

ხაქართველის ტექნიკური უნივერსიტეტი

ლ. ბერეგიანი, დ. ბიბილეიშვილი

# ხსნარები



დამტკიცებულია სტუ-ს  
ხარუდაქციო-საგამომცემლო  
საბჭოს მიერ

თბილისი  
2008

მოცემულია ზოგადი ცნობები ხსნარების შესახებ, მათი თერმოდინამიკა, კოლიგატიური თვისებები (ჰენრის, რაულის, ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონები, დუღილისა და გამყარების ტემპერატურები, ოსმოსური წნევა), სითხეების ურთიერთხსნადობა, ელექტროლიტების ხსნარების თვისებები.

განკუთვნილია ქიმიური, მეტალურგიის, სამთო-გეოლოგიური და სხვა (250200, 250900) სპეციალობების სტუდენტებისათვის. იგი სარგებლობას მოუტანს აგრეთვე მაგისტრებს, ასპირანტებსა და მეცნიერ თანამშრომლებს. დაეხმარება მათ დამოუკიდებელ მუშაობაში ფიზიკური ქიმიის ერთ-ერთი ნაწილის – ხსნარების შესწავლისას.

რეცენზენტები: პროფ. გ. ცინცაძე,  
პროფ. შ. სიღამონიძე

## **I. ხსნარები და მათი სახეები**

### **1.1. ხსნარების ზოგადი დახასიათება**

ხსნარი ორი ან მეტი ნივთიერებისაგან წარმომდგარი ცვლადი შედგენილობის ერთგვაროვანი სისტემაა. იგი შედგება გამხსნელის, გახსნილი ნივთიერებისა და მათი ურთიერთქმედების პროდუქტებისაგან.

ხსნარის დაყოფა გამხსნელად და გახსნილ ნივთიერებად პირობითია. გამხსნელად მიიჩნევენ იმ კომპონენტს, რომელიც სუფთა სახით იმავე აგრეგატულ მდგომარეობაშია, როგორშიც ხსნარი. თუ ორივე კომპონენტი ერთნაირ აგრეგატულ მდგომარეობაშია, გამხსნელია ის კომპონენტი, რომელიც ხსნარში მეტი რაოდენობითაა.

გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა ზომების (დისპერსიულობის) მიხედვით არჩევენ ჭეშმარიტ ხსნარებს (ნაწილაკის ზომა  $<1$  ნმ), სუსპენზიებსა და ემულსიებს (ნაწილაკის ზომა  $>100$  ნმ), კოლოიდურ ხსნარებს (ნაწილაკის ზომა 1-100 ნმ);

ხსნარები გვხვდება თხევად, მყარ და აირად მდგომარეობაში. თხევადია მარილების, მჟავების, ტუტეების, სპირტებისა და სხვა ნივთიერებების ხსნარები წყალში ან სხვა გამხსნელებში.

მყარი ხსნარებია შენადნობები: თუჯი, ფოლადი, თითბერი და სხვ., ხოლო აირადი ხსნარი – ჰაერი.

ხსნარის წარმოქმნა ორი ან მეტი ნივთიერების შერევისას მხოლოდ ფიზიკური პროცესი არ არის. ამას ადასტურებს რიგი ნაერთების ჰიდრატებისა და სოლვატების არსებობა. სოლვატების ან ჰიდრატების წარმოქმნისა და ასევე სხვა მოვლენების შესწავლის საფუძველზე მენდელეევი ჩამოაყალიბა ხსნარების ქიმიური თეორია, რომლის თანახმადაც ხსნარის შემადგენელ კომპონენტთა მოლეკულებს შორის ქიმიური ურთიერთქმედება გავლენას ახდენს ხსნარის ყველა თვისებაზე.

თხევად ხსნარებს შუალედური მდგომარეობა უკავია ქიმიურ ნაერთებსა და მექანიკურ ნარეევებს შორის. ქიმიური ნაერთების მსგავსად, ხსნარები ერთგვაროვანია და ხასიათდება სითბური მოვლენებით. ასევე, ხშირ შემთხვევაში სითხეების შერევისას ხდება მოცულობის შემცირებაც. მეორე მხრივ, ქიმიური ნაერთებისაგან განსხვავებით, ხსნარები არ ემორჩილება შედგენილობის მუდმივობის და ჯერად შეფარდებათა კანონებს, შეიძლება მათი შემადგენელ

ნაწილებად დაყოფა. ამრიგად, ხსნართა წარმოქმნა ფიზიკურ-ქიმიური პროცესია, ხოლო ხსნარები – ფიზიკურ-ქიმიური სისტემები.

ხსნარებს დიდი მნიშვნელობა აქვს ბუნებასა და ყოფა-ცხოვრებაში, მრეწველობასა და სოფლის მეურნეობაში. ზრდისათვის აუცილებელ ნივთიერებებს მცენარეები გარემოდან ხსნარების სახით იღებენ. ცხოველებისა და ადამიანების მიერ საკვების შეთვისების პროცესი საჭმლის მომნელებელ ორგანოში მისი ხსნარად გარდაქმნის შემდეგ ხდება. ნივთიერებების წყალში გახსნა უზრუნველყოფს მათ შორის ქიმიური რეაქციის სწრაფად მიმდინარეობას. წყალი დიდი როდენობით იხარჯება მრეწველობაშიც. ფართოდ გამოიყენება ორგანული გამხსნელები ქსოვილებიდან ლაქების მოსაცილებლად, მცენარეთა თესლისაგან ზეთების გამოსაყოფად და სხვ. უმნიშვნელოვანესი ფიზიოლოგიური სითხეები – სისხლი და ლიმფა ხსნარებია.

