որը ֆոտոքիմիայի հիմնական օրենքն է, կլանված լույսի մեկ փվանոն կառող է առաջ բերել միայն մեկ մոլեկուլի փոխարկում կամ մեկ առաջնային ռեակցիա:

Ըստ այս օրենքի փվանային ելքը հավասար պետք է լինի 1-ի: Բայց հանդիպում են նաև տարբեր դեպքեր, եթե $\Phi < 1$ նշանակում է, որ կլանված մեկից ավելի փվանոն փոխարեն միայն մի հատ քիմիական ակտիվ տեղի ունեցել, ապա սա հետևանք է այն բանի, որ գրգռված մասնիկների մի մասը դեգրադացիայի է նախքան քիմիական ռեակցիային մասնակցելու: Այն դեպքում, երբ $\Phi \gg 1$ կլանված 1 փվանոն փոխարեն վերջնանյութի շատ մեծ թվով մոլեկուլներ են առաջանում: Օրինակ, $H_2 + Cl_2$ ռեակցիայի համար $\Phi \approx 10^5$, որը բացատրվում է լույսով հարուցված ռեակցիայի շղթայական ըն-

թացքով: Այսպիսով, քվանտային ելքի շեղումը 1-ից ցույց է տալիս, որ ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում բացի առաջնային ակտից տեղի ունեն նաև երկրորդային պրոցեսներ, որոնք ընթանում են առանց լույսի մասնակցության:

Ֆոտոքիմիական ռեակցիայի արագությունը կախված է կլանվող լույսի ինտենսիվությունից: Այդ պրոցեսները նկարագրվում են Լամբերտի (1760) ու Բերի (1853), ինչպես նաև Վանտ-Հոֆի (1904) օրենքներով:

Համաձայն Լամբերտ-Բերի օրենքի dI հաստությամբ շերտի միջով անցնելուց հետո լույսի ինտենսիվության նվազումը՝ $-dI$ -ն, ուղիղ համեմատական է շերտի հաստությանը, ավելի շերտում կլանվող նյութի կոնցենտրացիային՝ C , և կլանվող լույսի ինտենսիվությանը՝ I .

$$-dI = \alpha I C dI \quad (25)$$

Այստեղ α -ն լույսի կլանման մոլային գործակիցն է, որը կախված է նյութի բնույթից և կլանվող լույսի պլեթի երկարությունից:

Ինտեգրելով այդ հավասարումը, կստացվի Լամբերտ-Բերի օրենքը.

$$D = \ln \frac{I}{I_0} = -\alpha C l \quad \text{կամ} \quad I = I_0 e^{-\alpha C l}, \quad (26)$$

որտեղ I_0 -ն լույսի ինտենսիվությունն է, երբ $l = 0$:

Ըստ Վանտ-Հոֆի օրենքի՝ ֆոտոքիմիական ռեակցիայի արագությունն ուղիղ համեմատական է լուսային էներգիայի (փվանտի) կլանման արագությանը:

Լուսային հոսքի էներգիան՝ $E_{\text{լուս.}}$ որը կլանվում է շերտի կողմից յուրաքանչյուր 1 վրկ. հավասար է $I_0 - I$, իսկ dt ժամանակում՝ $(I_0 - I)dt$: Ուրեմն, նկատի ունենալով (26) հավասարումը, կստանանք.

$$\begin{aligned} E_{\text{լուս.}} &= I_0 - I = I_0(1 - e^{-\alpha C l}), \\ -dC &= \beta E_{\text{լուս.}} dt = \beta I_0(1 - e^{-\alpha C l}) dt, \\ V_{\text{թ.}} &= -\frac{dC}{dt} = \beta I_0(1 - e^{-\alpha C l}), \end{aligned} \quad (27)$$

որտեղ $V_{\text{թ.}}$ -ն՝ ֆոտոքիմիական պրոցեսի արագությունն է, β -ն համեմատականության գործակիցը:

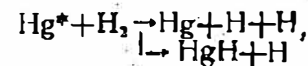
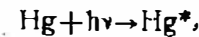
Ֆոտոքիմիական ռեակցիային հակառակ պրոցեսը կոչվում է ֆեմիլյումինեսցենցիա: Եթե ֆոտոքիմիական ռեակցիայի ժամանակ կլանվում է լույս և նրա հետևանքով տեղի է ունենում քիմիական փոխարկում, ապա ֆեմիլյումինեսցենցիայի ժամանակ, ընդհակառակը, քիմիական ռեակցիայի պատճառով տեղի է ունենում լույսի անջատում: Փեմիլյումինեսցենցումը կարող է տեղի ունենալ ցանկացած շերմաստիճանում և ավելի ցածր, քան լույսի առջատումը:

մը ալյուման ընթացքում: Փեմիլյումինեսցենցիան օրինակ է մետաղական նատրիումի զուրոշինների փոխազդեցության ռեակցիան հալոգենների հետ: Փեմիլյումինեսցենցումը հատուկ է նաև կենդանի օրգանիզմներին:

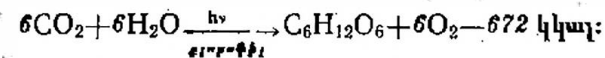
Ֆոտոքիմիական հետաքրքիր պրոցես է նաև ֆոտոսինթեզի լույսը՝ ֆոտոզգայունացումը, որի էությունը կայանում է հետևյալում:

Որոշ նյութեր տեսանելի կամ ուլտրամանրակազույն մարզում լույս չեն կլանում, սակայն նրանք ընդունակ են դառնում ֆոտոքիմիական փոխարկման, եթե համակարգում ֆոտոսինթեզի լույսը (ֆոտոզգայունացնող) կա: Այս վերջինն ընդունակ է կլանելու այն լույսը, որը չէր կլանվում քննարկվող նյութի կողմից: Սենսիբիլիզատորը կլանված լուսային էներգիան փոխանցում է այդ նյութին, որը և ակտիվանալով ենթարկվում է քիմիական փոխարկման: Ֆոտոզգայունացնողները, կատալիզատորների նման, ռեակցիայի ընթացքում մնում են քանակապես անփոփոխ: Որպես օրինակ կարող է հանդիսանալ սնդիկի զուրոշիններով զգայունացված ջրածնի մոլեկուլի ֆոտոդիսոցումը:

Մեկ քվանտ լույսի զրգոման էներգիան հաշված մեկ մոլի վրա, երբ $\lambda = 253,7$ նմ ($2537 \text{ \AA}$), հավասար է 468 կջոուլ/մոլ (112 կկալ/մոլ), իսկ ջրածնի մոլեկուլի դիսոցիացիայի էներգիան՝ 431 կջոուլ/մոլ (103 կկալ/մոլ): Այսինքն, զրգոման էներգիան լրիվ բավարար է H_2 -ը ատոմների դիսոցիացիայի համար: Ջրածնի մոլեկուլը նշված լույսը չի կլանում, հետևաբար նա չի ենթարկվում դիսոցիացիայի: Բայց սնդիկի ատոմներն ընդունակ են այդ լույսը կլանելու և զրգովելու: Սնդիկի զրգոված ատոմի և ջրածնի մոլեկուլի թախման հետևանքով տեղի է ունենում ջրածնի մոլեկուլի ֆոտոդիսոցում:

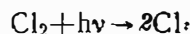


Ֆոտոքիմիական առաջնային ռեակցիայի արագությունը անկախ է շերմաստիճանից: Եթե ֆոտոքիմիական ռեակցիայի արագությունը կախված է շերմաստիճանից, ապա դա նշանակում է, որ ռեակցիան բարդ բնույթ ունի: Այդպիսի պրոցեսի օրինակ է HCl -ի սինթեզը լույսի ազդեցությամբ կամ քլորոֆիլի ներկայությամբ բույսերում տեղի ունեցող ֆոտոսինթեզը:

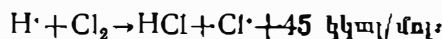
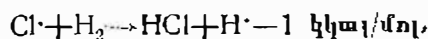


Ինչպես չէ նկատել, որ հակառակ ուղղությամբ ռեակցիան հանդիսանում է թթվածնի ազդեցությամբ գլյուկոզայի օքսիդացումը (ալյումում) կենդանի օրգանիզմում, որն ընթանում է նշված քանակությամբ շերմության անջատումով:

Ֆոտոքլորմիական մի քանի ռեակցիաների քվանտային ելքի մեկից շատ մեծ լինելու փաստը բացատրելու համար 20-րդ դարի շեմին Քոպենհեյնը առաջ քաշեց մի վարկած, ըստ որի հնարավոր է քլորմիական ռեակցիաների շղթայական ընթացք: Դրա էությունը կայանում է հետևյալում: Ռեակցիոն համակարգում ինչ-որ ճանապարհով ծնված ակտիվ կենտրոնը կարող է առաջ բերել ելանյութի սպառում իրար հաջորդող շատ մեծ թվով փուլերում տյնպես, որ յուրաքանչյուր փուլում ռեակցիայի արգասիքի գոյացման հետ վերածնվում է ակտիվ կենտրոնը: Այս վարկածի հիման վրա բացատրվեց քլորաչլորանի ֆոտոսինթեզի մեխանիզմը: Քննարկենք այն: Տեսանելի լույսի ազդեցության տակ քլորի մոլեկուլը դիսոցիվում է երկու ատոմների, որոնցից յուրաքանչյուրն ունենալով մի հատ չզույգված էլեկտրոն հանդիսանում է շատ ռեակցիոնունակ մասնիկ:

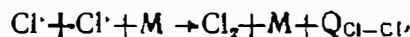


Ռեակցիայի այս փուլը կոչվում է շղթայի ճառագման տարրական ակտ: Այս ակտին հետևում են հետևյալները.

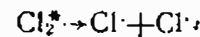


Այս ակտերը կոչվում են շղթայի զարգացման տարրական ռեակցիաներ, որոնց ընթացքում սպառվում են ելանյութերը (H_2 և Cl_2) և գոյանում է ռեակցիայի վերջնանյութը՝ քլորաչլորանը: Հատկանշական է այն, որ շղթայի զարգացման ակտերում ակտիվ կենտրոնը չի ոչնչանում: Մի կենտրոնը փոխարինվում է մի այլ կենտրոնով՝ $\text{Cl}\cdot$ -ը $\text{H}\cdot$ -ով և $\text{H}\cdot$ -ը $\text{Cl}\cdot$ -ով: Այս պատճառով էլ $\text{Cl}\cdot$ -ը և $\text{H}\cdot$ -ը կոչվում են շղթա կրողներ: Տեղին է նշել նաև, որ շղթայի զարգացումը էկզոթերմ է, քանի որ հակառակ դեպքում շղթայի զարգացումը էներգետիկ առումով կլիներ ոչ ձեռնառու և ռեակցիան չէր ընթանա շղթայական մեխանիզմով, ինչպես, օրինակ, $\text{H}_2 + \text{I}_2$ ռեակցիան է:

Ծնված ռեակցիաներից հետևում է, որ ծնված յուրաքանչյուր $\text{Cl}\cdot$ ատոմ ընդունակ է անսահման մեծ թվով ելանյութի մոլեկուլներին սպառման պատճառ հանդիսանալ: Սակայն փորձը ցույց է տալիս, որ թեև շատ մեծ է մեկ ակտիվ կենտրոնի կողմից սպառվող ելանյութերի մոլեկուլների թիվը, այնուամենայնիվ այդ թիվը վերջավոր է: Այս հանգամանքը բացատրելու համար անհրաժեշտ եղավ ենթադրել, որ շղթայի հարուցման և զարգացման հետ տեղի է ունենում նաև ակտիվ կենտրոնի ոչնչացում, որը կոչվում է շղթայի զարգացման ընդհատում կամ շղթայի ճառագման: Քննարկվող ռեակցիայի համար շղթան հատվում է հետևյալ ակտով.



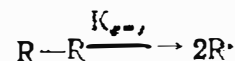
այս ռեակցիայում M -ը ռեակցիոն խառնուրդում առկա որևէ նյութ է (H_2 , Cl_2 , HCl): Նրա մասնակցությունը անհրաժեշտ է, որովհետև հակառակ դեպքում գոյացած Cl_2 մոլեկուլում $\text{Cl}-\text{Cl}$ կապի վրա կկուտակվի այն էներգիան, ինչքան այդ կապի էներգիան է, որի հետևանքով կընթանա Cl_2 -ի դիսոցում (M -ը ցրում է այդ էներգիան).



Այսպիսով, շղթայական ռեակցիան երեք հիմնական տարրական ակտերի ամբողջություն է՝ շղթայի հարուցում, զարգացում և հատում:

Շղթա կրողի դեպքում հանդիս կարող են գալ ոչ միայն ատոմներ, այլ նաև ազատ ռադիկալներ (ռադիկալաշղթայական ռեակցիաների դեպքում) և իոններ (իոնշղթայական ռեակցիաներում):

Շղթա կրելի է հարուցել ոչ միայն լույսի ներգործության միջոցով, այլ օգտագործելով այնպիսի միացություն, որը ռեակցիան իրականացնելու պայմաններում ենթարկվում է ռադիկալային քայքայման: Օրինակ,



Հետևաբար, $V_{\text{er}} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{R}\cdot]}{dt}$

և $\frac{1}{2} \frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} = - \frac{d[\text{R}-\text{R}]}{dt} = K_{\text{er}}[\text{R}-\text{R}]$,

որտեղից $V_{\text{er}} = 2K_{\text{er}}[\text{R}-\text{R}] = K_{\text{er}}[\text{R}-\text{R}]$, (28)

Ինչպես նշվեց շղթայի հատումը այն տարրական ակտն է, որի ընթացքում ոչնչանում է շղթա կրողը (ակտիվ կենտրոնը): Այն կարող է իրականանալ երկու ճանապարհով:

ա) Շղթայի հատման արագությունն ուղիղ համեմատական է ակտիվ կենտրոնի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին, օրինակ, $\text{R}\cdot + \text{HX} \rightarrow \text{RH} + \text{X}\cdot$: Այս ռեակցիայի արդյունքում առաջացած $\text{X}\cdot$ ռադիկալը, եթե շատ պասսիվ է, ապա կդադարի շղթայի զարգացումը, հետևաբար՝ շղթան կհատվի: Նշված դեպքի համար շղթայի հատման արագությունը կարտահայտվի հետևյալ հավասարումով.

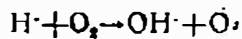
$$V_{\text{er}} = K[\text{H}\cdot\text{X}][\text{R}\cdot] \quad (29)$$

Շղթայի նման հատումը կոչվում է շղթայի գծային ճառագման, որովհետև $V_{\text{er}} \sim [\text{R}\cdot]$:

բ) Շղթայի հատման արագությունն ուղիղ համեմատական է ակտիվ կենտրոնի կոնցենտրացիայի քառակուսի աստիճանին: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ռեակցիայի օրինակի համար՝

$$V_{\text{er}} = K[\text{H}\cdot][\text{Cl}\cdot]^2 \quad (29\text{a})$$

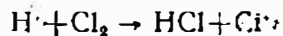
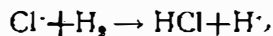
Կան որոշ շղթայական ռեակցիաներ, որոնց ընթացքում աճում է ազատ վալենտականությունը, այսինքն՝ ալտիվ կենտրոնների թիվը: Օրինակ.



Շղթայական պրոցեսի այն տարրական փուլը, որի ընթացքում մի ալտիվ կենտրոնից առաջանում են մի քանի ալտիվ կենտրոններ, կոչվում է շղթայի ճյուղավորում: Իսկ այն ռեակցիաները, որոնք ընթանում են շղթայի ճյուղավորումով, կոչվում են ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաներ: Ազատ ռադիկալների առաջացումը շղթայական ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող մոլեկուլային նյութի քայքայման հետևանքով, կոչվում է շղթայի այլառեված ճյուղավորում: Օրինակ, այդ տեղի ունի ածխաջրածինների օքսիդացման ժամանակ գոյացող հիդրոպերօքսիդի քայքայման հետևանքով.



Շղթայի զարգացման հաջորդական փուլերի համախումբը, որոնց բազմաթիվ կրկնումից ստեղծվում է շղթան, կոչվում է շղթայի օղակ: Օղակում վերստեղծվում է միևնույն շղթա կրողը, օրինակ.



Սա մի օղակ է: Երկր օղակների թիվը, որը միջին հաշվով բնկնում է մեկ ռադիկալին (ալտիվ կենտրոնին) կոչվում է շղթայի միջին երկարություն ($\bar{\nu}$):

Եթե շղթայի հատման հավանականությունը β է, ապա զարգացման հավանականությունը կլինի $(1-\beta)$, իսկ շղթայի միջին երկարությունը կլինի.

$$\bar{\nu} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad \text{կամ} \quad \bar{\nu} \approx \frac{1}{\beta}, \quad \text{եթե } \beta \ll 1, \quad (30)$$

Մյուս կողմից՝ շղթայի երկարությունը հավասար է շղթայի զարգացման և հատման արագությունների հարաբերությանը.

$$\bar{\nu} = \frac{V_{\text{զարգ}}}{V_{\text{հատ}}} \quad (31)$$

Շղթայական ռեակցիայի գծային հատման ժամանակ շղթայի երկարությունը կախված չէ շղթայի ծնման արագությունից, իսկ քառակուսային հատման ժամանակ շղթայի երկարությունը հակադարձ համեմատական է շղթայի ծնման արագության քառակուսի արմատին: Այդ նշանակում է, որ գծային հատման ժամանակ շղթաները զարգանում են փրարից անկախ, իսկ քառակուսայինի դեպքում՝ ազդում են իրար վրա:

Սա շղթաների բացասական փոխազդեցության օրինակ է, քանի որ այդ փոխազդեցության հետևանքով շղթան հատվում է, այսինքն՝ դադարում է զարգանալու: Բոլոր դեպքերում չճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի արագությունը հավասար է շղթայի զարգացման արագության և շղթայի միջին երկարության արտադրյալին.

$$V = V_{\text{զարգ}} \cdot \bar{\nu} \quad (32)$$

Շղթայական ռեակցիաների համար արագության հաստատունների, ալտիվացման էներգիայի որոշման ժամանակ պետք է հաշվի առնել շղթայական ռեակցիայի բոլոր երեք փուլերը:

9. ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԲԻՄԵԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Տեսության նպատակն է քիմիական ռեակցիայի արագության հաստատունի հաշվարկը:

ա) Ալտիվ բախումների տեսություն: Հաշվումները ցույց են տալիս, որ եթե ռեակցող մոլեկուլների միջև տեղի ունեցող յուրաքանչյուր բախում ավարտվեր քիմիական փոխարկումով, ապա ռեակցիան կընթանար ակնթարթորեն: Օրինակ՝ 700°K -ում $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ռեակցիայում բախումների ընդհանուր թիվը $1 \text{ սմ}^3/\text{վրկ}$ -ում հավասար է մոտ $2 \cdot 10^{28}$, և եթե բոլոր բախումներն առաջ բերեին ռեակցիա, ապա այն պետք է ավարտվեր 10^{-10} վրկ-ում, այնինչ այդ ռեակցիան ընթանում է $2,5 \cdot 10^{14}$ անգամ դանդաղ: Այդ ցույց է տալիս, որ ոչ բոլոր բախումներն են, որոնք առաջ են բերում քիմիական փոխարկում: Այն բախումները, որոնց արդյունքը քիմիական ռեակցիան է, կոչվում են ալտիվ բախումներ: Ալտիվ բախումներն են, որ առաջ են բերում քիմիական ռեակցիա:

Ըստ Արենիուսի (1889) յուրաքանչյուր ռեակցիա ընթանում է միջանկյալ ալտիվ մոլեկուլների առաջացման ճանապարհով:

$$N_2 \text{ ալտիվ մոլեկուլ } \xrightarrow{E_a} \text{ Ալտիվ մոլեկուլ } - Q \quad (33)$$

Ալտիվ մոլեկուլ $\xrightarrow{k_a}$ վերջնանյութ:

Առաջին պրոցեսը շատ արագ է կատարվում, որի հետևանքով ամբողջ ռեակցիայի ընթացքում ոչ ալտիվ և ալտիվ մոլեկուլների միջև հավասարակշռություն է պահպանվում: Այդպիսի հավասարակշռված համակարգի նկատմամբ կարելի է կիրառել ռեակցիայի իզոթերմի կամ իզոխորի հավասարումը.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (34)$$

որտեղ K -ն հավասարակշռության հաստատունն է, Q -ն ջերմության այն քանակն է, որը ծախսվում է ոչ ալտիվ մասնիկը ալտիվացնելու համար: Զերմության այդ քանակը Արենիուսն անվանեց ալտիվացման էներգիա՝ E : Իսկ երկրորդ ռեակցիան ընթանում է առանց էներգիա պահանջելու: Կարելի է ցույց տալ, որ

$$K_{\phi, \dots} = K_0 \frac{K_2}{K_1} = K_0 \cdot K, \quad (35)$$

որտեղից՝

$$\ln K_{\phi, \dots} = \ln K_0 + \ln K, \quad (36)$$

$$\frac{d \ln K_{\phi, \dots}}{dT} = \frac{d \ln K_0}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} + \frac{E}{RT^2},$$

Քանի որ K_0 -ն T -ից ֆունկցիա չէ, հետևաբար՝ $d \ln K_0 / dT = 0$: Քըրվածից հետևում է Արենիուսի առաջարկած էմպիրիկ հավասարումը՝

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (37)$$

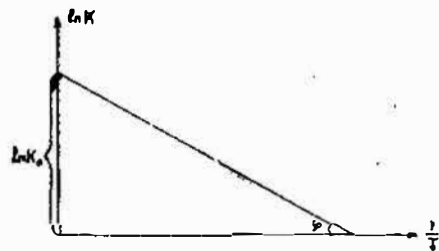
Այս հավասարումը հնարավորություն է տալիս փորձնական ճանապարհով որոշել ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան: Իմանալով ռեակցիայի արագության հաստատունի երկու արժեք T_1 և T_2 ջերմաստիճաններում, կարելի է հաշվել տվյալ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան: (36) հավասարման որոշյալ ինտեգրալն է.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{կամ} \quad \lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{2.3R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right], \quad (38)$$

որտեղից

$$E = \frac{2.3R T_1 T_2 (\lg K_1 - \lg K_2)}{T_2 - T_1}, \quad (39)$$

Քացի այս հաշվային ձևից, ակտիվացման էներգիան կարելի է որոշել նաև գրաֆիկորեն, $\ln K$ -ի և $1/T$ -ի միջև գոյություն ունեցող զրծային կախվածությունից (գծ. 69):



Գծ. 69. Արագության հաստատունի լոգարիթմի ջերմաստիճանային կախվածությունը:

Ուղիղի թեքության անկյան տանգենսը հավասար է՝ $\operatorname{tg} \varphi = E/R$, որտեղից՝ $E = R \operatorname{tg} \varphi$, իսկ եթե օրգինատը արտահայտենք բնական լոգարիթմի փոխարեն՝ տասնորդականով, ապա կունենանք. $E = 2.3 R \operatorname{tg} \varphi$: $\ln k = \frac{1}{T}$, կոորդինատային համակարգը կոչվում է Արենիուսային:

Պետք է նշել, որ այն դեպքում, երբ ռեակցիան բարդ է, ապա փորձով տրոշվող ակտիվացման էներգիան գումարային մեծություն է և կոչվում է էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիա:

Ակտիվ բախումների տեսությունը հնարավորություն տվեց բացահայտելու Արենիուսի էմպիրիկ (37) հավասարման մեջ նախացուցչային բազմապատկիչի՝ K_0 -ի ֆիզիկական իմաստը: Ըստ ակտիվ բախումների տեսության

$$K = \bar{Z}_{\phi, \dots} = \bar{Z}_0 \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (40)$$

որտեղ $\bar{Z}_0$ -ն միավոր ծավալում և միավոր ժամանակում երկու մասնիկների միջև տեղի ունեցող բախումների թիվն է.

$$\bar{Z}_0 = \pi R_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}, \quad (41)$$

Այս հավասարման մեջ $R_0 = r_1 + r_2$ -ը իրար հետ բախվող երկու մասնիկների շառավիղների գումարն է, K -ն Բոլցմանի հաստատունն է, μ -ն բախվող երկու մասնիկների բերված զանգվածն է.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad \Phi \text{ որձերը ցույց տվեցին, որ } K \neq \bar{Z}_{\phi, \dots}, \quad \text{Տեսության}$$

և փորձի միջև գոյություն ունեցող այս խզումը վերացնելու համար (40)-ի մեջ մտցվեց մի էմպիրիկ մեծություն՝ P -ն, որը կոչվեց հավանականության գործոն, կամ ստերիկ գործակից: Հետևաբար,

$$K = P \bar{Z}_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (40a)$$

(37) և (40a) հավասարումների համեմատությունից հետևում է, որ

$$K_0 = P \bar{Z}_0, \quad (42)$$

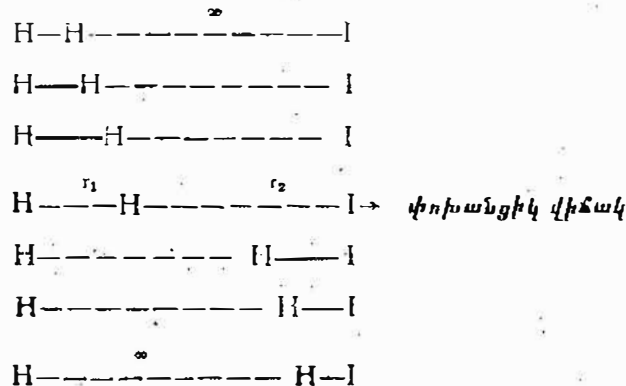
(40a) հավասարման մեջ կա երկու անհայտ՝ P -ն և E -ն: Հետևաբար, ակտիվ բախումների տեսությունը հնարավորություն չի կարող տալ հաշվարկի միջոցով որոշելու ռեակցիայի արագության հաստատունը: Այս խնդիրը սկզբունքորեն լուծվեց ակտիվացված կոմպլեքսի տեսության միջոցով:

բ) Ըստ այդ տեսության ռեագիրող մասնիկների միջև բախումը նույնացվում է մի միջնակի հետ, երբ ռեակցիայի հետևանքով կապի (կամ կապերի) քանդման համար պահանջվող էներգիան ունի նվազագույն արժեք: Հին կապերի քանդումը և նորերի առաջացումը առիթ է ունենում միաժամանակ, բախումից առաջ որպես հետևանք ռեագիրող մասնիկների միջև առաջացող փոխազդեցությունների:

Շարադրվածը բացատրենք $I + H_2 \rightarrow HI + H$ տարրական ռեակցիայի օրինակի վրա:

Ակտում H_2 մոլեկուլը և I ատոմն իրարից այնպիսի հեռավորության վրա են գտնվում, որ նրանց միջև գործնականորեն բացակայում են փոխազդեցությունները: Իրար մոտենալու հետևանքով նրանք ձևավորում են իրար վրա ազդել, որն արտահայտվում է նրանով,

որ $H-H$ կապը սկսում է թուլանալ և $H \dots I$ կապը կազմավորվել: Այդ փոխազդեցության ընթացքում ստեղծվում է մի վիճակ, երբ H ատոմը հավասարապես ձգվում է H և I ատոմների կողմից: Սա այն վիճակն է, որին հաջորդում է $H-H$ կապի ճեղքումը (ելանյութի տրոհումը) և $H-I$ կապի առաջացումը (վերջնանյութի գոյացումը): Այդ վիճակը կոչվում է փոխանցիկ վիճակ և այդ վիճակում գտնվող ռեագիրող մասնիկներից կազմված համակարգը՝ ակտիվացված կամ ակտիվ կոմպլեքս:



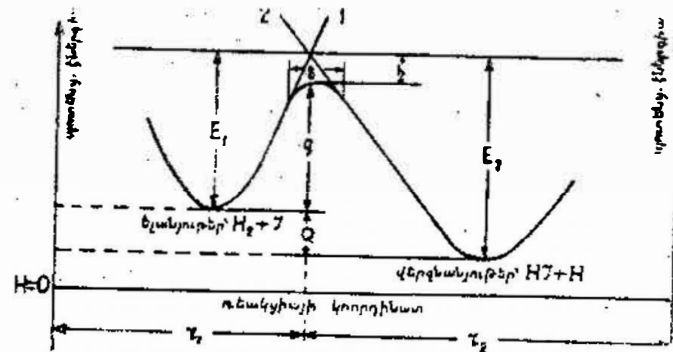
Ակտիվացված կոմպլեքսի առաջացումը համարժեք է ռեակցիայի տեղի ունենալուն: Սխեմատիկորեն այդ կարտահայտվի այսպես (A —ելանյութ, B —վերջնանյութ)՝

$A \rightleftharpoons X^* \rightarrow B$ բաց ակտիվ բախումների տեսության (X^* —ակտիվ մոլեկուլ),

$A \rightarrow Z^* \rightarrow B$ բաց ակտիվացված կոմպլեքսի տեսության (Z^* —ակտիվացված կոմպլեքս):

Փոխանցիկ վիճակում ատոմների միջև եղած հեռավորությունները համաչափելի են դառնում, ինչպես այդ երևում է HI -ի առաջացման վերը բերված սխեմայից: Իմանալով ռեագիրող մասնիկներից կազմված համակարգի պոտենցիալ էներգիայի կախումը ատոմների միջև եղած հեռավորությունից կարելի է հաշվել ակտիվացման էներգիան: Ակտիվացված կոմպլեքսը որպես կայուն մասնիկ գոյություն չունի, այն առաջանում է միայն ելանյութերից և փոխարկվում է միայն վերջնանյութի: Սակայն նա օժտված է կայուն մոլեկուլներին հատուկ մի քանի հատկություններով, կատարում է համընթաց, պատահական և տատանողական շարժումներ:

Գծ. 70-ից երևում է, որ ռեակցիո ճամկարգը պետք է հաղթահարի տվյալ ռեակցիայի համար անհրաժեշտ էներգետիկ արգելքը: Գծագրի վրա օրգինատը համակարգի պոտենցիալ էներգիան է, իսկ 1 և 2 կորերը ցույց են տալիս համապատասխանաբար H_2 -ի և HI -ի պոտենցիալ էներգիաների փոփոխման ընթացքը կախված միջատոմական հեռավորությունից: Այդ կոորդինատը կոչվում է ռեակցիայի ճանապարհ: $E_1 - q = h$ կոչվում է գրգռման էներգիա: Կարելի է բնութենել, որ $q \approx E_1$, քանի որ $h \approx 0$:



Գծ. 70. Պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը միջատոմական հեռավորությունից:

HI -ի առաջացման և քայքայման ակտիվացման էներգիաներն են՝ E_1 և E_2 , իսկ $E_2 - E_1 = q$ ռեակցիայի ջերմէֆեկտն է, որն ըստ շեյերենքի անկախ է ռեակցիայի մեխանիզմից: r_1 -ը և r_2 -ը $H-H$ և $H-I$ կապերի երկարություններն են փոխանցիկ վիճակում:

Համաձայն փոխանցիկ վիճակի կամ ակտիվացված կոմպլեքսի տեսության ելանյութի և կոմպլեքսի միջև գոյություն ունի հավասարակշռություն, որը բնութագրվում է հավասարակշռության հաստատունով:

$$K^* = \frac{C^*}{C_1 \cdot C_2}, \quad (43)$$

որտեղ C^* -ը ակտիվացված կոմպլեքսի, իսկ C_1 և C_2 -ը ելանյութերի (ասենք, H_2 և I) հավասարակշռական կոնցենտրացիաներն են: Փոխանցիկ վիճակի հավասարակշռության հաստատունը կապված է նրա առաջացման ազատ էներգիայի հետ:

$$\Delta Z_0^* = RT \ln K^* \quad \text{կամ} \quad K^* = e^{-\frac{\Delta Z_0^*}{RT}}, \quad (44)$$

Քաղադատելով (43) և (44) հավասարումները, կգտնենք:

$$C^* = C_1 C_2 e^{-\frac{\Delta Z_0^*}{RT}}, \quad (45)$$

Վերջնանյութի առաջացման արագությունը կարելի է արտահայտել երկու ձևով: Նախ, որպես երկամոլեկուլային (բիմոլեկուլյար) ռեակցիայի արագություն (K -ն արագության հաստատունն է)՝

$$\begin{aligned}
 A_1 + A_2 &\xrightarrow{k} A^* \rightarrow B, \\
 V &= K C_1 C_2, \quad (46)
 \end{aligned}$$

միջոցով, որպես ակտիվացված կոմպլեքսի քայքայման արագության միջոցով.

$$V = \alpha K^* C^* = \alpha K^* C_1 C_2, \quad (47)$$

որտեղ K^* -ն ակտիվացված կոմպլեքսի քայքայման արագության հաստատունն է, α -ն կոչվում է տրանսմիսիոն գործակից և ցույց է տալիս ակտիվացված կոմպլեքսի տաքացման հավանականության միջոցով: Սովորաբար այն ընդունվում է մոտավորապես հավասար մեկի:

Տեղադրելով (47) հավասարման մեջ C^* -ի արժեքը (45)-ից և հաշվի առնելով (46) հավասարումը, կստացվի.

$$K = \alpha K^* e^{-\frac{\Delta Z_0^*}{RT}}, \quad (48)$$

Նմանաբար է, որ ակտիվացված կոմպլեքսի քայքայման արագության հաստատունը հավասար է կոմպլեքսի մեջ կապերի կտրման հաճախականությանը: $K^* = \nu^*$: Ընդունելով նաև, որ $\alpha = 1$, կստացվի.

$$K = \nu^* e^{-\frac{\Delta Z_0^*}{RT}}, \quad (49)$$

Հայտնի է, որ

$$\nu^* = \frac{kT}{h}, \quad (50)$$

որտեղ k -ն Բոլցմանի, իսկ h -ը Պլանկի հաստատուններն են: ν^* -ի արժեքը տեղադրելով (49) հավասարման մեջ կստացվի.

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta Z_0^*}{RT}}, \quad (51)$$

Քանի որ

$$\Delta Z_0^* = \Delta H_0^* - T \Delta S_0^*, \quad (52)$$

որտեղ ΔH_0^* -ը փոխանցիկ կոմպլեքսի առաջացման ընթացքում էնթալպիայի փոփոխությունն է, իսկ ΔS_0^* -ը՝ էնտրոպիայինը: Տեղադրելով (51) հավասարման մեջ (52)-ը կստացվի.

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}}, \quad (53)$$

Այդ հավասարման երկու կողմը լոգարիթմելով, կստացվի.

$$\ln K = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S_0^*}{R} - \frac{\Delta H_0^*}{RT}, \quad (54)$$

(53)-ը համեմատելով Արենիուսի (37) հավասարման հետ, կենդանեք, որ.

$$K_0 = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \quad \text{և} \quad E = \Delta H_0^*, \quad (55)$$

իսկ բաղադրելով (53) հավասարումը (42)-ի հետ, կստացվի.

$$P = e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} \quad \text{և} \quad \bar{Z}_0 = \frac{kT}{h}, \quad (56)$$

Այսպիսով, P -ն համարվում է էնտրոպիական գործոն, իսկ $\bar{Z}_0$ -ն որ էնտրոպիան ֆունկցիա է վիճակի հավանականությունից, ապա P -ն, որը $\ll 1$ -ից, ցույց է տալիս, թե ինչքանով հավանական է, որ հավելյալ (ակտիվացման) էներգիան կենտրոնացած լինի միայն մի կապի վրա: $\bar{Z}_0$ -ն բախման հաճախականությունն է վրկ:

Տեղադրելով (56)-ի երկրորդ հավասարման մեջ Բոլցմանի $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ ջոուլ/տապիր, և Պլանկի՝ $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ ջոուլ/վրկ հաստատունների արժեքները սովորական ջերմաստիճանային պայմաններում ($T = 300^\circ K$), կստանանք՝ $\bar{Z}_0 = 6.3 \cdot 10^{12}$ վրկ $^{-1}$:

10. ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ

ա) Լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների մասին: Հայտնի է, որ թմրական ռեակցիայի արագության հաստատունը որոշվում է ռեակցիայի մասնիկների ելային վիճակներով, առաջացած ակտիվացված կոմպլեքսի կառուցվածքով և ռեակցիայի էներգետիկ արգելքի բարձրությամբ:

Մասնիկի անցումը զաղային ֆազից (որտեղ գործնականորեն բացակայում են միջուկիկուլային փոխազդեցությունները) լուծույթ, քիչ թե շատ չափով, փոփոխվում է ակտիվացված կոմպլեքսի բաղադրությունն ու կառուցվածքը, հետևաբար և էներգետիկ արգելքի բարձրությունը: Այսպիսով, լուծույթում կարող են փոխվել ինչպես ակտիվացման էներգիան, այնպես էլ նախադրեցային գործակիցը: Այդ փոփոխությունների բնույթն ու մեծությունը կախված են լուծիչի բնույթից: Եվ կախված այն բանից, թե ինչպիսին է ռեակցող մոլեկուլի և միջավայրի մոլեկուլների փոխազդեցության բնույթն ու ուժը, արագության հաստատունը կարող է լինել փոքր կամ մեծ: Հնարավոր է նաև ռեակցիայի մեխանիզմի փոփոխությունը:

Ռեակցիոն միջավայրի ազդեցությունը հատկապես զգալի է

իոն-իոն, իոն-գիպուլ, գիպուլ-գիպուլ ռեակցիաների արագությունները: Այն լուծիչները, որոնք գործնականում չեն փոխազդում ո՛չ ռեակցող մոլեկուլների հետ, ո՛չ էլ ակտիվացված կոմպլեքսի հետ չեն ազդում ռեակցիայի արագության, PZ-ի, E-ի վրա:

Նոսր լուծույթներում լուծիչի և լուծված նյութի մասնիկների բախման հաճախականությունը մոտ հազար անգամ ավելի է, քան լուծված մոլեկուլների իրար հետ բախվելու հաճախականությունը: Դրա համար, ի տարբերություն զազների, լուծույթում լուծված նյութի մասնիկներն ակտիվանում և դեզակտիվանում են լուծիչի մոլեկուլների հետ բախվելիս:

Ապացուցված է, որ լուծույթներում ընթացող երկմոլեկուլային ռեակցիաների նկատմամբ ընդունելի է գազաֆազ ռեակցիաների համար մշակված բախումների տեսությունը:

Կուտակված փորձական տվյալներից հետևում է, որ լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների արագությունը կախված է ինչպես լուծիչի (պոլյար, ոչ պոլյար), այնպես և փոխազդող մոլեկուլների բնույթից (իոն, մոլեկուլ, գիպուլ): Այդ տեսակետից լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների արագությունների վրա կարևոր ազդեցություն կարող են թողնել դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, լուծույթի իոնական ուժը, հիմնայնությունը և այլն:

բ) Լուծիչի դիէլեկտրիկ հաստատունի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա: Լուծիչի դիէլեկտրիկ հաստատունից կախված են այն ռեակցիաները, որոնք տեղի ունեն իոն-իոն, գիպուլ-գիպուլ, իոն-գիպուլ, ինչպես նաև իոն-մոլեկուլ, իոն-ազդելի փոխազդեցությունների ժամանակ, որոնց դեպքում տեղի է ունենում մասնիկների միջև էլեկտրաստատիկ ձգողություն:

էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունը կախված է լուծիչի դիէլեկտրիկ հաստատունից (D), որից և կախված են լուծիչներում տարվող ռեակցիաների արագությունները:

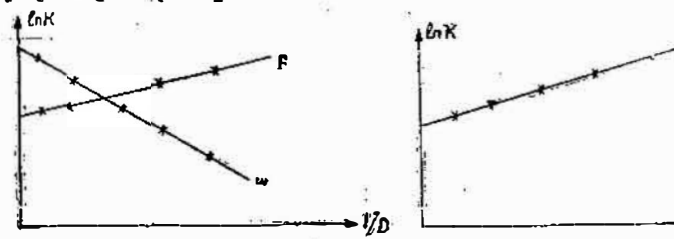
Ընթացողներ, ռեագենտները գնդաձև իոններ են (A և B) և ներանց միջև հեռավորությունը d է: Այդպիսի մասնիկների միջև ընթացող ռեակցիաների համար Սկեռլարդը (1932) ստացել է հետևյալ հավասարումը:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{D d A B k T} \quad (57)$$

որտեղ K -ն արագության հաստատունն է լուծիչում, K_0 -ն նույնն է $D=1$ դիէլեկտրիկ թափանցելիության միջավայրում, $Z_A e$ և $Z_B e$ -ն A և B իոնների լիցքերն են, D -ն լուծիչի դիէլեկտրիկ թափանցելիությունն է, d_{AB} -ն իոնների հեռավորությունն է նրանցից առաջացած ակտիվացված կոմպլեքսի մեջ, k -ն Բոլցմանի հաստատունն է, T -ն բացարձակ ջերմաստիճանը:

Եթե ըստ (57) հավասարման $\ln K$ և $1/D$ մեծությունների միջև գոյություն ունի ուղիղ գծային կախվածություն, ապա նշանակում է ռեակցիան ընթանում է իոնների միջև: Եթե ռեակցող իոնները նույն լիցքն ունեն, ապա ռեակցիայի արագության հաստատունը

աճում է D -ի մեծացմանը զուգընթաց (գծ. 71 ա): Իսկ, ընդհակառակը, տարանուն լիցքերի միջև ընթացող ռեակցիայի դեպքում արագությունը D -ի մեծացումից նվազում է (գծ. 71 բ): Գիպուլ-գիպուլ փոխազդեցության համար Կիրկվուդը (1934) ստացել է հետևյալ հավասարումը.



Գծ. 71. $\ln K$ և $1/T$ կախվածությունը իոն-իոն ռեակցիայի համար:

Գծ. 72. $\ln K$ և $\frac{D-1}{2D+1}$ կախվածությունը գիպուլ-գիպուլ փոխազդման համար:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{1}{kT} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{r_{AB}^3} \right) \frac{D-1}{2D+1} \quad (58)$$

որտեղ μ_A -ն, μ_B -ն և μ_{AB} -ն A , B և ակտիվացված կոմպլեքսի գիպուլ մոմենտներն են, r_A -ն, r_B -ն և r_{AB} -ն համապատասխան գնդաձև մասնիկների շառավիղները: Մյուս մեծությունները նշված են վերը:

Ուղիղ գծային կախվածությունը $\ln K$ և $D-1/2D+1$ մեծությունների միջև ցույց է տալիս գիպուլ-գիպուլ ռեակցիայի գոյությունը տվյալ լուծիչում (գծ. 72): Նշված բանաձևերը ունիվերսալ չեն և որոշ դեպքերում տեղի են ունենում շեղումներ այդ օրինաչափություններից: Այդ շեղումները պայմանավորված են նրանով, որ բացի էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությունից, մասնիկների միջև տեղի են ունենում նաև այլ բնույթի փոխազդեցություններ, օրինակ, իոն-գիպուլ փոխազդեցության դեպքում ռեագիրող մասնիկների կամ լուծիչի և ռեագիրող մասնիկի միջև ջրածնային կապերի առաջացում: Այդ պատճառով մի միջավայրից մյուսին անցնելիս օրինաչափությունները կարող են և չպահպանվել:

գ) Լուծույթի իոնական ուժի ազդեցությունը իոնների միջև ընթացող ռեակցիաների արագության վրա: Աղային էֆեկտ: Նոսր լուծույթներում իոնների միջև ընթացող ռեակցիաների համար ակտիվության գործակիցը, որը լուծույթի ակտիվության հետ կապված է $a = fC$ արտահայտությամբ, կարելի է որոշել Դեբայ-Հյուկելի հետևյալ հավասարումով.

$$\lg f = -1.83 \cdot 10^6 D^{-\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} Z^2 \sqrt{I} \quad (59)$$

որտեղ D -ն լուծիչի դիէլեկտրիկ հաստատունն է, T -ն բացարձակ ջերմաստիճանը, I -ն լուծույթի իոնական ուժն է, որը որոշվում է Լյուիսի հավասարումով.

$$I = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots) \text{ կամ } I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i \quad (60)$$

Այս հավասարումների մեջ Z -ը իոնի լիցքն է, իսկ C -ն նրա կոնցենտրացիան:

Քրեկոստիզը և թյերրումը գտել են, որ

$$K = K_0 \frac{f_A - f_B}{f_{AB}} \text{ կամ } \ln K = \ln K_0 + \lg \frac{f_A f_B}{f_{AB}^*}, \quad (61)$$

որտեղ K -ն արագության հաստատունն է, K_0 -ն նույնպես, երբ $f_A = f_B = f_{AB}^* = 1$, f_A -ն, f_B -ն, f_{AB}^* -ն՝ համապատասխանաբար իոնների և ակտիվացված կոմպլեքսի ակտիվության գործակիցներն են: (61) հավասարումը տեղադրելով (59)-ի մեջ, կարելի է ստանալ:

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg K_0 + \lg f_A + \lg f_B - \lg f_{AB}^* = \\ &= \lg K_0 - 1.83 \cdot 10^6 D^{-\frac{3}{2}} T^{-\frac{3}{2}} [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] V \bar{I}, \\ \lg K &= \lg K_0 + 3.66 \cdot 10^6 D^{-\frac{3}{2}} T^{-\frac{3}{2}} Z_A Z_B \sqrt{I}, \end{aligned} \quad (62)$$

Սենյակային ջերմաստիճանում (18–25°C) և ջրային լուծույթում (62) հավասարումից կստացվի:

$$\ln K = \lg K_0 + Z_A Z_B \sqrt{I}, \quad (63)$$

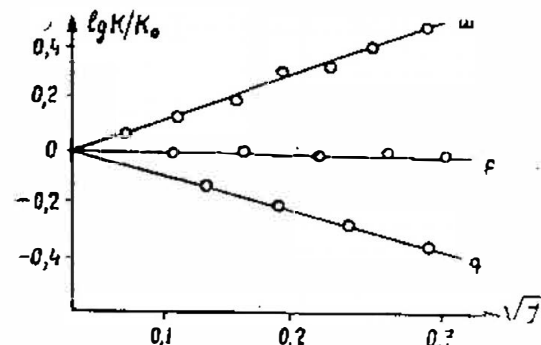
Տարբեր տեսակի իոնական ռեակցիաների համար $\lg K / \sqrt{I}$ կախվածությունը տալիս է ուղիղ գիծ, սակայն տարբեր թեքություններով, որ կախված է $Z_A \cdot Z_B$ արտադրյալից (գծ. 73): Դիտված օրինակաբանություններից շեղում նկատվում է մեծ կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթներում: Այդ դեպքում (63) հավասարումը ստանում է այլ տեսք:

$$\lg K = \lg K_0 + aI, \quad (64)$$

Իոն-մոլեկուլ փոխազդեցության ժամանակ դիտվում է ուղիղ գծային կախվածություն արդեն արագության հաստատունի և իոնական ուժի միջև:

$$K = K_0 + bI, \quad (65)$$

(64) և (65) հավասարումներում a -ն և b -ն էմպիրիկ հաստատուններ են: Իոնների միջև ընթացող շատ ռեակցիաներ ավելի լավ են թարկվում են հետևյալ հավասարմանը:



Գծ. 73. $\lg K/K_0$ կախվածությունը $\sqrt{I}$ -ից տարբեր ռեակցիաների համար:

$w - S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2, \quad Z_A Z_B = 2,$
 $f - CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COOH + C_2H_5OH, \quad Z_A Z_B = 0,$
 $q - 2H_2O + 2Br^- + H_2O_2 = 4H_2O + Br_2, \quad Z_A Z_B = -1$

$$\ln K = \ln K_0 + Z_A Z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (66)$$

Իոնական ուժի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության հաստատունի վրա, կոչվում է առաջնային աղային էֆեկտ:

Համաձայն դրան՝ առաջնային աղային էֆեկտը հանդես է գալիս միայն այն դեպքում, երբ ռեակցիան տեղի ունի իոնների միջև, ընդ որում իոնական ուժի մեծացումը նպաստում է արագության հաստատունի մեծացմանը, եթե իոնները նույն լիցքն ունեն: Եթե ռեակցիան ընթանում է տարանուն լիցք կրող իոնների միջև, ապա I -ի մեծացման հետ արագության հաստատունը փոքրանում է:

Միատեսակ լիցքերի փոխազդեցության ժամանակ դիտված աղային էֆեկտը կոչվում է դրական, իսկ տարանունների դեպքում՝ բացասական:

Առաջնային աղային էֆեկտը մաքուր կինետիկական գործոն է և արտացոլում է իոնական ուժի անմիջական ազդեցությունը ռեակցիայի արագության հաստատունի վրա:

Բացի դրանից, չեզոք աղերը, որ ավելացվում են լուծույթներին, կարող են շեղել այն թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցիացիայի հավասարակշռությունը, որի իոնները մասնակցում են ռեակցիային: Այդպիսով, փոփոխելով իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում, նաև փոփոխվում է ռեակցիայի ընդհանուր արագությունը: Այդ դեպքում տեղի է ունենում երկրորդային աղային էֆեկտ:

Այսպիսով, աղային էֆեկտը կոչվում է երկրորդային, երբ իոնական ուժը ազդում է ռեակցիայի արագության վրա, ազդելով ռեակցիաների կոնցենտրացիայի վրա: Սա հետևանք է այն բանի, որ չեզոք աղերի ներկայությամբ փոփոխվում է ռեակցիոն թույլ էլեկտ-

բութիոնի դիտողման աստիճանը, որի հետևանքով փոփոխվում է նաև ռեագիրող իոնի կոնցենտրացիան:

II. ԿԱՏԱԼԻԶ

1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԴՐՈՒՅԹՆԵՐ

Այն երևույթը, երբ ռեակցիոն համակարգում որևէ նյութի առկայությունը առաջ է բերում ռեակցիայի արագության փոփոխություն, ընդ որում պրոցեսի վերջում այդ նյութը քանակապես մնում է անփոփոխ, կոչվում է կատալիզ:

Իսկ այն նյութը, որը պայմանավորում է կատալիզը, կոչվում է կատալիզատոր: «Կատալիզ» և «կատալիզատոր» հասկացությունները առաջին անգամ գիտության մեջ մտցրել է շվեդացի քիմիկոս Բերցելիուսը (1835):

Պետք է տարբերել դրական և բացասական կատալիզատորներ: Եթե կատալիզատորի ներկայությամբ ռեակցիան արագանում է, ապա այն կոչվում է դրական կատալիզատոր կամ ուղղակի՝ կատալիզատոր, իսկ եթե նրա ներկայությամբ ռեակցիան դանդաղում է, ապա նա կոչվում է բացասական կատալիզատոր կամ ինհիբիտոր (արգելակիչ):

Շատ մակածված (ինդուցված) ռեակցիաներում՝ մակածողները և պոլիմերման շատ ռեակցիաներում՝ հաբացիները նույնպես մասնակցելով ռեակցիային, մեծացնում են նրա արագությունը, սակայն կատալիզատորներից տարբերվում են նրանով, որ նրանք ռեակցիայի վերջում քանակապես չեն պահպանվում, քանի որ ռեակցիայի ընթացքում ծախսվում են:

Ռեակցիայի արագությունը կատալիզատորի մասնակցությամբ փոփոխվում է, որովհետև նա փոխադրեցության մեջ է մտնում ելանյութերից որևէ մեկի հետ, առաջացնելով միջանկյալ անկայուն միացություն (կոմպլեքս), որը այնուհետև տրոհվում է վերջնանյութերի՝ կատալիզատորի վերածնունդով: Այդ տեսակետից կատալիզատորը նաև կարելի է համարել որպես մի նյութ, որը հանդիսանում է և՛ որպես ելանյութ, և՛ որպես վերջնանյութ:

Այն նյութերը, որոնք առանձին վերցրած կատալիզատորներ չեն, բայց ուժեղացնում են կատալիզատորի ազդեցությունը, կոչվում են ակտիվատորներ կամ պրոմոտորներ:

Կատալիզված ռեակցիաները կոչվում են ինֆնակատալիտիկ, եթե ելանյութի համար որպես կատալիզատոր ծառայում է առաջացած կայուն վերջնանյութներից որևէ մեկը կամ միջանկյալ առաջացած նյութը: Կատալիզատորների հիմնական հատկությունը նրանց ազդեցության խիստ ընտրողականությունն է, որն առավել ցայտուն է ֆերմենտների մոտ: Միևնույն կատալիզատորը չի կարող կատալիզել տարբեր բնույթի ռեակցիաներ: Օրինակ, CuO -ն կատալիզում է ապիրտների գազաֆազ օքսիդացումը մինչև ալդեհիդի, բայց չի կարող կատալիզել հիդրոգենացման ռեակցիա: Ni -ը կատալիզում է ալ վերջին դասի ռեակցիաները, բայց օքսիդացումը չի կատալիզում:

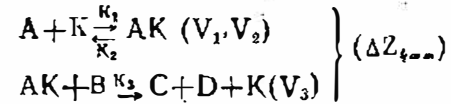
Կատալիզատորի բնութագրական հատկություններից մեկն այն

է, որ նա հավասար չափով է մեծացնում և՛ ուղիղ, և՛ հակադարձ ռեակցիաների արագությունները: Հետևաբար, կատալիզատորը չի կարող տեղաշարժել հավասարակշռությունը, ինչպես նաև անհնարին ռեակցիաները չի կարող դարձնել հնարավոր, այսինքն՝ իրագործելի:

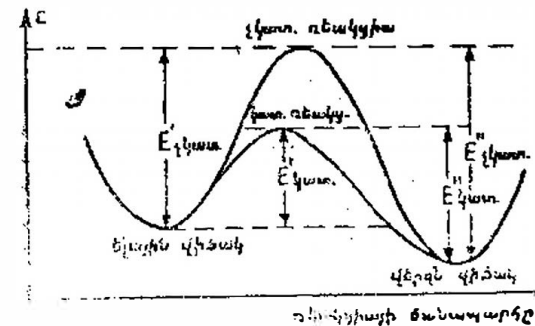
Այսպիսով, կատալիզատորները ռեակցիայի ժամանակ ստեղծում են կրկնվող ցիկլեր, որոնցում կատալիզատորը սկզբում կապվում է սուբստրատի հետ, որը վերածվում է վերջնանյութի, կատալիզատորը վերածնվում է, նորից է կապվում և այդպես շարունակ:

Տարբերում են կատալիզի երկու հիմնական տեսակ՝ հոմոգեն (համասեռ) և հետերոգեն (տարասեռ): Վերջինիս դեպքում ռեակցիան ընթանում է երկու ֆազերի բաժանման մակերեսի վրա: Հոմոգեն կատալիզի դեպքում թե՛ կատալիզատորը, թե՛ ռեակցող նյութերը գտնվում են նույն ֆազում: Ընդհանրապես, կատալիտիկ ռեակցիայի արագությունն ուղիղ համեմատական է կատալիզատորի կոնցենտրացիային, եթե կատալիզը հոմոգեն է կամ կատալիտիկ մակերևույթի մակերեսին, եթե կատալիզը հետերոգեն է:

Կատալիզատորի ազդեցությունը կայանում է նրանում, որ նա փոխում է ռեակցիայի ուղղությունը (մեխանիզմը) այնպես, որ ազատ էներգիայի անկումն ավելի մեծ լինի, քան այդ տեղի ունի կատալիզատորի բացակայությամբ: Ընդ որում, ռեակցիայի արագության մեծացումը հաճախ կատարվում է ի հաշիվ ակտիվացման էներգիայի նվազման կամ նախացուցչային գործակցի մեծացման, կամ էլ միաժամանակ երկու գործոնների հաշվին: Միեմատիկորեն այդ կարելի է պատկերացնել այսպես.



ընդ որում $(\Delta Z_{2-}) > (\Delta Z_{1-})$:



Ռեակցիայի ճանապարհը

Գծ. 74. Ակտիվացման էներգիայի նվազման ցուցադրումը կատալիզատորի ներկայությամբ:

Իսկ չկատալիզված և կատալիզված ռեակցիաների էներգետիկ արգելիքները կախված ռեակցիայի ճանապարհից ունեն հետևյալ

տեսքը (գծ. 74): Գծագրից երևում է, որ չկատալիզված ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան է $E_{\text{կատ}}$, իսկ կատալիզվածինը՝ $E_{\text{կատ}} - E_{\text{հաշ}}$ որում $E_{\text{հաշ}} < E_{\text{կատ}}$: Համեմատությունները ճիշտ են թե՛ ելանյութի, թե՛ վերջնանյութի համար: Բերված գծագիրը վերաբերում է էկզոթերմ ռեակցիաներին: էնդոթերմ ռեակցիաների դեպքում, ընդհակառակը $E_{\text{կատ}} < E_{\text{հաշ}}$ -ից: Ակտիվացված կոմպլեքսի (AK) կայունությունից կախված գոյություն ունեն երկու հնարավոր կինետիկական օրինաչափություններ:

Եթե ակտիվացված կոմպլեքսի քայքայման արագությունը շատ ավելի մեծ է ակտիվացված կոմպլեքսի առաջացման արագությունից ($v_2 \gg v_1$), ապա ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է կատալիզատորի և ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաներին: Այդ դեպքում, միջանկյալ AK նյութը կոչվում է «Արենիուսի կոմպլեքս»:

Եթե հակառակը $v_1 \gg v_2$, ապա այդ դեպքում ամբողջ միջանկյալ AK նյութը արագ փոխարկվում է վերջնանյութի: Այս դեպքում ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է այն ելանյութի կոնցենտրացիային, որը կատալիզատորի հետ փոխազդելով, առաջացնում է միջանկյալ AK կոմպլեքսը: Տվյալ դեպքում միջանկյալ AK նյութը կոչվում է «Վանտ-Հոֆի կոմպլեքս»:

2. ԹՎԱԼԻՄԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Հոմոգեն կատալիտիկ ռեակցիաները կարելի է բաժանել թթվանիմային, օքսիդա-վերականգնման (որպես կատալիզատորներ փոփոխական արժեքականության մետաղիոնները), կոորդինացիոն (որպես կատալիզատորներ կարող են լինել կոմպլեքս միացությունները), գազաֆազ հոմոգեն (կատալիզատորներ՝ քիմիական ակտիվ գազեր, օրինակ, NO_2 , Br_2 և այլն) և ֆերմենտատիվ: Այդ բաժանումը սակայն խիստ պայմանական է:

Առավել հետաքրքրություն են ներկայացնում թթվա-հիմնային և ֆերմենտատիվ կատալիտիկ ռեակցիաները:

Փնտրել ենք թթվա-հիմնային կատալիզի մի քանի օրինաչափություններ:

Եթե թթվային կատալիզը պայմանավորված է H^+ կամ H_3O^+ իոնով, իսկ հիմնայինը OH^- իոնով, ապա այդպիսի կատալիզն անվանում են նաև սպեցիֆիկ (հատուկ) կատալիզ:

Թթուների կատալիտիկ ազդեցությունը պայմանավորված է նրանով, որ ելանյութից մեկը հանդիսանալով հիմք, կատալիզվող թթվից պրոտոն է վերցնում և վերածվում ավելի ռեակցիոն ընդունակ զուգորդված թթվի:

Թթվային կատալիզի ժամանակ արագությունը որոշող փուլը հանդիսանում է ակտիվ միջանկյալ նյութը՝ վերջնանյութի փոխարկման ռեակցիան: Ենթեմք հետևյալ հավասարակշռությունից՝ $\text{A} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{AH}^+ + \text{H}_2\text{O}$, կարելի է որոշել միջավայրի թթվայնությունը քննարկող Համետի H_0 ֆունկցիան:

Կիրառելով ներգործող զանգվածների օրենքը, կստանանք.

$$K_B = \frac{a_{\text{AH}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad (66)$$

որտեղ a -ն համապատասխան կոմպոնենտի ակտիվությունն է, K_B -ն A ելանյութի հիմնայնության հաստատունն է: Հաշվի առնելով, որ $a_{\text{AH}^+} = f_{\text{AH}^+} \cdot [\text{AH}^+]$ և $a_{\text{A}} = f_{\text{A}} \cdot [\text{A}]$, որտեղ միջակ փակագծով արտահայտված են մոլյար կոնցենտրացիաները, իսկ f -ը ակտիվության գործակիցն է, կարող ենք գրել՝

$$\frac{[\text{AH}^+]}{[\text{A}]} = K_B \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{A}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{AH}^+}}, \quad (67)$$

նշանակենք՝

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{A}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{AH}^+}}, \quad (68)$$

Այստեղ $f_{\text{A}}/f_{\text{AH}^+}$ հարաբերությունը համարյա կախված չէ հիմքի բնույթից և հաստատուն է, հետևաբար h_0 -ն փաստորեն որոշվում է միայն միջավայրի հատկությամբ, այսինքն՝ ինչքան մեծ է $[\text{AH}^+]/[\text{A}]$ հարաբերությունը, այնքան մեծ է h_0 -ն, և ուժեղ է պրոտոն կապող հիմքը (A):

Այսպիսով, h_0 մեծությունը բնութագրում է միջավայրի պրոտոն տալու ընդունակությունը և դրա համար ստացել է միջավայրի թթվայնություն անունը, որը որոշվում է հետևյալ հավասարումով.

$$K_B h_0 = \frac{[\text{AH}^+]}{[\text{A}]}, \quad (69)$$

նոսր ջրային լուծույթներում. $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, $f_{\text{A}} \approx f_{\text{AH}^+} \approx 1$, իսկ $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]$, հետևաբար՝ (68) հավասարումից կստացվի.

$$h_0 = [\text{H}_3\text{O}^+], \quad (70)$$

Այսինքն, նոսր ջրային լուծույթի թթվայնությունը հավասար է ջրածնի իոնի կոնցենտրացիային: Ուժեղ թթուների խիտ լուծույթների դեպքում միջավայրի թթվայնությունը բնութագրելու համար pH -ի փոխարեն օգտվում են թթվայնության ֆունկցիայից, որը մտցրել է Համետը (1932) և կոչվում է նաև Համետի H_0 ֆունկցիա:

$$\text{H}_0 = -\lg h_0, \quad (71)$$

Կատալիտիկ ռեակցիայի զուգարային արագության հաստատունի լոգարիթմը գծային կախման մեջ է Համետի ֆունկցիայից.

$$\lg K_{\text{էֆ}} = \lg K_B - \text{H}_0, \quad (72)$$

Այսպիսով, թթվա-հիմնային կատալիզը կարելի է իրականացնել հետևյալ երեք ձևով. ա) սպեցիֆիկ թթվա-հիմնային կատալիզ (միայն H_3O^+ -ի կամ OH^- -ի ազդեցությամբ), բ) ընդհանուր թթվա-հիմնային կատալիզ, որպես կատալիզատոր կարող են հանդես գալ պրոտանի ցանկացած դոնոր կամ ակցեպտոր (բացի H_3O^+

և OH^- խոնհերից), որոնք Բրենստեդի $\beta\beta$ -ու կամ հիմք են: Օրինակ, $\beta\beta$ -ուներ՝ HCl , NH_4^+ , H_2O , ROH , հիմքեր՝ NH_3 , H_2O , Cl^- , RO^- , Գ) էլեկտրոֆիլային (կատալիզատորներ են կուսիսի տիպի $\beta\beta$ -ուները. AlBr_3 , AlCl_3 , SnCl_4) և նուկլեոֆիլային կատալիզ (կատալիզատոր են հանդիսանում կուսիսյան տիպի հիմքերը՝ էլեկտրոնային գույքի դոնորներ):

Եթե կատալիտիկ ռեակցիային միաժամանակ մասնակցում են Բրենստեդյան տիպի $\beta\beta$ -ու և հիմք, ապա այդպիսի կատալիտիկ ռեակցիան կոչվում է ընդհանուր քրվա-հիմնային կատալիտիկ ռեակցիա, իսկ եթե մասնակցում են կուսիսի $\beta\beta$ -ու և հիմք, ապա էլեկտրոֆիլային-նուկլեոֆիլային կատալիտիկ ռեակցիաներ: Եթե այդ թուղորը համատեղ են իրականացնում կատալիզը, ապա կատալիզի այդպիսի մեխանիզմը կոչվում է պուշպուլային:

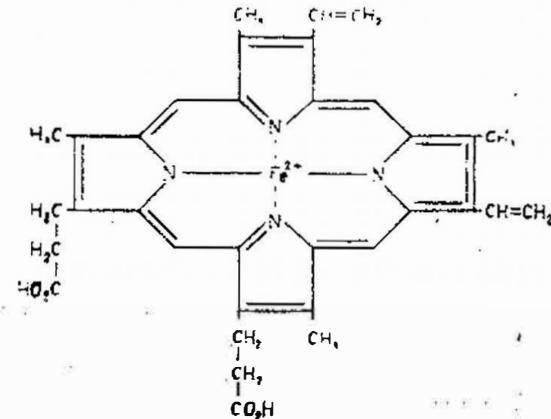
3. ՖԵՐՄԵՆՏԱՏԻՎ ԿԱՏԱԼԻԶ

Ֆերմենտներ կամ էնզիմներ են կոչվում կենսաբանական կատալիզատորները, որոնց օգնությամբ կենդանի օրգանիզմում տեղի են ունենում նյութափոխանակության ժամանակ կատարվող կենսաքիմիական փոխարկումները:

Ֆերմենտները մեծ մոլեկուլային կշռով (10^4 — 10^7) և որոշակի տարածական կառուցվածքով սպիտակուցներ (պրոտեիններ), այսինքն՝ պոլիպեպտիդներ են: Նրանց համար հատուկ է ազդեցության մեծ ընտրողականությունը (սեյեկտիվությունը): Նրանք ակտիվ են միայն որևէ կոնկրետ պրոցեսի կամ նյութի (սուբստրատի) նկատմամբ: Բեն ֆերմենտները բարձրամոլեկուլային միացություններ են, այնուամենայնիվ ֆերմենտների կատալիտիկ ակտիվությունը պայմանավորված է այդ հսկա մոլեկուլում գոյություն ունեցող ատոմների որոշակի խմբավորումներով, որոնք կոչվում են ակտիվ կենտրոններ:

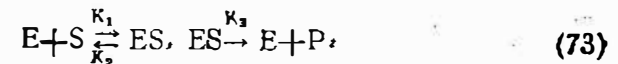
Ֆերմենտատիվ պրոցեսները շատ բարդ են և դեռևս չլինում բացահայտված նրանց մեխանիզմը: Մակայն փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ այդ պրոցեսները բաղկացած են շատ փուլերից, զգալուն են pH -ի և ջերմաստիճանի փոփոխությունների նկատմամբ: Շատ փոքր արժեքներ ունեն ֆերմենտատիվ պրոցեսների ակտիվացման էներգիաները՝ 20—80 կջոուլ/մոլ, համեմատած ռեֆերանսին՝ ֆերմենտատիվ ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաների հետ, որոնք 4—5 անգամ մեծ արժեք ունեն: Դրա պատճառը նույնպես պարզ չէ: Վերը նշված ակտիվ կենտրոնների դերը ֆերմենտների մեջ կարող են կատարել ֆերմենտի կողմնային շղթայի ամինաթթուները, ամիդային խմբերը, ինչպես նաև որոշ պրոստետիկ խմբեր, որոնք ամուր միացած են սպիտակուցի հետ, բայց ամինաթթվային բնույթ չունեն և անմիջապես մասնակցում են կատալիտիկ փոխարկման փուլին: Շատ սպիտակուցների բաղադրության մեջ, որոնք թթվածին փոխանցողներ են (միոգլոբին, հեմոգլոբին), ինչպես նաև օքսիդացման ռեակցիաները կամ պերօքսիդների քայքայումը կատալիզող շատ ֆերմենտների մեջ որպես պրոստետիկ խումբ ծառայում է հեմոկլաթապորֆիրինային կոմպլեքսը: Այդ կոմպլեքսը վերջնիվ ներշնչած մոլեկուլային թթվածինը, նրան վեր է ածում ատոմար թթվածին: Վերջինս արդեն մեջ

մասնակցում է սննդանյութերի օքսիդացման ռեակցիաներին, որոնց ժամանակ անջատվում է ածխաթթու գազ: Այս գազը նորից կապվում է կոմպլեքսի հետ (արդեն Fe^{3+} -ի հետ) և անջատվում է թորքերում, որը այնուհետև արտաշնչելիս դուրս է մղվում օրգանիզմից: Այդ պրոցեսը կրկնվում է:



Ֆերմենտատիվ ռեակցիաների արագությունը ընդհանապես ուղիղ համեմատական է ֆերմենտի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին: Ֆերմենտների կատալիտիկ ակտիվությունը որոշվում է 1 րոպեում 1 մոլ (կամ 1 մոլեկուլ) ֆերմենտի ազդեցությամբ փոխարկման ենթարկված ռեակցող նյութի (սուբստրատի) մոլերի (կամ մոլեկուլների) քանակը:

Ֆերմենտների կատալիտիկ ազդեցությունը մեծ մասամբ կապված է ֆերմենտ-սուբստրատ միջանկյալ կոմպլեքսի առաջացման հետ, որը այնուհետև փոխարկվում է վերջնանյութի ըստ հեակյալ սխեմայի.



Այստեղ E-ն ֆերմենտն է (էնզիմը), S-ը սուբստրատը, P-ն վերջնանյութը, ES-ը էնզիմի սուբստրատի հետ առաջացրած միջանկյալ կոմպլեքսն է:

Կիրառելով կվադրատացիոնար կոնցենտրացիայի մեթոդը, կստացվի.

$$K_1[\text{E}][\text{S}] - K_2[\text{ES}] - K_3[\text{ES}] = 0: \quad (74)$$

Քանի որ էնզիմը մշտապես գտնվում է կա՛մ ազատ վիճակում (E), կա՛մ կապված կոմպլեքսի ձևով (ES), ապա էնզիմի ընդհանուր կոնցենտրացիան՝ $[\text{E}_0]$, հավասար կլինի դրանց գումարին.

$$\text{S}[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{F}]: \quad (75)$$

$$K_1([E]_0 - [ES])[S] - (K_2 + K_3)[ES] = 0, \quad (76)$$

որտեղից՝

$$[ES] = \frac{K_1[E]_0[S]}{K_2 + K_3 + K_1[S]} \quad (77)$$

Վերջնանյութերի առաջացման ռեկացիայի արագության հավասարման մեջ տեղադրելով $[ES]$ -ի արժեքը, կստացվի.

$$V = K_3[ES] = \frac{K_1 K_3 [E]_0 [S]}{K_2 + K_3 + K_1 [S]} = \frac{\frac{K_3 [E]_0 [S]}{K_2 + K_3}}{1 + \frac{K_1 [S]}{K_2 + K_3}} \quad (78)$$

որտեղ $K_m = \frac{K_2 + K_3}{K_1}$ կոչվում է Միխաէլիսի հաստատուն, իսկ K_3 -ը

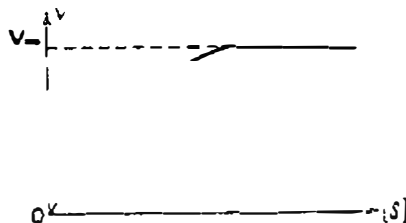
վերջնանյութի առաջացման արագության հաստատունն է: (78) հավասարումը ստացել են Միխաէլիսը և Մենտենը (1913) և կոչվում է նրանց անունով՝ Միխաէլիս-Մենտենի հավասարում, քերմենտատիվ կատալիզի ամենահիմնական հավասարումն է: Այդ հավասարումից հետևում է, որ եթե $[S] \ll K_m$ -ից, ապա ըստ սուբստրատի ստացվում է առաջին կարգի կինետիկական հավասարում.

$$V = \frac{K_3}{K_m} [E]_0 [S] \quad (79)$$

Մյուս կողմից, եթե $[S] \gg K_m$ -ից, ապա ստացվում է ըստ սուբստրատի զրո կարգի հավասարում.

$$V = K_3 [E]_0 \quad (80)$$

(78)-ից հետևում է, որ երբ $[S] \rightarrow \infty$, ապա $V \rightarrow V_\infty$ (գծ. 75):



Գծ. 75. Հնդիմով կատալիզված ռեակցիաների արագության կախվածությունը սուբստրատի կոնցենտրացիայից:

Հետերոգեն կատալիզի հիմնական առանձնահատկությունը կայանում է նրանում, որ ռեակցիայի տեղի ունի ֆազերի բաժանման մակերեսին (պինդ կատալիզատորների դեպքում՝ նրանց մակերեսի վրա): Այդ իսկ պատճառով հետերոգեն կատալիզի արագությունը խիստ կերպով կախված է կատալիզատորի մակերեսի մեծությունից, նրա ակտիվությունից, կատալիզվող նյութի ադսորբվելու ունակությունից, ջերմաստիճանից և այլն:

Ժամանակակից քիմիական արդյունաբերության մեջ հետերոգեն կատալիզը շատ կարևոր նշանակություն ունի և քիմիական նյութերի արտադրության մոտ 70 տոկոսը իրականացվում են հետերոգեն կատալիտիկ ռեակցիաներով (ծծաբական թթվի, ամոնիակի, ազոտական թթվի, օրգանական և անօրգանական շատ նյութերի արտադրությունը, նավթի կրեկինգը և այլն):

Ներկայումս հաստատված է, որ պինդ նյութերի կատալիտիկ ազդեցությունը առաջին հերթին պայմանավորված է նրա մակերեսին եղած ակտիվ կենտրոնների առկայությամբ, որոնց հետ փոխազդելով ռեակցող նյութերն ակտիվանում են և հեշտությամբ վերածվում են վերջնանյութերի: Բնական է, որ ռեակցիայի ակտիվացումը պայմանավորված է նրանով, որ նա ադսորբվում է կատալիզատորի մակերեսի վրա: Այդ պատճառով էլ կատալիտիկ ռեակցիայի արագությունն ուղիղ համեմատական է ադսորբված նյութի քանակին: Ադսորբված քանակն ուղիղ համեմատական է ադսորբենտի (կատալիզատորի) մակերեսին: Հետևաբար, ինչքան մեծ լինի պինդ կատալիզատորի մանրացման աստիճանը (զիս-պերսվածության աստիճանը), այնքան մեծ կլինի ակտիվ մակերեսը և մեծ կլինի կատալիտիկ ռեակցիայի արագությունը: Կատալիզատորի ակտիվությունը կարող է ընկնել, ինչպես կատալիզատորի ֆիզիկական մաշվածության, այնպես էլ կատալիտիկ թուլների ազդեցության հետևանքով: Իսկ այն նյութերը, որոնք ավելացնելու դեպքում մեծանում է կատալիզատորի ակտիվությունը, կոչվում են պլամատորներ կամ ակտիվատորներ:

Հետերոգեն կատալիզի վերաբերյալ գոյություն ունեն մի քանի տեսություններ: Վերը նշված ակտիվ կենտրոնների տեսությունը տվել է Թեյլորը (1926): Մյուս տեսություններն են՝ Բալանդինի (1929) մուլտիպլետների և Կոբոզևի (1939) ակտիվ անսամբլների տեսությունները: Մուլտիպլետների տեսության իմաստը կայանում է նրանում, որ պինդ նյութերը կարող են լինել ակտիվ կատալիզատորներ, եթե նրանց մակերեսի վրա գոյություն ունենան ակտիվ կենտրոններ՝ նյութի բյուրեղային ցանցում որոշակի երկրաչափական պատկերով, որոնք քիմիական կապ առաջացնեն ռեակցող մասնիկների հետ: Եթե նրանք նույնպես կատալիզատորի մուլտիպլետներին նման կառուցվածք ունեն:

Ի տարբերություն մուլտիպլետների տեսության, Կոբոզևի անսամբլների տեսությունը նկատի ունի այն հնարավորությունը, որ ակտիվ կենտրոններ կարող են լինել ոչ միայն պինդ կատալիզատորի բյուրեղային ցանցը կաղմով մասնիկները, այլ նաև մետաղական կատալիզատորի առանձին-առանձին խմբեր: Այդպիսի

ափսոսելով ատումներն իրար հետ առաջացնում են անսամբլներ՝ խըմբեր, որոնք համատեղ կատալիզում են ռեակցիան:

Պոլուժյուն ունի նաև հետերոգեն կատալիզի էլեկտրոնային տեսություն:

Հստ այդ տեսության կատալիզատորի մակերեսին գտնվող մետաղի ատումները կարող են կորցնել կամ ձեռք բերել էլեկտրոն և այդպիսով լիցքավորվել: Մակերեսին առաջացած կախոնները կարող են կատալիտիկ ակտիվություն ցուցաբերել կատալիզատորի մակերեսին ադսորբված ռեակցող նյութերի նկատմամբ:

ՊՈՒՆ ՅՈՓԵՐՈՐԴ

ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԵՐԵՎՈՒՅՔՆԵՐ ԵՎ ԱԴՍՈՐԲՅՈՒՄ

1. ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ՄԱԿԵՐԵՍ ԵՎ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԷՆԵՐԳԻԱ

Մակերեսային երևույթների ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունը ոչ միայն տեսական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում, այլ հիմք է հանդիսանում հասկանալու և գիտակցորեն վերահսկելու մեծ թվով արտադրական և տեխնիկական պրոցեսներ, ինչպիսիք են թրջումը և հոսումը, ֆլուտացիան, էմուլսիայի առաջանալը, ներկումը, լվացումը, ադսորբցիան, պինդ նյութերի մանրացումը և այլն:

Մակերեսային երևույթներ հանդես են գալիս ֆազերի բաժանման սահմանում և հետերոգեն համակարգերում: Նրանցից է մեծ շափով կախված համակարգերի ֆիզիկաքիմիական վարքը:

Մակերեսային շերտում գտնվող նյութերի հատկությունները խիստ տարբերվում են ծավալում գտնվող նյութերի հատկություններից: Եվ ինչքան մեծ լինի նյութի մանրացվածության աստիճանը, այնքան մեծ շափով կարտահայտվեն մակերեսային երևույթները: Մանրացվածությամբ (դիսպերսիայով) աստիճանը կարելի է որոշել որպես 1 կգ նյութին համապատասխանող մասնիկների թիվ:

Բոլոր մակերեսային պրոցեսները կապված են մակերեսային ազատ էներգիայի փոփոխության հետ: Մեծ մակերեսային էներգիայով են օժտված մազանոթների մեջ լցված կամ ցրված կաթիլների, ինչպես նաև ցողի ձևով ցրված վիճակում գտնող հեղուկները:

Ինչպես որ ցանկացած նյութի ծավալային ազատ էներգիան որոշվում է որպես մի ուժ (ճնշում), որն ազդում է միավոր մակերեսի վրա, այնպես էլ մակերեսային ազատ էներգիան կարելի է որոշել որպես մի ուժ (մակերեսային ճնշում), որն ազդում է միավոր երկարության վրա: Փորձերը ցույց են տալիս, որ մաքուր հեղուկների մակերեսային ճնշումը ունի բացասական արժեք, որովհետև այն առաջանում է հեղուկի սեղմման կամ լարման հետևանքով:

Հստ թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքի յուրաքանչյուր համակարգ գտնվում է ամենակայուն վիճակում, երբ նրա ազատ էներգիան ունի նվազագույն արժեք: Իսկ մակերեսային երևույթների ժամանակ ազատ էներգիայի փոքրացման համար այդ մակերեսայինները ձգտում են ունենալ փոքր մակերես: Օրինակ, հեղուկները դառնում են գնդաձև, քանի որ գնդի մակերեսը նույն քանակության հեղուկի դեպքում ամենափոքրն է այլ երկրաչափական մարմինների մակերեսների հետ համեմատած:

Միավոր քանակությամբ նյութի (օրինակ, 1 կգ) մակերեսը կոչվում է տեսակարար մակերես:

Տվյալ համակարգի ազատ մակերեսային էներգիան (F) հավասար է մակերեսային լարման (σ) և մակերեսի մեծության (S) արտադրյալին.

$$F = \sigma S,$$

(1)

Պրոցեսը ինքնաբերաբար է ընթանում, եթե անդի է ունենում ազատ էներգիայի նվազում: Օրինակ, ամպն իրենից ներկայացնում է մի համակարգ, որը բաղկացած է օդում կախված ջրի կաթիլներից: Ամպի մեջ բոլոր կաթիլների ընդհանուր մակերեսը մի քանի անգամ գերազանցում է այն մակերեսին, որ կունենար հեղուկը, եթե բոլոր կաթիլները միանային և կազմեին մի ծավալ: Այդ տեսակետից ամպը անկայուն համակարգ է, որի պատճառով կաթիլներն իրար հանդիպելիս միաձուլվում են և առաջացնում ավելի խոշոր կաթիլներ, որը բնական պայմաններում դառնում է անձրև:

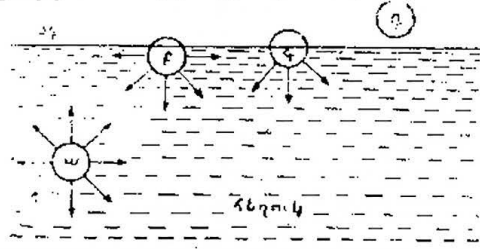
Կաթիլների խոշորացումը կատարվում է ինքնակամ, քանի որ նա ուղեկցվում է մակերեսի փոքրացմամբ և դրա հետ միասին համակարգի նաև ազատ մակերեսային էներգիայի նվազումով: Մակերեսային էներգիայի շափանիշ է հանդիսանում մակերեսային լարումը:

2. ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԼԱՐՈՒՄ

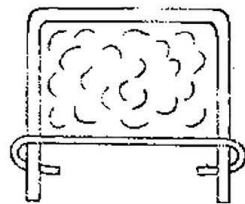
Ինչպես վերը նշվեց, յուրաքանչյուր հեղուկ ձգտում է ընդունել այնպիսի ձև, որի դեպքում նրա մակերեսային հեղուկի տվյալ ծավալի համար լինի ամենափոքրը (որպիսին գտնվո՞ւ է): Այլ միջավայրի հետ շփման մեջ գտնվող մակերեսի հեղուկի հատկությունները տարբերվում են ծավալում եղած հեղուկի հատկություններից: Հեղուկի մակերեսային շերտը կարելի է դիտել որպես առաձգական թաղանթ, որը ձգտում է սեղմել հեղուկին: Դրա պատճառն այն է, որ մակերեսային շերտում գտնվող մոլեկուլները գտնվում են էներգետիկ այլ վիճակում, քան հեղուկի ներսում եղածները (գծ. 76): Հեղուկի ներսի յուրաքանչյուր մոլեկուլ (գծ. 76 ա) շրջապատված է ուրիշ մոլեկուլներով, և այդ ու մյուս մոլեկուլների փոխազդեցության ուժերը բաշխված են հավասարաչափ, որի պատճառով հեղուկի ծավալում բոլոր մոլեկուլները գտնվում են հավասարակշռական վիճակում:

Մինչդեռ մակերեսային շերտի մոլեկուլների (գծ. 76 բ, գ) ձգողության ուժերը հեղուկի ներքին շերտերի մոլեկուլների կողմից

չի համասարակչում ֆազերի բաժանման մակերեսին մոտ գտնվող օդի կամ գոլորշու մոլեկուլների ձգողությամբ, որի պատճառով մակերեսային շերտի մոլեկուլների համագոր ուժը (P) ուղղված է դեպի ներքև և ձգում է մոլեկուլները քաշել դեպի հեղուկի խորքը: Հեղուկի մակերեսին ուղղահայաց համագոր կոչվում է ներքին ճնշում: Ինչքան բարձր է այդ ճնշումը, այնքան մեծ է մակերեսային լարումը: Գոլորշու (գծ. 76 դ) դեպքում միջմոլեկուլային փոխադեպություն ուժերը այլևս չեն գործում:



Գծ. 76. Մակերեսային լարումը բացատրող սխեմա:



Գծ. 77. Մակերեսային լարման որոշումը:

Հեղուկի մակերեսային լարումը՝ σ , այն ուժն է, որն ազդում է մակերեսի միավոր երկարության վրա և արգելակում մակերեսի մեծացումը:

Մակերեսային լարման գոյությունը կարելի է ցույց տալ փորձով: Գծ. 77-ի վրա շարժական լարը F ուժի ազդեցությամբ ձգում է հեղուկի թաղանթը այնպես, ինչպես այդ տեղի ունի մետաղյա լարից պատրաստված շրջանակի վրա օժանդակ թաղանթի առկայության ժամանակ: Մակերեսային լարումը կարելի է սահմանել նաև որպես միավոր մակերես ստեղծելու համար անհրաժեշտ աշխատանք: Այսինքն, մակերեսային լարումը դա այն աշխատանքն է, որ սխեմ է ծախսել հեղուկի մակերեսը 1 միավորով մեծացնելու համար: Մակերեսային լարումը չափվում է հետևյալ հավասարումով:

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (2)$$

որտեղ 1-ը շարժական լարի երկարությունն է, 2-ը նրա համար է, որ հաշվի է առնվում հեղուկ թաղանթի երկու մակերեսները՝ առջևի և հետևի: Մակերեսային լարման չափողությունն է՝ $\left[\sigma \right] = \frac{\text{դին}}{\text{սմ}} = \frac{\text{հուգ}}{\text{սմ}^2}$:

Միավորների նոր համակարգում ուժը կարելի է չափել նյուտոններով, իսկ աշխատանքը՝ ջոուլներով:

Ջերմաստիճանի մեծացման հետ մակերեսային լարումը փոքրանում է, իսկ կրիտիկական ջերմաստիճանում այն դառնում է զրո: Մակերեսային լարում տեղի ունի ոչ միայն մեր ըննարկած դեպքում՝ հեղուկ-գազ սահմանագծում, այլ նաև երկու հեղուկների, ինչպես առհասարակ, երկու իրար մեջ չլուծվող կամ մասնակի-

րեն լուծվող հեղուկների շփման դեպքում, որի ժամանակ առաջանում է միջֆազային մակերեսային լարում: Աղյուսակ 9-ում բերված են մի քանի նյութերի միջֆազային (մակերեսային) լարման արժեքները:

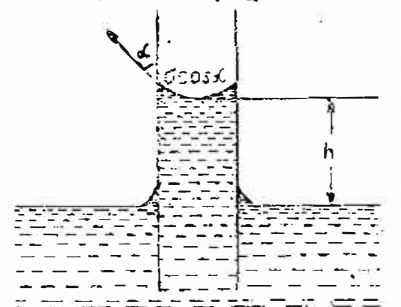
Աղյուսակ 9

Մի քանի նյութերի մակերեսային լարումները տարբեր ջերմաստիճաններում (գ՝ ավյալ նյութի գույրին)

Նյութ	Փազային մթնոլորտ	t°C	σ , դին/սմ	Նյութ	Փազային մթնոլորտ	t°C	σ , դին/սմ
Ջուր	օդ + 4	0	75,63	Ջրին	վակուում	427	772,2
Ջուր	օդ + 4	20	72,58	Ջրին	վակուում	20	471,6
Ջուր	օդ + 4	40	69,42	Ջրին	օդ	20	23,7
Ջուր	օդ + 4	60	66,04	Ջրին	օդ	15	22,99
Ջուր	օդ + 4	80	62,50	Ջրին	ազոտ	20	22,03
Ջուր	օդ + 4	100	58,80	Ջրին	գ	20	23,5
Քրոմ	օդ	13	44,1	Ջրին	օդ	80	28,88
Սնուկ	օդ	141	58,3	Ջրին	օդ	80	32,06
Կալիում	CO ₂	64	41,5	Ջրին	գ	55	36,5
Նատրիում	վակուում	100	222	Ջրին	օդ	80	114,0
Պղնձ	H ₂	1140	1120	Ջրին	օդ	1000	200,0

Գոյություն ունեն մակերեսային լարման որոշման մի քանի եղանակներ՝ ա) մազանոթային վերելքի, բ) բշտիկների ամենամեծ ճնշման, գ) հեղուկի մակերեսի օղակի կտրման և դ) ստալագմատներից: Դրանցից յուրաքանչյուրն ունի իր առավելությունը, սակայն կանգ առնենք առաջին և վերջին եղանակների վրա:

Առաջին՝ մազանոթային վերելքի եղանակի դեպքում շատավիճառն է, որ շատավիճառն ունեցող մազանոթն ընկղմվում է օ խտություն ունեցող հեղուկի մեջ, որը թրջում է մազանոթի պատերը և բարձրանում ու կանգնում: Ի բարձրության վրա՝ Հեղուկը կրթարձրանա այնքան, մինչև որ մակերեսային լարման ուժերը, որոնք շնորհիվ հեղուկը խողովակում բարձրանում է, հավասարակշռվում են հեղուկի սյան կշռի հետ (գծ. 78): Հեղուկի սյան կշռը մազանոթում հավասար է $\pi r^2 h \rho g$,



78. Մակերեսային լարման որոշումը մազանոթային վերելքի եղանակով:

որտեղ g -ն ազատ անկման արագացումն է: Մազանոթում բարձրացած հեղուկի սյան կշռը հավասարակշռվում է նրա մակերեսային լարման հետ՝ $\sigma \cos \alpha$, որը ազդում է ուղղահայաց կերպով՝ հեղուկի վերին շերտի $2\pi r$ շրջագծով: Այսպիսով, մակերեսային լարումը՝ $2\pi r \sigma \cos \alpha$, հավասարվում է մազանոթում ջրի սյան կշռին, այսինքն.

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \alpha} \quad (3)$$

Քանի որ շատ հեղուկների, ինչպես նաև ջրի, թրջման անկյունը (α) ապակի խողովակի նկատմամբ շատ փոքր է, համարյա հավասար զրոյի, իսկ $\cos \alpha = 1$, ապա (3) հավասարումից ստացվում է

$$\sigma = \frac{1}{2} \sigma_{\text{հիթ}} \quad (4)$$

Ստալագմոմետրական եղանակը հիմնված է մազանոթի ներքին ծայրից պոկվող կաթիլների զանգվածի որոշման վրա: Սա մակերեսային լարման որոշման ամենահարմար և հաճախ օգտագործվող եղանակն է: Ստալագմոմետրը ունի պարզ կառուցվածք (գծ. 79): Այն սկզբում մինչև նիշը լցնում են ջրով, իսկ ախուհետև ուսումնասիրվող հեղուկով ու որոշում թափվող կաթիլների թիվը: Եթե ստալագմոմետրում երկու հեղուկների ծավալները հավասար են, ապա մակերեսային լարումը շափելու համար կարելի է օգտագործել հետևյալ պարզ բանաձևը.

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{n_1 \rho_1}{n_2 \rho_2} \quad (5)$$



որտեղ σ_1 և σ_2 -ը փորձարկվող և ստանդարտ (համեմատական) հեղուկների մակերեսային լարումներն են, n_1 և n_2 -ը հեղուկների համապատասխան խտությունները, ρ_1 և ρ_2 -ը՝ կաթիլների թիվը:

Այդ եղանակը կարելի է օգտագործել նաև առանձին մեկ հեղուկի մակերեսային լարումը որոշելու համար: Կաթիլի անջատման պահին նրա կշիռը հավասարվում է մակերեսային լարման ուժին, որը ուղղահայաց ազդում է կտրման հարթության շրջագծին: Սովորաբար կաթիլի կտրման վզիկի շառավիղը ընդունվում է որպես մազանոթի շառավղին հավասար, որի համար մակերեսային լարումը ստացվում է՝ $2\pi r \sigma$, իսկ կաթիլի կշիռը՝ $m g = n \rho g$, որտեղ $m = n \rho$ կաթիլի զանգվածն է, ρ -ն հեղուկի խտությունը և n -ը կաթիլների թիվը: Այդ դեպքում.

$$m g = 2\pi r \sigma \text{ և } \sigma = \frac{m g}{2\pi r} \text{ կամ } \sigma = \frac{n \rho g}{2\pi r} \quad (6)$$

Գծ. 79. Ստալագմոմետր

Այս հավասարումը կիրառելով երկու տարբեր հեղուկների նկատմամբ և բաժանելով իրար վրա կստացվի (5) հավասարումը:

Մաքուր հեղուկի (լուծիչի) մեջ նյութ լուծելով, կարելի է մակերեսային լարումը զգալիորեն փոփոխել: Կախված նրանից, թե մակերեսային լարման վրա ինչպես են ազդում այդ լուծվող նյութերը, կոչվում են մակերեսաբեկ ակտիվ կամ մակերեսաբեկ ոչ ակտիվ նյութեր:

Մակերեսային բաժանման ջրային լուծույթ-օդ դեպքում մակերեսորեն ակտիվ նյութեր են՝ օրգանական թթուները, սպիրտները, եթերները, ամինները և այլն, իսկ մակերեսորեն ոչ ակտիվ նյութեր են՝ ոչ օրգանական էլեկտրոլիտները, օրգանական թթուների և հիմ-

քերի ցածր մոլեկուլային կշիռով աղերը, շաքարը, գլիցերինը և այլն:

Մակերեսորեն ակտիվ նյութերի ազդեցությունը ջրի մակերեսային լարման վրա կարող է շատ մեծ լինել: Հատկապես մեծ ադսորբցիոնային կարողություն են ցուցաբերում օճառները և ուրիշ լվացող նյութեր, որոնք լվացքի ժամանակ կեղտի մասնիկների հետ մակերեսային թաղանթներ են առաջացնում: Եվ քանի որ լուծույթում եղած թթուները փոքրացնում են մակերեսային լարումը, ապա կեղտ առաջացնող նյութերը ինքնակամ կերպով խտանում են լուծույթի մակերեսային շերտում և այսպիսով տեղի է ունենում մաքրում (լվացում):

3. ԱԴՍՈՐԲՈՒՄԸ ՀԵՂՈՒԿ-ԳԱԶ ՍԱՀՄԱՆԱԳՅՈՒՄ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Ադսորբումը միջֆազային մակերեսին ընթացող ինքնակամ պրոցես է: Երկու ֆազերի բաժանման սահմանում նյութի կոնցենտրացիայի մեծացումը՝ համեմատած ծավալում այդ նյութի կոնցենտրացիայի հետ, կոչվում է ադսորբում:

Ադսորբումը՝ մի նյութի կլանումը կամ ներծծումն է մյուս նյութի կողմից: Նա մեծ չափով արտահայտվում է հատկապես պինդ նյութերի վրա, գազերի կամ լուծույթների հետ շփման դեպքում: Եթե կլանումը կատարվում է ոչ թե մակերեսի վրա, այլ ամբողջ ծավալում, ապա այն կոչվում է աբսորբում: Մենք կուսումնասիրենք հիմնականում ադսորբումը: Պետք է իրարից տարբերել ֆիզիկական ադսորբումը և քիմիական ադսորբումը՝ քիմիական ադսորբումը:

Ֆիզիկական ադսորբումը պայմանավորված է ադսորբված նյութի և ադսորբենտի միջև թույլ վանդերվալսյան ուժերի առկայությամբ: Այդպիսի ադսորբումը կարելի է անմիջապես վերացնել (դեսորբում), եթե նվազեցնենք ադսորբվող նյութի քանակությունը (եթե գազ է՝ ճնշումը) կամ մի փսբր բարձրացնենք ջերմաստիճանը: Ուրեմն, ֆիզիկական ադսորբումը դարձելի պրոցես է:

Քեմոսորբման ժամանակ առաջանում է քիմիական միացություն ադսորբենտի և ադսորբված նյութի միջև: Ջերմաստիճանի բարձրացումից քեմոսորբումը ուժեղանում է, իսկ ֆիզիկական ադսորբումը՝ թուլանում:

Ադսորբումը էկզոթերմ պրոցես է:

Ադսորբում տեղի ունի նաև լուծույթ-գազ բաժանման մակերեսին: Երբ գազը ադսորբվում է հեղուկի մակերեսի վրա, ապա տեղի է ունենում մակերեսային լարման փոփոխություն:

Մաքուր հեղուկի (լուծիչի) դեպքում նրա բաղադրությունը թե՛ մակերեսային շերտում, և թե՛ լուծիչի ծավալում լինում է նույնը:

Լուծիչում հնարավոր է երեք դեպք: Առաջին՝ տվյալ լուծվող նյութը չի փոխում լուծիչի մակերեսային լարումը, երկրորդ՝ լուծված նյութը մեծացնում է լուծիչի մակերեսային լարումը (բացասական ադսորբում) և երրորդ՝ լուծված նյութն իջեցնում է լուծիչի մակերեսային լարումը (դրական ադսորբում):

Մակերեսային շերտում միավոր մակերեսի վրա հաշված ադ-

սղբված նյութի քանակությունը նշանակենք Γ տառով, որն ունի գ/սմ² կամ մոլ/սմ² չափողություն:

Ադսորբման Γ մեծության և մակերեսային լարման փոփոխության ու կոնցենտրացիայի հարաբերության՝ $d\sigma/dC$ միջև եղած քանակական առնչությունը տվել է Գիբսը (1878), որը կարելի է ստանալ հետևյալ կերպ:

Ենթադրենք, ունենք լուծույթ, որի կոնցենտրացիան է C (մոլ/լ), մակերեսային լարումը՝ σ (էրգ/սմ²), իսկ լուծույթ-զազ բաժանման մակերեսը՝ S (սմ²), որը պարունակում է 1 մոլ լուծված նյութ: Այդ դեպքում.

$$\Gamma = \frac{1}{S} \cdot \text{մոլ/սմ}^2; \quad (\omega)$$

Եթե ֆազերի բաժանման մակերես տեղափոխենք անսահման փոքր քանակությամբ լուծված նյութ՝ dC , ապա մակերեսային լարումը այդ դեպքում կփոխվի $d\sigma$ չափով, իսկ մակերեսային ազատ էներգիայի աճը համաձայն (1) հավասարման կլինի՝ $dF = S d\sigma$:

Էներգիայի այդ աճը տեղի է ունենում ի հաշիվ այն տշխատանքի, որ կատարվում է օսմոտիկ ճնշման հանգեպ՝ նյութը լուծույթի ծավալից (որտեղ նրա կոնցենտրացիան ավելի փոքր է) ֆազերի բաժանման մակերես տեղափոխելիս: Եթե լուծույթի ծավալը V է, իսկ օսմոտիկ ճնշման փոփոխությունը՝ $d\pi$, ապա կատարված աշխատանքը կկազմի $V d\pi = S d\sigma$: Սակայն $d\pi$ -ն կարելի է որոշել $\pi = CRT$ հավասարումը դիֆերենցելով՝ $-d\pi = RT dC$: Հաշվի առնելով, որ $V = 1/C$, կունենանք.

$$S d\sigma = -RT \frac{dC}{C}; \quad (\rho)$$

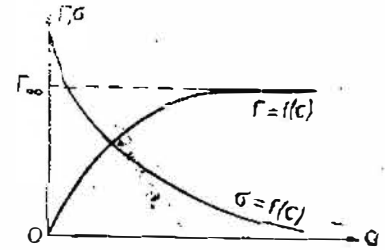
Տեղադրելով այստեղ S -ի արժեքը (ω) -ից, կստացվի Գիբսի հավասարումը.

$$\frac{d\sigma}{\Gamma} = -RT \frac{dC}{C};$$

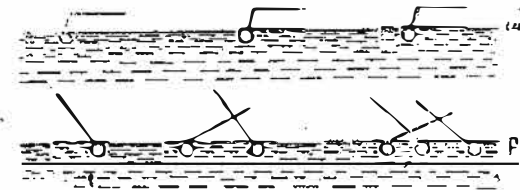
$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}; \quad (7)$$

Գիբսի հավասարումից հետևում է, որ ադսորբումը դրական է ($\Gamma > 0$), երբ $d\sigma/dC < 0$, այսինքն, երբ ադսորբվելիս մակերեսային լարումը փոքրանում է: Որքան մեծ է լուծված մակերեսորեն ակտիվ նյութի կոնցենտրացիան, այնքան մեծ չափով տեղի կունենա մակերեսային լարման նվազումը: Եվ ընդհակառակը, ոչ-մակերեսորեն ակտիվ նյութերի դեպքում $d\sigma/dC > 0$ և $\Gamma < 0$, (այսինքն՝ մակերեսային շերտում կոնցենտրացիան ավելի փոքր է, քան ծավալում): Երբ $d\sigma/dC = 0$ և $\Gamma = 0$, ապա ադսորբում տեղի չունի: Ըստ Ռենինգերի՝ $d\sigma/dC$ ընդունվում է որպես նյութի մակերեսային ազատ էներգիայի փոքրացման ունակության չափանիշ և կոչվում է

մակերեսային ակտիվություն: Մակերեսորեն ակտիվ նյութերի համար կարելի է σ/C և Γ/C կախվածությունները գրաֆիկով պատկերել: Γ/C կախվածությունն արտահայտող կորերը կոչվում են Գիբսի ադսորբման իզոթերմեր (գծ. 80): Մակերեսորեն ակտիվ նյութի կոնցենտրացիայից կախված ադսորբման օրինաչափությունների փոփոխությունները բացատրել է Լենգույերը՝ մակերեսային շերտում մոլեկուլների կոդմնորոշման (օրենստացման) պատկերացման հիման վրա: Ըստ նրա, լուծված նյութի մոլեկուլները մակերեսային շերտում բաշխվում են ամենահարմար ձևով՝ պոլյար խմբերը ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ և այլն) ուղղված ջրի կամ այլ պոլյար լուծիչի մեջ, իսկ ոչ պոլյար խմբերը (ածխաջրածնային)՝ օդում կամ այլ ածխաջրածնային ֆազում: Փոքր կոնցենտրացիայի դեպքում շերտային շարժումը խանգարում է մակերեսային շերտում մոլեկուլների կոդմնորոշմանը (գծ. 81 ա), կոնցենտրացիայի մեծացումից ուժեղանում է ածխաջրածնային խմբերի փոխազդեցությունը և նրանք սկսում են գրավել ուղղահայաց դիրք (գծ. 81 բ), իսկ ադսորբցիոն շերտի հագեցման դեպքում առաջանում է մոնո-մոլեկուլային շերտ՝ մի մոլեկուլի հաստությամբ (գծ. 81 գ):



Գծ. 80. Մակերեսային լարում-կոնցենտրացիա և Γ/C կախվածությունը:

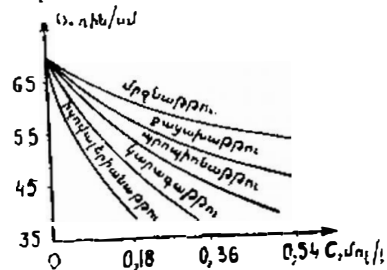


Գծ. 81.

Ուսումնասիրելով օրգանական նյութերի ջրային լուծույթների մակերեսային լարումները, Տրաուբեն (1891) ցույց է տվել, որ ճարպաթուրների հումալոգ շաբոնում CH_2 խմբով շրջայի մի-մի երկաթացումը մակերեսային ակտիվությունը մեծացնում է 3—3,5 անգամ (գծ. 82):

Ավելի ընդհանուր տեսքով ճարպաթթուների կոնցենտրացիայից ջրային լուծույթների մակերեսային լարվածության կախվա-

ծուծությունն արտահայտվում է Շիշկովսկու (1909) էմպիրիկ հավասարումով.



Փժ. 82. Մակերեսային լարման փոքրացումը օրգանական թթուների ջրային լուծույթներում:

Շիշկովսկու էմպիրիկ (փորձարարական) հավասարումը, ինչպես ցույց է տվել լենգմյուրը, կարելի է ստանալ տեսականորեն, ելնելով Գիբսի և լենգմյուրի հավասարումներից (լենգմյուրի հավասարումը տե՛ս հաջորդ բաժնում):

Այսպիսով, եթե Γ -ի արժեքը որոշենք լենգմյուրի հավասարումից (որտեղ $b=1/\alpha$).

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad \text{կամ} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C+\alpha} \quad (9)$$

և տեղադրենք Գիբսի (7) հավասարման մեջ.

$$\frac{dp}{dC} = -RT \frac{\Gamma}{C}, \quad dp = -RT \Gamma \frac{dC}{C+\alpha},$$

այս վերջին հավասարումը ինտեգրենք, կստացվի Շիշկովսկու հավասարումը.

$$p = p_0 - RT \Gamma_{\infty} \ln \left(\frac{C}{\alpha} + 1 \right),$$

$$\Delta p = p_0 - p = RT \Gamma_{\infty} \left(\frac{C}{\alpha} + 1 \right), \quad (10)$$

Համեմատելով (10) և (8) հավասարումները, կգտնենք, որ $B = RT \Gamma_{\infty}$, այսինքն՝ B -ն որոշվում է այն սահմանային աղսորդումով, որ համապատասխանում է հազեցած աղսորդման շերտին: A հաստատունն ունի նույն նշանակությունը, ինչ որ b -ն լենգմյուրի հավասարման մեջ՝ $A = 1/\alpha$ և որոշվում է մակերեսային ակտիվության սկզբնական արժեքներով, երբ $C \rightarrow 0$:

Լենգմյուրը տվել է նաև Տրաուբեի կանոնի տեսական բացատրությունը: Ըստ նրա, ճոճվող շաբի մակերեսներն ակտիվ, իրա-

րից CH_2 խմբով տարբերվող յուրաքանչյուր երկու իրար հաջորդող անդամներից մեկական մոլ լուծույթից մակերեսային շերտ տեղափոխելու համար պահանջվող աշխատանքների տարբերությունը հաստատուն մեծություն է:

Սա հետևանք է այն բանի, որ ամեն մի CH_2 խումբ մակերեսի նկատմամբ դասավորվում է այնպես, ինչպես յուրաքանչյուր CH_2 խումբ ածխաջրածնային շղթայի մեջ: Իսկ դա հնարավոր է, եթե ածխաջրածնային շղթաները մակերեսի նկատմամբ դասավորված լինեն գուգահեռ: Այստեղից կարելի է եզրակացնել, որ ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում մակերեսորեն ակտիվ նյութերը մակերեսային շերտում դասավորված են մակերեսի զուգահեռ (գծ. 81 ա):

5. ԱՆՍՈՐՔՈՒՄԸ ՊԻՆԻՆՈՒԹԵՐԻ ՎՐԱ

Պինդ նյութերի մակերեսի վրա հեղուկ կաթեցնելիս մակերեսի և կաթիլների միջև փոխազդեցություն է տեղի ունենում, որը առաջին հերթին դրսևորվում է թրջումով: Պինդ մաքուր թրջվելու աստիճանը որոշվում է թրջման անկյունով α (գծ. 78), որը լրիվ թրջման դեպքում հավասար է զրոյի, իսկ եթե հեղուկը պինդ մարմինը չի թրջում, ապա թրջման անկյունը 90° -ից մեծ է լինում: Թրջումը մեծ չափով կախված է, ինչպես պինդ նյութի մակերեսային շերտի ատոմների և հեղուկի մոլեկուլների փոխազդեցության ուժերի հարաբերակցությունից, այնպես էլ հեղուկում միջմոլեկուլային փոխազդեցություններից: Եթե վերջինս ավելի ուժեղ է, ապա թրջում տեղի չի ունենում: Թրջում տեղի ունի, եթե պինդ նյութի մակերեսի ատոմների և հեղուկի մոլեկուլների փոխազդեցության ուժերը գերազանցում են հեղուկում միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերին: Իհարկե, թրջումը կախված է նաև պինդ մակերեսի մաքրությունից: Եթե ապակու վրա, օրինակ, յուղ լինի քսված, ապա ջուրը նրան չի թրջի, իսկ քիմիական անոթների վրա մաքուր ջրի կաթիլների առկայությունը ցույց է տալիս նրանց ոչ մաքուր լինելը:

Այն պինդ նյութերը, որոնք թրջվում են ջրով կոչվում են ճիդրոֆիլ նյութեր (օրինակ, ապակին), իսկ այն նյութերը, որոնք ջրով չեն թրջվում կոչվում են ճիդրոֆոբ (ճարպեր, մոմը և այլն): Եթե գործ ունենանք ոչ թե ջրի, այլ ուրիշ հեղուկների հետ, ապա այդ նյութերը համապատասխանաբար կկոչվեն՝ լիոֆիլ և լիոֆոբ:

Հանքերի մշակումը և բաժանումը ջրով կամ յուղերով հենվում է հենց նյութերի թրջվելու կամ չթրջվելու հատկությունների վրա:

Ի տարբերություն մինչև հիմա նշված աղսորդիանների, պինդ մակերեսի վրա գազի աղսորդումը որոշ առանձնահատկություններ ունի: Այս դեպքում կլանող նյութը կոչվում է աղսորդենտ, իսկ կլանվողը՝ աղսորդառ, աղսորդման դեպքում համապատասխանաբար՝ արսորենտ և արսորդառ:

Ինչքան պինդ նյութի մակերեսը մեծ է (այսինքն, մեծ է նրա մանրացվածության աստիճանը), այնքան մեծ է նաև աղսորդումը: 1 գ աղսորդենտին համապատասխանող մակերեսը կոչվում է տեսակաբար մակերես: Դաշերի աղսորդումը պինդ մակերեսի վրա

կախված է նաև գազի կամ գոլորշու ճնշումից և ջերմաստիճանից, գազերի բնույթից: Ինչքան բարձր է գազի կրիտիկական ջերմաստիճանը, այնքան ուժեղ է աղսորդումը:

Քանի որ պինդ մակերեսի վրա մոլեկուլների, ատոմների կամ իոնների ձգողական ուժերը (հեղուկի մակերեսին գտնվող մոլեկուլների նման) չեն հավասարակշռված մյուս ֆազի մոլեկուլների կողմից ձգողությամբ, ապա դրա հետևանքով գոծարային ուժի համադրը ուղղված է դեպի պինդ նյութի ներսը: Այդ պատճառով պինդ մարմինները, հեղուկների նման, չունեն որոշակի մակերեսային ազատ էներգիա և ձգում են փոքրացնել այդ էներգիան՝ գաղեր, հեղուկներ, ուրիշ լուծված նյութեր իրենց մակերեսին կլանելու ճանապարհով:

Աղսորդման աեսակներից է նաև կապիլյար կոնդենսացումը՝ մազանոթային խտացումը, որը տեղի ունի որոշակի ջերմաստիճանի, ճնշման և մազանոթի պատերի վրա հեղուկի բավարար թրջման դեպքում: Հեղուկի գոլորշիները մազանոթում խտանում են ոչ թե աղսորդչի ուժերի ազդեցության տակ, այլ արդյունք են մազանոթներում (որտեղ գոլորշիների ճնշումը շատ ցածր է) եղած գոլորշին կազմող մոլեկուլների դեպի հեղուկի մակերեսը ձգվելուն:

Մազանոթային խտացումը կարևոր դեր է կատարում հողերի ջրային ռեծիմի կարգավորման ժամանակ:

Նշված բոլոր կլանման պրոցեսներից ամենամեծ գործնական նշանակությունն ունի մակերեսային կլանումը՝ աղսորդումը, հատկապես ջրերի, լուծույթների մաքրման համար, օդը գազերից և գոլորշիներից մաքրելու համար, կատալիտիկ և ֆլուտացիոն պրոցեսներում, ռազմա-քիմիական գործում և այլն:

Աղսորդումը հայտնաբերել է ռուս քիմիկոս Լովիցը (1885), իսկ գազերի կլանումը ածխով առաջինը նկարագրել է Շեելեն (1773):

Ակտիվացած ածխի կլանիչ հատկությունները ուսումնասիրել են սովետական գիտնականներ Զելինսկին, Շիլովը, Դուբինինը, Ռակոպսկին: Առաջին համաշխարհային պատերազմում մեծ հաջողությամբ օգտագործվեց Զելինսկու հայտնագործած հակազազր, որն ուներ պինդ աղսորդենտ (ակտիվացված ածուխ): Ընդհանրապես գազերի համար լավ կլանիչներ են զարգացած մակերես ունեցող նյութերը (ակտիվացրած ածուխ, պեմզո, ջրազրկված կավ, սիլիկաթել և այլն):

6. ԼՆԵՔՄՅՈՒՐԻ ԵՎ ՖՐԵՅՆԴԼԻԽԻ ԱԴՍՈՐԲԱՆ ԻՋՈՑԵՐՄԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐԸ

Հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում աղսորդենտի կոնցենտրացիայից (գազերի դեպքում՝ ճնշումից) աղսորդման կախվածությունն արտահայտող կորը կոչվում է աղսորդման իզոթերմ:

Պինդ հարթ մակերեսի վրա (ապակի, մոնոկրիստալ, փայլար և այլն) գազերի աղսորդման համար Լենգմյուրը (1916) արտածել է աղսորդման հավասարումը: Հետազայում պարզվեց, որ Լենգմյուրի հավասարումը կաբել է կիրառել նաև այլ մակերեսային բաժանումների համար (օրինակ, պինդ-հեղուկ):

Հավասարումը դուրս բերելու ժամանակ Լենգմյուրը հիշում էր մոլեկուլային-կինետիկական պատկերացումներից, որի ֆիզիկական իմաստը կայանում է հետևյալում: Քանի որ աղսորդենտի մակերեսը միասեռ չի, ապա աղսորդումը տեղի ունի ոչ թե ամբողջ մակերեսի, այլ մակերեսի միայն ակտիվ կենտրոնների վրա, ընդ որում ամեն մի ակտիվ կենտրոն կարող է աղսորդել միայն մի մոլեկուլ:

Միաժամանակ ընդունվում է, որ աղսորդման ժամանակ առաջանում է միայն մոնոմոլեկուլային շերտ և մակերեսի մի տեղամասում եղած մոլեկուլները բոլորովին չեն ազդում հաբևան կենտրոնների վրա նոր մոլեկուլների աղսորդվելու հատկությունների վրա: Երբ առաջանում է մոնոմոլեկուլային շերտ, այսինքն, երբ բոլոր ակտիվ կենտրոնները զբաղեցված են, տեղի է ունենում հագեցում և ստեղծվում է աղսորդման հավասարակշռություն, երբ միավոր ժամանակում ինչքան մասնիկներ աղսորդվում են, նույնքան մասնիկներ էլ դեսորդվում են:

Այժմ արտածենք Լենգմյուրի հավասարումը:

Եթե մակերեսի ակտիվ տեղամասն ընդունենք մեկ ամբողջ, իսկ այդ ակտիվ տեղամասի այն բաժինը, որ աղսորդված է մոլեկուլներով, նշանակենք X , ապա ազատ մակերեսը կլինի՝ $1-X$: Աղսորդված քանակը նշանակենք Γ -ով: Երբ $X=0$, $\Gamma=0$, իսկ երբ $X=1$, $\Gamma=\Gamma_{\infty}$, նշանակում է.

$$X = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad (6)$$

Պինդ մակերեսի վրա շարժուն հավասարակշռություն ստեղծվելու դեպքում աղսորդման արագությունը՝ V_{∞} , հավասարվում է դեսորդման արագությանը՝ V_d : Ընդ որում, աղսորդման արագությունը (ինչպես լուրաքանչյուր հետքողեն ռեակցիայի համար) ուղիղ համեմատական է ազատ մակերեսի հեռ մոլեկուլների հնարավոր հանդիպումների թվին, այսինքն.

$$V_{\infty} = K_{\infty} C (1-X), \quad (7)$$

որտեղ K_{∞} -ն աղսորդման արագության հաստատունն է, C -ն գազի ծավալային կոնցենտրացիան, $(1-X)$ -ը ազատ մակերեսը: Գեսորդման արագությունը կախված է միայն աղսորդված մակերեսից՝ X , և կախված չէ գազի ծավալային կոնցենտրացիայից, այսինքն, ինչքան մակերեսի ծածկվածությունը մեծ է, այնքան նրանից մոլեկուլի պոկման հավանականությունը մեծ է.

$$V_d = K_d X, \quad (8)$$

Հաստատուններն ունեն տարբեր չափողականություններ՝

$$[K_{\infty}] = \text{մոլ} \cdot \text{մ}^{-1} \cdot \text{վ}^{-1}, \quad [K_d] = \text{մոլ} \cdot \text{մ}^{-1} \cdot \text{վ}^{-1} \cdot \text{մ}^{-1} \cdot \text{վ}^{-1}.$$

Հավասարակշռության դեպքում՝ $V_{\infty} = V_d$, հետևաբար.

$$K_{\infty} C (1-x) = K_d X, \quad (9)$$

$$X = \frac{K_{\infty} C}{K_0 + K_{\infty} C} \quad (11)$$

Այս հավասարման աջ մասը բաժանելով K_{∞} -ի վրա, նշանակելով $K_{\infty}/K_0 = b$ և հաշվի առնելով (9) հավասարումը, կստացվի լենդ-մյուրի հավասարումը.

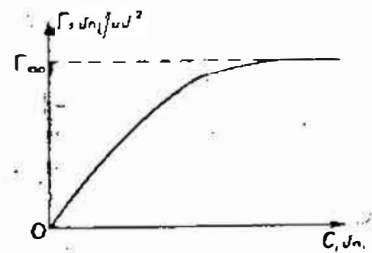
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC} \quad (12)$$

Եթե ընդունենք $b = 1/\alpha$, ապա (12)-ից կստացվի.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{C + \alpha} \quad (12a)$$

Այս (12a) հավասարումը հանդիսանում է հիպերբոլի հավասարում: $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, առիմպտոտով (գծ. 83): Երբ $C \rightarrow \infty$, ապա $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, իսկ երբ $C \gg \alpha$, ապա $\Gamma = \Gamma_{\infty}$: Եթե $C \rightarrow 0$ ($C \ll \alpha$), ապա կստացվի շենրիի հավասարման նման արտահայտություն.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{\alpha} C \quad (13)$$



Գծ. 83. Լենդմյուրի ադսորբման իզոթերմը:

Իսկ $b = 1/\alpha$ նյութի ադսորբման ակտիվության շափանիչն է: Գծադրի վրա այս հավասարումը համապատասխանում է կորի սկզբնական մասին, որն ուղիղ գիծ է:

Փենուս լենդմյուրից առաջ

սորբման իզոթերմի մի փորձարարական հավասարում, որը հաճախ օգտագործվում է նաև ներկայումս: Այն ունի հետևյալ տեսքը.

$$\frac{X}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

Այստեղ X -ը ադսորբված նյութի քանակությունն է, m -ը ադսորբենտի զանգվածը, K -ն և n -ը փորձարարական մեծություններ են, որոնք հաստատուն են տվյալ գազի, ադսորբենտի և ջերմաստիճանի համար, C -ն հավասարակշռական կոնցենտրացիան է, որը գազերի գեպքում կարելի է փոխարինել ճնշումով՝ P :

Այդ հավասարումը ցածր և բարձր կոնցենտրացիաների (ճնշումների) համար չի պահպանում ադսորբման իզոթերմերի օրինաչափությունները, սակայն միջանկյալ կոնցենտրացիայի (ճնշում-

ների) համար այն լիովին կիրառելի է: Սովորաբար այդ հավասարումը օգտագործվում է լոգարիթմական տեսքով.