## **1.2. ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი**

ნივთიერების გახსნის უნარს ამა თუ იმ გამხსნელში, ხსნადობა ეწოდება, ხსნადობის რაოდენობრივ მახასიათებელს კი – ხსნადობის კოეფიციენტი. გრამებით გამოსახულ ნივთიერების მაქსიმალურ რაოდენობას, რომელიც მოცემულ ტემპერატურაზე 100 გ გამხსნელში იხსნება, **ხსნადობა**, ანუ **ხსნადობის კოეფიციენტი** ეწოდება. ასევე, მოცემულ ტემპერატურაზე ნაჯერი ხსნარის წარმომქმნელი ნივთიერების მასის ფარდობას გამხსნელის მოცულობასთან, ამ ნივთიერების **ხსნადობა** ანუ **ხსნადობის კოეფიციენტი** ჰქვია. ხსნადობის განზომილებაა გ/ლ. (ცნობარში მოცემულია ფუძეებისა და ზოგიერთი მარილის წყალში ხსნადობის ცხრილი).

ხსნადობა დამოკიდებულია გახსნილი ნივთიერებისა და გამხსნელის ბუნებაზე, ტემპერატურასა და წნევაზე.

ხსნადობის მიხედვით ნივთიერებები იყოფა კარგად ხსნად, მცირედ ხსნად და პრაქტიკულად არახსნად ნივთიერებებად. თუ 100 გ წყალში ოთახის ტემპერატურაზე იხსნება 10 გ-ზე მეტი ნივთიერება, მას კარგად ხსნადი ეწოდება, თუ იხსნება 0,01 გ დან 1 გ-მდე – მცირედ ხსნადი, ხოლო 0,01 გ-ზე ნაკლები პრაქტიკულად არახსნადია. კარგად ხსნადია: შაქარი,  $CuSO_4$ ,  $NaOH$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ , სპირტი, ამიაკი და სხვ., მცირედ ხსნადია: თაბაშირი,  $PbSO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ ,

ბენზოლი, მეთანი, აზოტი, ჟანგბადი და სხვ. პრაქტიკულად არახსნადია:  $BaSO_4$ ,  $AgCl$ ,  $AgI$ ,  $PbS$ ,  $CaCO_3$ , ნავთი, მცენარეული ზეთი,  $Ag$ ,  $Au$  და სხვ. აბსოლუტურად არახსნადი ნივთიერება არ არსებობს. თუ წყალში ჩაუშვებთ ოქროს ან ვერცხლს, ის უმნიშვნელო რაოდენობით მაინც გაიხსნება წყალში, ამას ადასტურებს ის, რომ ამგვარი წყალი სპობს ბაქტერიებს.

ცდებით დადგენილია, რომ ნივთიერებები იხსნება მსგავს გამხსნელებში; პოლარული და იონური ნაერთები კარგად იხსნებიან პოლარულ გამხსნელებში ( $NaOH$ ,  $HCl$ , სპირტი – წყალში), ხოლო არაპოლარული – არაპოლარულში (ბენზოლი – ჰექსანი).

ხსნარს, რომელშიც აღებული ნივთიერება მოცემულ ტემპერატურაზე მეტად აღარ გაიხსნება, **ნაჯერი** ეწოდება, ხოლო ხსნარს, რომელშიც მოცემულ პირობებში კიდევ შეიძლება გაიხსნას აღებული ნივთიერება – **უჯერი**, **ზენაჯერია** ხსნარი, რომელიც შეიცავს გახსნილ ნივთიერებას მეტი რაოდენობით, ვიდრე ნაჯერი ხსნარი იმავე ტემპერატურაზე. ზენაჯერი ხსნარი არამდგრადია, ჭურჭლის შერხევით ან გახსნილი ნივთიერების მცირე ზომის კრისტალის შეტანით ხსნარში ხდება ჭარბად გახსნილი ნივთიერების გამოყოფა ნალექის სახით.

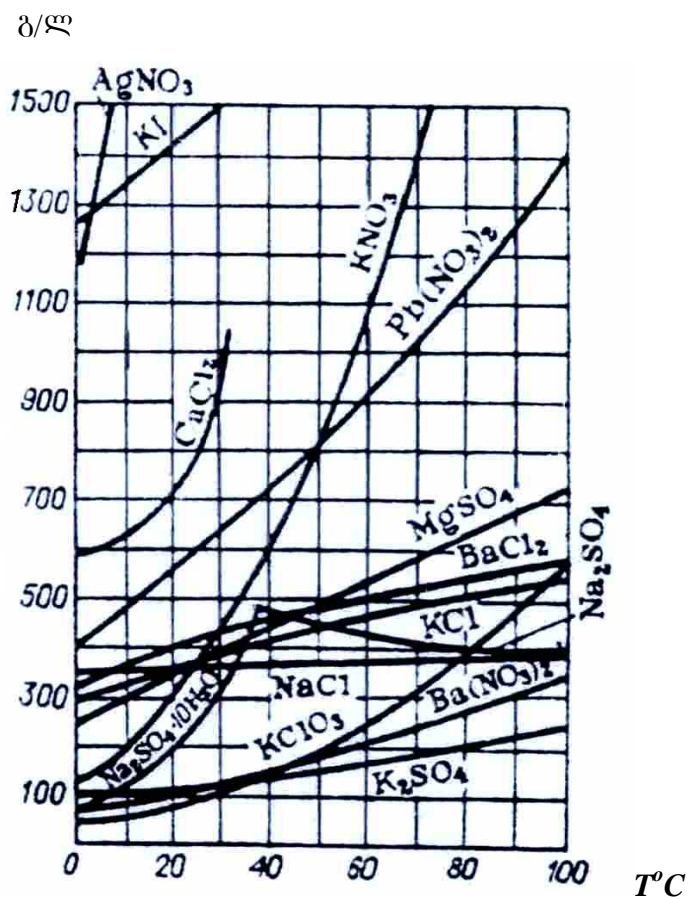
ხსნადობის განხილვისას აუცილებელია აღვნიშნოთ გახსნის ტემპერატურა. უმეტეს შემთხვევაში მყარი ნივთიერების ხსნადობა ტემპერატურის გადიდებით იზრდება. თუმცა, არის ნივთიერებები, რომელთა ხსნადობა ტემპერატურის აწევით უმნიშვნელოდ იზრდება ( $NaCl$ ,  $AlCl_3$ ) ან მცირდება კიდევ ( $Ca(OH_2)$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $Ca(CH_3COO)_2$ ).