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (15)$$

Կազմելով գրաֆիկական կախվածություն $\lg \frac{X}{m}$ և $\lg C$ -ի միջև

պսակային ուղիղ գիծ, որը չի անցնի սկզբնականում: Նրա թեքության անկյան տանգենտով որոշվում է $1/n$ -ը, իսկ օրդինատից կտրված հատվածքով՝ $\lg K$ -ն:

7. ՐԱԶՄԱՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ԱՐՄՈՐԲՑԻԱ: ԲԷՏ-Ի ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Ֆիզիկական ադսորբման ժամանակ գազի համեմատաբար բարձր ճնշումների գեպքում ադսորբենտի մակերեսին առաջանում է գազի մոլեկուլների բազմաշերտ թաղանթ: Ընդունելով բազմաշերտ թաղանթների առաջացումը Թրաուեբը, էմմինգը և Տեյլերը (1938) արաածեցին ադսորբման իզոթերմի հավասարում, որն այդ գիտնականների ազդանունների սկզբնատառերից կազմված համառոտ կոչվում է ԲԷՏ-ի եռավասարում: Նրանք ենթադրում են, որ ադսորբենտի մակերեսի վրա կան միասեռ առանձին ադսորբման կենտրոններ և ադսորբումը մի ակտիվ կենտրոնի վրա չի ազդում մյուս կենտրոնների վրա տեղի ունեցող ադսորբման պրոցեսների վրա (ինչպես այդ ընդունվում է լենդմյուրի տեսության մեջ): Այնուհետև, նրանք ենթադրում են, որ մոլեկուլները կարող են ադսորբվել երկրորդ, երրորդ և այլ մոլեկուլային շերտում, որի գեպքում առաջին մոնոմոլեկուլային շերտի վրա նստում է երկրորդ մոնոմոլեկուլային շերտը, երկրորդի վրա՝ երրորդը և այդպես շարունակ յուրաքանչյուր նախորդ շերտը հաջորդ շերտի համար նոր մակերես է հանդիսանում:

Առաջին շերտում ադսորբման էներգիան ընդունվում է որպես հաստատուն մեծություն, իսկ հաջորդ շերտերում արդեն ադսորբման էներգիան ընդունվում է գազի հեղուկացման էներգիային հավասար:

ԲԷՏ-ի հավասարումը ունի հետևյալ տեսքը.

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (16)$$

Այստեղ P -ն ադսորբված շերտի վրա գազի հավառարակշռական ճնշումն է, P_0 -ն հազեցած գոլորշիների ճնշումն է, V -ն ադսորբվող գազի ընդհանուր ծավալը, V_m -ը գազի այն ծավալն է, որն անհրաժեշտ է մեկ մոլեկուլային շերտ առաջացնելու համար, C -ն հաստատուն է: Ըստ այդ հավասարման $P/(P_0 - P)V$ և P/P_0 գրաֆիկական կախվածությունը արտահայտվում է ուղիղ գծով, որի թեքության անկյան տանգենտն է՝ $C - 1/V_m C$ և օրդինատից կարած հատվածը՝ $1/V_m C$:

Ադսորբված նյութի մեկ մոլեկուլի զբաղեցրած մակերեսը կա-
րելի է հաշվել, հիշելով հեղուկացված գազի խտությունից, ա-

սինքն՝ V_m -ը հաշվելով, կարելի է որոշել ադսորբենտի ամբողջ մակերեսը.

$$V_m = S \cdot d = N_m A d, \quad (17)$$

որտեղ d -ն ադսորբված շերտի հաստությունը որոշող մոլեկուլների տրամագիծն է, S -ը ադսորբենտի մակերեսը, A -ն մեկ մոլեկուլին ընկնող մակերեսը, N_m -ը մոնոմոլեկուլային շերտում մոլեկուլների թիվը:

Երբ $d=1$ մակերեսը կկոչվի տեսակարար և (17)-ից կստացվի.

$$S = N_m A, \quad (18)$$

իսկ, քանի որ

$$N_m = \frac{V_m}{22400} = 6.02 \cdot 10^{23},$$

ապա

$$S = 5.68 \cdot 10^{19} \cdot V_m \cdot A, \quad (19)$$

8. ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ

Լուծույթներից ադսորբումը կարևոր տեղ է գրավում նյութերի քրոմատոգրաֆիական բաժանման մեթոդում: Քրոմատոգրաֆիան դա նյութի իրարից բաժանման եղանակ է՝ լուծույթը կամ գազը աշտարակում գտնվող ադսորբենտի վրայով անցկացնելիս: Այդ եղանակը հայտնագործել է Ցվետը (1903): Նա ցույց տվեց, որ եթե բույսի կանաչ տերևներից պատրաստված քլորոֆիլի լուծույթը լցնենք աշտարակի մեջ հարմար ադսորբենտի վրա (օրինակ, փոշու ձևով ալյումինի օքսիդ), ապա լուծույթը բաժանվում է մի քանի գունավոր գոտիների: Ընդ որում վերևի մոտում ադսորբվում է այն նյութը, որի ադսորբման ունակությունը ամենաբարձրն է, իսկ հաջորդ մասերում նյութերը ադսորբվում են հերթականությամբ՝ ըստ նրանց ադսորբման ունակությունների նվազման:

Քանի որ այդ ձևով ադսորբվող նյութերը լրիվ չեն բաժանվում, այդ պատճառով ադսորբումից հետո աշտարակի միջով բաց են թողնում լուծիչ, որն ապահովում է ադսորբված նյութերի լրիվ բաժանումը գունավոր շերտերի, որը կոչվում է ֆրոմատոգրամա: Այնուհետև ադսորբենտը հանվում է ապակյա խողովակից և ըստ գունալի շերտերի իրարից բաժանվում ու քանակապես որոշվում ըստ առանձին բաղադրիչների:

Շատ մեծ չափով (օրգանական քիմիայում, բիոքիմիայում, ֆիզիկական քիմիայում) օգտագործվում է նաև ֆրոմատոգրաֆիան քղթի վրա, որտեղ որպես ադսորբենտ օգտագործվում են հատուկ այդ նպատակի համար պատրաստված թղթե շերտեր:

Նյութերը կարելի է իրարից բաժանել ոչ միայն նրանց գունավոր լինելու դեպքում: Եթե խառնուրդը կազմող նյութերը գունավոր չեն, ապա բաժանման համար օգտագործում են նրանց ֆիզիկական կամ քիմիական հատկությունները: Այդպիսի եղանակներ են՝ գազալիս, գազա-լիսգունակային, ներաշերտ, իոնափոխանակային և այլ քրոմատոգրաֆիական մեթոդներ:

ԳԼՈՒԽ ՈՒԹԵՐՈՒՄ

ԿՈՒՈՒԳԱՅԻՆ ՔԻՄԻԱ

1. ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՍԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՎ ԿՈՒՈՒԳՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

1. ԿՈՒՈՒԳԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲԵՈՒԹԱԳԻՐԸ

Կոլոիդային քիմիան որպես գիտություն ձևավորվել է անցյալ դարի կեսերին: Ուսումնասիրելով կենդանի թաղանթների միջով տարբեր նյութերի դիֆուզման արագությունը, Գրեմը (1861) նկատեց, որ որոշ նյութեր արագ դիֆուզվում են ու հեշտությամբ բյուրեղանում, իսկ այլ նյութեր չեն անցնում թաղանթի միջով և չեն բյուրեղանում:

Առաջին նյութերը նա անվանեց կրիստալոիդներ, իսկ երկրորդները՝ կոլոիդներ (հունարեն կոլլո բառից, որ նշանակում է սոսինձ): Կրիստալոիդները (օրինակ՝ շաքարը, կերակրի աղը և այլն) ջրում լուծելիս առաջացնում են իսկական լուծույթներ, իսկ կոլոիդները, օրինակ, սոսինձը, սիլիկատթու, ծծումբը և այլն առաջացնում են կոլոիդային լուծույթներ:

Մական Բորշտովը (1869) ցույց տվեց, ապա Վեյմարը (1904) զարգացրեց այն միտքը, որ նյութերի բաժանումը կրիստալոիդների և կոլոիդների պայմանական է, և որ կախված միջավայրից ու պայմաններից նույն նյութը կարող է գտնվել և կրիստալակալ, և կոլոիդային վիճակում: Այսպես, օրինակ, կերակրի աղը բյուրեղային նյութ է, սակայն բենզոլում լուծելիս առաջացնում է կոլոիդային լուծույթ, իսկ օճառը, որ ջրում առաջացնում է կոլոիդային լուծույթ, սպիրտային լուծույթում ցուցաբերում է կրիստալոիդի հատկություն: Այսպիսով, կրիստալոիդները և կոլոիդները նյութի վիճակներ են:

Կոլոիդային լուծույթները պատկանում են դիսպերս համակարգերի դասին, որոնցում մի նյութը բաշխված է մյուսի մեջ աարբեր չափսերի մասնիկների ձևով: Այդ տեսակետից կոլոիդային ֆիմիան կարելի է անվանել դիսպերս համակարգերի և մակերեսային երևույթների ֆիզիկաքիմիա: Կոլոիդային քիմիան լինելով ֆիզիկական քիմիայի ինքնուրույն բաժին, իր առաջ խնդիր է դնում ուսումնասիրել հետեւորդեն համակարգերի հատկությունները, առանձնապես հատուկ ուշադրություն դարձնելով ֆազերի բաժանման սահ-

մանում տեղի ունեցող մակերեսային երևույթներին և բարձրմուշկուլային ու պոլիմերային միացությունների ֆիզիկաքիմիական հատկություններին)՝

Կոլոիդային համակարգերը նախ և առաջ բնութագրվում են դիսպերսվածությամբ՝ մանրացվածության աստիճանով: Դիսպերսվածության կամ մանրացվածության աստիճանը՝ D -ն, որոշվում է որպես դիսպերս մասնիկի չափսի (տրամագծի)՝ d , հակադարձ մեծություն.

$$D = \frac{1}{d} \text{ սմ}^{-1}; \quad (1)$$

Ուրիշ խոսքով, դիսպերսման աստիճանը ցույց է տալիս, թե 1 սմ հեռավորության վրա քանի ճառ մասնիկ կառելի է կող-կողի դասավորել:

Դիսպերսման աստիճանը բնութագրվում է նաև տեսակարար մակերեսով (Θ), որն արահայտվում է տվյալ մարմնի մակերեսի (S) և նրա զրադեցրած ծավալի (V) հարաբերությամբ.

$$\Theta = \frac{S}{V}; \quad (2)$$

Նյութի մանրացվածության աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց այդ մեծությունը (Θ) արագ աճում է:

Դիսպերս համակարգերը լինում են միաֆազ (հոմոգեն) և բազմաֆազ (հետերոգեն): Հոմոգեն համակարգերում, որոնք բաղկացած են մոլեկուլներից և իոններից, մասնիկների և միջավայրի միջև բացակայում են բաժանման սահմանները, իսկ հետերոգեն համակարգերում առկա են ֆազերի բաժանման մակերեսները:

Մ երկֆազ հետերոգեն համակարգը բաղկացած է միջավայրից (որը կարող է լինել գազ, հեղուկ կամ պինդ նյութ) և նրա մեջ դիսպերսված նյութի մանրացված մասնիկներից: Այս դեպքում միջավայրը կոչվում է դիսպերս միջավայր, իսկ միջավայրի մեջ բաշխված մանրացված նյութը՝ դիսպերս ֆազ:

Դիսպերս համակարգերը դասակարգվում են ըստ դիսպերս ֆազի մասնիկների մեծության (ըստ դիսպերսման աստիճանի), ըստ դիսպերս ֆազի ու դիսպերս միջավայրի փոխազդեցության բնույթի և ըստ ագրեգատային վիճակի:

Ըստ մանրացվածության աստիճանի բոլոր միկրոդիսպերս համակարգերը կարելի է պայմանականորեն բաժանել երեք խմբի՝ կոպիտ-դիսպերս, կոլոիդ-դիսպերս և մոլեկուլային (իոնական)-դիսպերս համակարգեր:

Ն ա) Համակարգը կոպիտ-դիսպերս է, երբ դիսպերսված մասնիկների մեծությունը $1-10^{-4}$ սմ է: Կոպիտ-դիսպերս համակարգեր են կախույթները, օրինակ՝ երկաթի զուլը ջրում, սուսպենդիաները (եթե դիսպերս ֆազը պինդ նյութ է), օրինակ՝ մանրացված կավը ջրում, էմուլսիաները (եթե դիսպերս ֆազը հեղուկի կաթիլներն են), օրինակ՝ յուղի կաթիլները ջրում: Այն դիսպերս համակարգերը, որոնք ունեն կինետիկական կայունություն, այսինքն, որոնց մաս-

նիկները բրոունյան շարժման շնորհիվ գտնվում են քառասպին վիճակում պատկանում են կոլոիդային համակարգերի թվին: Կոպիտ-դիսպերսիաները մակրո-դիսպերս համակարգեր են, որոնք չեն անցնում թզրթե նուրբ ֆիլտրերի միջով, համեմատաբար հեշտ են նստվածք տալիս, չեն դիալիզվում, չեն դիֆուզվում, տեսանելի են սովորական միկրոսկոպով: Կոպիտ-դիսպերս համակարգերը նույնպես կոլոիդ քիմիայի ուսումնասիրության օբյեկտներ են:

Ղ բ) Համակարգը կոլոիդ-դիսպերս է, եթե այդ համակարգի բաղկացուցիչ մասնիկների մեծությունը $10^{-5}-10^{-7}$ սմ է: Կոլոիդ-դիսպերս համակարգերը (դիսպերսոիդները) կոլոիդային քիմիայի ուսումնասիրության հիմնական առարկան են: Այդ համակարգերում կինետիկական և կառուցածքային միավոր է սշ թե իոնը կամ մոլեկուլը, այլ սովորական մոլեկուլներից, ատոմներից կամ իոններից բաղկացած մի կոմպլեքս, որը կոչվում է միցել կամ մակրո-մոլեկուլ (ագրեգատ), այսինքն՝ մեծ չափսի և մեծ մոլեկուլային կշռով մոլեկուլ-պոլիմեր: Կոլոիդ դիսպերսիաներն ունեն բարձր զարգացած մակերեսներ և թերմադինամիկսին անհավասարակշռված ագրեգատային-անկայուն համակարգեր են, որոնք անցնում են նուրբ ֆիլտրերի միջով, վատ են նստվածք առաջացնում, չեն դիալիզվում, դանդաղ են դիֆուզվում, տեսանելի չեն սովորական միկրոսկոպով, բայց տեսանելի են ուլտրամիկրոսկոպով: Կոլոիդ-դիսպերսոիդները միկրոդիսպերս համակարգեր են:

Ղ գ) Համակարգը մոլեկուլային (իոնական) դիսպերս է, եթե այն կազմող մասնիկների չափսերն են $10^{-8}-10^{-12}$ սմ: Այդ համակարգերը կոչվում են մոլեկուլային (իոնական) կամ իրական լուծույթներ և ուսումնասիրվում են ֆիզիկական քիմիայում: Այդպիսի համակարգերում նյութերը տրոհվում են մինչև մոլեկուլ կամ իոն: Նրանք անցնում են բոլոր ֆիլտրերով, նստվածք չեն տալիս, լավ դիֆուզվում և դիալիզվում են, ուլտրամիկրոսկոպով չեն հայտնաբերվում և լուծույթները հոմոգեն են:

Կոլոիդային համակարգերի ուսումնասիրությունը բացահայտել է երկու հետևյալ տարրերի՝ հատկությունների: Նախ, որոշ կոլոիդային համակարգերում, օրինակ՝ ոսկու, արծաթի, As_2S_3 -ի ջրային կոլոիդային լուծույթներում դիսպերս ֆազի և դիսպերս միջավայրի մասնիկների միջև համարյա լրիվ բացակայում է փոխազդեցությունը, որի պատճառով այդպիսի համակարգերում մասնիկները սովորապես չեն: Այլ կոլոիդային համակարգերում, օրինակ, օսլայի, ժելատինի, սպիտակուցների, բարձրմոլեկուլային միացությունների և այլ ջրային լուծույթներում երկու ֆազերի փոխազդեցության շնորհիվ դիսպերս մասնիկները խիստ սովորապես չեն: Ֆրեյնդլիխի առաջարկով առաջին համակարգերը կոչվում են լիոֆոբ կոլոիդներ (կամ լիոֆոբ զուլեր), իսկ երկրորդները՝ լիոֆիլ կոլոիդներ (կամ լիոֆիլ զուլեր):

• Եթե միջավայրը ջուրն է, ապա այդ համակարգերը կկոչվեն **հիդրոֆոր** և **հիդրոֆիլ** կոլոիդներ:

Դիսպերս համակարգերն ըստ դիսպերս ֆազի և դիսպերս միջավայրի ագրեգատային վիճակի լինում են ինչն տեսակի (տեղաշարժվողների բաժինը): Դրանցից հետաքրքիր են ալեոզոլները (ամպ, ծուխ), որոնց դիսպերս միջավայրը գազն է, լիոզոլները (էմուլսիաներ, սուսպենզիաներ, կոլոիդ լուծույթներ), որոնց դիսպերս միջավայրը հեղուկն է, պինդ զոլները (ապակի, համածուլվածքներ), որոնց դիսպերս միջավայրը պինդ նյութն է: Կոլոիդները կարող են կոչվել նաև հիդրոզոլներ, օրգանոզոլներ, եթե դիսպերս միջավայրը ջուրն է կամ օրգանական որևէ լուծիչ:

2. ԿՈԼՈԻԴԱԼ ՆԵՐՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Կոլոիդ համակարգերը և բարձրմոլեկուլային միացությունները բնության մեջ բավականին շատ են տարածված: Սպիտակուցները, արյունը, կենդանիների հյուսվածքները, բույսերի սպիտակուցները, ածխաջրերը, թաղանթները գտնվում են կոլոիդային վիճակում: Կոլոիդային վիճակում է նաև հողը: Արդյունաբերական արտադրության շատ բնագավառներ նույնպես կապված են կոլոիդային համակարգերի հետ, ինչպիսիք են՝ սննդի, մեքանիկ, քիմիայի, կաշվի, ներկանյութերի, կերամիկայի, ինչպես նաև արհեստական մանրաթելի, պլաստմասսայի, քսոթային յուղանյութերի արտադրությունը:

Շինանյութերի (ցեմենտ, բետոն, կպցնող և սվաղող նյութեր) արտադրությունը հիմնված է կոլոիդների հատկությունների վրա: Ածխի, տորֆի, լեռնահանքի և նայթի արդյունահանումը գործ ունի դիսպերս համակարգերի հետ, իսկ մետաղների ու նրանց համաձուլվածքների մեխանիկական ու ջերմային մշակումը կապված է կոլոիդային-աղսորդային պրոցեսների հետ:

Կոլոիդային համակարգերի առաջացման վերաբերյալ գոյություն ունեն երկու տեսություն՝ սուսպենզիոնային և միմիակա:

Սուսպենզիոնային տեսության հիմնադիրը Պատվալդն է, նա կոլոիդները դիտում է որպես իսկական լուծույթների և կոպիտ լուծույթների (սուսպենզիաների կամ էմուլսիաների) միջև տեղ գրավող համակարգեր: Այդ տեսության համաձայն բոլոր սուսպենզիաները և զոլերը որակապես դիտվում են նույնը և իրարից տարբերվում են միայն մասնիկների չափսերով, ընդ որում մասնիկները համարվում են իրարից մեկուսացված ու միջավայրի հետ (որում նրանք գտնվում են) բոլորովին չկապված:

Կոլոիդային համակարգերի առաջացման քիմիական տեսությունը (Ի. Փուկով, Ն. Պեսկով, Վ. Դոմանսկի), ընդհանրապես, մասնիկների չափսերը դիտում է որպես երկրորդական բնութագիր, իսկ էական գործոն համարում է մասնիկների փոխազդեցությունը միջավայրի հետ, որից և բխում է կոլոիդների բոլոր առանձնահատկությունները:

Սակայն կոլոիդների մասին լրիվ և ճիշտ պատկերացում կառնել է կազմել, եթե այդ երկու տեսությունները դիտարկվեն ոչ թե

առանձին-առանձին, այլ համատեղ կապի մեջ որպես կոլոիդների ընդհանուր բնութագրի առանձին կողմեր:

Չնայած այն հանգամանքին, որ բնության մեջ կոլոիդները շատ են տարածված, սակայն տարբեր եղանակներով նրանց ուսուցումը տեսական և գործնական մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Քանի որ կոլոիդային լուծույթներն ըստ դիսպերսիվության միջակա տեղ են գրավում կոպիտ-դիսպերսների և իսկական լուծույթների միջև, ապա նրանք կարելի է ստանալ երկու ճանապարհով. ա) դիսպերսման եղանակով, երբ խոշոր մասնիկները մասնալուծվում են մինչև կոլոիդային մասնիկների չափսերի և բ) կոնցենսացման եղանակով, երբ մոլեկուլները կամ իոնները իրար հետ միանալով ստացվում են մինչև կոլոիդ մասնիկների չափսեր ունեցող ագրեգատներ:

Ընդհանրապես կոլոիդների ստացման գլխավոր պայմանն է դիսպերս ֆազի աննշան լուծելիությունը տվյալ միջավայրում: Բացի դրանից, ըստ Պեսկովի, կոլոիդային համակարգի ստացման համար անհրաժեշտ է կիրառել ես երկու պայման: Նախ՝ տվյալ լուծիչում ֆազը պետք է գտնվի կոլոիդային-դիսպերս վիճակում, որպեսզի ապահովվի կոլոիդ համակարգի կլեմտիկական կայունությունը և, երկրորդ, ստացված կոլոիդային մասնիկները պետք է անմիջապես կայունացվեն՝ համակարգի ագրեգատիվ կայունությունն ապահովելու համար: Այդ նպատակի համար օգտագործվում են շնչին քանակությամբ կայունացուցիչներ (ստաբիլիզատորներ), որոնք խանգարում են կոլոիդային մասնիկների իրար միացմանն ու խոշոր ագրեգատների ձևով նրանց նստվածքագոյացմանը (կոագուլմանը):

Կոլոիդների ստացման դիսպերսման եղանակը շատ կիրառական է մեխանիկական մանրացման, նյութի կոտորակման, աղացների վրա նյութի տրոսման, հատկապես դեղանյութերի, հանքային ներկերի, գրաֆիտի, ցեմենտի արտադրությունների ժամանակ:

Դիսպերսման պրոցեսը տեղի է ունենում նաև բնության մեջ, օրինակ, մակընթացության-տեղատվության երևույթների, օվկիանոսների, ծովերի կամ լճերի ափսոսածության ժամանակ առաջանում են հսկայական ուժեր, որոնք լեռնապարները տրոհում են, առաջացնելով խիճ, ավազ և կոլոիդ մասնիկներ: Նման աղբյուրություն են թողնում նաև գետերը, հողմերը:

Ջուրը մտնելով ապարի մանր ճեղքերը, սառչելիս ընդարձակվելով մեխանիկական մանրացվածության է ենթարկում ապարը, հանքը, իսկ հողմահարումը (ջրի և ածխածնի գազի ագրեգությունը) նույնպես առաջ է բերում պինդ նյութերի մանրացում մինչև կոլոիդային վիճակի: Վերջին ժամանակներս բարձր դիսպերս-կոլոիդներ ստանալու համար օգտագործվում է ուլտրաձայնը, որի ազդեցությամբ տեղի է ունենում համակարգի արագ սեղմման և ընդարձակման հաջորդական պրոցես, որը և առաջ է բերում նյութի կոտորակում, ապա մանրացում:

Ոսկու, արծաթի և պլատինի զոլերի ստացման համար դիսպերսման լավ եղանակ է Բրեդդի (1898) առաջարկած էլեկտրական փոշիացման եղանակը: Դրա էությունը կայանում է նրանում,

որ երկու էլեկտրոդներ, որոնք պատրաստված են այն մետաղից, որի զույր պետք է ստանալ, տեղափոխվում են ջրի մեջ ու նրանց միջև տեղծվում է շատ բարձր լարում, առաջանում է էլեկտրական աղեղ: Զուրերի կայունացման համար այդ դեպքում լուծույթին ավելացնում են քիչ քանակությամբ կայունացուցիչ (աղաթթու կամ հիմք): Իսկ ընդհանրապես, դիսպերսման եղանակով կոլոիդների ստացման ժամանակ մշտապես օգտագործում են գանազան կայունացուցիչներ:

Օգտագործելով բարձր հաճախականության փոփոխական հոսանք, Սվեդբերգը (1905) ստեղծել է էլեկտրական աղեղի այնպիսի ցածր ջերմաստիճան, որ նույնիսկ եթերների մեջ, որոնք ունեն շատ ցածր եռման ջերմաստիճան, կարողացել է ստանալ ալկալիական և հողալկալիական մետաղների զուրեր:

Կոլոիդների ստացման կոնդենսացման եղանակը կարող է լինել ինչպես ֆիզիկական, այնպես և քիմիական: Ֆիզիկական եղանակի հիմքում ընկած է հիմնականում գոլորշիների կոնդենսացման երևույթը, իսկ քիմիականի դեպքում՝ աարբեր ռեակցիաներ, որոնք առաջացնում են տվյալ միջավայրում զովարարում միացություններ:

Համեմատած դիսպերսման եղանակի հետ, կոնդենսացման եղանակը բազմազան է և ավելի մեծ կիրառություն ունի: Դա բացատրվում է նրանով, որ կոնդենսացման եղանակի դեպքում (ի տարբերություն դիսպերսման եղանակի) տեղի է ունենում տեսակարար մակերեսի և ազատ մակերեսային էներգիայի փոքրացում:

Կոնդենսացման եղանակով կոլոիդային համակարգի առաջացման հասարակ օրինակ է ամպի առաջացումը օդը սառնելիս, որի մեջ կոնդենսացվում է ջրային գոլորշին: Ֆիզիկական կոնդենսացման եղանակով զուրերի ստացումը կարելի է իրականացնել նաև Բուդինսկու և Շալնիկովի առաջարկած ձևով, որը հիմնված է վակուումում հեղուկ ազոտով սառեցրած աճրի մակերեսին դիսպերս ֆազի և միջավայրի գոլորշիների համատեղ կոնդենսացման վրա: Ստացված «սառույցը» հալվելով՝ առաջացնում է կոլոիդ լուծույթ: Այդ եղանակով ստացվում են սնդիկի, ծծմբի, ֆոսֆորի, հիդրոզուրեր և ալկալիական մետաղների օրգանոզուրեր:

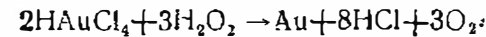
Ֆիզիկական կոնդենսացման եղանակ է նաև լուծիչի կազմի փոփոխման եղանակը (լուծելիությունը նվազեցնելու միջոցով): Նախ պատրաստում են սալյալ նյութի իրական լուծույթ, որը դանդաղ լցնում են մի ուրիշ լուծիչի մեջ, որտեղ վերցված նյութը չի լուծվում կամ շատ քիչ է լուծվում: Այդ պատճառով էլ նա անջատվում է որպես բարձրդիսպերս ֆազ: Այդպես այդ նյութերի սպիրտային լուծույթները լցնելով ջրի մեջ կարելի է ստանալ ծծմբի, ֆոսֆորի, կանիֆոլի հիդրոզուր:

Ֆիզիկական կոնդենսացման եղանակ է նաև իրական լուծույթի առաջ առեցման եղանակը: Օրինակ, ծծմբի ուղիորտային լուծույթի արագ և խորը սառեցումից ստացվում է ծծմբի ալկոհոլը:

Կոլոիդների ստացման քիմիական եղանակները ավելի շատ են: Դրանք են՝ վերականգնման, օքսիդացման, հիդրոլիզի, կրկնակի փոխանակման ռեակցիաները: Քիմիական եղանակով զուրերի ստացումը խիստ չափավ կախված է էլանյութերի կոնցենտրացիայից և

ջերմաստիճանից, ինչպես նաև տարբեր նյութերի առկայությունից:

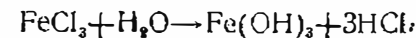
Վերականգնման եղանակով կարելի է ստանալ պլատինի, սընդիկի, արծաթի, ոսկու զուրեր: Օրինակ, ջրածնի պերօքսիդով վերականգնելով, կարելի է ստանալ ոսկու զուր:



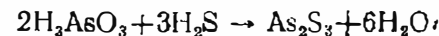
Օքսիդացման եղանակով կարելի է ստանալ սելենի, ծծմբի, զուրեր: Օրինակ, ծծմբաջրածնի օքսիդացմամբ կստացվի ծծմբի զուր:



Հիդրոլիզի եղանակը հաճախ օգտագործվում է մետաղների հիդրօքսիդների զուրերի ստացման համար: Օրինակ՝



Կրկնակի փոխանակման ռեակցիաներով կարելի է ստանալ սիլիկատների, վոլֆրամատների զուրեր: Դասական օրինակ է արսենի սուլֆիդի ստացման հետևյալ ռեակցիան.



Դիտարկված եղանակները կիրառվում են գերազանցապես լիոֆոր կոլոիդների ստացման համար: Ինչ վերաբերում է լիոֆիլ կոլոիդ համակարգերին, ապա այդ համակարգերի գերակշռող մասի ստացման համար հատուկ եղանակների անհրաժեշտություն չկա, որովհետև նրանք այնպիսի նյութերի կոլոիդ լուծույթներ են, որոնք դիսպերս միջավայրում իրենք իրենց դիսպերսվում են: Այդպիսի են, օրինակ, գոմիաբաբիկի, ագար-ագարի, ձկն ալբումինի, ժելատինի և որոշ ներկանյութերի ջրային լուծույթները, ինչպես նաև օրգանական աարբեր լուծիչներում նիտրոցելյուլոզի, կաուչուկի, ացետիլցելյուլոզի և բարձր մոլեկուլային այլ միացությունների լուծույթները:

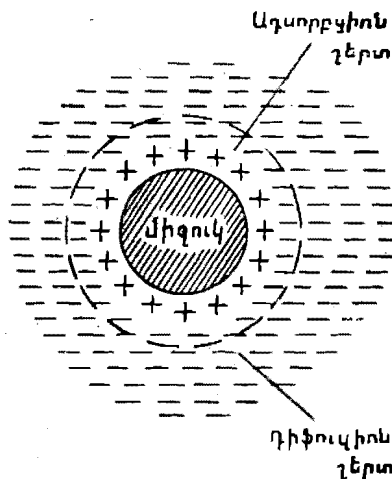
Նշված դեպքերում մեծամասամբ դիսպերսվող նյութի միջև մոլեկուլների մանրացումն անգամ առաջացնում է կոլոիդ համակարգեր:

3. ԶՈՒՆՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ԿՈՒՈՒՆԵՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ

Համաձայն լիոֆոր զուրերի կառուցվածքի միջեկային տեսության, յուրաքանչյուր լիոֆոր զուր կազմված է երկու մասից՝ միջեկից և միջմիջեկային ճեղուկից: Միջեկները կազմում են զուրի դիսպերս ֆազը, միջմիջեկային ճեղուկը՝ դիսպերս միջավայրը, որի կազմի մեջ են մտնում լուծիչը և նրա մեջ լուծված էլեկտրոլիտները ու ոչ էլեկտրոլիտները, այդ թվում նաև կայունացուցիչները:

Միջեկն ունի ավելի բարդ կառուցվածք, քան մոլեկուլը: Միջեկը բաղկացած է երկու մասից՝ միջուկից և իսոնոգեն մասից, որն իր հերթին կազմված է երկու իոնական՝ ադսորբցիոն և դիֆուզիոն շերտ-

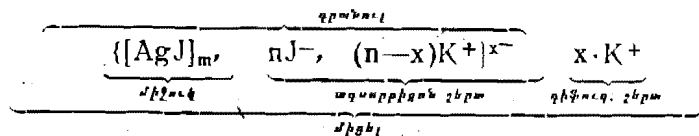
տերից (գծ. 84)։ Միջուկը կազմում է միջեկի հիմնական զանգվածը և կազմված է ատոմներից կամ մոլեկուլներից, որոնց թիվը փոփոխական է ու կարող է տատանվել հարյուրից մինչև միլիոններ։ Ռենտգենոգրաֆիական ուսումնասիրությամբ ապացուցվել է, որ միջեկներն ունեն ոչ թե ամորֆ, ինչպես նախկինում էին կարծում, այլ բյուրեղային կառուցվածք։ Լիոֆոր ղուրի առաջացման ժամանակ միջուկը կարող է լինել տարբեր չափսերի, սակայն նրա աճը ցանկացած փուլում կարելի է դադարեցնել կայունացուցիչ՝ ստաբիլիզատորի իոններից միջեկի շուրջը ադսորբցիոն շերտ առաջացնելու միջոցով։ Որպեսզի ստացվի կայուն զուլ, անհրաժեշտ է իոնների ադսորբցման մեծ արագություն, որը գերազանցի միջուկի լաճի արագությունը։ Հետևապես, զուլի դիսպերսվածությունը և ագրեգատային կայունությունը կախված են միջեկների առաջացում բերող բոլոր պրոցեսների արագությունների հարաբերակցությունից։



Պժ. 84. Միջեկի կառուցվածքի սխեմատիկ պատկերը։

Կոլոիդ մասնիկը լիցք է ձեռք բերում այն պատճառով, որ նա ադսորբում է գերազանցապես կամ ընտրողաբար մեկ կամ մյուս տեսակի իոններին՝ կախված կոլոիդ նյութի բնույթից և փորձի պայմաններից։ Լուծույթում գտնվող էլեկտրոլիտի իոններից կոլոիդ մասնիկները գերադասում են մի տեսակի իոնների ադսորբումը, ոքի հետևանքով նույն զուլի բոլոր մասնիկները ձեռք են բերում ըստ նշանի միևնույն լիցքը։ Այդ կոմպլեքսը, որը բաղկացած է կոլոիդ նյութից, նրա վրա ադսորբված իոններից և վերջիններիս հետ կապված հակաիոնների մի մասից, լուծույթում կազմում է մի ամբողջություն, որին անվանում են ճառիկ կամ գրանուլ. այն հակաիոնների շերտի հետ միասին առաջացնում է միջեկ, որը էլեկտրաչեզոք մասնիկ է։

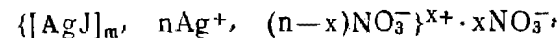
Այժմ քննարկենք մի քանի միջեկների օրինակներ։ Նախ՝ դիտարկենք արծաթի յոդիդի զուլի կառուցվածքը։ Վերջինս առաջանում է արծաթի նիտրատի և կալիումի յոդիդի փոխազդեցությամբ, եթե նշված նյութերից որևէ մեկը լուծույթում գտնվում է ավելցուկով։ Եթե ավելցուկով է KJ-ը, ապա ստացվում է հետևյալ տեսքի միջեկ.



որտեղ m-ը AgJ-ի մոլեկուլների թիվն է, որոնք ջրում առաջացնում են գծվարարված ագրեգատ, n-ը լիցք առաջացնող յոդի իոնների

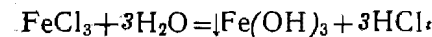
թիվն է, ընդ որում միշտ $m > n-x$ -ից, (n-x)-ը հակաիոնների (K⁺) թիվն է, որոնք J⁻-ի հետ միասին առաջացնում են ադսորբցիոն շերտը, իսկ x-ը դիսպերս ֆազում գտնվող և դիֆուզիոն շերտ առաջացնող հակաիոնների թիվն է։

Եթե AgJ-ի առաջացման համար ավելցուկով վերցնենք AgNO₃-ը, ապա լիցք՝ պոտենցիալ առաջացնող իոն կհանդիսանա Ag⁺-ը, իսկ միջեկը կպատկերվի հետևյալ կերպ.

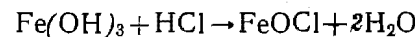


KJ-ի ավելցուկի դեպքում արծաթի յոդիդի միջեկի կառուցվածքն ունի գծ. 85-ի գերված տեսքը։ Այս դեպքում գրանուլն ունի բացասական լիցք, իսկ արծաթի նիտրատի, ավելցուկի դեպքում՝ դրական։

Այժմ դիտարկենք երկաթի հիդրօքսիդի կոլոիդ մասնիկի կառուցվածքը։ Երկաթի այդ զուլը ստացվում է, երբ երկաթի եռլուրդը տաք ջրի մեջ հիդրոլիզվում է.



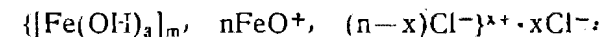
Միջեկի կորիզը կազմված է այս ուսկցիայի հետևանքով ստացվող ղծվարարված երկաթի հիդրօքսիդից, իսկ իոնոգեն ստաբիլիզատոր է հանդիսանում օքսիդիդիդը, որն առաջանում է վերը գրված ուսկցիայի վերջնանյութերի փոխազդեցությունից.



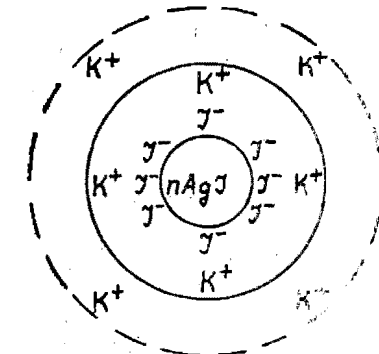
և դիսոցվում է, առաջացնելով հետևյալ իոնները.



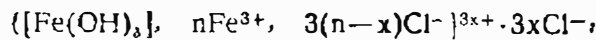
(Ըստ Ֆայանսի կանոնի՝ միջուկի կոլոիդ գերազանցապես ադսորբվում են էլեկտրոլիտի այն իոնները, որոնք գտնվում են միջուկի կազմում կամ իրենց բնույթով նման են միջուկի իոններին։ Դրանք հենց այն իոններն են, որոնք միջուկի մակերեսին ստեղծում են լիցքավորված շերտ և առաջացնում պոտենցիալների տարբերություն, դրա համար էլ նրանց անվանում են պոտենցիալ կամ լիցք առաջացնող իոններ։ Երկաթի հիդրօքսիդի միջեկի կազմն այդ դեպքում կարելի է պատկերել հետևյալ կերպ.



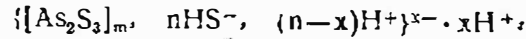
Որոշ հեղինակներ երկաթի հիդրօքսիդի միջեկը պատկերում են նաև այլ կերպ, որպես պոտենցիալ առաջացնող իոն (ստաբիլիզատոր) ընդունելով Fe³⁺-ը.



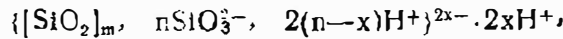
Պժ. 85. Արծաթի յոդիդի միջեկի կառուցվածքը։



Արսենի սուլֆիդի զուլի (միցելի) պատկերը, երբ H_2S -ը վերցված է ալկելցուկով, հետևյալն է.



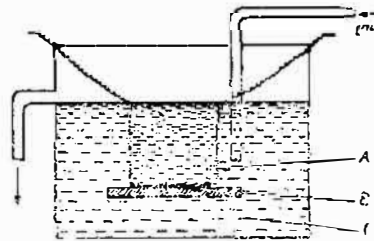
Որոշ դեպքերում կայունացնող էլեկտրոլիտն առաջանում է միջուկի մակերեսին գտնվող մոլեկուլների լուծման հաշվին: Օրինակ, սիլիցիումի օքսիդի զուլի (երբեմն անվանում են սիլիկաթթվի զուլ) դեպքում միջուկի մակերեսում գտնվող SiO_2 -ը ռեակցիայով շրջապատի ջրի մոլեկուլների հետ, առաջացնում է H_2SiO_3 , որը իոնոգեն նյութ է: Սիլիցիումի օքսիդի միցելի պատկերը կլինի.



Այժմ մի երկու խոսք կողմիցների մաքրման մասին:

Համարյա միշտ զուլեր ստանալիս նրանք «կեղտոտվում» են: Թարթեր խառնուրդներով, էլեկտրոլիտներով, խառնուրդները զուլում հանդիպում են այն դեպքերում, եթե համակարգում առկա են ելանյութեր, կամ մտցվում են կայունացուցիչներ: Այդպիսի նյութերի, հատկապես ալկելցուկային քանակներով էլեկտրոլիտների ներկայությունը խիստ կերպով իջեցնում է զուլերի կայունությունը: Այդ հանգամանքն էլ առաջ է բերում կոլոիդների մաքրման անհրաժեշտություն:

խառնուրդներից զուլերի մաքրման եղանակը, որ առաջինը կիրառել է Գրեմը (1881) կոչվում է դիալիզ, իսկ դիալիզի համար օգտագործվող տարբեր գործիքները՝ դիալիզատորներ (գծ. 86):



Գծ. 86. Դիալիզատոր, A—կոլոիդ լուծույթ, B—կիսաթափանց թաղանթ, C—լուծիչ:

անցնում են միայն իոնները և մոլեկուլները, իսկ կոլոիդ մասնիկները չեն անցնում: Իոնները և մոլեկուլները, որոնք կարող են անցնել թաղանթի միջով, դիֆուզվում են լուծիչի մեջ և լուծիչի անընդհատ թարմացումով կարելի է կոլոիդ լուծույթը մաքրել կրիստալիզից: Սովորական դիալիզատորներով (գծ. 86) կոլոիդ լուծույթների դիալիզը կարող է տևել ամիսներ, տարիներ: Դիալիզը արագացնելու համար կարելի է օգտագործել արբեր միջոցներ՝ կիսաթափանց թաղանթի մակերեսի մեծացում, նրա երկու մակե-

րեսներում կոնցենտրացիայի խիստ տարբերություն, էլեկտրական հոսանքի ազդեցություն, բարձր ջերմաստիճանային պայմանների ստեղծում:

Կոլոիդների էլեկտրոլիտներից ալկելի արագ և լրիվ մաքրելու համար արտադրության մեջ օգտագործում են էլեկտրադիալիզատորներ, որոնք երկու կիսաթափանց թաղանթներով բաժանված են երեք մասի, վերջին մասում տեղավորված է դիալիզիզի կոլոիդ լուծույթը, իսկ ծայրամասերում, որոնք լցված են մաքուր ջրով, տեղավորվում են էլեկտրոդներ: Դա դիալիզ է հաստատուն հոսանքի օգտագործումով, որի ազդեցության տակ կրիստալիզիների իոնները տեղաշարժվում են դեպի անոդ և կատոդ, իսկ կոլոիդ մասնիկները մնում են մաքրված միջէլեկտրոդային տարածությունում՝ կիսաթափանց թաղանթների միջև:

էլեկտրադիալիզը օգտագործվում է մաքուր սոսինձ, ժելատին, եթերներ, թաղանթանյութ, որոշ ներկանյութեր և այլն սառնալու համար:

Որոշ դեպքերում հետազոտական և արտադրական խնդիրների լուծման նպատակով անհրաժեշտ է լինում դիալիզի ֆազը դիալիզի միջավայրից լրիվ անջատել: Այդպիսի բաժանումը իրականացվում է ուլտրաֆիլտրման և ցենտրիֆուգման միջոցով: Ուլտրաֆիլտրման եղանակը կայանում է նրանում, որ լուծույթը ֆիլտրում են հատուկ ֆիլտրերով, որոնք ընդունակ են իրենց միջով բաց թողնելու լուծիչի մոլեկուլները և բաց շթողնելու կոլոիդ մասնիկները ու բարձր մոլեկուլային միացությունների (ԲՄՄ) մակրոմոլեկուլները:

Ցենտրիֆուգման եղանակը հնարավորություն է բնօրինակում ուլտրացենտրիֆուգների օգնությամբ (որը բաղկացած է ստանյակ հազար պտույտ և զարգացնում երկրի ձգողությանը հարյուր հազար անգամ գերազանցող կենտրոնախույս ուժ) իրականացնել ինչպես զուլերի ֆազերի բաժանումը, այնպես էլ նրանց և ԲՄՄ-ի ֆրակցիոն անջատումն ու նրանց կազմի ուսումնասիրությունը, ինչպես նաև կոլոիդ մասնիկների չափսերի որոշումը: Ուլտրաֆիլտրերը օգտագործվում են հատկապես կենսաբանական նպատակներով և վիրուսաբանության մեջ՝ շիճուկներ ու պլազմաներ ստանալու, տարբեր վիրուսներ իրարից անջատելու, նրանց չափսերը որոշելու համար:

II. ԿՈԼՈԻԴ ԼԱՄԵԿԱՐԳԵՐԻ ԼԱՏԿՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

1. ԿՈԼՈԻԴՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈԼՅԱՐ-ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԼԱՏԿՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դիալիզի համակարգերի՝ կոլոիդների, մոլեկուլար-կինետիկական հատկությունների թվին են պատկանում բրոունյան շարժումը, օսմոտիկ ճնշումը, դիֆուզիան, ձգողության դաշտում մասնիկների հիպոսմոտիկ բաշխումը: Հաստատված է, որ կոլոիդների և իսկական լուծույթների նշված հատկությունների տարբերությունը կրում է ոչ թե որակական, այլ քանակական բնույթ, և որ սովորական մոլեկուլար լուծույթների նկամամբ կիրառվող մոլե-

կուլյար-կինեմատիկական պատկերացումները կիրառելի են նաև կո-
լոիդային լուծույթների նկատմամբ:

ա) Բրոունյան շարժում: Բրոունը (1827) ծաղկափռու լու-
ծույթը միկրոսկոպով ուսումնասիրելիս նկատեց հեղուկում գտնվող
կախված մասնիկների անընդհատ և անկանոն (քառասյին) շար-
ժում: Այդ երևույթը, ի պատիվ Բրոունի, բրոունյան շարժում
անուն է կրում: Հետագայում այդ բանը նկատվեց նաև էմուլսիա-
ներում, սուսպենզիաներում և բարձր դիսպերս կոլոիդ համակարգե-
րում: Պարզվեց, որ մասնիկները չեն տատանվում որոշակի ա-
ռանցքի շուրջ, այլ կատարում են զիգզագ շարժում՝ կտրուկ
շեղվելով իրենց ուղղաձիգ ճանապարհից, որոնց տեղաշարժն իրե-
նից ներկայացնում է բեկյալ գծերի մի շարք:

Բազմաթիվ ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ բրոուն-
յան շարժումը կախված չէ նյութի բնույթից: Նրա քանակական բնու-
թագիրը որոշվում է հետևյալ ազդակներով՝ մասնիկի չափով, ջեր-
մաստիճանով և միջավայրի մածուցիկությամբ: Դնչքան մասնիկը
փոքր է, այնքան նրա շարժումը բուռն է, հետևաբար՝ կոլոիդային
համակարգերում բրոունյան շարժումը ուժեղանում է նյութի դիս-
պերսմանը գուլգրեթաց: Այնուհետև, ինչքան փոքր է մածուցիկու-
թյունը և բարձր ջերմաստիճանը, այնքան բուռն են շարժվում մաս-
նիկները:

Բրոունյան շարժման հիմնական առանձնահատկությունը ժա-
մանակի ընթացքում նրա անկանոն ու չմարվող լինելն է: Բրոունը
ցույց է տրվել, որ այդ շարժումը պայմանավորված չէ մասնիկների
փոխադարձ ձգողությամբ և վանողությամբ, հեղուկի օդի պղպջակ-
ների տեսությամբ և այլն: Հետագայում պարզվեց, որ բրոունյան
շարժումը հնարավոր չէ բացատրել ջերմաստիճանի և լույսի տա-
տանմամբ, ինչպես նաև էլեկտրական և քիմիական երևույթներով:

Բրոունյան շարժման տեսությունը մշակել են էյնշտեյնը և
Մոլուդիովսկին և հետագայում փորձնականորեն հաստատվել է
Պերենի, Սվեդբերգի և ուրիշների կողմից:

Ապացուցված է, որ կոլոիդ մասնիկների բրոունյան շարժումը
առաջանում է շրջապատի միջավայրի մոլեկուլների անկանոն հար-
վածներից, որոնք գտնվում են քերմային շարժման մեջ: Հետևա-
պես, կոլոիդներում բրոունյան շարժումը արտահայտում է սովո-
րական մոլեկուլների բնույթն ու վարքը: Բրոունյան շարժման տե-
սության հիմնական հավասարումը, որ ստացել են էյնշտեյնը և
Մոլուդիովսկին (1906) ունի հետևյալ տեսքը.

$$\bar{L} = \sqrt{\frac{RT}{N_0} \cdot \frac{t}{3\pi\eta}} \quad (3)$$

այստեղ $\bar{L}$ -ը մասնիկի միջին տեղաշարժի մեծությունն է՝ ազատ-
վազքի միջին երկարությունը, L -ն մասնիկի մի հարվածից մինչև
մյուս հարվածը անցած ժամանակը, t -ը մասնիկի շտապիղքը, η -ն
միջավայրի մածուցիկությունը, N_0 -ն Ավոգադրոյի թիվը:

բ) Դիֆուզիա: Դիֆուզիան երևույթը դիտվում է բոլոր դիս-
պերս համակարգերում, սկսած մոլեկուլյար լուծույթներից մինչև
սովորական միկրոսկոպով նկատելի մասնիկներից կազմված հա-

մակարգերը: Դիֆուզումը ինչպես հայտնի է, ինքնակամ պրոցես է,
որի ընթացքում համակարգի էնտրոպիան մեծանում է: Հետևանքը
լինում է այն, որ լուծված նյութը հավասարապես բաշխվում է
ամբողջ միջավայրում (լուծույթում): Ընդ որում, լուծված նյութը
ձգտում է մեծ կոնցենտրացիա ունեցող մասերից տեղաշարժվել
դեպի փոքր կոնցենտրացիա ունեցող մասերը: Սա հատուկ է ինչ-
պես իրական, այնպես էլ կոլոիդ լուծույթներին: Սակայն դիֆուզ-
ման արագությունը կոլոիդ լուծույթների դեպքում մի քանի անգամ
փոքր է, քան մոլեկուլյար-դիսպերս համակարգերում: Դիֆուզման
պատճառը մասնիկների քերմային շարժումն է:

Փանի որ կոլոիդ մասնիկները զգալիորեն ավելի մեծ չափսեր
և ավելի մեծ զանգված ունեն, քան իրական լուծույթը կազմող
մասնիկները, այդ պատճառով կոլոիդ մասնիկների քերմային շարժ-
ման արագությունը մի քանի անգամ փոքր է իրական լուծույթ-
ներում մոլեկուլների շարժման արագությունից, հետևաբար՝ փոքր
է նաև դիֆուզման արագությունը: Դիֆուզման արագության կախ-
վածությունը մասնիկների մեծությունից բոլոր տեսակի դիսպերս
համակարգերի համար առաջին անգամ ցույց է տվել Բորշչովը
(1869): Ընդհանրապես դիֆուզման արագության քանակական
առնչությունը ենթարկվում է Ֆիկի (1855) հավասարմանը: Ըստ
այդ օրենքի, տվյալ նյութի դիֆուզիան քանակությունը՝ m , ուղիղ
համեմատական է այն ընդլայնական կտրվածքի մակերեսին՝ S ,
որի միջով նյութը դիֆուզվում է, կոնցենտրացիայի գրադիենտին՝
 $\Delta C/\Delta x$, այսինքն՝ միավոր երկարության վրա կոնցենտրացիայի
փոփոխությանը և ժամանակին՝ t ,

$$m = DS \frac{\Delta C}{\Delta x} t, \quad (4)$$

որտեղ D -ն համեմատականության գործակիցն է և կոչվում է
դիֆուզման գործակից: D -ն թվապես հավասար է միավոր ժամա-
նակում (1 վրկ) 1սմ² կտրվածքով անցած նյութի քանակին, եթե
կոնցենտրացիայի գրադիենտը հավասար է մեկի, այսինքն, եթե
ամեն մի սմ հեռավորության վրա կոնցենտրացիան փոքրանում է
մեկ միավորով ($\Delta x = 1$, $\Delta C = 1$):

Դիֆուզման գործակցի չափողությունն է. $[D] = \text{սմ}^2/\text{վրկ}$:
Ի շառավղով զննած և մասնիկների համար Ֆիկի հավասարման
մեջ մտնող դիֆուզման գործակիցը՝ D -ն, որոշվում է էյնշտեյնի
հավասարումով.

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{i}{6\pi\eta r}, \quad (5)$$

որտեղ η -ն մածուցիկությունն է, N_0 -ն Ավոգադրոյի թիվը:

գ) Օսմոտիկ ճնշում: Կոլոիդ լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը
կախված է կոլոիդ մասնիկների կազմած միջոցների թվից և ան-
կախ է նրանց բնույթից: Հետևապես, կոլոիդ լուծույթների օսմո-
տիկ ճնշումը ուղիղ համեմատական է միավոր ծավալում գտնվող
կոլոիդ մասնիկների թվին: Փանի որ կոլոիդ լուծույթներն իրենց

մոլեկուլայր-կինետիկական հատկություններով սկզբունքորեն չեն տարբերվում իրական լուծույթներից, այդ պատճառով կոլոիդ լուծույթների նկատմամբ նույնպես կարելի է կիրառել Վանտ-Հոֆի բանաձևը:

$$\pi = CRT \quad (6)$$

Սակայն կոլոիդ մասնիկներն իրենց մեծությամբ և զանգվածով գերազանցում են սովորական մոլեկուլներին, որի պատճառով կոլոիդ լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը միևնույն պայմաններում շատ ավելի փոքր է, քան իրական լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը:

Այսպես, օրինակ, շաքարի 1 տոկոսանոց լուծույթի (շաքարի մոլեկուլային կշիռը 342 է) օսմոտիկ ճնշումը սենյակային ջերմաստիճանում հավասար է 0,725 մթն, իսկ ժելատինի 1 տոկոսանոց լուծույթինը (որի մասնիկային կշիռը 20 000 է) հավասար է ընդամենը 0,0098 մթն., որը փորձնականորեն համարյա հնարավոր չէ չափել:

Կոլոիդ լուծույթների համար աննշան արժեքներ են ստացվում նաև զոլորշու ճնշման, սառեցման և եռման ջերմաստիճանների փոփոխությունները: Օրինակ, արսենի սուլֆիդի 1 %-անոց զոլի համար սառեցման ջերմաստիճանի խցեցումը կադում է 0,000003°C, իսկ եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը՝ 0,000001°C: Այդ նշանակում է, որ կշռային նույն կոնցենտրացիայի դեպքում կոլոիդ լուծույթում գտնվող մասնիկների թիվը շատ անգամ ավելի փոքր է, քան միևնույն պայմաններում իրական լուծույթում եղած լուծված նյութի մոլեկուլների թիվը:

Կոլոիդ համակարգերի օսմոտիկ ճնշումը խիստ կերպով կախված է ցածրմոլեկուլային միացությունների, հատկապես էլեկտրոլիտների ներկայությունից:

դ) Սեդիմենտացում և հիպսոմետրական օրենք: Դիսպերս համակարգերի կինետիկական կայունությունը կախված է երկու հիմնական իրար հակառակ ուղղված ազդակներից, դրանք են՝ ծանրության ուժը, որի ազդեցությամբ մասնիկները նստում են, և դիֆուզումը, որի շնորհիվ մասնիկները ձգտում են ցրվել ամբողջ ծավալով, հակազդելով մասնիկների նստեցմանը: Մանրության ուժի ազդեցության տակ մասնիկների նստեցումը կոչվում է սեդիմենտացում: Սեդիմենտացման արագությունը կախված է մասնիկների չափսերից, խոշոր մասնիկներն ավելի արագ են նստում, քան մանրերը: Հակառակը, դիֆուզումը ավելի արագ է ընթանում մանր մասնիկների դեպքում, իսկ մասնիկների խոշորացման հետ այն դանդաղում է: Այդ իսկ պատճառով, խոշոր մասնիկների դեպքում գերակշռում է ծանրության ուժը, որի հետևանքով նրանք վերջ ի վերջո նստում են անոթի հատակին, իսկ ավելի մանր մասնիկների դիֆուզման արագությունն այնքան մեծ է, որ խանգարում է մասնիկների նստեցմանը: Այս է պատճառը, որ եթե մասնիկները շատ փոքր են, ապա ծանրության ուժի ազդեցության տակ համակարգում հավասարակշռություն է հաստատվում: Այդ հավասարակշռությունը, որը բնութագրվում է անոթի հատակից դեպի լուծույթի վերև կոնցենտրացիայի աստիճանական փոքրացմամբ՝ կոչվում է սեդիմենտացիոն հավասարակշռություն: Դա գիտվում է ոչ միայն

կոլոիդ լուծույթներում, այլ նաև մոլեկուլայր-դիսպերս համակարգերում: Այդ նույն պատճառով է, որ տեղի է ունենում մթնոլորտային օդի կոնցենտրացիայի աստիճանական փոքրացում երկրազնդի մակերևույթից դեպի վերև բարձրանալիս: Օրինակ, մթնոլորտային օդի ճնշումը 5 կմ բարձրության վրա ընկնում է երկու անգամ և հասնում մինչև 0,5 մթնոլորտի:

Մնացած պայմանների նույնության դեպքում կոնցենտրացիայի (կամ ճնշման) փոփոխությունն ըստ բարձրության այնքան ավելի մեծ է, որքան մեծ է մասնիկների զանգվածը:

Մասնիկների բաշխումը կախված բարձրությունից ենթարկվում է հիպսոմետրական կամ բարոմետրական օրենքին, որն արտածել է Լապլասը: Այդ օրենքը կինետիկական կայունության բնութագիրն է, որը կոլոիդ համակարգերի նկատմամբ կիրառելիս ունի հետևյալ տեսքը.

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{Mg} \cdot \frac{d}{d - d_0} \quad (7)$$

որտեղ h -ը շերտի հաստությունն է, C_1 -ը դիսպերս համակարգի ելային մուլյար կոնցենտրացիան, C_2 -ը նույն համակարգի կոնցենտրացիան h բարձրության վրա, $M = N_0 m$ ՝ մեկ մոլ նյութի զանգվածն է, սրը հավասար է Ավոգադրոյի թվի և մեկ մոլեկուլի զանգվածի արտադրյալին, g -ն ազատ անկման արագացումն է, d -ն և d_0 -ն, համապատասխանաբար, դիսպերս ֆազի և դիսպերս միջավայրի տեսակարար կշիռներն են: Եթե դիսպերս միջավայրը օդն է, ապա $d_0 = 0$ և (7) հավասարումը ստանում է պարզ տեսք.

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{N_0 mg} \quad (7a)$$

Թերված հավասարումների մեջ մուլային կոնցենտրացիայի փոխարեն կարելի է վերցնել կոնցենտրացիայի ցանկացած արտահայտություն, իսկ զազերի դեպքում՝ նաև ճնշումը (P): Հիպսոմետրական այդ հավասարումով ճնշումը չափելու միջոցով կարելի է որոշել մթնոլորտային տարբեր շերտերի բարձրությունները, ինչպես նաև Ավոգադրոյի թիվը՝ N_0 : Կամ, կարելի է նշված բարձրության համար հաշվել ճնշումը:

Դիսպերս համակարգերի սեդիմենտացիոն հավասարակշռությունն առաջին անգամ ուսումնասիրել է Պերրենը (1910) գումի-գուտի (որը փայտի խեժաանսակ է) ջրային էմուլսիայով աշխատելիս: Լուծույթի սյան տարբեր բարձրությունների վրա հաշվելով մասնիկների թիվը, Պերրենը կարողացավ որոշել Ավոգադրոյի թիվը: Ստացված մեծությունը շատ մոտ էր այլ եղանակներով որոշված թվին:

Ընդհանրապես կոլոիդ համակարգերն ըստ չափսերի պոլիդիսպերս են, այսինքն՝ բոլոր մասնիկների չափսերը իրար հավասար

չեն: Այս է պատճառը, որ սուսպենզիաներում սեղիմենտացիոն հասարակականության ստեղծման ժամանակ ըստ բարձրության խոշոր մասնիկների կոնցենտրացիան շատ ավելի արագ է փոխվում, քան մանր մասնիկներինը: Սեղիմենտացիոն համասարակչություն հաստատվելու արագությունը մեծ չափով կախված է մասնիկների մեծությունից, իսկ նրանց նստեցման արագությունը ուղիղ համեմատական է մասնիկների շառավղի քառակուսուն: Կոպիտ զիսպերս համակարգերում համասարակչություն հաստատվում է մի քանի րոպեների կամ ժամերի ընթացքում: Իսկ բարձրորակ պերս համակարգերում այդ ժամանակը շատ ավելի մեծ է և համասարակչության հաստատման համար պահանջվում է նույնիսկ տարիներ, որի պատճառով գործնականում սեղիմենտացիոն բաշխում չի դիտվում: Այդպիսի բարձր կինետիկական կայունություն ունեցող համակարգերում մասնիկների նշանակալի նստեցում կարելի է առաջ բերել, եթե ծանրության ուժի փոխարեն օգտագործվի կենտրոնախույս մեծ ուժ: Այդ գաղափարը պատկանում է Դումանսկու (1913), որը առաջին անգամ կոլոիդ մասնիկները նստեցնելու համար օգտագործեց ցենտրիֆուգը, իսկ հետագայում Սվեդբերգը (1923) այդ նպատակի համար օգտագործեց ուլտրացենտրիֆուգը: Սեղիմենտացման քանակական ուսումնասիրությունը հնարավորություն է տալիս բազմաթիվ կարևոր տեղեկություններ ստանալ ուսումնասիրվող կոլոիդի հատկապես նրա մասնիկների չափերի մասին:

Այնպիսի սուսպենզիաներ և էմուլսիաները, որոնց մասնիկների մեծությունը 1—200μ (միկրոն) է, ուսումնասիրվում են սեղիմենտացիոն եղանակով: Այդպիսի անալիզը կոչվում է սեղիմենտացիոն անալիզ, որը հիմնվում է հեղուկ և զազանման միջավայրերում մասնիկների նստեցման արագությունների չափման վրա:

Սեղիմենտացիոն անալիզով կարելի է որոշել, օրինակ, փոշու տեսակարար մակերեսը, օգտագործելով լայն կիրառություն ունեցող Ֆրզուրովսկու սեղիմենտատորը:

Սեղիմենտացումը վաղուց է հայտնի և ունի մեծ կիրառական նշանակություն: Սեղիմենտացման վրա է հիմնված, օրինակ, կաթի սեպարացիոն մշակումը, որի ժամանակ կենտրոնախույս ուժի ազդեցությամբ կաթի մեջ գտնվող յուղի էմուլսիոն սերուցքը խտանում է անհամեմատ ավելի արագ, քան բնական ճանապարհով (կաթը հանգիստ թողնելով):

2. ԿՈԼՈԻԴ ԼՈՒՄԻՆՑԻԱՆԵՐԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բարձրորակ պերս համակարգերի օպտիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը ունեցել է բացառիկ մեծ նշանակություն ոչ միայն կոլոիդ լուծույթների վերաբերյալ նոր հայացքների ձևավորման, այլ նաև փորձնական եղանակ է հանդիսացել կոլոիդների վարքը զիսպելու, նրանց կոնցենտրացիան, մասնիկների չափերը և ձևը որոշելու համար:

Օպտիկական եղանակները հնարավորություն են տվել ստուգելու նախկինում եղած մոլեկուլյար-կինետիկական պատկերացումները նյութի կառուցվածքի վերաբերյալ, ինչպես նաև անոսական հիմք են

հանդիսացել այնպիսի երևույթների համար, ինչպիսիք են՝ դիֆուզումը, բրոունյան շարժումը, ռեդիմենտացումը, մակարդումը, կոագուլումը:

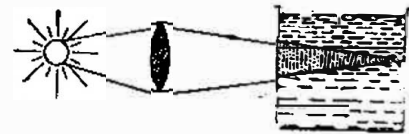
Կոլոիդների օպտիկական բնորոշ հատկություններ լուսացրումն է, իսկ օպտիկական հատկություններ որոշելու կարևոր եղանակներից են՝ ուլտրամիկրոսկոպիան և Նեֆելոմետրիան:

ա) Լուսացումը կոլոիդ հումակարգերում: Տիպական կոլոիդ լուծույթների բնութագրական հատկությունները պայմանավորված են նրանց միկրոհետերոգենությամբ, որը ընկած է հոմոգեն իսկական լուծույթներից կոլոիդ լուծույթների տարբերության հիմքում: Դիսպերս համակարգերը իրենց օպտիկական հատկություններով խիստ տարբերվում են իսկական լուծույթներից: Սա մի կողմից պայմանավորված է դիսպերս ֆազի մասնիկների չափսերով, մյուս կողմից՝ օգտագործվող լույսի ալիքի երկարությամբ: Եթե մասնիկների չափսերը մեծ են լույսի ալիքի երկարությունից, ապա լույսը անդրադառնում է մասնիկի մակերեսից որոշակի անկյան տակ, որի մեծությունը կախված է լուսային ալիքի անկման անկյունից: Այդպիսի երևույթ դիտվում է կոպիտ-դիսպերս համակարգերում, ինչպիսիք են՝ սուսպենզիաները, էմուլսիաները, որով և պայմանավորված են նրանց պոլտորությունը և ոչ թափանցիկությունը:

Կոլոիդ-դիսպերս համակարգերում մասնիկներն իրենց չափսերով փոքր են ընկնող լույսի ալիքի երկարությունից, որի հետևանքով նրանք լույսը չեն անդրադարձնում և այդ համակարգերը թափանցիկ են, որովհետև լուսային ալիքը շրջանցելով մասնիկը լույսը ցրում է բոլոր կողմերով, այսինքն, դիտվում է դիֆրակցիայի երևույթ:

Քանի որ կոլոիդ մասնիկները ունեն 0,1 միլիմիկրոնից (10⁻⁵ սմ) ոչ ավել չափսեր, իսկ տեսանելի լույսի ալիքի երկարությունը գտնվում է 0,4 միլիմիկրոնի (սպեկտրի մանուշակագույն մարզ) և 0,8 միլիմիկրոնի (կարմիր մարզ) միջակայքում, ապա այդ պատճառով կոլոիդ համակարգերում դիտվում է միայն լուսացում, այլ ոչ թե անդրադարձում, ինչպես այդ դիտվում է կոպիտ-դիսպերս համակարգերի դեպքում:

Դիտենք կոլոիդ լուծույթների միջով լույսի անցման ընդհանուր օրինաչափությունները: Երբ մթության մեջ լույսի հոսքը (փունջը) ուղղվում է դեպի թափանցիկ կոլոիդ լուծույթը, ապա այդ լուծույթում լույսը դառնում է տեսանելի, եթե դիտում ենք կողքից (գծ. 87): Այդ երևույթի պատճառը կոլոիդ մասնիկների կողմից լույսի ցրումն է:



Գծ. 87. Տիպիկական ֆենոմեն

Է: Լուսացումը առաջին անգամ նկարագրել է Մ. Լոմոնոսովը, իսկ ավելի մանրամասն՝ Ս. Ֆարադեյը (1857) և նրա աշակերտ Դ. Տինդալը (1869) ոսկու զուլը և ամպերի քնույթն ուսումնասիրելիս: Նրանց անունով էլ այդ երևույթը կոչվում է՝ Ֆարադեյ-Տինդալի կամ ուղղակի Տինդալի էֆեկտ, որի ժամանակ դիտվում է լուծույթի կոնաձև լուսավորում:

Նման երևույթ դիտվում է նաև նուրբ լուսային ճառագայթների փունջը մութ տեղում (օրինակ, կինոթատրոնում) բաց թողնելիս, որի ժամանակ երևում են փոշու լուսավոր հատիկներ, ծթն օդում, փոշի շինի, ապա ճառագայթի ճանապարհն ընդհանրապես չի երևա, որովհետև մաքուր օդը օպտիկայիս դատարկ է: Օպտիկապես դատարկ միջավայր է մաքուր ջուրը և իսկական ջրային լուծույթը, որովհետև նրանց միջով լույսն անցնելիս կոնսան լուսավորում չի նկատվում:

Այսպիսով, Տինդալի էֆեկտը կարևոր միջոց է համակարգերի միկրոհետերոգենությունը, այսինքն՝ կոլոիդ վիճակը բացահայտելու համար:

Լույսի ցրման տեսությունը մշակել է Դ. Ռեյնե (1871): Նա ցույց է տվել, որ լուսացրման սաստկությունը (ինտենսիվությունը) կախված է ոչ միայն լուսային ալիքի երկարությունից և կոլոիդ մասնիկների չափսերից, այլ նաև այլ ազդակներից: Այդ մեծությունների փոխադարձ կապը ընդհանուր ձևով արտահայտվում է Ռեյնեի բանաձևով.

$$I = I_0 K \frac{nV^2}{\lambda^4}, \quad (8)$$

որտեղ I -ն և I_0 -ն համապատասխանաբար ցրվող և ընկնող լույսի սաստկություններն են, n -ը միավոր ծավալում մասնիկների թիվն է (կոնցենտրացիան), V -ն դիսպերս ֆազի մասնիկների ծավալը, λ -ն ընկնող լույսի ալիքի երկարությունը, K -ն հաստատուն է, որը կախված է դիսպերս ֆազի և դիսպերս միջավայրի բեկման ցուցիչների տարբերությունից:

(8)-ից երևում է, որ լուսացրման սաստկությունը ուղիղ համեմատական է մասնիկների ծավալի քառակուսուն և հակադարձ համեմատական՝ ընկնող լույսի ալիքի երկարության շորրորդ աստիճանին: Այդ է պատճառը, որ այն լուծույթներում, որոնցում լուծված նյութի մասնիկների ծավալը շատ աննշան է և հավասարամեծ լուծիչի մասնիկների ծավալին, լուսացրում գործնականորեն չի դիտվում:

Ինչպես երևում է (8)-ից, մեծ երկարության ալիքի դեպքում լույսի ցրման բաժինը ավելի փոքր է, քան փոքր երկարության ալիք ունեցող լույսի համար: Այսպես, օրինակ, կարմիր և դեղին լույսը համեմատած կապույտ և մանիշակազույնի հետ, ավելի թույլ է ցրվում: Այստեղից հետևում է, որ սպիտակ լույսի ցրման դեպքում պետք է ստացվի կապույտուն երանգ: Այդպես է ստացվում ծծմբի, նոսրացված կաթի և այլ լուծույթներ սպիտակ լույսով լուսավորելիս Երկնքի բաց կապույտ գույնը, մայրամուտի կարմիր գույնը, ծովի ջրի կապույտ գույնը նույնպես պայմանավորված են լուսացրման երևույթով: Անցնող և անդադարձող լույսի ցրմամբ պայմանավորված լուծույթների տարբեր գունավորումը կոչվում է օպալեսցենցում:

Ծթն կոլոիդ նյութը գունավոր է, ապա կոլոիդ լուծույթն ունենում է թունդ գունավորում: Գունավորման կախվածությունը դիսպերսման աստիճանից լավ է արտահայտվում ոսկու զուլի դեպ-

քում, Ոսկու զուլի կոպիտ-դիսպերս լուծույթն ունի կապույտ գույն, ավելի դիսպերսվածները՝ մանիշակազույն, իսկ բարձր դիսպերսվածները՝ մուգ կարմիր:

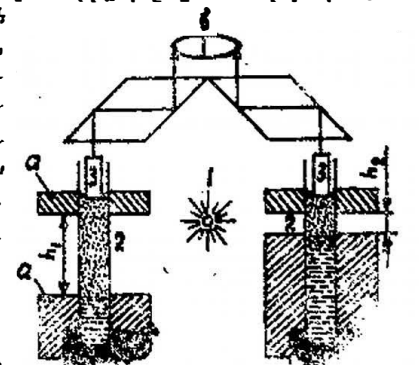
Կոլոիդ լուծույթների լուսացրումը և օպալեսցենցումը չափում են նեֆելոմետրի կամ հատուկ ֆոտոմետրերի միջոցով:

բ) Նեֆելոմետրիա: Կոլոիդ համակարգերը կարելի է ուսումնասիրել նեֆելոմետրական եղանակով, որը հիմնված է լուսացրման սաստկությունների համեմատության վրա, քանի որ լուսացրման սաստկությունը կախված է զուլի դիսպերսման աստիճանից և նրա կոնցենտրացիայից:

Այդպիսի չափումները կատարվում են հատուկ գործիքով, որը կոչվում է նեֆելոմետր (պլոտոմաչի) (գծ. 88): Նրա միջոցով որոշում են հետազոտվող և ստանդարտ լուծույթներից ցրված լույսի համեմատական պալժառությունը:

Նեֆելոմետրն ունի երկու միատեսակ զլանաձև անոթներ, որոնցից մեկը լցված է հետազոտվող կոլոիդ լուծույթով, իսկ մյուսը՝ գտանդարտով: Անոթները կողքից ուժեղ լուսավորում են զուգահեռ ճառագայթների փնջով, որի դեպքում դիտվում է Տինդալի էֆեկտը: Զուլի կողմից ցրված լույսն ընկնում է գործիքի օպտիկական մասի վրա, որը գտնվում է անոթների վերևը: Ծթն զուլերն ունեն տարբեր կոնցենտրացիաներ, ապա լուսացրման սաստկությունները կլինեն տարբեր և օկուլյարում կերևան երկու տարբեր լուսավորված կիսաշրջաններ՝ մեկը մութ, մյուսը լուսավոր: Ցրված լույսի ինտենսիվությունն ուղիղ համեմատական է միավոր ծավալում մասնիկների թվին (կոնցենտրացիային): Այդ պատճառով կիսաշրջանների լուսավորվածությունները միայն այն ժամանակ կլինեն միատեսակ, երբ ճառագայթների փունջը, որն ընկնում է հետազոտվող և ստանդարտ լուծույթների վրա, ցրվի բավարար թվով մասնիկների կողմից: Այդ դեպքում միավոր ծավալում քիչ թվով մասնիկներ պարունակող զուլի սլույնում հեղուկի մակարդակը կլինի ավելի բարձր, քան շատ մասնիկներ պարունակող սլույնում: Այսպիսով, եթե երկու կիսաշրջանների լուսավորվածությունները նույնն են, ապա նշված բարձրությունների հարաբերությունը հակադարձ համեմատական է միավոր ծավալում մասնիկների թվի հարաբերությանը

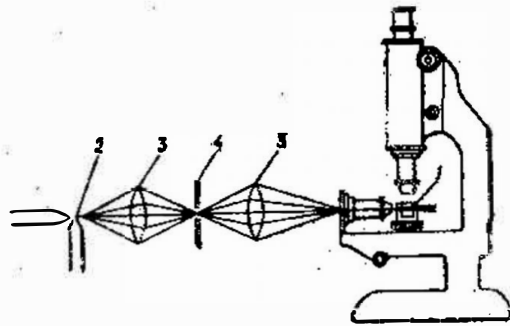
$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1}, \quad (9)$$



ճ. 88. Նեֆելոմետրի սխեման.
1—լույսի աղբյուր, 2—շարժական ճեղքեր, 3—ապակյա դետեկտոր:

որտեղ h_1 և h_2 -ը անոթներում հեղուկների մակարդակների բարձրություններն են, իսկ C_1 և C_2 -ը կոլոիդ լուծույթների (զուլերի) կոնցենտրացիաները: Այդ հարաբերությունից կարելի է հաշվել որոշելի կոնցենտրացիան:

գ) Ուլտրամիկրոսկոպի: Այն կոլոիդ մասնիկները, որոնց չափսերը շատ փոքր են տեսանելի լույսի ալիքի երկարությունից, լուծույթով անցնող լույսի տակ դիտելիս նույնիսկ ամենաուժեղ օպտիկական միկրոսկոպով հնարավոր չէ տեսնել մասնիկները: Դրա պատճառն այն է, որ լուսային ալիքները կոլոիդ մասնիկներին հանդիպելով, շրջանցում են առանց սովոր առաջացնելու, այսինքն՝ տեղի է ունենում դիֆրակցիա: Իսկ յուրաքանչյուր առանձին մասնիկից ցրված լույսը շատ թույլ է, որի հեռանալով անցնող լույսի ֆոնի վրա տեսանելի չէ: Որպեսզի մասնիկների ցրած լույսը նկատվի, հարկավոր է մուծ ֆոնի վրա (կողքից լուսավորելով) դրանք դիտել միկրոսկոպով: Այդ դեպքում երևում են միայն լուսավոր կետեր, որոնց կենտրոնը կոլոիդ մասնիկներն են: Այդ սկզբունքի հիման վրա պատրաստված գործիքը կոչվում է ուլտրամիկրոսկոպ, այն հայտնագործել են Զիգմունդին և Զիդենտոպֆեր (1903): Գծագիր 89-ի վրա պատկերված է ճեղքավոր ուլտրամիկրոսկոպը, որով հնարավոր է ուսումնասիրել տարբեր դիսպերս համակարգեր: Ուլտրամիկրոսկոպի առանձնահատկությունն



Փծ. 89. Ուլտրամիկրոսկոպի սխեման:

այն է, որ նա ունի լուսավորող համակարգ, որը բաղկացած է հզոր վոլտյան աղեղից (2), ճեղքավոր դիաֆրագմից (4) և ոսպնյակներից (3): Ուսումնասիրման առարկան՝ զուր կամ սուսպենդիան, տեղավորում են հատուկ կյուվետի մեջ (1), որը լուսավորելու դեպքում միկրոսկոպի մեջ է բնկնում միայն այն լույսը, որ ցրվում է

կախված մասնիկներից:

Ուլտրամիկրոսկոպի օգնությամբ կարելի է որոշել կոլոիդ մասնիկների չափսերը, դրա համար անհրաժեշտ է վերցնել ոչ մեծ կոնցենտրացիայի հայտնի զուլ: Միկրոսկոպով դիտելով հետազոտվող կոլոիդ լուծույթը, հաշվում են լուծույթի տվյալ ծավալում լուսավոր կետերի թիվը, որը հավասար է կոլոիդ մասնիկների թվին:

Իմանալով դիսպերս ֆազի զանգվածը 1 լ ծավալում, կարելի է հաշվել տվյալ ծավալում գտնվող մասնիկների զանգվածը.

$$m = nvd \quad (10)$$

որտեղ m -ը բոլոր մասնիկների զանգվածն է, n -ը մասնիկների հաշված թիվը, v -ն մեկ մասնիկի ծավալը, d -ն դիսպերս ֆազի խտությունը:

Այդտեղից կարելի է հաշվել մասնիկի ծավալը.

$$v = \frac{m}{nd} \quad (10a)$$

Եթե մասնիկը գնդաձև է, ապա կարելի է որոշել նաև նրա շառավիղը, հաշվի առնելով, որ $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, Բաղդատելով այս և

$$(10) \text{ հավասարումները, կստացվի } \frac{m}{nd} = \frac{4}{3} \pi r^3, \text{ որտեղից}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m}{\pi nd}} \quad (11)$$

Ներկայումս մեծ հաջողությամբ կոլոիդ և ԲՄՄ-ն ուսումնասիրում են էլեկտրոնային միկրոսկոպով, որի մեջ որպես լուսավորող համակարգ օգտագործվում է էլեկտրոնների հոսքը: Մարդկային աչքը կարող է տեսնել այնպիսի փոքրագույն մասնիկներ, որոնց չափսերը մոտ 0,2 մմ են: Ամենակատարյալ լուսային միկրոսկոպներով կարելի է տեսնել մինչև երկու հոգալի անգամ փոքր մասնիկներ (համեմատած չգինված աչքով տեսանելի մասնիկների հետ), իսկ էլեկտրոնային միկրոսկոպով կարելի է մասնիկները խոշորացնել մինչև տեսանելի չափսերի մոտ 200 հազար անգամ: Դա հնարավորություն է տալիս դիտելու մոտ 100 անգամ փոքր մասնիկներ, քան այդ արվում է լուսային միկրոսկոպով:

Էլեկտրոնային միկրոսկոպը մեծ հաջողությամբ օգտագործվում է կենսաբանական առարկաները, վիրուսները, կոլոիդ լուծույթները, ներկերը, կառավարչատրոսները, սիլիկատները, մետաղները, պլաստմասսաները և այլն ուսումնասիրելու համար:

3. ԿՈԼՈԻԴ ԸԱՄՍԿԱՐԳԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՍԿԱՆ ԸՍՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