ხსნადობის დიაგრამის საშუალებით გამოისახება ნივთიერების ხსნადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია ტემპერატურა, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – ხსნადობა, ნახ. 1.1.

ხსნადობის დიაგრამის საშუალებით გამოითვლება გაცივებისას გამოკრისტალებული მარილის რაოდენობა. ტემპერატურის დაწევით ხსნარიდან ნივთიერების გამოყოფას **კრისტალიზაცია** ეწოდება. ამ დროს მიიღება სუფთა ნივთიერება, რადგან, თუ ხსნარი შეიცავდა მინარევებს, მიუხედავად ტემპერატურის დაწვევისა, ისინი არ გამოიყოფიან, ვინაიდან ხსნარი მინარევების მიმართ უჯერია. ამას ემყარება კრისტალიზაციით ნივთიერებათა გასუფთავების მეთოდი. აირთა წყალში გახსნისას სითბო გამოიყოფა, ამიტომ ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად, ტემპერატურის გაზრდით აირთა ხსნადობა მცირდება,

სოლო ტემპერატურის შემცირებით – იზრდება. მყარი და თხევადი ნივთიერებების ხსნადობაზე სითხეში წნევა უმნიშვნელოდ მოქმედებს, რადგან გახსნისას არ ხდება სისტემის მოცულობის მნიშვნელოვანი ცვლილება.

აირთა ხსნადობა კი წნევის გადიდებით იზრდება, რადგან აირთა გახსნისას მცირდება სისტემის მოცულობა; აირთა ხსნადობა გამოისახება 100 გ გამსხნეულში გახნილი აირის რაოდენობით (მლ-ობით).



ნახ.1.1. მყარი ნივთიერებების ხსნადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

### 1.3. სითბური მოვლენები გახსნის დროს

მყარი კრისტალური ნივთიერების გახსნა ორი თანამიმდევრული პროცესის სახით შეიძლება წარმოვიდგინოთ: 1. მყარი ნივთიერების დაშლა მოლეკულებად და იონებად, რაზეც იხარჯება  $-q_1$  ენერგია. 2. მოლეკულებისა და იონების ურთიერთქმედებით გამსხნელის (წყლის) მოლეკულებთან სოლვატების (ჰიდრატების) წარმოქმნა. ამ დროს გამოიყოფა  $q_2$  ენერგია.

გახსნის სითბური ეფექტი ამ პროცესების სითბური ეფექტების ჯამის ტოლია:

$$Q = -q_1 + q_2 \quad (1.1)$$

გახსნის სითბური ეფექტი სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება ერთი მოლი ნივთიერების გახსნისას დიდი რაოდენობის გამხსნელში.

თუ ჰიდრატაციის (სოლვაციის) ენერგია მეტია კრისტალური მესრის ენერგიაზე ( $q_2 > q_1$ ), გახსნის პროცესი ეგზოთერმული იქნება  $Q > 0$ , ხოლო თუ  $q_2 < q_1$ , გახსნის პროცესი ენდოთერმულია. ეს იმაზე მიუთითებს, რომ ტემპერატურის გადიდება იწვევს ხსნადობის გაზრდას (იხ. ნახ.1.1), თუმცა არსებობს ნივთიერებები, რომელთა ხსნადობა ტემპერატურის გაზრდისას მცირდება ( $Ca(OH)_2, Li_2SO_4$  და სხვ.).

აირთა გახსნის დროს ხდება სხვადასხვა პროცესები: 1. აირის შეკუმშვა. ეს ეგზოთერმული პროცესია, მისი სითბური  $q_1$  ეფექტი დადებითია. 2. აირის მოლეკულების ურთიერთქმედება გამხსნელის მოლეკულებთან. ესეც ეგზოთერმული პროცესია, მისი სითბური ეფექტია  $q_2$ . ამიტომ აირის სითხეში გახსნის პროცესი ეგზოთერმულია, ხოლო სითბური ეფექტი მუდამ დადებითი:

$$Q = q_1 + q_2 \quad (1.2)$$

ამით არის გამოწვეული აირთა ხსნადობის შემცირება ტემპერატურის გაზრდისას.

### 1.4. ხსნარების კონცენტრაცია

ხსნარის შედგენილობის მნიშვნელოვანი მახასიათებელია კონცენტრაცია. ხსნარის კონცენტრაცია გამოსახავს გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას ხსნარის ან გამხსნელის გარკვეულ მოცულობაში ან წონაში.

განასხვავებენ კონცენტრირებულ და განზავებულ ხსნარებს. კონცენტრირებული ხსნარი შეიცავს დიდი რაოდენობით გახსნილ ნივთიერებას, ხოლო განზავებული – მცირე რაოდენობით გახსნილ ნივთიერებას. კარგად ხსნადი ნივთიერებების ნაჯერი ხსნარები კონცენტრირებულია, ხოლო მცირედ ხსნადი ნივთიერებებისა – განზავებული.

არსებობს ხსნარის კონცენტრაციის რაოდენობრივი გამოსახვის სხვადასხვა ხერხი, ესენია: მასური, მოლური ( $W$ ) ან მოცულობითი წილი ( $N_i$ ); მოლური ( $M$ ), ნორმალური ( $N$ ), მოლალური ( $m$ ) კონცენტრაციები და ტიტრი ( $T$ ).

განვიხილოთ თითოეული მათგანი ცალ-ცალკე.

გახსნილი ნივთიერების მასის (მოცულობის) ფარდობას ხსნარის საერთო მასასთან (მოცულობასთან) გახსნილი ნივთიერების მასური (მოცულობითი) წილი ეწოდება –  $W$ ; მას გამოსახავენ მთელის ნაწილებით ან პროცენტობით.