ա) Էլեկտրակինետիկական երևույթներ: Դիսպերս համակարգերում էլեկտրական լիցքի առկայությունն առաջին անգամ ապացուցել է Ֆ. Ռեյսը (1807), Հետագայում բազմաթիվ ուսումնասիրությունների հիման վրա պարզվեց, որ սուսպենդիաների, էմուլսիաների և կոլոիդ այլ համակարգերի մասնիկները կրում են միատեսակ էլեկտրական լիցք: Այդ պատճառով դրսից հտղորդած էլեկտրականության շնորհիվ կոլոիդ մասնիկները դիսպերս միջավայրում շարժվում են դեպի իրենց լիցքին հակառակ նշան ունեցող բևեռը:

Դիսպերս միջավայրում արտաքին էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ լիցքավորված դիսպերս մասնիկների շարժումը կոչվում է կատաֆորեզ կամ էլեկտրաֆորեզ: Էլեկտրաֆորեզի ժամանակ դիֆուզ շերտի իոնները և կոլոիդ մասնիկն իր վրա ադսորբված շերտով շարժվում են դեպի հակառակ բևեռ: Արտաքինից տրված պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ շատ բարակ մազական խողովակներում գտնվող հեղուկը դիսպերս ֆազի նկատմամբ որոշակի ուղղությամբ է շարժվում:

Նեղուկի այդ շարժումը ծախսով կեն պինդ նյութի միջով կոչվում է էլեկտրաօսմոս:

Էլեկտրաֆորեզը և էլեկտրաօսմոսը հայտնագործել է Ֆ. Ռեյսը (1808): Ինչպես նշվեց, այդ երևույթների պատճառը դիսպերս

մասնիկների կամ մազական խողովակում հեղուկի միատեսակ լիցքավորված լինելն է:

Գ. Կվինկեն (1859) հայտնագործեց էլեկտրաստատիկ հակառակ մի երևույթ, որը կայանում է հետևյալում: Դրսից գործադրած ճնշման տակ հեղուկը մազական խողովակով կամ ծակոտկեն դիաֆրագմի միջով հոսեցնելիս, մազանոթի պատի և շարժվող հեղուկի միջև առաջանում է պոտենցիալների տարբերություն, որն անվանվեց ճնշման պոտենցիալ:

Այնուհետև Ռ. Դորնը (1878) հայտնաբերեց մի երևույթ, որ հակառակ է էլեկտրաֆորեզին: Դա կոչվում է մասնիկների մեխանիկական տեղաշարժի ազդեցությամբ լուծույթում էլեկտրաշարժ ուժի առաջացումն է: Այսինքն, եթե պինդ մարմնի մասնիկներն արագ նստում են հատակին, ապա ֆազերի բաժանման սահմանում առաջանում է պոտենցիալների որոշակի տարբերություն, որը կոչվում է նստեցման պոտենցիալ:

Պինդ և հեղուկ ֆազերի փոխադարձ տեղաշարժերի երևույթները, որոնք պայմանավորված են արտաքին էլեկտրական դաշտով կամ առաջացնում են էլեկտրական դաշտ, կոչվում են էլեկտրակինետիկական երևույթներ:

Վերը նկարագրված շոք երևույթներն էլեկտրակինետիկական երևույթներ են և մեծ նշանակություն ունեն կոլոիդ քիմիային վերաբերող որոշ երևույթներ հասկանալու և գործնական հարցեր լուծելու համար:

բ) Կրկնակի էլեկտրական շերտ և զեռա-պոտենցիալ, Կոլոիդ մասնիկների լիցքավորված լինելը պայմանավորված է դիսպերս միջավայրից որոշակի նշան ունեցող իոնների ընտրողական ադսորբումով կամ մասնիկը առաջացնող մակերեսային մոլեկուլների դիսոցիացիայով:

Իոնների ադսորբումը կախված է ինչպես ադսորբենտի բնույթից, այնպես էլ իոնի բնույթից ու լիցքից: Ադսորբումը որոշվում է նաև ադսորբենտի բևեռայնությամբ (պոլյարությամբ), ինչպես նաև կոլոիդ մասնիկի հետ իոնի կոորդինացիոն կապ առաջացնելու ունակությամբ: Ադսորբումը ուժեղանում է լիցքի մեծացման և հիդրատացված իոնի շառավղի փոքրացման զուգընթաց: Օրինակ, միարժեք անիոնների ադսորբման ունակությունը մեծանում է հետևյալ շարքով՝ $Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < CNS^-$:

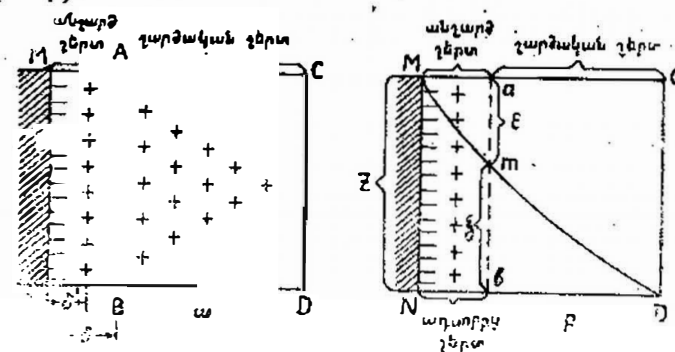
Այն դեպքում, երբ լուծույթում կան իոններ, որոնք մտնում են ադսորբենտի բյուրեղային ցանցի մեջ, տեղի է ունենում այդ իոնով նրա ցանցի վերակառուցում և պինդ մակերեսը ձեռք է բերում որոշակի լիցք: Իսկ այնուհետև էլեկտրաստատիկ ձգողության շնորհիվ հակառակ իոններից առաջանում են ադսորբցիոն և դիֆուզիոն շերտեր:

Կոլոիդ մասնիկները կարող են լիցք ձեռք բերել նաև նրա մակերեսին գտնվող նյութերի իոնացման շնորհիվ: Օրինակ, ջրի մեջ մտնելից մեծադից իոնները կարող են անցնել հեղուկ ֆազ, իսկ էլեկտրոնները մնալ մետաղի մակերեսի վրա, որի հետևանքով մետաղը կլիցքավորվի բացասականապես, իսկ լուծույթը դրականապես: Բոլոր էլեկտրակինետիկական երևույթները բացատրվում են ֆազերի բաժանման մակերեսին կրկնակի էլեկտրական շերտի

առաջացմամբ: Այդպիսի շերտի առաջացումով է բացատրվում նաև էլեկտրոդային պոտենցիալի առաջացումը՝ մետաղ-ջուր կամ մետաղ-լուծույթ սահմանում, որի մասին խոսվել է շորրորդ գլխում:

Առաջին անգամ հետերոգեն համակարգերի ֆազերի բաժանման սահմանում կրկնակի էլեկտրական շերտի առաջացման գաղափարը առաջարկել է Գ. Կվինկեն (1859), իսկ այնուհետև զարգացրել է Գ. Հերմհոլցը (1879): Ըստ Հերմհոլցի կրկնակի էլեկտրական շերտը հարթ կոնդենսատոր է, որի մի երեսը շրվում է պինդ ֆազի (MN), մյուսը՝ լուծույթի հետ (MC) (գծ. 90): Այդպիսի կոնդենսատորի հաստությունը՝ σ , մոլեկուլի տրամագծի կարգի մեծություն է: Այդ ձևով պատկերված կրկնակի էլեկտրական շերտի պոտենցիալը միաժամանակ պինդ-հեղուկ բաժանման սահմանի վրա պոտենցիալի թռիչքն է, այսինքն՝ թերմոդինամիկական պոտենցիալը (Z):

Զարգացնելով Հերմհոլցի տեսակետը, Գյուլին և Չեպմենը (1910) ապացուցեցին, որ կրկնակի էլեկտրական շերտն ունի դիֆուզ կառուցվածք: Ըստ այդ տեսության, հեղուկ ֆազում գտնվող իոնները (հակաիոնները) գտնվում են երկու փոխադարձաբար իրար հակառակ ուժերի ազդեցության տակ: Մի կողմից այդ իոնները կոլոնյան ուժերով ձգվում են պինդ ֆազի վրա ընտրողականորեն ադսորբված՝ պոտենցիալ առաջացնող իոնների կողմից, իսկ մյուս կողմից՝ հեղուկի մոլեկուլների ջրմային շարժման շնորհիվ, նրանք դիֆուզման շնորհիվ ձգտում են հավասարաշափ բաշխվել հեղուկի ամբողջ ծավալում: Այդ երկու էլեկտրաստատիկ և դիֆուզիոն ուժերի ազդեցության տակ հակաիոնները պինդ մակերեսի շուրջ առաջացնում են դիֆուզ մթնոլորտ (գծ. 90 ա): Ընդ որում դիֆուզ շերտում (BD) հակաիոնի կոնցենտրացիան աստիճանաբար բնկնում է մակերեսից հեռանալիս և լուծույթի խորքում դառնում է համարյա զրո, որի հետևանքով թերմոդինամիկական պոտենցիալը սահուն կորագծով (MD) նույնպես ձգտում է զրոյի (գծ. 90 բ):



Գծ. 90. Կրկնակի էլեկտրական շերտում պոտենցիալի փոփոխությունը և լիցքի բաշխումը:

Կրկնակի շերտի դիֆուզային տեսությունն իր հետագա զարգացումն է գտել Շտերնի (1924) աշխատանքներում, որը հաշվի առավ նաև իոնների շափսբերը, ցույց տալով, որ իոնները չեն կարող մոտենալ մակերեսին ավելի, քան նրանց իոնական շառավղին

է: Ընդ որում հակաիոնները միայն մի մասն է պահպանում լիցքավորված մակերեսի կողմից, առաջացնելով հելմհոլցյան հարթ կոնդենսատոր, իսկ հակաիոնների մնացած մասը ծավալային լիցքի ձևով դիֆուզվում է լուծույթում՝ վերը նշված ձևով, առաջացնելով նեբին՝ ավելի խիտ, և արտաբին՝ ավելի նոսր, դիֆուզ շերտեր: Ըստ Շտերնի կրկնակի էլեկտրական շերտի ներքին մասը բաղկացած է իոնների երկու շարքից, որոնք դասավորված են իրար մոտ δ հեռավորության վրա: Այդ շերտի առաջին շարքի իոնները (զծ. 90 բ) ադսորբցիոն ուժերով ամուր կապված են պինդ ֆազի մակերեսին և որոշում են նրա լիցքը, որի պատճառով կոչվում են պոտենցիալ առաջացնող իոններ, իսկ երկրորդ շարքի իոնները կոչվում են հակաիոններ, որոնք ունեն հակառակ նշան և ադսորբցիոն և էլեկտրաստատիկ ուժերով ձգվում են առաջին շարքի իոնների կողմից և դասավորվում նրանց մոտ: Կրկնակի շերտի այս ներքին՝ ադսորբցիոն կամ շտերնյան շերտը. նման է հելմհոլցյան շերտին, սակայն այնտեղ ադսորբցիոն շերտը չեզոք չէ, քանի որ երկրորդ շարքի իոնների թիվը հավասար չէ առաջին շարքի՝ պոտենցիալ առաջացնող իոնների թվին: Ադսորբցիոն շերտում պոտենցիալի անկումը տեղի է ունենում ուղղագծորեն (զծ. 90 բ Mm): Դա կազմում է թերմոդինամիկական Z պոտենցիալի մի մասը միայն, որը կոչվում է ադսորբցիոն պոտենցիալ՝ e : Բացի դրանից, համաձայն հիդրոդինամիկայի՝ պինդ ֆազին անմիջապես կից հեղուկի մեկ-երկու մոլեկուլի հաստությունը շերտը ադսորբցիոն ուժերով կապված է մակերեսի հետ, որի պայմանական սահմանը հեղուկի շարժման մասի հետ ab կետագիծն է: Այնտեղ են գտնվում ադսորբցիոն շերտի հակաիոնները:

Դիֆուզ շերտի հակաիոնները մասնակցում են հեղուկի շարժմանը: Պոտենցիալ առաջացնող իոնների մնացած, ոչ կոմպենսված իոնները, կոմպենսվում են շարժական հեղուկում գտնվող դիֆուզ դասավորություն ունեցող հակաիոններով:

Պոտենցիալի անկումը ab կետագծից աչ արտահայտվում է, այսպես կոչված, էլեկտրաստատիկ կամ գետա-պոտենցիալի ξ ձևով, որն առաջանում է այդ սահմանագծում ֆազերի հարաբերական շարժման ժամանակ (զծ. 90 բ, mD): Ակնհայտ է, որ հեղուկը շարժվում է ոչ թե անմիջապես պինդ ֆազի՝ MN վրայով, այլ նրանից մի փոքր հեռու՝ ab սահմանով:

Ինչքան դիֆուզ շերտը հաստ է, այնքան մեծ է գետա-պոտենցիալի արժեքը, ինչքան սեղմված է դիֆուզ շերտը, այնքան փոքր է գետա-պոտենցիալի արժեքը, և սահմանային բարակ դիֆուզ շերտի դեպքում $\xi=0$ և $Z=e$: Իսկ ընդհանրապես, $\xi=Z-e$, որը անմիջապես հնարավոր չէ չափել և որոշվում է էլեկտրաֆորեզի փորձնական տվյալներից, հետևյալ բանաձևով՝

$$\xi = \frac{6\pi\eta U}{DH}, \quad (12)$$

որտեղ η -ն հեղուկի մածուցիկությունն է, իսկ U -ն մասնիկների արագությունը, 1 -ը էլեկտրոդների միջև եղած հեռավորությունը, D -ն հեղուկի դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, H -ը՝ լարումը, 6π -ն

թվային գործակից Ստոքսի օրենքից զննածն մասնիկների համար, իսկ հարթաձև կոնդենսատորների դեպքում այդ գործակիցը 4π է:

Սկզբում, փորձնականորեն էլեկտրաֆորեզի կամ էլեկտրաօսմանի նշանակով որոշում են մասնիկի արագությունը, ապա ξ պոտենցիալը:

Այսպիսով, էլեկտրակինետիկ՝ գետա-պոտենցիալը պինդ ֆազի վրա ադսորբված և շարժվող մեղուկների միջև պոտենցիալների տարբերությունն է, որն առաջանում է, երբ ֆազերն իրար նկատմամբ շարժվում են: Այսինքն, ξ պոտենցիալը ադսորբցիոն իոնական շերտի չկոմպենսված, պոտենցիալ առաջացնող իոնների և դիֆուզ շերտի հակաիոնների միջև առաջացող պոտենցիալների տարբերությունն է:

գ) Իզոէլեկտրիկ վիճակ: Էլեկտրակինետիկական պոտենցիալի՝ գետա-պոտենցիալի մեծությունը առաջին հերթին կախված է լուծույթում առկա էլեկտրոլիտների կոնցենտրացիայից: Լուծույթում իոնների կոնցենտրացիայի մեծացումը առաջ է բերում դիֆուզային շերտի հաստության փոքրացում, դա էլ առաջ է բերում գետա-պոտենցիալի փոքրացում, այնինչ թերմոդինամիկական պոտենցիալը՝ Z -ն մնում է անփոփոխ: Այդ փաստից հասկանալի է դառնում, այսպես կոչված, իզոէլեկտրիկ վիճակի էությունը, երբ էլեկտրաֆորեզի կամ էլեկտրաօսման արագությունը հավասարվում է զրոյի: Այդ վիճակը ստեղծվում է այն ժամանակ, երբ ավելացվող էլեկտրոլիտների ագրեգումը դիֆուզ շերտը սեղմվում է մինչև δ հաստության, իսկ ξ պոտենցիալը հավասարվում է զրոյի: Դա տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ հակաիոնների թիվը (կոնցենտրացիան) հավասարվում է պինդ ֆազի մակերեսին՝ նստած պոտենցիալ առաջացնող իոնների թվին (կոնցենտրացիային): Սակայն իզոէլեկտրիկ վիճակում պոտենցիալ առաջացնող իոնների թիվը մնում է անփոփոխ, շնայած այն բանին, որ նրանք լրիվ չեղողացվում են հակաիոններով:

Էլեկտրակինետիկական պոտենցիալի մեծությունը կախված է ոչ միայն էլեկտրոլիտների իոնների կոնցենտրացիայից, այլ նաև նրանց արժեքականությունից, ընդ որում աղանձնահատուկ դեր ունեն այն հակաիոնները, որոնց արժեքականության մեծացմամբ արագ կերպով աճում է գետա-պոտենցիալը իջեցնող հակաիոնների ունակությունը:

Հակաիոնների լիցքաթափող ունակությունը տարբեր է նաև միարժեք իոնների դեպքում: Կատիոնը այնքան ավելի է ցածրացնում գետա-պոտենցիալը, որքան մեծ է նրա ծավալը: Օրինակ, ալկալիական մետաղների դեպքում ստացվում է հետևյալ շարքը՝ $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$: Դա բացատրվում է մի կողմից՝ իոնի ծավալի մեծացմամբ, նրա բևեռայնությամբ, որ հնարավորություն է տալիս իոնին ավելի մոտենալու պինդ ֆազի մակերեսին, իսկ մյուս կողմից՝ իոնի շառավղի մեծացման հետ փոքրանում է նրա հիդրատացման աստիճանը, որը նպաստում է իոններին հելմհոլցյան ադսորբցիոն շերտ մտնելուն: Պետք է նշել, որ այս կամ այն իոնի ագրեգությունը կախված է նաև նրա հետ կապված անիոնի բնույթից:

Ջետա-պոտենցիալի մեծությունը կարևոր նշանակություն ունի լիոֆոր գոլերի կայունության համար: Իզոէլեկտրիկ վիճակում գոլերը մակարդվում են և անշատվում որպես նստվածք: Փաստորեն Ջետա-պոտենցիալի մեծությունը կոլոիդ համակարգերի կայունությունը չափանիշն է:

էլեկտրակինետիկական պոտենցիալի որոշմամբ կարելի է պատկերացում կազմել տվյալ դիսպերս համակարգի վիճակի մասին, որի պատճառով էլեկտրաֆորեզը և էլեկտրասոսմոսը լայն կիրառություն են գտել տեխնիկայում և արդյունաբերության մեջ՝ մասնավորապես հախճապակու արտադրության մեջ կավի սուսպենզիայից մաքուր կաուչուկի անջատման համար, կաուչուկի լատեքսով մակերեսային ծածկեր պատրաստելիս (երբ բացասական լիցքավորված լատեքսի մասնիկները շարժվում են դեպի անոթ, որը հենց ծածկվող առարկան է), պինդ նյութերի էլեկտրասոսմոսիկական ջրազրկման, հողերի ջրազրկման, փայտի և նավթի մշակման ժամանակ և այլն:

III. ԶՈՒՆՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԿՈԱԳՈՒԼԱՑԻԱՆ

1. ԿՈՒՈՒԿԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԱԳՐԵՎԱՏԻՎ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Դիսպերս համակարգերի կայունությունը բնութագրվում է ժամանակի ընթացքում նրանց դիսպերսությանը և դիսպերս ֆազի՝ միջավայրում հավասարակշռական բաշխմամբ: Կոլոիդ-դիսպերս համակարգերի առանձնահատկությունը նրանց համեմատաբար անկայուն լինելն է: Յուրաքանչյուր միջոց մեծ կամ փոքր մոլեկուլներին կազմված ագրեգատ է, որը հատուկ է տվյալ գոլին: Նա կայուն է միայն որոշակի պայմաններում:

Կոլոիդների կայունությունը և այն բոլոր գործոնները, որոնք առաջացնում են նրա անկայունությունը կոլոիդ քիմիայի կարևոր հարցերից են: Դրանք ունեն թե՛ ատոմական մեծ հետաքրքրություն, և թե՛ գործնական մեծ նշանակություն՝ տեխնիկայում, բժշկության, կենսաբանության, հողագիտության և երկրաբանության մեջ:

Ինչպես հայտնի է լիոֆոր գոլերը բավականին զարգացած տեսակարար մակերեսներով դիսպերս համակարգեր են, որոնք ունեն մակերեսային ավելցուկային մեծ էներգիա, որը պայմանավորում է կոլոիդների անկայունությունը:

Մասնիկների խոշորացման շնորհիվ, կոլոիդ համակարգերի հատկությունների փոփոխությունը, մասնավորապես միավոր ծավալում կոլոիդ մասնիկների փոքրացումը, կոչվում է ծեփացում: Որոշ կոլոիդ համակարգերում կայունության խախտումը տեղի է ունենում շատ արագ, իսկ մյուսների մոտ կայունությունը կարող է պահպանվել նույնիսկ տարիներով, առանց դիսպերս ֆազի նշանակալի անջատման:

Կոլոիդ համակարգերի կայունությունը որոշվում է կոլոիդային մասնիկների միջև գործող երկու հակադիր ուժերի փոխներգործությամբ: Մի կողմից գործում են ձգողական ուժեր, որոնց ազդեցու-

թյան տակ տեղի է ունենում բրոունյան շարժում կատարող մասնիկների միաձուլում, իսկ մյուս կողմից գործում են վանդերվալս ուժեր, որոնք խանգարում են մասնիկների մոտեցմանը և իրար միացմանը: Զգողական ուժերն արտահայտվում են մոլեկուլային-զգողական վանդերվալսյան ուժերով, իսկ վանդերվալս ուժերը որոշվում են մասնիկները շրջափակող կրկնակի էլեկտրական շերտերի իոնների էլեկտրաստատիկ փոխազդեցությամբ:

Զգողական և վանդերվալսյան այդ ուժերի գումարային արդյունքով է պայմանավորվում կոլոիդային համակարգերի մեծ կամ փոքր կայունությունը:

Կոլոիդ համակարգերի կայունության վերաբերյալ Պեխկովը (1922) առաջարկել է երկու՝ կինետիկական և ագրեգատային կայունություն հասկացություններ:

Կինետիկական կայունությունը՝ ձգողական (գրավիտացիոն) ուժերի ազդեցության նկատմամբ դիսպերս համակարգերի կայունությունն է: Դա պայմանավորված է բրոունյան շարժման առկայությամբ, որի շնորհիվ դիսպերսված մասնիկները կարողանում են հակադրել ծանրության ուժին և գոլերից միջոցներ են անջատվում: Կոլոիդների և սուսպենզիաների կինետիկական կայունությունն ապահովող ազդակներից են նաև դիսպերս միջավայրի դիսպերսվածությունը, մածուցիկությունը և այլն: Ընդ որում մասնիկների կախույթների շերտավորման արագության վրա էական ազդեցություն է թողնում դիսպերսվածությունը: Օրինակ, մասնիկների չափսերի փոքրացմանը զուգընթաց կախույթի կայունությունը արագ աճում է: Դիսպերսման բարձր աստիճանը (10^{-4} — 10^{-8} սմ) ապահովում է համակարգի կինետիկական կայունությունը, իսկ եթե մասնիկների չափսերը մեծանում են (10^{-3} — 10^{-4} սմ), ապա կոլոիդ համակարգը լրիվ գտնվում է գրավիտացիոն դաշտի ազդեցության տակ, կորցնում է իր կինետիկական կայունությունը և մասնիկները սկսում են նստել, առաջացնելով երկու ֆազ: Այն համակարգերը, որոնց կախված մասնիկների նստեցման արագությունը ծանրության ուժի ազդեցության տակ այնքան փոքր է, որ կարելի է անտեսել, կոչվում են կինետիկորեն կայուն համակարգեր:

Ագրեգատային կայունությունը տվյալ համակարգի ընդունակությունն է այն կամ այն չափով պահպանելու իր դիսպերսման աստիճանը:

Կայունության այս տեսակը բացատրվում է մի կողմից կոլոիդ մասնիկների միատեսակ լիցքավորվածությամբ, որը խանգարում է նրանց միաձուլմանը, իսկ մյուս կողմից՝ կոլոիդ մասնիկների շուրջը լուծիչի մոլեկուլներից ուղվատային ֆազաների առաջացումով: Իերյադինի և Լանդաուի (1941) ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ սուլֆատային թաղանթների շնորհիվ իրենց առաձգականության և բարձր մածուցիկության արգելքներ են ստեղծում մասնիկների իրար միացման համար, կատարելով սեպի դեր, որը խրված է կոլոիդ մասնիկների և լուծիչի մոլեկուլների միջև:

Այսպիսով, ագրեգատային կայունությունն ապահովող ազդակները տարբերվում են կինետիկական կայունության ազդակներից: Այդ կայանում է նաև նրանում, որ եթե շերտաստիճանի բարձրացումը խանգարում է մասնիկների նստեցմանը, սակայն այն

նպաստում է մասնիկների ագրեգատացմանը, և եթե բլոռոնյան շարժման ինտենսիվության բարձրացումը խանգարում է մասնիկների նստեցմանը, ապա մասնիկների միաձուլումը տեղի է ունենում բլոռոնյան շարժման ժամանակ իրար բախվելիս:

Դիսպերս համակարգերի զուգորդված ագրեգատիվ կայունության խախտումն ու մասնիկների խոշորացումը կարող է ընթանալ երկու տարբեր ճանապարհով: Առաջին՝ եթե զուլում կամ նուրբ սուսպենզիայում մասնիկներն ունեն որոշ շափով արտահայտված լուծելիություն, ապա մասնիկների խոշորացումը տեղի է ունենում ի հաշիվ լուծված մոլեկուլների, որոնք դիսպերսիոն միջավայրի օգնությամբ տեղափոխվում են քիչ լուծելի խոշոր մասնիկների վրա և միաձուլվում նրանց հետ: Այսպես տեղի է ունենում վերաբյուրեղացում և խոշորացած մասնիկները, հասնելով որոշակի մեծության, արագորեն նստում են:

Մասնիկների խոշորացման երկրորդ ճանապարհը նրանց իրար կպչելն է, բայց ոչ միաձուլվելը, ինչպես այդ տեղի ունի վերաբյուրեղացման ժամանակ: Այս դեպքում խոշոր մասնիկները իրար հետ միանալով առաջացնում են ագրեգատներ, որի դեպքում տեղի է ունենում ոչ թե բաժանման մակերեսի լրիվ վերացում, այլ նրա խիստ կրճատում:

2. ԿՈԱԳՈԼՈՄ (ՄԱԿԱՐՈՒՄ)

ա) Հիմնական հասկացություններ և կոագուլում էլեկտրոլիտների: Կոլոիդային համակարգի դիսպերս ֆազի մանրացման աստիճանի փոքրացումը, որը տեղի է ունենում առաջնային միջոցների իրար կպչելու հետևանքով, կոչվում է կոագուլում (հայերեն՝ մակարում): Կոագուլումը միշտ ուղեկցվում է դիսպերս ֆազի տեսակարար մակերեսի փոքրացմամբ: Եթե միանում են հեղուկ մասնիկները, որը հատուկ է էմուլսիաներին, ապա երևույթը կոչվում է կոալեսցենցում:

Կոագուլումը մեծ մասամբ ավարտվում է մասնիկների նստեցումով՝ սեդիմենտացիայով, որի դեպքում պինդ ֆազը անջատվում է հեղուկ լուծույթից:

Այսպիսով, կոլոիդ համակարգի վիճակի փոփոխությունը, որ կապված է պինդ ֆազի դիսպերսման աստիճանի փոքրացման հետ, անցնում է երկու փուլով՝ ա. մասնիկի խոշորացում (կոագուլում) և բ. պինդ ֆազի անջատում (սեդիմենտացում):

Առաջին փուլի ժամանակ զուլում կատարվում է մասնիկների ագրեգացում, այսինքն՝ դիսպերսման աստիճանի անկում, բայց առանց տեսանելի որևէ արտաքին փոփոխության (պոլտրոնություն, գունափոխություն, նստվածքի առաջացում և այլն): Այդ շրջանը անվանում են կոագուլման բաժնված շրջան:

Երկրորդ փուլը կապված է մասնիկների հետագա ագրեգացման հետ, սակայն այն ուղեկցվում է համակարգում ակնհայտ նկատելի փոփոխությամբ (պոլտրոնություն, գույնի առաջացում և այլն), դա ավարտվում է պինդ ֆազի անջատումով:

Կոագուլման այս շրջանը կոչվում է բացահայտ կամ ակնհայտ

կոագուլման շրջան, որը յիոֆոր կոլոիդների մոտ շատ կարճ է տևում:

Կոագուլում կարելի է առաջ բերել կոլոիդ համակարգերի վրա տարբեր բնույթի գործոնների ազդեցով, օրինակ, էլեկտրոլիտ կամ ոչ էլեկտրոլիտ ավելացնելով, երկարատև դիալիզով, լուծույթը խառնելով կամ թափահարելով, ուժեղ տաքացումով կամ սառեցումով, էլեկտրական հոսանքով կամ ճառագայթային էներգիայով ազդելիս:

Կոագուլում կարող է տեղի ունենալ նաև զուլում քիմիական փոփոխության հետևանքով (օրինակ, զուլի ձեռքացում):

Քանի որ կոլոիդ լուծույթների կայունության հիմնական պայմանը նրանց էլեկտրական լիցքի առկայությունն է, այդ պատճառով կոագուլման հիմնական եղանակը տարբեր ճանապարհներով այդ լիցքերի չեզոքացումն է: Շատ հաճախ այդ արվում է կոլոիդների վրա էլեկտրոլիտ ազդեցով:

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ բոլոր էլեկտրոլիտները, որոնք վերցված են բավական մեծ քանակությամբ, ընդունակ են կոագուլելու կոլոիդ լուծույթները:

Նրա համար որպեսզի սկսվի բացահայտ կոագուլում անհրաժեշտ է, որ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան հասնի մի որոշ նվազագույն քանակի, որը կոչվում է կոագուլման շեմ: Էլեկտրոլիտի այն նվազագույն կոնցենտրացիան (միլիմոլ՝ զուլի 1 լիտրում), որն առաջ է բերում բացահայտ կոագուլում, կոչվում է կոագուլման շեմ:

Մասնիկների ամենափոքր կայունությունը ստեղծվում է իզոէլեկտրիկ վիճակում, երբ $\xi=0$: Սակայն կոագուլումն սկսվում է ոչ թե իզոէլեկտրիկ վիճակում, այլ զետապոտենցիայի այնպիսի արժեքի դեպքում, որ փոքր է ինչ-որ կրիտիկական արժեքից, որը կոչվում է կոագուլման կրիտիկական պոտենցիալ (ξ_{cr}): Շատ զուլերի կրիտիկական պոտենցիալի մեծությունը կազմում է 25—30 միլիվոլտ, հետևապես էլեկտրոլիտների տարբեր կոագուլման շեմերին համապատասխանում է մոտավորապես միևնույն կրիտիկական պոտենցիալը:

Էլեկտրոլիտի կոագուլող մասը այն իոնն է, որը կրում է կոլոիդ մասնիկին հակառակ լիցք, այսինքն՝ դրական զուլերի համար, օրինակ, $Fe(OH)_3$ կոագուլող իոններ են անիոնները, իսկ բացասականների համար, օրինակ, As_2S_3 -ը, ցելյուլոզը՝ կատիոնները: Էլեկտրոլիտի կոագուլող ընդունակությունը մեծ չափով է աճում այն իոնի արժեքականության մեծացման հետ, որը հենց կոագուլող իոնն է:

Համաձայն Շուլցի—Հադդիի կանոնի, բարձր արժեքականության իոնները ունեն կոագուլման ավելի փոքր շեմ, քան ցածր արժեքականության իոնները:

Աղյուսակի 10-ում բերված են որոշ տվյալներ երկու զուլերի համար՝ արսենի սուլֆիդի բացասական զուլի, որում As_2S_3 -ի կոնցենտրացիան 1,85 գ/լ է և երկաթի հիդրօքսիդի դրական զուլի, որում $Fe(OH)_3$ -ի կոնցենտրացիան 0,823 գ/լ է:

Աղյուսակից երևում է, որ իոնների կոագուլող ունակություն

անում է նրանց լիցքի մեծացման հետ, ինչպես այդ տեղի ունի նաև նրանց ազոտորման ժամանակ:

Աղյուսակ 10

As_2S_3 և $Fe(OH)_3$ զույգի կապույտը էլեկտրոլիտներով

As_2S_3			$Fe(OH)_3$		
էլեկտրոլիտ	կապույտը ինչ (կատիոն)	էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան (մմոլ/լ)	էլեկտրոլիտ	կապույտը ինչ (անիոն)	էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան (մմոլ/լ)
NaCl	Na+	51,10	KCl	Cl-	9,0
KCl	K+	49,5	KBr	Br-	12,5
$MgCl_2$	Mg^{2+}	0,72	KJ	J-	10,0
$CaCl_2$	Ca^{2+}	0,65	KNO_3	NO_3^-	12,0
$BaCl_2$	Ba^{2+}	0,69	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0,285
$AlCl_3$	Al^{3+}	0,092	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195

Տարբեր էլեկտրոլիտների կոագուլյոլ հատկությունները համեմատությունը ցույց է տալիս, որ մի շարք կոլոիդ համակարգերի դեպքում տարբեր արժեքականության կատիոնների կոագուլյոլ ընդունակությունների միջև գոյություն ունի հետևյալ մոտավոր հարաբերությունը՝ $Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+} = 1 : 25 : 555$: Սակայն դրանից չի կարելի եզրակացնել, որ կոագուլյոլ իոնի լիցքի մեծությունը միակ գործոնն է, որ որոշում է կոագուլյումի շեմը. այն կախած է նաև կոագուլյոլ իոնի բնույթից, էլեկտրոլիտի տեսակից, լուծիչի սուլֆատացնող ունակությունից և այլն: Օրինակ, բացասական լիցքավորված կոլոիդների համար միավալենտ մետաղիոնների (որոնք կապված են նույն անիոնի հետ) կոագուլյոլ ընդունակությունը նրանց չէ և ըստ կոագուլյոլ ընդունակության աճման դասավորվում են հետևյալ շարքով՝ $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$:

Դրական լիցքավորված զույգի համար ըստ կոագուլյոլ հատկության մեծացման միարժեք անիոնները դասավորվում են այս շարքով՝ $Cl^- > Br^- > NO_3^- > J^-$:

Ալկալիական մետաղիոնների և անիոնների ալոպիսի շարքերը լիտումով անունն են կրում: Ըստ երևույթին, առանձին իոնների տարբեր կոագուլյոլ ընդունակությունը պետք է բացատրել նրանց սուլֆատացման տարբեր աստիճաններով:

Ըստ Մյուլլերի տարբեր արժեքականության իոնների ազդեցության տակ կոլոիդների կոագուլյումը բացատրվում է դիֆուզ շերտի էլեկտրաստատիկ սեղմմամբ՝ էլեկտրաստատիկ տեսությամբ: էլեկտրոլիտների ազդեցությամբ կոլոիդների կոագուլյումն մյուս բացատրությունը Ֆրենկլիսի ազոտրեցիոն տեսությամբն է: Նշված տեսություններից յուրաքանչյուրը ժխտում է մյուսին: Սակայն Ռարինովիչը և նրա աշխատակիցները ցույց տվեցին, որ այդ երկու երևույթները՝ իոնների դիֆուզ շերտի էլեկտրաստատիկ սեղմումը և իոնների ընտրողական ազոտրեցիան, տեղի ունեն միաժամանակ և կոագուլյումն հիմնական պատճառն են:

Այդ առումով պետք է նշել, որ զետա-պոտենցիալի անկումը ցուցանիշ է հանդիսանում միայն ազոտրեցիոն մասնիկների կրկնապատի էլեկտրական շերտի վերակառուցման ու նրա հատկությունների փոփոխության և պատճառ չի հանդիսանում կոլոիդների կոագուլյումի համար: Համաձայն Ռարինովիչի և Կարգինի տվյալների, կոլոիդ լուծույթների մեջ էլեկտրոլիտ ավելացնելիս տեղի է ունենում ավելացված իոնների և դիֆուզ շերտի իոնների փոխանակություն, որի պատճառով կրկնակի շերտը սեղմվում է և զետա-պոտենցիալը փոքրանում:

Սակայն զետա-պոտենցիալի անկումը միշտ չէ, որ առաջ է քերում կոլոիդ համակարգի կայունության անկում: Այսպես, Կարգինը ցույց է տվել, որ որոշ զույգի պահպանում են իրենց կայունությունը նաև այն դեպքում, երբ $\xi = 0$: Դա բացատրվում է նրանով, որ էլեկտրոլիտներով զույգի կոագուլյումի ժամանակ հնարավոր է քիմիական փոխազդեցություն էլեկտրոլիտի և դիսպերս միջավայրում գտնվող իոնների միջև, ինչպես նաև հիդրոլիզ՝ միջավայրի pH-ը փոփոխվելու հետևանքով:

Հետաքրքիր է նշել, որ օրգանական իոնների կոագուլյոլ ուժը շատ դեպքերում ավելի մեծ է նույն արժեքականությունն ունեցող անօրգանական իոնների ուժից: Ֆրենկլիսը այս երևույթը բացատրում է օրգանական իոնների ազոտրեցիոն մեծ ունակությամբ:

Բազմավալենտ շատ կատիոններ՝ Al^{3+} , Th^{3+} , ինչպես նաև H^+ և OH^- իոններն ընդունակ են ոչ միայն իջեցնելու զետա-պոտենցիալը (կոագուլյումի առաջին շրջան), այլև իրենց ազոտրեցիոն մեծ պոտենցիալի շերտի վրա կարող են ավելի մեծ քանակով ադսորբվել, քան դա անհրաժեշտ է կրկնակի էլեկտրական շերտի ներքին կոլոիդի լիցքերը չեզոքացնելու համար: Կոլոիդ մասնիկի մակերեսն անցած այդ ավելցուկ հակաիոնները լիցքավորում են նրա մակերեսը, որը փոխազդելով հակաիոնների հետ մասնիկի շուրջը ստեղծում են դիֆուզիոն նոր շերտ, որի հետևանքով զետա-պոտենցիալը նորից մեծանում է, բայց արդեն հակառակ նշանով: էլեկտրոլիտի հետագա ավելացումից զետա-պոտենցիալը կրկին ընկնում է (կոագուլյումի երկրորդ շրջան): Այսպիսով, տեղի է ունենում զույգի վերալիցքավորում: Նկարագրված երևույթը ստացել է կոագուլյումի անկաճոն շարժ անունը:

բ) Կոագուլյումը էլեկտրոլիտների խառնուրդներով: Կոագուլյումի առաջադրություն: Կոլոիդ համակարգերի վրա որոշակի կոնցենտրացիայի էլեկտրոլիտների խառնուրդ ավելացնելիս դիտվում են հետևյալ երևույթները: Համեմատաբար հազվադեպ է էլեկտրոլիտների խառնուրդի կոագուլյոլ ընդունակության ադիտիվությունը: Այդպիսի գումարային ազդեցություն՝ ադիտիվություն են ցուցաբերում նատրիումի և կալիումի քլորիդները: Ավելի հաճախ դիտվում է մի էլեկտրոլիտի կոագուլյոլ ադիտիվության անկում՝ մի ուրիշ էլեկտրոլիտի ներկայությամբ: Նման փոխազդեցությունը անվանում են իոնների անադոզնիզմ:

Այդպիսի անադոզնիզմ են ցուցաբերում նատրիումի և կալիումի քլորիդները՝ երկաթի հիդրօքսիդի դրական զույգ կոագուլյոլիս: Անադոզնիզմ դիտվում է տարբեր արժեքականության իոնների դեպքում: Անադոզնիզմը բացատրվում է նրանով, որ էլեկտրո-

լիտներինց մեկը ավելացված լինելով կոագուլման քանակից բավականաչափ քիչ, առաջ է բերում ոչ թե զետա-պոտենցիալի փոքրացում, այլ ընդհանրապես մեծացում, որի պատճառով զուր գառնում է ավելի կաշուն:

Որոշ դեպքերում դիտվում է կոագուլուղ իոնների ազդեցության փոխադարձ ուժեղացում և իոններից մեկը կարծես բարձրացնում է դիսպերս ֆազի զգալիությունը մյուս իոնի կոագուլուղ ազդեցության նկատմամբ: Այդ երևույթը անվանում են փոխադարձ ուժեղացում կամ փնեդգիզմ: Դրա օրինակ են լիթիումի և ցեզիումի ազդերը, որոնք համատեղ կոագուլում են ոսկու զուլը:

Անտագոնիզմի և սինեթիզմի երևույթները մեծ նշանակություն ունեն պոլիմերների արտադրության և կենսաբանական պրոցեսներում:

Քանի որ յուրաքանչյուր լիցքավորված կոլոիդ կարելի է դիտել որպես մի էլեկտրոլիտ, որից մեկը կարող է ունենալ նշանակալի մեծ զանգված, քան մյուսը, ապա դրանից հետևում է, որ կոագուլյացիայի կարելի է առաջ բերել նաև երկու տարրեր լիցք ունեցող միջոցների փոխազդեցությամբ: Այդպիսի կոագուլումը կոչվում է փոխադարձ, քանի որ այդ դեպքում կոագուլում են միաժամանակ երկու զուլերը:

Փոխադարձ լիթի կոագուլում տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ երկու կոլոիդ մասնիկների լիցքերը իրար հավասար են:

Որոշ դեպքերում կոագուլման երևույթը կախված է լիտում էլեկտրոլիտի ավելացման ձևից: Եթե էլեկտրոլիտը ավելացվում է փոքր բաժիններով (համեմատաբար երկար ժամանակվա ընթացքում), ապա կոագուլման շեմը կարող է մեծանալ: Այդ երևույթը կոչվում է ընտելացում:

Կոագուլման պրոցեսը ակնթարթորեն չի ընթանում, այլ նրա ավարտի համար պահանջվում է որոշակի ժամանակ: Կոագուլման արագությունը որոշվում է միավոր ժամանակում իրար ձուլվող մասնիկների թվով: Կոագուլումը նման է բիմոլեկուլյար ռեակցիաներին նրանով, որ երկու դեպքում էլ անհրաժեշտ է երկու մասնիկների հանդիպում: Տարբերությունը կայանում է միայն նրանում, որ ռեակցիոն մոլեկուլները ռեակցիայի հետագա ընթացքին այլևս չեն մասնակցում, որովհետև սպառվում են, իսկ մասնիկների ագրեգատները շարունակում են մասնակցել կոագուլման պրոցեսին, առաջացնելով ավելի բարդ ագրեգատներ, որոնք վերջ ի վերջո դիսպերս միջավայրից անջատվում են:

Կոագուլման արագությունը որոշվում է հետևյալ գործոններով: ա) Զգոդական ուժի ազդեցության շառավղով, որը մասնիկների շափսի կարգի մեծությունն է: Կոլոիդ մասնիկի ազդեցության շառավղի մեծացումը նպաստում է կոագուլմանը:

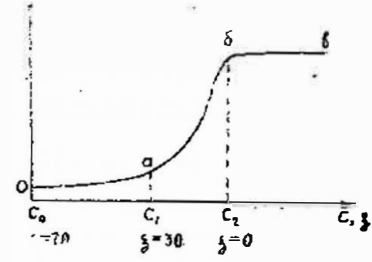
բ) Բրոունյան շարժման արագությամբ, որը պայմանավորում է միավոր ժամանակում հանդիպող մասնիկների թիվը: Այդ արագությունը որոշվում է դիֆուզիայի գործակցի միջոցով: Դրանից հետևում է, որ ջերմաստիճանի բարձրացումից կոագուլման արագությունը պետք է մեծանա:

գ) Կոլոիդ լուծույթի կոնցենտրացիայով, որի մեծացումով մեծանում է միավոր ժամանակում մասնիկների թիվը, հետևապես նաև

մասնիկների հանդիպման հավանականությունը, այսինքն՝ նրանց միաձուլման հավանականությունը, ի վերջո, նաև կոագուլման արագությունը:

դ) էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի մեծացումով փոքրանում է կոագուլման շեմը և մեծանում կոագուլման արագությունը:

Եթե օրդինատների առանցքի վրա տեղադրենք կոագուլման արագությունը V , իսկ աբսցիսների առանցքի վրա էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան C , և զետա-պոտենցիալի արժեքը, ապա կստանանք դժ. 91-ում պատկերված կորը: Երբ $C_0=0$, ապա զետա-պոտենցիալը մեծ է 30 միլիվոլտից: Երբ $\xi=30$, որը կոագուլման շեմն է (ձ), սկսվում է զուլի կոագուլումը, որի արագությունը աճում է մինչև 6 կետը, զա համապատասխանում է զետա-պոտենցիալի զրո արժեքին, որից հետո կորը գնում է աբսցիսների առանցքին զուգահեռ: Այդ նշանակում է, որ կոագուլման արագությունն այլևս կախված չէ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայից:



90. 91. Կոագուլյացիայի թյունը:

Տարբերում են դանդաղ և արագ կոագուլում: Այն մարզը, որտեղ կոագուլման կինետիկ կորը էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի փոքր ազդեցության հետևանքով, գնում է համարյա զուգահեռ աբսցիսին՝ անվանվում է դանդաղ կոագուլման մարզ (oa): Այն մարզը, որտեղ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի անշաղկապ ավելացումը կտրուկ մեծացնում է կոագուլման արագությունը, կոչվում է արագ կոագուլման մարզ (ab): Արագ կոագուլման արագությունը կարելի է արտահայտել Մոուլտիովսկու (1916) հավասարումով, նկատի ունենալով, որ կոագուլման արագությունը կոագուլում առաջացնելու համար անհրաժեշտ ժամանակի հակադարձ մեծությունն է: Այսպիսով՝

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} = \frac{n_0 \tau}{t + \tau}, \quad (13)$$

որտեղ n_0 -ն կոլոիդ մասնիկների սկզբնական թիվն է (կոնցենտրացիան), n -ը մասնիկների այն թիվը, որը t ժամանակամիջոցում ենթարկվում է կոագուլման, τ -ն կոագուլման այն ժամանակն է, որի ընթացքում առաջնային մասնիկների թիվը սկզբնականի հետ համեմատած երկու անգամ փոքրանում է:

Իսկապես, երբ $t=\tau$, ապա $n = \frac{n_0}{2}$ Այդ ժամանակը, որը

արագ կոագուլման համար հիմնական փոփոխականն է, որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ.

$$\tau = \frac{1}{8\pi d D n_0}$$

(14)

որտեղ $d=2r$ -ը մասնիկների ձգողական ուղղորտ տրամագիծն է, D -ն դիֆուզիայի գործակիցը, որ որոշվում է էյնշտեյնի հավասարումով՝ $D=RT/6\pi\eta r$: Տեղադրելով արժեքները (14)-ի մեջ, կստացվի

$$\tau = \frac{3\eta}{8RTn_0}$$

(15)

Այս հավասարումից երևում է, որ τ -ն իրականում կախված չէ կոլոիդ մասնիկի չափից և հանդիսանում է միայն միջավայրի մածուցիկության (η), բացարձակ ջերմաստիճանի (T) և մասնիկների սկզբնական կոնցենտրացիայի (n_0) ֆունկցիա (R -ը գազային հաստատունն է):

Դանդաղ կոագուլումն ընթանում է ժամերով, օրերով, իսկ արագը՝ վայրկյաններով: Դանդաղ կոագուլումը համեմատաբար վատ է ուսումնասիրված:

3. ԼԻՈՖԻԼ ԶՈՒՆՐԻ ԿՈԱԳՈՒՈՒՄ: ՊԵՓՏԻԶԱՅՈՒՄ

Լիոֆիլ կոլոիդների մի մասի մեջ (մեծամասամբ բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթներում) կոլոիդ մասնիկներն առանձին մոլեկուլներ են, մի ալլ մասի մեջ՝ մոլեկուլներից բաղկացած միցելներ (ագրեգատներ): Բացի դրանից, գոյություն ունեն լիոֆիլ այնպիսի համակարգեր, որոնցում առկա են հավասարակշռության մեջ գտնվող մոլեկուլներ և միցելներ: Ըստ իրենց կառույցի՝ լիոֆիլ զոլերի միցելները խիստ տարբերվում են լիոֆոբ զոլերի միցելներից:

Լիոֆոբ կոլոիդները բնութագրվում են դիսպերս ֆազի ներսում կապի ավելի մեծ էներգիայով, քան միջֆազային փոխազդման էներգիան է: Այդ պատճառով դիսպերսումը ինքնակամորեն չի կարող ընթանալ և տեղի ունի կամ արտաքին աշխատանքի, կամ համակարգում ինքն իրեն ընթացող քիմիական պրոցեսների շնորհիվ: Առաջացող այդպիսի դիսպերսիաները թերմոդինամիկորեն անկայուն են, գտնվում են մետաստաբիլ վիճակում և ձգտում են կայունացման, վերջ ի վերջո դիսպերս համակարգը մակարդվում է:

Լիոֆոբ կոլոիդներին հակառակ, լիոֆիլ կոլոիդներն ինքնակամ դիսպերսվող համակարգեր են, որոնց զոլերի միցելները կուտ կառույց չունեն, նրանք փխրուն, փաթիլանման են և շատ թափանցիկ, որի պատճառով դիսպերս միջավայրը և նրա մեջ լուծված նյութերը կարող են անցնել լիոֆիլ միցելի ներսը: Լիոֆիլ կոլոիդներին բնորոշ է այն, որ այդ համակարգերում դիսպերս ֆազի և միջավայրի միջև եղած կապը բավական ամուր է, որի հետևանքով արտաքին գործոնների ազդեցությամբ դիսպերսման աստիճանի փոփոխությունը մեծամասամբ դարձելի է:

Լիոֆիլ զոլերի կոագուլման պրոցեսում հիմնական դեր են խաղում այն փոփոխությունները, որոնք կատարվում են մասնիկի սուլվատային թաղանթի հետ, իսկ այդ դեպքում մասնիկի լիցքի մեծությունը երկրորդական դեր է կատարում:

Եթե լիոֆիլ զոլին՝ լիոֆոբ զոլի կոագուլման շեմին հավասար էլեկտրոլիտ ավելացնենք, ապա տեղի չի ունենա նկատելի կոագուլում, քանի որ լիոֆիլ զոլերի թաղանթի կոագուլման շրջանը զգալիորեն ավելի մեծ է, քան լիոֆոբ զոլերինը: Լիոֆիլ զոլերը էլեկտրոլիտով նստեցնելու պրոցեսն այնքան խիստ է տարբերվում լիոֆոբ զոլերի կոագուլումից, որ նույնիսկ կոագուլում հասկացությունը լիոֆիլ կոլոիդների դեպքում իր իմաստը կորցնում է և հաճախ փոխարինվում է աղաղկում տերմինով: Եթե լիոֆոբ զոլի կոագուլման համար պահանջվում է մի քանի միլիմոլ համարժեք էլեկտրոլիտ, ապա լիոֆիլ զոլի աղաղկման համար պահանջվում է մի քանի մոլհամարժեք, նույնիսկ էլեկտրոլիտի հազեցած լուծույթ: Այդ իսկ պատճառով աղաղկումը հիշեցնում է իրական լուծույթներում ընթացող պրոցեսները, երբ լուծիլից լուծված նյութն անջատում են նրա լուծելիությունը իջեցնելու միջոցով: Լիոֆիլ զոլից դիսպերս ֆազը անջատելու համար էլեկտրոլիտի փոխարեն կարելի է օգտագործել, օրինակ, ալկոհոլ, ացետոն և այլ լուծիլներ, որոնց մեջ տվյալ զոլը չի լուծվում կամ վատ է լուծվում:

Նման իրոն պարունակող էլեկտրոլիտներն ըստ նրանց աղարկող հատկությունների դասավորվում են հաջորդաբար՝ լիոտրոպ շարքով: Օրինակ, տարբեր էլեկտրոլիտների համար, որոնց կատիոնը նույնն է (Na^+), աղաղկող հատկությունը հաջորդաբար փոքրանում է ըստ անիոնների հետևյալ շարքի՝ սուլֆատ > ացետատ > քլորիդ > քրոմիդ > նիտրատ > ռոզանիդ: Իսկ տարբեր սուլֆատների աղաղկող ազդեցությունը փոքրանում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ լիթիում > նատրիում > կալիում > ռուբիդիում > ցեզիում > մագնեզիում:

Էլեկտրոլիտների կամ ուրիշ նյութերի աղաղկող ազդեցությունը պայմանավորված է առաջին հերթին նրանով, որ աղաղկող նյութերը կապում են դիսպերս միջավայրի մոլեկուլները և դրանով իսկ փոքրացնում նրանց լուծելու (դիսպերսելու) ընդունակությունը:

Ի տարբերություն լիոֆոբ զոլերը էլեկտրոլիտներով կոագուլելուն, որտեղ կարևոր նշանակություն ունի այն իոնը, որի լիցքը կոլոիդ մասնիկի լիցքին հակառակ նշան ունի, լիոֆիլ զոլերի աղաղկման պրոցեսում միաժամանակ մասնակցում են էլեկտրոլիտի երկու իոնները՝ անիոնները և կատիոնները, քանի որ նրանք երկուսն էլ կապում են լուծիլի՝ դիսպերս միջավայրի մոլեկուլները:

Լիոֆիլ զոլերը կարող են կոագուլվել նաև ջերմաստիճանի բարձրացումից, ինչպես այդ տեղի ունի սպիտակուցների տաքացման դեպքում, որի ժամանակ սպիտակուցը մակարդվում է:

Փխրուն կոլոիդային նստվածքների՝ մասնիկների ազդեցատների քայքայման պրոցեսը հեղուկների կամ էլեկտրոլիտների ազդեցությամբ, որի դեպքում կոագուլված կոլոիդը վերականգնում է իր կոլոիդ վիճակը, կոչվում է պլազմոկոալում կամ դեզագրեգատացում:

Պեպատիվագրման ժամանակ տեղի է ունենում կոագուլված ագլոմերատի մասնիկների կապերի կտրում, որի հետևանքով նրա ստվածքը փոխարկվում է սուսպենզիայի կամ գոլի: Այսպիսով, պեպատիվացումը կոագուլման հակառակ երևույթն է: Եթե կոագուլման դեպքում անհրաժեշտ է իջեցնել զետա-պոտենցիալը մինչև կրիտիկական արժեքի, ապա պեպատիվացման դեպքում, ընդհակառակը, պետք է զետա-պոտենցիալը բարձրացնել կրիտիկական արժեքից: Սակայն կոագուլման և պեպատիվացման կրիտիկական արժեքները իրար շեն համընկնում և պեպատիվացման համար պահանջվում է զետա-պոտենցիալի ավելի մեծ արժեք, քան կրիտիկականն է: Որպեսզի կոագուլված նստվածքը վերափոխվի կոլոիդ լուծույթի, անհրաժեշտ է որևէ ճանապարհով նրան հաղորդել կորցրած լիցքը:

Կոագուլված ագլոմերատի մասնիկները ընտրողական ադսորբումով ձեռք են բերում էլեկտրոլիտի պոտենցիալ առաջացնող իոններ, որոնք մասնիկի շուրջը առաջացնում են իոնական թաղանթ, դրա շնորհիվ կոլոիդ մասնիկը վերստին ձեռք է բերում զետա-պոտենցիալ ու հիդրատացման հատկություն և աստիճանաբար վերականգնվում է միցելի կառուցվածքը: Պետք է նշել, որ պեպատիվացման ավելի հեշտ են ենթարկվում կոլոիդի թարմ նստվածքները, որովհետև հին նստվածքներում տեղի է ունենում բյուրեղացում: Ամենահեշտ պեպատիվացվում են ջուր պարունակող կոագուլատները: Պեպատիվացման համար կարևոր է լուծույթի թափահարումը և խառնումը, քանի որ այդ նպատակով է նստվածքի միցելի մեջ պեպատիվացման մոտոքին, ինչպես նաև միցելի անջատմանը ագրեգատից և լուծույթի մեջ նրա անցմանը: Զերմաստիճանի բարձրացումը, որպես կանոն, մեծացնում է պեպատիվացման արագությունը: Իսկական լուծույթի առաջացումով կոագուլված նստվածքի լրիվ լուծման պրոցեսը կոչվում է դիսոլյացում:

Պեպատիվացումն ունի զարմանալի մեծ նշանակություն և հատկապես կիրառվում է կոլոիդների (սուլֆիդների, հիդրօքսիդների և այլն) ստացման, կոլոիդային աղացներում սաացվող արհեստական կոլոիդների կալուսությունը մեծացնելու համար: Պեպատիվացման հետ է կապված նաև օճառի վաղցող հատկությունը, որը բացատրվում է ոչ միայն լուծույթի ալկալիական ռեակցիայով, այլ գլխավորապես նրա պեպատիվացիոն ունակությամբ: օճառի կոլոիդ իոնը շատ լավ ադսորբում է կեղտի մասնիկները, հաղորդելով նրանց լիցք ու դարձնելով գոլ, որոնք այդ ձևով հեռանում են առարկայի կամ շորի վրայից:

Պեպատիվացումը կարևոր դեր է խաղում նաև հողերում, որոնցում ուժեղ կերպով տեղի են ունենում օդի, խոնավության, ինչպես նաև իոնափոխանակային ադսորբցիաներ: Սեահողերում կոլոիդ մասնիկներն իրենց դիֆուզ շերտում պարունակում են հիմնականում կալցիումի իոններ, որոնք առաջացնում են զետա-պոտենցիալի փոքր արժեք և միցելների թույլ վանողություն, որի հետևանքով մասնիկներն իրար են միանում և կոագուլվում, չողային կոլոիդները, գտնվելով կոագուլված վիճակում, հոսող ջրի հետ հողի վերին շերտից շեն հեռանում և հողին հաղորդում են արժեքավոր ագրոքիմիական հատկություններ: Եթե սեահողը մշակենք նախորդումի ջրերից, ապա իոնափոխանակային դիֆուզիան շնորհիվ կալցիում

իոնը կփոխարինվի նատրիում իոնով, առաջացնելով լիցքավորված կոլոիդ մասնիկներ, որը առաջ կբերի հողային կոլոիդների պեպատիվացում և հողի վաղցման հեշտացում, հետևաբար և հողի բերքատվության ցածրացում: չողային կոլոիդների ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունները կատարել է Գեդրոյցը (1908):

Ռեբինդերը ցույց տվեց, որ օրգանական մակերեսորեն ակտիվ նյութերը (ՄԱՆ) ադսորբվելով ցեմենտի հատիկների վրա, նրանց մակերեսներին առաջացնում են ադսորբցիոն շերտ: Այդ շերտը խրված սեպի նման ճեղքում է ցեմենտի մակրոմասնիկները, այն վերածելով կոլոիդային լափոի մասնիկների, այդպիսով առաջանում է պեպատիվացում:

4. ԴՈՆԴՈՂՆԵՐ ԿԱՄ ԺԵԼՆԵՐ: ՈՒՌԶԵՑՈՒՄ

Լիոֆիլ զոլերի մեծ մասը և որոշ լիոֆոբ զոլեր որոշակի պայմաններում վեր են ածվում դոնդողանման դանգվածի, որը զոնդող կամ ժել անունն ունի: Ժելատինացման այդ պրոցեսը կոագուլման ձևերից է, որը սովորական կոագուլումից տարբերվում է նրանով, որ այս դեպքում առաջանում է ոչ թե կոլոիդ մասնիկների նրստվածք, այլ լուծիչի հեա կապվում է կոլոիդի ամբողջ զանգվածը, որը կիսահեղուկ-կիսապինդ դոնդող է:

Դոնդողների առաջացումը կարող է տեղի ունենալ տարբեր գործոնների ազդեցության տակ (էլեկտրոլիտներ, ջերմաստիճանի փոփոխություն և այլն): Որոշ կոլոիդներ, օրինակ, ժելատինի լուծույթը, դոնդողանում են ցածր ջերմաստիճանում և հեղուկանում, ընդհակառակը, բարձր ջերմաստիճանում:

Ըստ իրենց հատկությունների դոնդողները լինում են՝ առանգակալ և փխրուլ, վերջիններս մեծամասամբ անվանվում են ժել, օրինակ՝ սիլիկատելը: Եթե ժելերից հեռացնում են լուծիչը, ապա նրանք պահպանում են իրենց սկզբնական ծավալն ու ձևը և կրկին կարող են կլանել նույն կամ այլ հեղուկ, ներծծելով այն իրենց մեջ: Առաձգական դոնդողները (սոսինձ, ժելատին, կաուչուկ) հեղուկ ֆազի՝ լուծիչի անջատման դեպքում ծավալով բավական փոքրանում են և կրկին կարող են կլանել ոչ թե ցանկացած հեղուկ, այլ որոշակի հեղուկ միացություն, որովհետև ուղեցումը լուծման պրոցեսի նման ընտրողական բնույթ ունի և կախված է ժելի ու լուծիչի բնույթից: Օրինակ, ժելատինը կարող է կլանել ջուր, կաուչուկը՝ բենզոլ, բենզին: Սակայն կլանումն այդ դեպքում ուղեկցվում է կլանող նյութի ծավալի մեծացմամբ, որը կոչվում է ուղեցում և կարող է լինել սահմանափակ ու անսահմանափակ: Ընդհանրապես ուղեցումը հիմնականում պայմանավորված է երկու գործոններով՝ ա) իրական սուլվատացումով՝ ժելի կամ պոլիմերի ու լուծիչի մոլեկուլների փոխազդեցությամբ և բ) մոլեկուլների փոխազդած դիֆուզիոն թափանցելիությամբ:

Տվյալ ջերմաստիճանում մեկ գրամ շոր ժելի կողմից կլանված հեղուկի քանակը կոչվում է ուղեցման աստիճան՝ α , որը որոշվում է կշռային ու ծավալային եղանակներով:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{և} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (16)$$

որտեղ Օ-ն ուղեցման աստիճանն է, Մո-ն ժելի քանակը մինչև ութշուք, Մ-ը ժելի քանակը ութշուքից հետո, Նո-ն շոր ժելի ծավալը, Վ-ն ուղած ժելի ծավալը:

Ուղեցման ժամանակ առաջացած ճնշումը օդապարտվում է տեխնիկայում և այլ քննադատներում (ճնշակի բախանելու, կենդանիների դանդաղ առաջանալու մասերի բախանելու համար և այլն):

Ուղեցման պրոցեսի արագությունը նկարագրվում է առաջին կարգի ռեակցիայի կինետիկայով հավասարումով:

Ուղեցման ակտիվացման փուլում տեղի է ունենում ջերմության անցատում, որը կախված է ուղեղ նյութի և հեղուկի բնույթից, ինչպես նաև ուղեցման աստիճանից և ջերմաստիճանից:

Որոշ դոնորներ բավարար քանակով հեղուկում, օրինակ, սոսինձը ջրում կամ կաուչուկը քենցում, զտնվելիս կարող են ոչ միայն ուղեղ, այլև աստիճանաբար լուծվել, առաջացնելով զոլ: Այդպիսի ուղեցումը անսահմանափակ է: Սակայն ուղեցումը միշտ չէ, որ ավարտվում է լուծմամբ, ուղեցումը կարող է կանգ առնել ինչ-որ աստիճանի վրա և այդպիսի դոնորները կոչվում են սահմանափակ ուղեղ, իսկ պրոցեսը՝ սահմանափակ ուղեցում: Դրանք են՝ օսյան, ադար-ադար, ժելատինը և այլն: Որոշ դոնորներ, պայմաններից կախված, ունենում են և՛ սահմանափակ, և՛ անսահմանափակ ուղեղ: Հատկություն: Օրինակ, ջերմաստիճանի բարձրացումից ժելատինը և օսյան առաջացնում են զոլ, այնինչ սովորական ջերմաստիճանում նրանք կոռոզներ չեն:

Դոնորները կարող են ուղեղ ոչ միայն հեղուկ, այլև գոլորշու հետ շփման մեջ գտնվել:

Որոշ դոնորներ՝ երկաթի հիդրօքսիդը, ժելատինը, ադար-ադարը և այլն, թափահարելու կամ խառնելու դեպքում հեղուկանում են, իսկ հանգիստ թուղնելուց հետո նորից դառնում են զոնդողներ:

Հաջորդաբար կրկնվող այդ պրոցեսը կոչվում է փխրատրոպիա: Դոնորից ինքնաբերաբար հեղուկի անջատվելը կոչվում է փխրել-զիս: Այդպիսի երևույթ է տեղի ունենում, օրինակ, արյունը մակարակելիս, որի դեպքում տեղի է ունենում արյան շիճուկի անջատում, կամ կաթը թթվելիս (կաթվելիս)՝ կաթի շիճուկի անջատում:

Դոնորության երևույթը և դոնորները կարևոր նշանակություն ունեն ինտարանոթային և բժշկության մեջ. քանի որ բույսերի հյուսվածքները և կենդանիների մարմինները հիմնականում կաղմված են դոնորներից: Դոնորները և ժելները, բացի քնակներից, հանդիպում են նաև արդյունաբերական շատ արտադրանքների մեջ: Քնական դոնորներ են, օրինակ, կաշին, հանքային նյութերից՝ ադատը, օպալը, արդյունաբերականից՝ կաուչուկը, ժելատինը, պինդ օճառը, ցեմենտի շաղախը: Դոնորներ են շատ սննդամթերքներ՝ մածուկը, ժելեն, պանիրը, հացը, կիտլը և այլն: Եթե դոնորները դիսպերս միջավայրից անջատված լիոֆիլ կոռոզներ են, ապա միջավայրի մեջ տեղավորելիս կրկին վերադառնում են զոլ վիճակի: Դրանք դարձելի կոռոզներ են, որոնց կարելի է սպասարկել ոչ դարձելի (լիոֆոր) կոռոզների կայունության աստիճանը՝ մեծացնելու համար, այսինքն, ոչ դարձելիները՝ դարձելի կոռոզ դարձնելու հա-

մար, որը տեղի է ունենում լիոֆիլ կոռոզները դիսպերս կոռոզների մասնիկների վրա ագագրվելու հետևանքով: Այդպիսի կոռոզներ կոչվում են պաշտպանող կոռոզներ, որոնք մեծ չափով օգտագործում են լիոֆոր զոլերը կոագուլումից պաշտպանելու համար:

IV. ՍՈՒՍԳՆԵԶԻԱՆԵՐ, ԼՄՈՒԼՍԻԱՆԵՐ ԵՎ ՓՐՓՈՒՐՆԵՐ

Սուսպենդիաները, էմուլսիաները և փրփուրները թել դիսպերսված (կապիտ-դիսպերս) համակարգեր են: Նրանց մասնիկների չափերը 10^{-3} — 10^{-6} սմ են: Չնայած դիսպերսվածության ցածր աստիճանին՝ համեմատած լիոֆոր զոլերի հետ, որոնց մասնիկների չափերն են 10^{-5} — 10^{-7} սմ, կոպիտ-դիսպերս համակարգերը ունեն կոռոզ համակարգերին յուրահատուկ մի շարք հատկություններ, որոնցից առանձնապես պետք է նշել միկրոհեռերոզնությունը և ագրեգատային փոքր կայունությունը: Բացի դրանից, սուսպենդիաները, էմուլսիաները և փրփուրները ունեն նաև որոշ առանձնահատկություններ: Այդ համակարգերը տեաական հետաքրքրություն են ներկայացնում և ունեն գործնական մեծ նշանակություն:

1. ՍՈՒՍԳՆԵԶԻԱՆԵՐ

Սուսպենդիաները կապիտ դիսպերս պինդ-հեղուկ համակարգեր են, որոնք կարելի է ստանալ տիպիկ լիոֆոր զոլերի ստացման դիսպերսման և կոռոզնացման եղանակներով: Սակայն գործնականում համարյա միշտ սուսպենդիաները ստանում են հեղուկ միջավայրում պինդ դժվարալուծ փոշիանե նյութերի լուծման (դիսպերսման) հասնապարհով: Իսկ պինդ նյութերի մանրացումը սովորաբար իրականացնում են մանրացնող սարքերի և աղացների միջոցով:

Ագրեգատով կայուն սուսպենդիա ստանալու համար, բացի պինդ նյութի պահանջվող հագեցվածությունից և նրա դժվարալուծությունից, անհրաժեշտ է նաև, որ դիսպերս ֆազը կազմող նյութի մակերեսը լինի հիդրոֆիլ, այսինքն՝ թրջվող, և դիսպերս համակարգում լինի կայունացնող նյութ (ստաբիլիզատոր որպես էլեկտրոլիտ), Մինչ կամ պաշտպանող լիոֆիլ բարձրմոլեկուլային որևէ միացություն: Ստաբիլիզատորի ներկայությունը խանգարում է մասնիկների միաձուլմանն ու իրար միացմանը, ֆազերի բաժանման մակերեսին ադսորբցիոն շերտ առաջացնելու հետևանքով:

Սուսպենդիան կարելի է դիտել որպես լիոֆոր զոլի կազմում մասնիկների միջակայքի փուլ, եթե մասնիկների խոշորացման պրոցեսը կանգնեցվի 10^{-3} — 10^{-4} սմ չափի մասնիկների առաջացման պահին:

Սուսպենդիաները օժտված են հիմնականում լիոֆոր զոլերի հատկությամբ, այն է՝ դիսպերսվածություն, միջֆազային մակերեսի առկայություն և մասնիկների որոշակի ձև: Ցածր աստիճանի դիսպերսվածության պատճառով սուսպենդիաները հիմնադիր են անկայուն համակարգեր են, որի հետևանքով դիսպերս ֆազը շատ կարճ ժամանակում դիսպերս միջավայրից անջատվում է նստվածքի ձևով: Բացի դրանից սուսպենդիաներում շատ թույլ է դրսևոր-

վում քրտոնյան շարժումը: Իսկ դիֆուզիա և օսմոս բոլորովին չեն դիտվում: Այդպիսի համակարգերի նկատմամբ կիրառելի չեն նաև լույսի ցրման օրենքները, այսինքն՝ օպտիկոսենցումը և Տիևզայի էֆեկտը:

Մոտայենոգիաներում, ինչպես նաև զոլերում լավ են արտահայտված մակերեսային երևույթները, որի համար նրանք լավ ազդու բնաններ են և օգտագործվում են հետերոգեն կատալիզում:

Մոտայենոգիաների և զոլերի մասնիկների մակերեսին էլեկտրոդներին իոնների, սուլֆատացված մոլեկուլների և բարձրմոլեկուլային միացությունների ազդեցությունը առաջացնում է պաշտպանական թաղանթ, որը սուպանոգիաներին հաղորդում է ազդեցությունից կայունություն: Այդպիսի պաշտպանական թաղանթներ կարող են առաջացնել նաև դիսպերս միջավայրի մոլեկուլները՝ դիսպերս ֆազի մակերեսային մասնիկների հետ փոխազդելիս: Նշված տիպի ազդեցության ներքին հեռանցում մակերեսային թաղանթների առաջացումը կարող է ստեղծել կրկնակի էլեկտրական շերտ և զետապոտենցիալի փոփոխություն:

Առանձին հետաքրքրություն են ներկայացնում բարձր մոլեկուլային միացություններում ստաբիլացված կոնցենտրիկ առաջնագիաները: Այդպիսի սուպանոգիաներում, ինչպես նաև բարձրմոլեկուլային լուծույթներում տեղի է ունենում ստաբիլացված առաջնագիան, այսինքն՝ ստրուկտուրային ցանցերի առաջացում, որոնք բնորոշվում են կլանելու մեծ ծավալի հեղուկ: Մոլեկուլարազդեցությունը առաջ է բերում համակարգի մածուցիկություն խիստ մեծացում:

Մոտայենոգիաները շատ են հանդիպում և մեծ կիրառություն ունեն արդյունաբերության, գյուղատնտեսության, կերամիկայի արտադրության, նավթի արդյունահանման մեջ:

2. ԷՄՈՒԿՄԻԱՆԵՐ

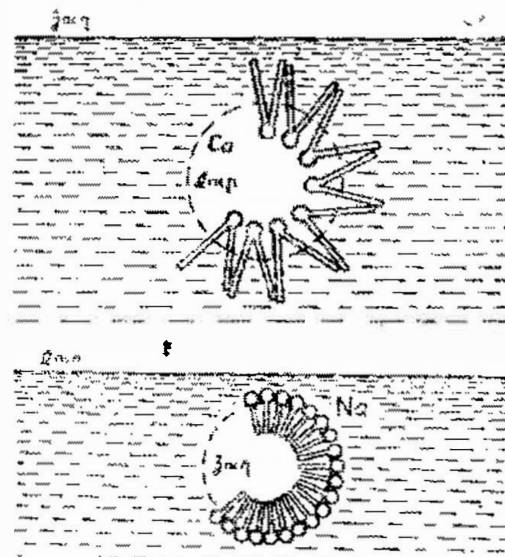
Էմուլսիաները այն դիսպերս համակարգերն են, որոնցում և՛ դիսպերսող միջավայրը, և՛ դիսպերս ֆազը հեղուկ են, բնդ որում երկու ֆազն էլ իրար մեջ կամ բոլորովին չլուծվող, կամ քիչ լուծվող հեղուկներ են: Էմուլսիաներում դիսպերս ֆազի մասնիկները փոքր կաթիլների ձևով բաշխված են դիսպերս միջավայրում, որոնցում մասնիկների շափառքը տատանվում են 10^{-1} — $5 \cdot 10^{-5}$ մմ (1 — 50μ) սահմաններում: Էմուլսիա կազմող հեղուկները խիստ տարբերվում են իրենց միջմոլեկուլային ուժերով և որպես կանոն տարբերվում են նաև իրենց բևեռացվածությամբ: Տիպական էմուլսիաներում որպես պոլլար հեղուկ օգտագործվում է ջուրը, իսկ ոչ պոլլար կամ քիչ պոլլար հեղուկներ են օրգանական շատ նյութեր (բենզոլ, նավթ, անիլին, յուղ, մոնոմեր և այլն), որոնց, անկախ նրանց քիմիական բնույթից, պայմանականորեն անվանում են յուղեր: Հաշվի առնելով, թե հեղուկներից որն է դիսպերս ֆազը և որը դիսպերսող միջավայրը, էմուլսիաները կտրվող են լինել՝ յուղ-ջուր և ջուր-յուղ տիպի: Էմուլսիաները ստանում են մի հեղուկը մյուսի վրա ավելացնելով՝ մեխանիկական դիսպերսման միջոցով, լուծույթը թափահարելով կամ լավ խառնելով: Հաճախ խառնելու համար օգտագործում են նաև ուլտրաձայնային եղանակը: Որոշակի պայման-

ներում դիսպերս ֆազը կարող է դառնալ դիսպերս միջավայր և հակառակը. այդ երևույթը անվանում են էմուլսիայի ֆազերի դարձ, որը կարելի է սինթետիկ ձևով ադատահայտել այսպիսի համակարգիչում: Իսկ երկու ֆազի հերկորողը՝ հակադարձ:

Ինչպես հայտնի է, այն համակարգերը, որոնք օժտված են ավելցուկային էներգիայով անկայուն են: Այդ ավելցուկային էներգիան էմուլսիոն խառնուրդներում նվազում է միջֆազային մակերեսների կրճատման շնորհիվ, որը տեղի է ունենում դիսպերս ֆազի առանձին կաթիլների իրար հետ միաձուլման՝ կոալեսցենցման հետևանքով: Այդ բանի պատճառով դիսպերս համակարգը բաժանվում է երկու իրար մեջ չլուծվող շերտերի: Որպեսզի էմուլսիան կայունացվեն, նրանց ավելացնում են աչյուսի նյութեր, որոնք ազդեցություն ունենում կաթիլների վրա խառնարում են նրանց իրար միացմանը: Այդ կայունացնող նյութերը՝ ստաբիլիզատորները, կոչվում են էմուլգատորներ, որոնք, կախված իրենց բնույթից, էմուլսիաները ստաբիլացնում են կամ մակերեսային լարումը փոքրացնելու ճանապարհով, էմուլսիոն մասնիկին հաղորդելով նույն լիցքը, կամ միջֆազային բաժանման մակերեսին մեխանիկական ամրությունը օժտված կոմպակտ թաղանթ առաջացնելու ճանապարհով: Էմուլգատորի գեր են կատարում օճաղը, սպիտակուցները և մի շարք սինթետիկ՝ մեծամասամբ մակերեսորեն ակտիվ նյութեր: Ժուղ-ջուր տիպի էմուլսիաների համար լավ էմուլգատորներ են օճաղը՝ նատրիումի կամ կալիումի ածխածնային երկաթ շղթայով օրգանական թթուների ջրալուծ աղերը, իսկ ջուր-յուղ տիպի էմուլսիաների համար՝ ոչ ջրալուծ օճաղները, օրգանական թթուների կալցիումի, մագնեզիումի աղերը:

(գծ. 92): Լավ էմուլգատորներ են որոշ բնական նյութեր՝ ժելատինը, սպիտակուցները և այլն: Աչյուսները, կոմի կաթի մեջ, որտեղ էմուլսիա են առաջացնում յուղի կաթիլները ջրի մեջ դիսպերսվելով, որպես էմուլգատոր, ծառայում է կաթիլներ, իսկ կառուցվածքով բույսերի կաթնահյութի լուսնի պիսի մեջ՝ օպիտակուցային նյութերը:

Էմուլսիաների կայունությունը առաջին հերթին պայմանավորված է ֆազերի բաժանման մակերեսին մեխանիկական ամ-



Գծ. 92. Էմուլգատորի մոլեկուլների դասավորման սխեման:

բություն ունեցող շերտերի առաջացումով: Այդպիսի մեխանիկական ամրություն ունեցող պաշտպանական շերտեր կարող են առաջացնել նաև փոշիանման պինդ նյութերը, որոնց ազդեցությամբ, որպես էմուլգատորի, հիմնված է նրանց ընտրողական թրջելիության վրա: Հնդ որում ջրով թրջվող էմուլգատորները կոչվում են հիդրոֆիլ, իսկ յուղով թրջվողները՝ հիդրոֆոբ: Հիդրոֆիլ փոշիանման էմուլգատորներ են՝ կավերը, կավիճը, գիպսը, ապակին, իսկ հիդրոֆոբ են՝ կապարի ու սնդիկի սուլֆիդներն ու յոդիդները, որոշ օրգանական նյութեր, մուրը: Հիդրոֆիլ էմուլգատորները ստաբիլացնում են յուղ-ջուր, իսկ հիդրոֆոբները՝ ջուր-յուղ տիպի էմուլսիաները: Այդ ձևով կարելի է ստանալ մինչև 90—99% դիսպերս ֆազ պարունակող էմուլսիաներ (օրինակ, 95% բենզոլը ջրում կամ 99% պարաֆինը ջրում), որոնցում առաջացած մեխանիկական ամուր շերտերը խանգարում են կոալեսցենցիաներ:

էմուլսիաների բոլոր դիսպերս ֆազի պարունակության ընդունված է բաժանել երեք էմուլսիաների և խիստ էմուլսիաների, որոնցում դիսպերս ֆազի պարունակությունը համապատասխանաբար կազմում է 2 տոկոս և դրանից բարձր: Այդպիսի էմուլսիաների կայունացման պայմաններն իրարից խիստ տարբերվում են:

էմուլսիաների կիրառական նշանակությունը մեծ է հատկապես պոլիմերման շատ պրոցեսներում, որոնք տեղի են ունենում մոնոմերների ջրային էմուլսիաներում (օրինակ, սինթետիկ կաուչուկների, պոլիվինիլբրոմիդի, պոլիակրիլանիտրիլի ստացումը):

Գործնականում հարկ է լինում ոչ միայն էմուլսիաների կայունացումը, այլ, հակառակը, նրանց քայքայումը: Նոսր էմուլսիաների քայքայումը կատարում են էլեկտրոլիտ օգտագործելով, որի դեպքում տեղի է ունենում կրկնակի էլեկտրական շերտի շեղումացում և զետա-պոտենցիալի անկում, իսկ այնուհետև՝ կոալեսցենցում:

էմուլսիաները քայքայում են նաև քիմիական ճանապարհով: Այսպես, յուղային էմուլսիաները, որոնք ստաբիլացված են օճառով, կարելի է քայքայել հանքային թթուներով:

էմուլսիաների քայքայման տարածված եղանակն է ցենտրիֆուգումը, որն օգտագործվում է արդյունաբերությունում և գյուղատնտեսության մեջ (օրինակ, կաթից սերուցքի անջատումը):

Նավթի հանույթը կատարվում է ջուրը նավթի մեջ էմուլսիոն խառնուրդի ձևով, իսկ նրա քայքայման համար օգտագործում են էլեկտրական դաշտ: Անշափ մեծ է էմուլսիաների կենսաբանական նշանակությունը: Կաթը և ձվի դեղնուցը յուղ-ջուր տիպի էմուլսիաներ են: Ծարպերի յուրացումը օրգանիզմում կատարվում է լեղիի ազդեցությամբ ճարպերի էմուլգացմամբ:

էմուլսիաները մեծ նշանակություն ունեն դեղանյութերի և սննդանյութերի արտադրության մեջ (օրինակ, մարգարինի արտադրությունը):

3. ՓՐՓՈՒՐՆԵՐ

Փրփուրները գազ-հեղուկ տիպի կոնցենտրացիոն էմուլսիաներ են, որ կազմված են օդով կամ այլ գազով լցված բշտիկներից, 250

որոնք պատված են հեղուկի բարակ թաղանթով: Այսինքն, փրփուրներում դիսպերս ֆազ է հանդիսանում գազը, իսկ դիսպերսող միջավայր՝ հեղուկը:

Փրփուրները կարելի է ստանալ գազը հեղուկի մեջ բշտիկների ձևով դիսպերսելու ճանապարհով կամ գազի միջավայրում հեղուկը թափահարելով: Երկու դեպքում էլ փրփուրների առաջացման մեխանիզմը նույնն է: Սկզբում գազի բշտիկներն առաջացնում են գազ-հեղուկ էմուլսիա, որոնք ծածկվելով՝ հեղուկի երկկողմանի թաղանթներով, բարձրանում են հեղուկի մակերեսը և այնտեղ կազմում իրար կպած թաղանթների մի ընդհանուր կարկասանման ցանց:

Փրփուրները հատկություններով շատ նման են թանձր էմուլսիաներին և շատ անկայուն համակարգեր են: Փրփուրներում գազի բշտիկները շփման մեջ են գտնվում հեղուկի բավական մեծ մակերեսի հետ և, քանի որ համակարգը ձգտում է փոքրացնել հեղուկ-գազ բաժանման մակերեսը, այդ պատճառով էլ փրփուրներն արագ քայքայվում են: Մաքուր հեղուկները ընդունակ չեն կայուն փրփուրներ առաջացնելու, որովհետև փրփրելու դեպքում նրանք մակերեսը մեծանում է, որին խանգարում է հեղուկի մակերեսային լադոսմը և այդ պատճառով բշտիկներն անմիջապես պայթելով, միանում են հեղուկի ընդհանուր զանգվածին:

Փրփուրների կայունության չափանիշ է այն ժամանակը, որի ընթացքում բշտիկն առաջանում և պայթում է:

Կայուն փրփուրներ ստանալու համար օգտագործում են ստաբիլիզատորներ, դրանք օգտագործվում են նաև էմուլսիաները կայունացնելու համար, ընդ որում ստաբիլիզատորները իրենց բաղադրությամբ պետք է տարբերվեն փրփուրն առաջացնող հեղուկից: Բացի դրանից, փրփուրի կայունությունը կախված է նաև սառելիչիչափությունից, ջերմաստիճանից, հեղուկի մածուցիկությունից և էլեկտրոլիտի առկայությունից:

Փրփուրների լավ ստաբիլիզատորներ են յուղ-ջուր տիպի էմուլսիաների համար օգտագործվող էմուլգատորները՝ սպիրտակոնցենտրացիոնները, պինդ մասնիկները և այլն:

Ցածրմոլեկուլային ճարպաթթուների, սպիրտների, ամինների ներկայությամբ փրփուրների կյանքի տևողությունը մեծ չէ՝ մոտ 20 վրկ: Բարձրմոլեկուլային ՄԱՆ-ի (ժելատին, կազեին, պրոդոնին և այլն) և օճառների ներկայությամբ առաջանում են մինչև հարյուր, հազար վրկ կյանքի տևողությամբ փրփուրներ: Այդպիսի ստաբիլիզատորները կոչվում են կոսմետիկ փրփուրազդայնացնողներ, որոնց կոնցենտրացիայի մեծացումից փրփուրի կայունությունը անընդհատ աճում է:

Ջերմաստիճանի մեծացումից փրփուրի կյանքի տևողությունը փոքրանում է, քանի որ այդ դեպքում փրփուրազդայնողների դեսորբումը մեծանում է, մածուցիկությունը փոքրանում: Գոլորշացման մեծացումը նույնպես նպաստում է փրփուրների քայքայմանը:

Մաճուցիկություն մեծացումից փրփուրների կայունությունը

նույնպես մեծանում է, իսկ էլեկտրոլիտները, որպես կանոն, փոքրացնում են փրփուրների կայունությունը:

Փրփուրները բազմազան կիրառություն ունեն կենցաղում և արտադրությունում: Այսպես, տարբեր նյութերի լվացող հաակությունը կապված է փրփուրների առաջացման հետ: Լվացման առաջին փուլը պինդ և ճարպանման նյութերի թրջումը և պեպտիզացումն է: Եվ որպեսզի կեղտոտ մակերեսը թրջվի, լվացող լուծույթը պետք է ունենա մաքուր ջրի մակերեսային լարումից (73 էրգ/սմ²) ցածր մակերեսային լարում (30—40 էրգ/սմ²): Լվացման երկրորդ փուլը կեղտանյութերից կայուն էմուլսիայի առաջացումն է, որը, այսպիսով, պոկվում է լվացող շերտի մակերեսից: Ընդ որում, շփումը, խառնումը, եռացումը ուժեղացնում են փրփուրի առատ առաջացումը և կեղտի լրիվ հեռացումը լվացող շերտի կամ մարմնի մակերեսից:

Փրփուրները օգտագործվում են մետաքսի արտադրության մեջ, կրակմարիչներում՝ կրակների մարման ժամանակ, գինեգործության և մթերքների արտադրության մեջ, ինչպես նաև հանքանյութերի հարստացման և նրանց ֆլոտացիոն րաժանման ժամանակ: Սակայն արտադրության որոշ բնագավառներում՝ օճառի, դրոժների, շաքարի, կաուչուկի և այլ արտադրություններում, փրփուրների ներկայությունը ցանկալի չէ, որոնց քաջբայման համար հարկ է լինում օգտագործել հատուկ նյութեր՝ փրփրամարիչներ (բարդեթերներ և ճարպաթթուներ):

4. ԱՆՐՈՋՈՒՆՐ

Այն դիսպերս համակարգերը, որոնք առաջանում են հեղուկները և պինդ նյութերը զազերում լուծելիս կոչվում են անբոգոլեր: Հեղուկների և պինդ նյութի մասնիկներն աերոզոլներ են առաջացնում սովորաբար օդում. հեղուկ մասնիկներով անբոգոլերը կոչվում են մառխախուլներ, իսկ պինդ մասնիկներովը՝ ծխեր: Անբոգոլերում մասնիկների մեծությունը կարող է լինել 1 միլիմիկրոնից մինչև 100 միկրոն, ընդ որում 1 միկրոնից մեծ չափով մասնիկները ծանրության ուժի ազդեցության տակ սկսում են նստել, այն դեպքում, երբ մոտավորապես նույն չափսի կոլոիդ մասնիկներն ունակ են դիֆուզիան և շատ դանդաղ են նստում:

Անբոգոլերը, մյուս կոլոիդների նման, կարելի է ստանալ ցիսպերսման և կոնդենսցման եղանակներով: Դիսպերսման եղանակով սաացվում են համեմատաբար կոպիտ դիսպերս անբոգոլեր, որոնց մասնիկների մեծությունը 10⁻⁴ սմ կամ ավելին է:

Ավելի համասեռ և բարձր դիսպերս զուրկ կարելի է ստանալ կոնդենսցման եղանակով, որոնց հիմքում ընկած են տարբեր պրոցեսներում սաացվող գոլորշիների կոնդենսցումը: Ինչքան մեծ է գոլորշիների հագեցումն ու ջերմաստիճանի կտրուկ անկումը, այնքան հեշտ է կատարվում կոնդենսցումը, ինչպես այդ տեղի ունի մառախուղի առաջացման ժամանակ: Օդում փոշու և ծխի հատիկների առկայությունն անհրաժեշտ են մառախուղի առաջաց-

ման համար: Այդ է պատճառը, որ արդյունաբերական և խոշոր քաղաքներում համեմատաբար շատ են ամպամած և անձրևային օրերը:

Մթնոլորտային բարձր շերտերում ցածր ջերմաստիճանի դեպքում առաջանում են փետրածե ամպեր, որոնք նման են ծխերին, որովհետև ջրի գոլորշիները կոնդենսացվում են ոչ թե կաթիլների, այլ պինդ բյուրեղների տեսքով: Անբոգոլերը հեշտությամբ տեղափոխվում են քամիներով և օդի կոնվեկցիոն հոսանքներով, որը բնության մեջ կարևոր նշանակություն ունի ծխերի և մառախուղների տարածման համար:

Քանի որ անբոգոլերը ազդեցությամբ անկայուն համակարգեր են, այդ պատճառով մեծ խտության անբոգոլեր հնարավոր չէ ստանալ, որովհետև բրոունյան շարժման շնորհիվ տեղի է ունենում կտիված մասնիկների միաձուլում, կոագուլում և նստվածքագոյացում:

Անբոգոլերը կոլոիդների նման կարելի է կայունացնել ստաբիլիզատորներ օգտագործելով: Այս դեպքում կայունացումը իրականանում է կամ մասնիկի կողմից էլեկտրական լիցք ձեռք բերելու, կամ մասնիկի շուրջը պաշտպանական շերտ առաջացնելու հետևանքով: Մասնիկի լիցքավորումը առաջանում է կամ զազերի իոնացումից, կամ էլ զազային միջավայրից (օդից) իոնների ազդերով: Գազային իոններն առաջանում են ուլտրամանիշակազույն, ռենտգենյան, կոսմիկական և ռադիոակտիվ ճառագայթների ազդեցությամբ, ինչպես նաև զազի շփումից:

Լիցքի նշանը կախված է փոշու կամ ծխի քիմիական կազմից. հիմնային նյութերը (CaO, ZnO, MgO, Fe₂O₃) տալիս են բացասական, իսկ թթվային նյութերը (SiO₂, P₂O₅, ինչպես նաև ածուխը) դրական լիցքավորում: Ի տարբերություն հիդրոգոլերի՝ անբոգոլերի մասնիկները չունեն իոնների ազդեցություն շերտ (հակաիոններ) և կարող են ունենալ տարբեր լիցքավորում, ինչպես նաև շեզոք լինել:

Անբոգոլերի կայունացումը նման է լիոֆոբ զուրկ կայունացման պրոցեսին, իսկ քաջբայմը հիմնականում կոագուլումն է բնույթի: Ի Ստաբիլիզատորի վերացումով էլ պայմանավորված է կոագուլումը: Սակայն, ի տարբերություն հիդրոգոլերի, կոագուլման համար էլեկտրոլիտներ չի կարելի օգտագործել, մեծամասամբ կիրառվում են փոխադարձ կոագուլումը և էլեկտրաֆորեզը:

Այսպես, օրինակ, ինքնաթիռով ամպերի վերելի մասի վրա բարձր դիսպերսված բացասական լիցքավորված ավազ շաղ տալով, կարելի է առաջացնել անձրև:

Անբոգոլերը կարևոր նշանակություն ունեն արդյունաբերության մեջ (էլեկտրաստատիկ և օդաճնշումային ներկում, վառելանյութի փոշիացումը այրումից առաջ և այլն), գյուղատնտեսության մեջ (պարարտանյութերի փոշիացմամբ բույսերի սնումը, բույսերի վնասատուների դեմ պայքարը, այգիների ջերմային պաշտպանությունը ծխամիջոցներով և այլն), ռազմական տեխնիկայում (քաղաքակող ծխեր, թունավոր ծխեր, մառախուղներ և այլն):

Կենսաբանություն համար մեծ նշանակություն ունի քամիներին
միջոցով բույսերի սերմերի տարածումը, բույսերի փոշոտումը և
այլն:

Թռչկություն մեջ առանձնակի նշանակություն ունեն այն անոթ-
ղությունը, որոնք առաջ են բերում որոշակի հիմանդություններ և
տարբեր վարակիչ հիմանդությունների տարածման աղբյուր են:
Օրինակ, կապահողի փոքրագույն հատիկները շնչելիս թռեցրում
առաջ են բերում սխիկոզ ծանր հիմանդությունը:

Իսկ օդում որոշակի քանակությամբ ածխի, շաքարի, և այլուրի
փոշու պարունակությունը առաջացնում է ուժեղ պալթուցիկ խառ-
նուրդ:

ՀԱՎԱԿԱՍ

ՉԱՓՄԱՆ ՄԻԱՎՈՐՆԵՐ

Չափման միավորների համակարգը կազմում է տարբեր մեծությունների հա-
մար որոշակիորեն ընդունված չափման միավորների այն ամբողջությունը, որոնք
դիտարկվում են ֆիզիկայի ու վյալ բաժնում: Օրինակ, մեխանիկայում կիրառվում են
հետևյալ համակարգերը՝ ՅԳՍ (CGS)՝ քաղաքանիք ֆիզիկական, որտեղ հիմնական
միավորներն են՝ զանգվածային, գրամը, վայրկյանը, ՄԿՍ (MKS)՝ քաղաքանիք զոգե-
նական, որտեղ հիմնական միավորներն են՝ մետրը, կիլոգրամն և վայրկյանը, և
ՄԿԳՍ (MKGS)՝ տեխնիկական, որում հիմնական միավորներն են՝ մետրը, կիլո-
գրամ-սմը և վայրկյանը:

1963 թ. հունվարի 1-ից ՄԱՀԻՄ-ում դիտարկված և տեխնիկայի բոլոր բնագա-
վանների համար հանձնարարված է նախապատվություն առաջ առնել միջազ-
գային նախադրյալն ՄԿ (SI), որը մեխանիկական մեծությունների համար համընդ-
նում է ՄԿՍ համակարգի հետ: Միավորների միջազգային համակարգը (ՄԶ), որն
ընդգրկում է ֆիզիկայի և տեխնիկայի բոլոր բնագավառները, հիմնված է յոթ
հիմնական մեծությունների վրա: Օրոշիք են՝ երկարությունը (մ), ժամանակը (վրկ),
ժամանակը (վրկ), զուտության ուժը (տոննա), ջնքանքանությունը (կիլոմետր), լույսի ուժը
(կադգել) և նյութի քանակը (մոլ):

Ածանցյալ կամ երկրորդական չափման միավորներ կազմում են այն միավոր-
ները, որոնք ստացվում են հիմնական չափման միավորներով՝ ըստ ֆիզիկայի բա-
նական օրենքների:

Ներդրություն միավորը (մ) համապատասխան է վաղուցից ձևակերպված ախճի
երկարությանը՝ 18507663,73, որը համապատասխանում է կրկնությանը—36-ի նախըն-
շանկարմիր սպեկտրի գծին:

Մասնաչափ միավորը (կ) համապատասխան է այն գրամի մասնաչափին, որը պատասխա-
նում է զրոյից հեռավորությանը համապատասխան զանգվածով, այն պահանջվում է Գաբրիելի չա-
փի և կշռի միջազգային Ռյուրդյուն:

Ժամանակի միավորը (վրկ) համապատասխան է այն ժամանակամիջոցին (ինտերվա-
լին), որի ընթացքում կատարվում է 9192631770 աստիճանում, որը համապատասխա-
նում է ցնդելում—133 աստիճանի հիմնական վիճակի վերադարձը կատարվածը երկու մա-
կարդակների ընդհանրական համախառնությունների ընդդեմիկ անցումներին: Վայրկյա-
նի այս նոր բնորոշումը չի փոխում նրա նախկինում բնորոշումը մեծությամբ իմաստը,
այն ընդունվում էր համապատասխան արեադարձային տարվա 1/31556925,9747 մասին
(արեադարձային տարին երկու հարյուրական զարեանականի գիշերահամապատասխան ժա-
մանակամիջոցն է):

Էլեկտրական ճառագայթի ուժը (տոննա) հոսանքի այն ուժն է, որն անցնելով
իրարից 1 մ հեռավորություն վրա գտնվող ահաստման երկարության երկու զու-
գահեռ հաղորդիչների միջով, նրանց միջև յուրաքանչյուր մետրի վրա առաջ է
բերում այնպիսի ուժ, որը համապատասխան է 10 —7:

Քերմոդիեմիկական ջերմաստիճանի (°K) սկիզբը գտնվում է բացարձակ զրոյում՝ 273,16°K: Զրի եռյակ կետն ընդունված է 0°C (273,16°K):

Լույսի սուր (կանոն) այն ումն է, որն ուղղված է ուղղահայաց բացարձակ սև մարմնի մակերեսին, այն հավասար է 1/600000Մ², որ գտնվում է պլաստիկ հայման ջերմաստիճանում և 101325 Ն/մ² ճնշման տակ:

Նյութի ֆանկլը (Մոյ) դա նյութի այն քանակությունն է, որը պարունակում է այնքան ատոմներ (մոլեկուլներ), ինչքան անիմոնի ատոմներ (մոլեկուլներ) պարունակվում են 0,012 կգ ¹²C իզոտոպի մեջ:

Ա Ղ Յ Ո Ւ Մ Կ

ՅՊՍ և այլ միավորների արտահայտումը ՍԻ միավորներով

Ֆիզիկական մեծությունը	Միավորի անվանումը	Նշանակումը	Արտահայտությունը ՍԻ միավորներով
Երկարություն	անգուստին միկրոն	Ա° միկ	10 ⁻¹⁰ մ = 10 ⁻¹ Ն մ, 10 ⁻⁶ մ
Հենթոսի և աշխատանք	էլեկտրոնվոլտ կալիորա (միջազգային, թերմոդինամիկական) կալորիա (15°C) կալորիա (թերմոդինամիկական) վատ-ժամ էրգ	էվոլտ կալ կալ կալ վտ.ժ. երգ	1,6022 · 10 ⁻¹⁹ ջոուլ 4,1868 ջոուլ 4,1855 ջոուլ 4,1840 ջոուլ 1 վտ.ժ. = 3,6 · 10³ ջոուլ 10 ⁷ ջոուլ, 1 կգմ = 9,81 ջոուլ
Ռւծ	տոննա-ուծ	տ-ուծ	1 տ-ուծ = 9,81 · 10³ Ն
Ճնշում	բար սնգիկի սյան մմ կամ սոր շրի սյան մմ տեխնիկական մթնոլորտ ֆիզիկական մթնոլ.	բար ս.ս.մմ տար շ.ս.մմ մթն կամ կգ/սմ² մթն	10⁵ Ն/մ² = 10⁵ Պասկալ 133,322 Ն/մ² = 133,322 Պասկալ 133,322 Ն/մ² կամ Պասկալ 9,81 Ն/մ² կամ դին/սմ² 9,81 · 10⁴ Ն/մ² 1,01325 · 10⁵ Ն/մ² կամ 760 մմ ս.ս.ճ. = = 101325 Պասկալ
էլեկտրական լիցք (էլեկտրա-կանություն քանակութ.)	էլեկտրաստատիկ միավոր	գ	3,334 · 10 ⁻¹⁰ կուլոն (ամպեր.վրկ)
Ժամանակ	ժամ րոպե տոննա	ժ րոպե տ	1 ժ = 3600 վրկ 1 րոպե = 60 վրկ 1 տ = 10³ կգ, 1 կգ = 9,81 Ն ≈ 10 Ն 1 Ն = 1,02 կգ 1 գ = 10² կգ 1 կարատ = 2 · 10 ⁻⁴ կգ
Մասնա	սենտներ կարատ	ց	1 ձ. ու = 735,5 վատ = 75 կգմ/վրկ
Հզորություն	ձիաուժ	Վ	1 ձ. ու = 735,5 վատ = 75 կգմ/վրկ
Շարժ անկյուն	աստիճան րոպե վայրկյան	° ' "	1° = π/180 ռադ. 1' = π/10800 ռադ. 1" = π/648000 ռադ.
Մակերես	սր հեկտար	ա հա	1 ա = 10² մ² 1 հա = 10⁴ մ²
Մակալ	լիտր	Վ	1 լ = 10 ⁻³ մ³

Ֆունդամենտալ ֆիզիկա-ֆիմիկալն հաստատագներ (արժեքները բերված են որոշ կլորացումներով)

Հիմնական հաստատուններ

Հաստատունը

Լույսի արագությունը վակուումում	C	2,998 · 10 ⁸ մ/վրկ
Գրեյնկտրիկ թափանցելիությունը վակուումի համար	D ₀	8,354 · 10 ⁻¹² կուլոն²/Նմ²
Պլանկի հաստատուն	h	6,626 · 10 ⁻³⁴ ջոուլ.վրկ = 6,626 · 10 ⁻²⁷ էրգ.վրկ
Ավոգադրոյի թիվ	N ₀	6,022 · 10 ²³ մոլ ⁻¹
Ֆարադեյի թիվ	F = N ₀ · e	96485 ≈ 96500 կուլոն մոլ հա-մարմեք
Բացարձակ ջերմաստիճան (սառույցի հալումը 1 մթն ճնշման դեպքում)	T ₀	273,15°K
Գազի 1 մոլի ծավալը նորմալ պայմաններում	V ₀	22,415 մ³.մթն/մոլ 22,415 լ.մթն/մոլ 2271,2 լ. ջոուլ/մոլ
	m _e	9,11 · 10 ⁻³¹ կգ
	m _p	1,673 · 10 ⁻²⁷ կգ
	m _n	1,675 · 10 ⁻²⁷ կգ

էլեկտրոնի լիցքը	$e = \frac{F}{N_0}$	1,602 · 10 ⁻¹⁹ կուլոն 1,602 · 10 ⁻¹⁹ էլ. մագ.միավոր 4,803 · 10 ⁻¹⁰ էլ. ստատ. միավոր 1,661 · 10 ⁻²⁷ կգ
Մասնայի ատոմական միավոր Գազային հաստատուն	$m_A = 1 \text{ գրամ} / N_0$ $R = P_0 V_0 / T_0$	82,057 մ³.մթն/ատոմ. մոլ 1,988 կալ/ատոմ. մոլ 0,082 լ. մթն/ատոմ. մոլ 8,314 · 10 ⁷ էրգ/ատոմ. մոլ 8,314 ջոուլ/ատոմ. մոլ
Բոլցմանի հաստատուն	$K = R / N_0$	1,381 · 10 ⁻¹⁶ էրգ/ատոմ = 1,381 · 10 ⁻²³ ջոուլ/ատոմ

Հաշվարկային հաստատուններ

Հաստատուններ	Նշանակումը	Արժեքը
Մանրոթյան ուժի ազատ անկման արագացում	g	$980,665 \text{ սմ/վրկ}^2$
Նորմալ մթնոլորտային ճնշում		$1 \text{ մթն} = 1013250 \text{ դին/սմ}^2$
Կալորիա		$4,1840 \text{ ջոուլ (թերմոքիմիական)}$ $4,1868 \text{ ջոուլ (միջազգային)}$ $4,1855 \text{ ջոուլ (15°C)}$ $41,2929 \text{ սմ}^2 \cdot \text{մթն}$ $0,04129 \text{ ր.մթն}$

Ա Պ Յ Ո Ւ Մ Կ 5

Էներգիաների անցումային գործակիցներ

Էներգիաների անցումային գործակիցներ	Էրգ	Ջոուլ	Կալորիա	Էլեկտրոն-վոլտ	Կիլոկալորիա
1 էրգ	1	10^{-7}	$2,389 \cdot 10^{-8}$	$6,242 \cdot 10^{11}$	$2,778 \cdot 10^{-14}$
1 Ջոուլ	10^{-1}	1	$2,389 \cdot 10^{-1}$	$6,242 \cdot 10^{18}$	$2,778 \cdot 10^{-7}$
1 կալ	$4,184 \cdot 10^7$	4,184	1	$2,612 \cdot 10^{19}$	$1,162 \cdot 10^{-6}$
1 էլ-վոլտ	$1,602 \cdot 10^{-12}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$3,829 \cdot 10^{-20}$	1	$4,450 \cdot 10^{16}$
1 կիլոկալ	$3,600 \cdot 10^{13}$	$3,600 \cdot 10^6$	$8,604 \cdot 10^5$	$2,247 \cdot 10^{25}$	1

Ա Պ Յ Ո Ւ Մ Կ 6

Էներգիաների անցումային գործակիցներ առ մեկ մոլեկուլի կամ մեկ մոլի

Էներգիաների անցումային գործակիցներ	Էրգ/մոլ	Ջոուլ/մոլ	Կիլոկալ/մոլ	Էլեկտրոն-վոլտ
1 էրգ/մոլ	1	$6,024 \cdot 10^{16}$	$1,440 \cdot 10^{13}$	$6,243 \cdot 10^{11}$
1 Ջոուլ/մոլ	$1,660 \cdot 10^{-12}$	1	$2,389 \cdot 10^{-4}$	$1,036 \cdot 10^{-5}$
1 կիլոկալ/մոլ	$6,946 \cdot 10^{-14}$	$4,184 \cdot 10^3$	1	$4,336 \cdot 10^{-2}$
1 էլեկտրոն-վոլտ	$1,602 \cdot 10^{-13}$	$9,649 \cdot 10^{-4}$	23060	1

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Արանասյան Ն. Ն., Կոլոիդ թիմիայի գործնական աշխատանքները ձեռնարկ: Երևանի համալսարանի հրատարակչություն, Ե., 1976:

2. Амис Э., Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Перевод с англ., «Мир», М., 1978.

3. Базелин С. А., Парфенов Г. С., Подобаев Н. Н., Основы физической и коллоидной химии. «Просвещение», М., 1975.

4. Бенсон С., Основы химической кинетики. Перевод с англ., «Мир», М., 1964.

5. Березин И. В., Мартинек К., Основы физической химии ферментативного катализа. «Высшая школа», М., 1977.

6. Բյւրջյան Ն. Մ., Քիմիական կինետիկա, I և II ժամեր, Երևանի համալսարանի հրատարակչություն, Ե., 1978, 1980:

7. Бродский А. И., Физическая химия, т. I и II. Госхимиздат, М.-Л., 1948

8. Вопросы физической химии растворов электролитов, под редакцией Г. И. Макулина. «Химия», Л., 1968.

9. Воюцкий С. С., Курс коллоидной химии. «Химия», М., 1964.

10. Гаммет Л., Основы физической органической химии, перевод с англ., «Мир», М., 1972.

11. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. И., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И., Курс физической химии. «Химия», М., т.т. I, II, 1970.

12. Даниэльс Ф., Альберти Р., Физическая химия. Перевод со второго англ. издания под редакцией К. В. Топчиевой. «Высшая школа», 1961.

13. Даниэльс Ф., Альберти Р., Физическая химия. Перевод с англ. под редакцией К. В. Топчиевой. «Мир», М., 1978.

14. Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций. «Высшая школа», М., 1972.

15. Еремин Е. Н., Основы химической кинетики в газах и растворах. Изд. МГУ, 1971

16. Еремин Е. Н., Основы химической кинетики. «Высшая школа», М., 1976.

17. Захаревский М. С., Кинетика и катализ. Изд. Ленинградского ун-та. 1963.

18. Карапетянц М. Х., Химическая термодинамика, Госхимиздат, М.-Л., 1953.

19. Киреев В. А., Курс физической химии. «Химия», М., 1975.

- 22 Киреев В. А., Краткий курс физической химии. «Химия», М., 1978.
- 21 Крестинкова А. Н., Викторевич В. Н., Химическая термодинамика. «Металлургия», М., 1973.
- 22 Кочергин С. М., Добренков Г. А. и др., Краткий курс физической химии. «Высшая школа», М., 1978.
- 23 Кузнецов В. В., Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», М., 1968.
- 24 Лейдлер К., Кинетика органических реакций. Перевод с англ., «Мир», М., 1968.
- 25 Мельник-Хьюз Э. А., Физическая химия, книга 1 и 2, ИЛ, М., 1962.
- 26 Минстер А., Химическая термодинамика. Перевод с немец. под редакцией чл. корр. АН СССР Я. И. Герасимова, «Химия», М., 1971.
- 27 Николаев Л. А., Физическая химия. «Высшая школа», М., 1972.
- 28 Николаев Л. А., В. А. Тулупов, Физическая химия. «Высшая школа», М., 1967.
- 29 Раковский А. В., Введение в физическую химию. Редакция химической литературы, ГОНТИ, М., 1938.
- 30 Раковский А. В., Краткий курс физической химии, Госхимиздат, М., 1939.
- 31 Ванченко Г. М., Лебедев В. П., Химическая кинетика и катализ. «Химия», М., 1974.
- 32 Стромберг А. Г., Семченко Д. П., Физическая химия. «Высшая школа», М., 1973.
- 33 Уильямс В., Уильямс Х., Физическая химия для биологов, перевод с англ. «Мир», М., 1978.
- 34 Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Делезе Ж.-К., Основы физической химии. Перевод с франц. «Мир», М., 1972.
- 35 Эфендьянц Г. П., Численные методы решения задач химической кинетики, б., 1978.
- 36 Эфендьянц Г. П., Эфендьянц Г. П., б., 1975.
- 37 Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г., Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1969.
- 38 Яворский Б. М., Детлаф А. А., Справочник по физике. «Наука», М., 1977.
- 39 Эткинс П., Физическая химия, т.т. I, II. Перевод с англ., «Мир», М., 1980.

ՐԱՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ներածություն	3
Գրգռ ավարդներ. — Գաղափարներ էությունի վերաբերյալ և մոլեկուլային կիներակալան տեսության հիմունքները	5
I. Քիմիական միջավայրի վերաբերյալ հիմնական հասկացություններ	5
1. Դիֆուզիան և դիֆուզիայի հասկացությունը և դիֆուզիայի օրենքները	6
2. Դիֆուզիայի ուղիղ և անուղիղ հասկացություններ և դիֆուզիայի հասկացությունները	9
3. Դիֆուզիայի պարզագույն և բարդագույն օրենքները	10
II. Հիմնական քիմիական միջավայրի վերաբերյալ հիմնական հասկացություններ և դիֆուզիայի օրենքները	11
1. Հիմնական քիմիական միջավայրի վերաբերյալ հիմնական հասկացություններ և դիֆուզիայի օրենքները	11
2. Դիֆուզիայի ուղիղ և անուղիղ հասկացություններ և դիֆուզիայի օրենքները	13
3. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	16
4. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	18
5. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	19
III. Քիմիական միջավայրի վերաբերյալ հիմնական հասկացություններ և դիֆուզիայի օրենքները	22
1. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	22
2. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	26
3. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	27
4. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	28
Գրգռ ևրդեր. — Գաղափարներ էությունի վերաբերյալ և մոլեկուլային կիներակալան տեսության հիմունքները	30
I. Քիմիական միջավայրի վերաբերյալ հիմնական հասկացություններ	30
1. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	31
2. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	34
3. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	37
4. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	38
5. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	43
6. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	45
7. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	48
8. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	48
9. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	50
II. Քիմիական միջավայրի վերաբերյալ հիմնական հասկացություններ և դիֆուզիայի օրենքները	52
1. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	52
2. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	53
3. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	55
4. Դիֆուզիայի օրենքները և դիֆուզիայի օրենքները	57

5. Էնտրոպիայի վիճակագրական մեկնարանումը	59
6. Ազատ էներգիա և Գիրս-Հելմհոլցի հավասարումը	61
7. Թերմոդինամիկական պոտենցիալ հաստատուն ճնշման դեպքում	62
8. Բնութագրական ֆունկցիաներ և հավասարակշռության պայմանները	63
9. Քիմիական պոտենցիալ	65
10. Ֆազային փոխարկումների թերմոդինամիկան: Ալաուդուս-Ալա-պեյրոնի հավասարումը	66
III. Թերմոդինամիկայի երրորդ օրենքի մասին կամ ներհատի շերմային տեսությանը	67
Պալս երբեք.—Քիմիական հավասարակշռություն	69
I. Հետերոգեն հավասարակշռություն	69
1. Հիմնական ձևակերպումներ և հասկացություններ	69
2. Գիրսի ֆազերի կանոնը	71
3. Վիճակի դիագրամ: Միակոմպոնենտ համակարգեր	72
4. Երկկոմպոնենտ համակարգեր: Բինար միահալուցիներ: Թերմիկ անալիզ	74
5. Եռկոմպոնենտ համակարգեր: Գիրսի եռանկյան մեթոդ	77
II. Հոմոգեն հավասարակշռություն	79
1. Ներգործող վանդամների օրենքը: Քիմիական ռեակցիայի իդիոթերմը	79
2. Հավասարակշռության հաստատունի արտահայտման ձևերը	82
3. Հավասարակշռության տեղաշարժի պայմանները	83
4. Քիմիական խնամակցություն: Ջերմաստիճանի ազդեցությունը քիմիական հավասարակշռության վրա: Իդիոթերմ և իդոթերմի հավասարումները	87
Պալս չորսերդ.—Լուծույթների տեսություն	87
1. Լուծույթների բնութագրումը և կոնցենտրացիայի արտահայտման ձևերը	87
2. Լուծելիություն	89
3. Անսահմանափակ լուծելիություն: Իդեալական լուծույթներ: Թաուսի օրենքը	91
4. Շեղումներ իդեալական լուծույթներից: Գիրս-Վանդալովի օրենքները	92
5. Հեղուկների մեջ պինդ նյութերի լուծման օրինաչափությունները: Կրիոսկոպիա և էքսկլուսիոպիա	96
6. Օսմոտիկ ճնշում: Ասոցում և դիսոցում	99
7. Ոչ դարձելի պրոցեսներ հեղուկ լուծույթներում	102
Պալս հինգերորդ.—Էլեկտրափիմական պրոցեսներ	105
I. Էլեկտրալիտի լուծում	105
1. Հաղորդչների տեսակները	105
2. Էլեկտրոլիտների դիսոցիացիայի տեսության մասին	106
3. Տեսակարար և համարժեքային էլեկտրահաղորդականություն	107
4. Թույլ և ուժեղ էլեկտրոլիտների լուծույթների էլեկտրահաղորդականության օրինաչափություններ	109
5. Արձնիտի և կոլոսոլի օրենքները	111
6. Իոնի տեղափոխման թիվ և շարժունակություն	112
7. Տեսություններ թթուների և հիմքերի մասին	115
8. Քուլլ էլեկտրոլիտների դիսոցիացիայի հաստատունի որոշումը: Օսոմոլալի նոսրացման օրենքը: Ակտիվության գործակից	117
9. Ջրի, դիսոցիացիայի հաստատուն: Ջրածնական ցուցիչ: Բուֆերային լուծույթներ: Հիդրոլիզ	119
10. Լուծելիության արտադրյալի և pH-ի որոշումը էլեկտրահաղորդականության չափման միջոցով: Հաղորդաչափություն (կոնդուկտիվություն)	122
II. Էլեկտրաշարժ ուժեր (էլեմի)	125
1. Էլեկտրաքիմիական կամ գալվանական էլեմենտներ	125
2. Կրկնակի էլեկտրական շերտ, պոտենցիալի թափը հաղորդիչ-	

հաղորդիչ շերտի մակերեսին, էլեկտրոդային պոտենցիալ, էլեկտրաշարժ ուժ	126
3. Պալվանական էլեմենտների թերմոդինամիկան: Ներհատի հավասարումը	128
4. Ներմալ էլեկտրոդային պոտենցիալ	132
5. Էլեկտրոդների (կիսաէլեմենտների) դասակարգումը	135
6. Դալվանական էլեմենտների դասակարգումը	138
7. Էլեկտրաշարժ ուժի կիրառությունները	143
8. Էլեկտրոդային պրոցեսներ	144
9. Պոլարոգրաֆիա	146
10. Մետաղների կոռոզիան և պասսիվացումը	148
Պալս վեցերորդ.—Քիմիական կիներիկա և կատալիզ	149
I. Ռեակցիայի մակրոկինետիկական օրենքի և ռեակցիայի մեխանիզմը	150
1. Ռեակցիայի արագություն և կինետիկական հավասարում	150
2. Ռեակցիայի կարգը և մոլեկուլայնությունը	152
3. Պարզ հոմոգեն ռեակցիաների կինետիկան	153
ա) Առաջին կարգի ռեակցիաներ	154
բ) Երկրորդ կարգի ռեակցիաներ	157
գ) Ուրդ կարգի ռեակցիա	158
4. Ռեակցիայի կարգի որոշման եղանակները	159
5. Բարդ ռեակցիաներ	162
ա) Զուգահեռ ռեակցիաներ	165
բ) Հաջորդական ռեակցիաներ	167
գ) Դարձելի ռեակցիաներ	168
6. Երկու մեթոդ քիմիական կինետիկայում	169
7. Յոստիմիական ռեակցիաներ	172
8. Շեղյալական ռեակցիաներ	175
9. Տարրական քիմիական ռեակցիայի տեսությունների մասին	175
ա) Ակտիվ բախումների տեսություն	177
բ) Ակտիվացված կոմպլեքսի տեսություն	181
10. Միջավայրի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա	181
ա) Լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների մասին	182
բ) Լուծիչի դիֆուզիոն հաստատունի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա	183
գ) Լուծույթի իոնական ուժի ազդեցությունը իոնների միջև ընթացող ռեակցիաների արագության վրա: Ազային էֆեկտ	186
II. Կատալիզ	186
1. Ընդհանուր դրույթներ	186
2. Թիմահիմնային կատալիզ լուծույթներում	188
3. Ֆերմենտատիվ կատալիզ	190
4. Հետերոգեն կատալիզ	193
յոթերորդ.—Մակերեսային երևույթներ և այսուրեքի	
1. Տեսակարար մակերես և մակերեսային էներգիա	195
2. Մակերեսային լարում	199
3. Ադսորբցիայի հեղուկ—գազ սահմանագծում և Գիրսի հավասարումը	201
4. Տրուսերի կանոնը և Շիշկովսկու հավասարումը	203
5. Ադսորբցիայի պինդ նյութերի վրա	204
6. Լենգմյուրի և Ֆրեյդլիխի ադսորբցիայի իդիոթերմների հավասարումները	207
7. Բազմամոլեկուլային ադսորբցիա: ԲԷՏ-ի հավասարումը	208
8. Քրոմատոգրաֆիա	209
Պալս ութերորդ.—Կոլոիդային Դիմա	209
I. Հիմնական հասկացություններ և կոլոիդների	209
ա) Կոլոիդային համակարգերի ընդհանուր բնութագիրը	209
	263

3. Կուրիզալին լուծարվելների առաջումը	212
3. Զուրիզի կառուցվածքը և կուրիզիների մաքրումը	215
II. Կուրիզի համակարգի համակարգի շարժումները	219
1. Կուրիզիների մոնիթորինգի համակարգի շարժումները	219
2. Կուրիզի լուծարվելների ապահովումը համակարգի շարժումները	224
3. Կուրիզի համակարգի էլեկտրական համակարգի շարժումները	229
III. Զուրիզի կառուցվածքը և կառուցվածքի առաջնությունը	234
1. Կուրիզալին համակարգի էլեկտրական և ապրանքային կառուցվածքը	234
2. Կուրիզալին (մեկառնային)	238
3. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	242
4. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	245
IV. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	247
1. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	247
2. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	248
3. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	250
4. Կուրիզի շարժումը և կառուցվածքը	252

Հավելված