$NaCl$ -ის 5%-ანი ხსნარის ყოველი 100 გ შეიცავს 5 გ  $NaCl$  და 95 გ წყალს

$$W = \frac{5}{95+5} \cdot 100 = 5\%.$$

გახსნილი ნივთიერების მოლთა რიცხვის ფარდობას ხსნარში არსებული მოლეკულის საერთო რიცხვთან მოლური წილი ეწოდება ( $N_i$ ). მაგალითად, თუ ხსნარი შეიცავს 10 გ  $NaCl$ , 20 გ  $KCl$  და 60 გ წყალს, თითოეული კომპონენტის მოლთა რიცხვი იქნება

$$n_{NaCl} = \frac{10}{58,8}; \quad n_{KCl} = \frac{20}{74,5}; \quad n_{H_2O} = \frac{60}{18}.$$

თითოეული კომპონენტის მოლური წილი გამოითვლება შემდეგნაირად:

$$N_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{NaCl} + n_{KCl} + n_{H_2O}}, \quad N_{KCl} = \frac{n_{KCl}}{n_{NaCl} + n_{KCl} + n_{H_2O}},$$

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{NaCl} + n_{KCl} + n_{H_2O}}.$$

ხსნარის კომპონენტების მოლური წილების ჯამი ერთის ტოლია:

$$N_{NaCl} + N_{KCl} + N_{H_2O} = 1.$$

მოლური კონცენტრაცია ( $M$ ) გვიჩვენებს 1 ლ ხსნარში არსებული გახსნილი ნივთიერების გრამ-მოლეკულების რაოდენობას. მისი განზომილებაა მოლ/ლ.

10M  $H_2SO_4$ -ის ხსნარის 1 ლ შეიცავს  $10 \cdot 98 = 980$  გ  $H_2SO_4$ -ს, 0,1M  $H_2SO_4$ -ის ხსნარის 1 ლ-ში  $0,1 \cdot 98 = 9,8$  გ  $H_2SO_4$ -ია.

ნორმალური ( $N$ ) კონცენტრაცია მიუთითებს 1 ლ ხსნარში არსებული გახსნილი ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტის რაოდენობას. მისი განზომილებაა გ-ეკვ/ლ.

10N  $H_2SO_4$ -ის ხსნარის 1 ლ შეიცავს  $10 \cdot \frac{98}{2} = 490$  გ  $H_2SO_4$ -ს, 0,1N  $H_2SO_4$ -ის ხსნარის 1 ლ-ში  $0,1 \cdot \frac{98}{2} = 4,9$  გ  $H_2SO_4$ -ია.



მოლაღური ( $m$ ) ხსნარი გვიხვენებს 1000 გ გამხსნელში გახსნილი ნივთიერების გრამ-მოლექულების რიცხვს.

5*m NaOH* -ის ხსნარის მისაღებად 1000 გ წყალში ხსნიან  $5 \cdot 40 = 2000$  *NaOH* -ს, ხოლო 0,5*m NaOH* -ის ხსნარის მისაღებად –  $0,5 \cdot 40 = 20$  გ *NaOH* -ს.

ერთ მილილიტრ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას, გამოსახულს გრამობით, ტიტრი ეწოდება ( $T$ ). მისი განზომილებაა გ/მლ.

ტიტრიანი ხსნარით სხვა ხსნარის კონცენტრაციის განსაზღვრას ტიტვრა ეწოდება. ტიტვრის დროს დახარჯული ხსნარების მოცულობები მათი კონცენტრაციების უკუპროპორციულია:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad \text{ან} \quad c_1 V_1 = c_2 V_2, \quad (1.4)$$

სადაც  $V_1$  და  $V_2$  ტიტვრის დროს დახარჯული ხსნარების მოცულობებია;  $c_1$  და  $c_2$  – ხსნართა კონცენტრაციები.

ამ ფორმულით შეიძლება ვისარგებლოთ ხსნარების განზავების დროსაც.

მნიშვნელოვანია ვიცოდეთ კონცენტრაციის გამოსახვის ერთი ფორმიდან მეორეზე გადასვლა. 1-ლ ცხრილში მოცემული ფორმულები გვიხვენებს თანაფარდობას ხსნარის სხვადასხვა კონცენტრაციებს შორის.

სხვადასხვა ფორმით გამოსახული ხსნარის კონცენტრაციებს შორის თანაფარდობები

ცხრილი 1

ხსნარის კონცენტრაცია	მასური წილი $W$	მოლარობა $M$	მოლალობა $m$	მოლური წილი $N_i$
მასური წილი $W$	$W = W$	$W = \frac{M \cdot M'}{10\rho}$	$W = \frac{1000mM'}{m \cdot M' + 1000}$	$W = \frac{1000N_i}{N_i + (1 - N_i)M_{\text{გამ}}/M'}$
მოლური წილი $N_i$	$N_i = \frac{W}{W + (100 - W)M'/M_{\text{გამ}}}$	$N_i = \frac{M}{M + \frac{(1000\rho - M)}{M_{\text{გამ}}}}$	$N_i = \frac{m}{m + 1000/M_{\text{გამ}}}$	$N_i = N_i$
მოლარობა $M$	$M = \frac{10\rho W}{M'}$	$M = M$	$M = \frac{1000\rho m}{mM' + 100}$	$M = \frac{1000\rho M'}{mM' + M_{\text{გამ}}(1 - N_i)}$
მოლალობა $m$	$m = \frac{100W}{M'(100 - W)}$	$m = \frac{M}{\rho - M \frac{M'}{1000}}$	$m = m$	$m = \frac{1000N_i}{(1 - N_i)M_{\text{გამ}}}$

შენიშვნა:  $M'$  გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასა;  $M_{\text{გამ}}$  - გამხსნელის მოლეკულური მასა;  $\rho$  - სიმკვრივე.

## II. ხსნარების თერმოდინამიკა

### 2.1 პარციალური მოლური სიდიდეები

იმ თვისებების უმრავლესობა, რომლებიც რაოდენობრივად ისაზღვრება, შეიძლება ექსტენსიურ ან ინტენსიურ თვისებებს მიეკუთვნოს. ექსტენსიური თვისებები დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე (მოცულობა, მასა, შიგა ენერგია, ენტროპია). ექსტენსიურ თვისებებს ახასიათებს ადიტიურობა. მაგალითად, ლითონის ორი ერთნაირი ნაჭრის შიგა ენერგია ორჯერ აღემატება ერთი ნაჭრის შიგა ენერგიას. ინტენსიური თვისებები დამოკიდებული არ არის ნივთიერების რაოდენობაზე (წნევა, ტემპერატურა). ინტენსიური თვისების განსაზღვრისათვის იზომება ექსტენსიური თვისებების ცვლილება, მაგალითად, ტემპერატურის დასადგენად იზომება ვერცხლისწყლის მოცულობის (ექსტენსიური თვისების) ცვლილება.

ხსნარების ინტენსიური თვისებები განპირობებულია შედგენილობით. მაგალითად, ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე. ინტენსიურ თვისებათა გამომსახველი სიდიდეები სისტემის სხვადასხვა ნაწილში ტოლობისაკენ მიისწრაფვის, რის შედეგადაც მყარდება წონასწორობა.

ლუისმა (1912) ექსტენსიური სიდიდის  $g$  კერძო წარმოებულს, ხსნარის ერთ-ერთი კომპონენტის  $n_i$  მოლთა რიცხვის მიმართ მუდმივი წნევის ( $p = const$ ), ტემპერატურის ( $T = const$ ) და დანარჩენი კომპონენტების მოლთა რიცხვის მუდმივობის პირობებში, პარციალური მოლური სიდიდე უწოდა.

$$\bar{g}_i = \left( \frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2, \dots, n_i}, \quad (2.1)$$

სადაც  $\bar{g}_i$   $i$ -ური კომპონენტის პარციალური მოლური სიდიდეა.

ამ განსაზღვრის მოთხოვნები დაკმაყოფილდება, თუ მოცემული კონცენტრაციის ხსნარის დიდ რაოდენობას (დიდ მოცულობას) მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის პირობებში დავამატებთ რომელიმე კომპონენტის 1 მოლს. ხსნარის კონცენტრაცია პრაქტიკულად არ შეიცვლება, ხსნარის თვისებების ცვლილება კი იქნება დამატებული კომპონენტის პარციალური მოლური სიდიდე. მაგალითად, პარციალური მოლური მოცულობა განისაზღვრება განტოლებით

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_1,n_2,\dots,n_i} \quad (2.2)$$

თუ ხსნარი მოცულობის ცვლილების გარეშე მიიღება, კომპონენტის პარციალური მოლური მოცულობა ტოლია მისი  $V_i^0$  მოლური მოცულობისა სუფთა მდგომარეობაში, ე.ი.  $\bar{V}_i = V_i^0$ .

მოლური მოცულობისაგან განსხვავებით, შეიძლება პარციალური მოლური მოცულობა უარყოფითიც იყოს. ეს მოხდება მაშინ, თუ ხსნარში კომპონენტის დამატება გამოიწვევს მისი მოცულობის შემცირებას. თუ კომპონენტებიდან ხსნარის მიღების პროცესი ადიტიურია, მაგალითად, ბინარული ხსნარისათვის, რომელიც შეიცავს კომპონენტების  $n_1$  და  $n_2$  მოლს, მართებულია ტოლობა

$$g = n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0, \quad (2.3)$$

სადაც  $g_1^0$  და  $g_2^0$  სუფთა ნივთიერებათა პარციალური მოლური სიდიდეებია. ამ შემთხვევაში  $\Delta g = 0$ . თუ მაგალითად, ხსნარის მიღებისას ენთალპია ადიტიურია, მაშინ ენთალპიის ცვლილება  $\Delta H = 0$  და სითბური ეფექტი არ არის. თუ საწყის ნივთიერებათა ენთალპიების ჯამი აღემატება ხსნარის ენთალპიას, ხსნარის მიღებისას გამოიყოფა სითბო. წინააღმდეგ შემთხვევაში სითბო შთაინთქმება.

პარციალურ მოლურ სიდიდეებს შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია პარციალური მოლური თავისუფალი ენერჯია  $\bar{G}_i$  (ჯიბსის პოტენციალი),

$$\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_1,n_2,\dots,n_i} \quad (2.4)$$

ჯიბსის პოტენციალის ეს ცვლილება იყო განხილული ქიმიურ თერმოდინამიკაში და მას ქიმიური პოტენციალი უწოდეს:

$$\mu_i = \bar{G}_i; \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_1,n_2,\dots,n_i} \quad (2.5)$$

ქიმიური პოტენციალი, ტემპერატურის და წნევის მსგავსად, ინტენსიური სიდიდეა. ამრიგად, სისტემის სხვადასხვა ნაწილში ყველა კომპონენტის წნევის, ტემპერატურის და ქიმიური პოტენციალების ტოლობა არის თერმოდინამიკური და ქიმიური წონასწორობის პირობა.

განვიხილოთ კონტაქტში მყოფი ორი ფაზა – ხსნარი და ორთქლი. თუ  $i$ -ური კომპონენტის  $\mu_{i \text{ ხსნ}}$  ქიმიური პოტენციალი ხსნარში მეტია მის  $\mu_{i \text{ ორთქლ}}$  ქიმიურ პოტენციალზე ორთქლში  $\mu_{i \text{ ხსნ}} > \mu_{i \text{ ორთქლ}}$ , მაშინ გაგრძელდება

აორთქლება.  $\mu_i$  ორთქლ მცირდება,  $\mu_{i \text{ ხსნ}}$  მატულობს, ხანამ არ დამყარდება წონასწორობა. ხსნარსა და ორთქლს შორის წონასწორობის დროს

$$\mu_{i \text{ ხსნ}} = \mu_{i \text{ ორთქლ}}; \quad \bar{G}_{i \text{ ხსნ}} = \bar{G}_{i \text{ ორთქლ}}. \quad (2.6)$$

ჩავთვალოთ ორთქლი იდეალურ აირად; იდეალური აირის მიოლეკულები არ ურთიერთქმედებს ერთმანეთთან, ამიტომ აირადი კომპონენტის პარციალური მოლური თავისუფალი ენერგია ან ქიმიური პოტენციალი ტოლია სუფთა კომპონენტის ქიმიური პოტენციალისა მისი პარციალური წნევის ტოლ წნევაზე, ე.ი.

$$\bar{G}_{i \text{ აირ}} = \mu_{i \text{ აირ}} + RT \ln p_i.$$

იდეალური აირისათვის

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i. \quad (2.7)$$

სადაც  $p_i$   $i$ -ური კომპონენტის პარციალური წნევაა ხსნარის ზემოთ არსებულ აირად ფაზაში;  $\mu_i^0$  – მისი ქიმიური პოტენციალი  $p_i = 1$  ატმ-ზე.

ამრიგად, ხსნარში კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი დაკავშირებულია აირად (ორთქლი) ფაზაში მის პარციალურ წნევასთან.

პარციალური მოლური სიდიდეები ხსნარების თვისებებს ახასიათებს; ხსნარებში თერმოდინამიკური წონასწორობის გამოსათვლელად ეს სიდიდეები ისევე მნიშვნელოვანია, როგორც შესაბამისი ( $U, H, F, G, S$ ) ფუნქციები სუფთა ნივთიერებათა შორის წონასწორობის გაანგარიშებისას.

მოცემული კომპონენტის პარციალური მოლური სიდიდის გამოსათვლელად უნდა დადგინდეს შესაბამისი ექსტენსიური სიდიდის დამოკიდებულება ხსნარის შედგენილობაზე უცვლელი საერთო წნევის, ტემპერატურისა და დანარჩენი კომპონენტების მოლთა რიცხვის მუდმივობის პირობებში და ჩატარდეს დიფერენცირება ამ კომპონენტის მოლთა რიცხვის მიხედვით. ბინარული ხსნარებისათვის ამ გამოთვლებს გრაფიკულად მონაკვეთთა მეთოდით აწარმოებენ.

## 2.2. აირების ნარევი

ხსნარის უმარტივესი მაგალითია აირების ნარევი, რომლის კომპონენტებს შორის არ ხდება ქიმიური ურთიერთქმედება. თუ სუფთა აირები იდეალური აირების კანონებს ემორჩილებიან, მაშინ აირების ნარევიც იდეალური აირის

თვისებებს ამჟღავნებს. ასეთი ნარევი მიიღება შიგა ენერჯიის (ენტალპიის) შეუცვლელად, ნარევის მოცულობა კომპონენტების პარციალური მოცულობების ჯამის ტოლია (დალტონის კანონი). ნარევიში მოცემული იდეალური აირის  $U, H, F, G$ -ს პარციალური მოლური მნიშვნელობები მუდმივი ტემპერატურისა და პარციალური წნევის პირობებში დამოკიდებული არ არის კომპონენტების სახესა და რაოდენობაზე. ისინი ტოლია სუფთა აირის  $U, H, F, G$  -სი იმავე ტემპერატურასა და ნარევიში მისი პარციალური წნევის ტოლი წნევის პირობებში.

$A$  და  $B$  აირები თავისთავად შეირევა და, თუ  $T = const$  და  $P_{საერთო} = const$ , ამ დროს თავისუფალი ენერჯია მცირდება:  $\Delta G < 0$ . ნარევის ერთი მოლისათვის

$$\Delta G = RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B), \quad (2.8)$$

სადაც  $N_A$  და  $N_B$ ,  $A$  და  $B$  აირების მოლების რაოდენობაა. აირების შერევისას შიგა ენერჯია და ენთალპია არ იცვლება  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ . ენტროპიის

$\left( S = \frac{H - G}{T} \right)$  ცვლილებაა

$$\Delta S = -R T(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). \quad (2.9)$$

ნარევიში  $i$ -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი იქნება

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i, \quad (2.10)$$

აქ  $\mu_i^0$   $i$ -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალია სუფთა მდგომარეობაში ( $N_i = 1$ ).

ამრიგად, იდეალური აირების შერევისას აირადი სისტემების შიგა ენერჯია (ენტალპია) ტოლია თავისუფალი კომპონენტების შიგა ენერჯიების (ენტალპიების) ჯამისა. ნარევის ენტროპია სუფთა აირების ენტროპიების ჯამზე მეტია, ხოლო ნარევის თავისუფალი ენერჯია – სუფთა აირების თავისუფალი ენერჯიების ჯამზე ნაკლები.

თუ აირები არ ემორჩილება იდეალური აირების კანონებს, მაშინ ვერც ამ აირების ნარევის მიმართ გამოვიყენებთ იდეალური აირის კანონებს, მაგრამ გარკვეული მიახლოებით, (2.9) და (2.10) განტოლებები რეალური აირების ნარევისთვისაც გამოვიყენება.

ეს განტოლებები კარგად აღწერს მსგავსი ქიმიური თვისებების მქონე აირების, მაგალითად, ერთი ჰომოლოგიური რიგის ნახშირწყალბადების ნარევის თვისებებს. ნარევი, რომელთა კომპონენტებიც ძლიერ განსხვავდება ქიმიური

თვისებებით, მოლეკულათა პოლარულობით, ამ განტოლებებით არაზუსტად აღიწერება.

### 2.3. განზავებული ხსნარები

უსასრულოდ განზავებულ ან, სიმარტივისათვის, განზავებულ ხსნარში შესაძლებელია უგულებელვყოთ გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედება და ჩავთვალოთ, რომ გახსნილი ნივთიერების მოლეკულები მხოლოდ გამხსნელის მოლეკულებთან ურთიერთქმედებს. ადვნიშნით გამხსნელი ინდექსით 1, ხოლო გახსნილი ნივთიერება – ინდექსით  $i$  ( $i = 2, 3, \dots$ ).

ხსნარი განზავებულია, თუ  $N_1 \rightarrow 1$ , ხოლო  $N_i \rightarrow 0$ . ასეთი ხსნარის განზავება (მისი მოცულობის ზრდა), იდეალურ აირთა ნარევის მსგავსად მიმდინარეობს მისი შიგა ენერჯის (ენტალპიის) შეუცვლელად, ე.ი.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (2.11)$$

უსასრულოდ განზავებული ხსნარის იდეალურ აირთან მსგავსებაზე პირველად ვანტ-ჰოფმა მიუთითა. გახსნილი ნივთიერება თავისთავად ცდილობს თანაბრად განაწილდეს გამხსნელის მთელ მოცულობაში ისევე, როგორც იდეალური აირი იკავებს მთელ მოცულობას.

აირის გაფართოება ხასიათდება ენტროპიის ზრდით, მისი შიგა ენერჯია უცვლელი რჩება. ამის მსგავსად, გახსნილი ნივთიერების თანაბარი განაწილებაც გამხსნელში ხასიათდება ენტროპიის ზრდით. შიგა ენერჯია ამ შემთხვევაშიც უცვლელია, რადგან გახსნილი ნივთიერების მოლეკულები ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებს. განზავებულ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების ყოველი ახალი მოლეკულის დამატება არ ცვლის გახსნილი ნივთიერების პარციალურ-მოლურ ენტალპიას

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,\dots,n_2} = \bar{H}_2 = const, \quad \text{ე.ი. } \Delta H = 0. \quad \text{იდეალური აირების}$$

ნარევის მიღების მსგავსად, განზავებული (იდეალური) ხსნარების მიღებისას თავისუფალი ენერჯია მცირდება,  $\Delta G < 0$ , ხოლო ენტროპია იზრდება,  $\Delta S > 0$ .

გამხსნელის ქიმიური პოტენციალი განზავებულ ხსნარში  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$ ,

სადაც  $\mu_1^0$  სუფთა გამხსნელის ქიმიური პოტენციალია ( $N_1=1$ ). ჯიბს-დიუჰემის განტოლების გამოყენებით შეიძლება ადვილად ვახვენოთ, რომ გახსნილი ნივთიერების ( $i=2$ ) ქიმიური პოტენციალი

$$\mu_2 = \psi_2^0 + RT \ln N_2; \quad \mu_2 = \psi_2^0 + RT \ln C_2, \quad (2.12)$$

აქ  $\psi_2^0$  გახსნილი ნივთიერების ქიმიური პოტენციალია, როცა  $N_2=1$ ;  $C_2=1$ .

$C_2$  გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია;  $N_2$  – გახსნილი ნივთიერების მოლური წილი.

თუ ხსნარი ძლიერ განზავებულია ( $N_2 < 0,005$ ), სხვადასხვა ერთეულებში გამოსახული კონცენტრაციები ერთმანეთის პროპორციულია და (2.12) განტოლებაში  $N_2$  მოლური წილი შეიძლება შეიცვალოს  $m_2$  მოლალობით ან  $M$  მოლარობით. ამ დროს  $\psi_2^0$  შეიცვლება კონცენტრაციის სხვადასხვა ერთეულების პროპორციულობის კოეფიციენტზე დამოკიდებულების სიდიდით. (2.12) განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$\mu_2 = \psi_2^0 + RT \ln m_2; \quad \mu_2 = \psi_2^0 + RT \ln M_2. \quad (2.13)$$

## 2.4. განზავებული ხსნარების კოლიგატიური თვისებები

ხსნართა ზოგადი თვისებები განპირობებულია გამხსნელის ბუნებით და გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების თვისებებზე. მათ კოლიგატიური თვისებები ეწოდება. კოლიგატიური თვისებებით არის გამოწვეული ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირება ხსნარის ზემოთ, დუდილის ტემპერატურის გაზრდა, გაყინვის ტემპერატურის შემცირება, ოსმოსური წნევა და სხვ. ხსნარის კოლიგატიური თვისებები განსაზღვრავს თხევადი გამხსნელის ქიმიური პოტენციალის ცვლილებას გახსნილი ნივთიერების თანაობისას.



### 2.4.1. ჰენრის კანონი

განვიხილოთ აირების სითხეებში გახსნის პროცესი. მუდმივი წნევის პირობებში ( $P = const$ ) აირების ხსნადობა სითხეებში იზრდება ტემპერატურის შემცირებისას. აირების სითხეებში ხსნადობის განმსაზღვრელი ფაქტორია აირის პარციალური წნევა სითხის ზემოთ.

ჰენრის კანონის თანახმად, მუდმივი ტემპერატურის პირობებში სითხის მოცულობაში გახსნილი აირის რაოდენობა მისი პარციალური წნევის პროპორციულია. ჰენრის მიერ ცდების საფუძველზე დადგენილი ეს კანონი შესაძლებელია გამოყვანილ იქნეს თერმოდინამიკის გამოყენებით.

ვთქვათ, აირი ესაზღვრება სითხეს (გამხსნელს) მუდმივ ტემპერატურაზე. ფაზური წონასწორობის აუცილებელი პირობა ამ ფაზებში ქიმიური პოტენციალების ტოლობაა.  $\mu_{2\text{ აირ}} = \mu_{2\text{ ხსნ}} \cdot \mu_{2\text{ აირ}}$  და  $\mu_{2\text{ ხსნ}}$ , შესაბამისად, აირის (მეორე კომპონენტის) ქიმიური პოტენციალებია აირად და თხევად ფაზაში. თუ გავითვალისწინებთ ქიმიური პოტენციალების მნიშვნელობებს

$$\mu_{2\text{ აირ}} + RT \ln P_2 = \psi_{2\text{ ხსნ}}^0 + RT \ln C_2,$$

სადაც  $P_2$  და  $C_2$ , შესაბამისად, აირის პარციალური წნევა და კონცენტრაციაა, მივიღებთ

$$\ln \frac{C_2}{P_2} = \frac{\mu_{2\text{ აირ}}^0 - \psi_{2\text{ ხსნ}}^0}{RT}.$$

$\psi_{2\text{ ხსნ}}^0$  და  $\mu_{2\text{ აირ}}^0$  სიდიდეები მხოლოდ ტემპერატურაზეა დამოკიდებული და თუ  $T = const$ , მაშინ ამ განტოლების მარჯვენა ნაწილი მუდმივია. მას  $\Gamma$ -თი

აღნიშნავენ და ჰენრის მუდმივას უწოდებენ

$$\left( e^{\frac{\mu_{2\text{ აირ}}^0 - \psi_{2\text{ ხსნ}}^0}{RT}} = const \right).$$

ჰენრის კანონი ასე გამოისახება:

$$\frac{C_2}{P_2} = \Gamma \quad \text{ან} \quad C_2 = \Gamma P_2. \quad (2.14)$$

(2.14) განტოლება გამოსახავს გახსნილი აირის კონცენტრაციის ( $C_2$ ) დამოკიდებულებას აირის პარციალურ წნევაზე ( $P_2$ ) ხსნარის ზევით. ჰენრის კანონი მართებულია ნებისმიერი ერთეულებით გამოსახული აირის

კონცენტრაციისათვის. ჰენრიის კანონი ძალაშია, თუ გახსნისას აირი არ განიცდის არც დისოციაციას, არც ასოციაციას.

მაგალითად, ჟანგბადის წყალში გახსნისას  $O_2$  უნდა რჩებოდეს მოლეკულის სახით. ზოგიერთ შემთხვევაში გახსნისას აირი დისოციაციას განიცდის. მაგალითად, აზოტი თხევად ლითონებში გახსნისას ატომურ აზოტად იშლება. ასეთ შემთხვევაში (2.14) განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$C_2 = \Gamma \sqrt{P_2} . \quad (2.15)$$

გახსნილი ატომური აზოტის კონცენტრაცია პირდაპირპროპორციულია კვადრატული ფესვისა მისი პარციალური წნევიდან აირად ფაზაში (სივერსის კანონი).

ფარდობა  $\frac{C_2}{P_2}$  შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მეორე კომპონენტის ორ წონასწორულ ფაზაში წონასწორობის მუდმივა  $K_p = \frac{C_2}{P_2}$ , მაშინ ჰენრიის მუდმივა  $\Gamma = K_p$ ; ამ სიდიდეს ხსნადობის კოეფიციენტი ეწოდება. იგი ტოლია ხსნადობის  $P = 1$  ატმ-ზე.

ჰენრიის მუდმივა, წონასწორობის მუდმივას მსგავსად, დამოკიდებულია ტემპერატურაზე:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ან} \quad \frac{d \ln \Gamma}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} , \quad (2.16)$$

სადაც  $\Delta H$  ენთალპიის ცვლილებაა აირის გახსნისას.

ჩვეულებრივ, აირების სითხეებში გახსნის პროცესი ეგზოთერმულია. კონდენსაციის სითბოს მსგავსად,  $\Delta H < 0$ .

## 2.4.2. რაულის კანონი

მუდმივი ტემპერატურის პირობებში ( $T = const$ ) მოცემული სითხის ნაჯერი ორთქლის წნევა სითხის ბუნებაზე დამოკიდებული მუდმივი სიდიდეა. თუ სითხეში რაიმე ნივთიერება იხსნება, მისი ნაჯერი ორთქლის წნევა იცვლება.

ექსპერიმენტული კვლევის შედეგად რაულმა (1886 წ.) დაადგინა, რომ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ( $P_1$ ) ხსნარის ზემოთ ნაკლებია სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის ( $P_1^0$ ) წნევაზე,  $P_1 < P_1^0$ .

გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის  $P_1$  წნევა ხსნარის ზემოთ ტოლია სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის  $P_1^0$  წნევის ნამრავლისა გამხსნელის  $N_1$  მოლურ წილზე ხსნარში:

$$P_1 = P_1^0 N_1 . \quad (2.17)$$

გამხსნელის  $N_1$  და გახსნილი ნივთიერების  $N_2$  მოლურ წილთა ჯამი ერთის ტოლია:  $N_1 + N_2 = 1$ , ამიტომ (2.17) გამოსახულება შეიძლება შემდეგი სახითაც ჩაიწეროს:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 . \quad (2.18)$$

ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ფარდობითი შემცირება ( $\Delta P_1/P_1^0$ ) გახსნილი ნივთიერების მოლური წილის ტოლია და დამოკიდებული არ არის გახსნილი ნივთიერების ბუნებაზე (კოლიგატიური თვისება).

გახსნილი ნივთიერების და გამხსნელის კონცენტრაციები რაულის კანონში გამოსახული უნდა იყოს მხოლოდ მოლური წილებით. გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირება ხსნარს ზემოთ შეძლება ასე აიხსნას: თუ დახშულ სივრცეში მოვათავსებთ ჭიქას სუფთა გამხსნელით და ხსნარით, დაიწყება გამხსნელის მოლეკულების ხსნარში გადასვლის თავისთავად მიმდინარე პროცესი, რადგან გამხსნელის ქიმიური პოტენციალი ნებისმიერ ხსნარში ნაკლებია მის მოლურ თავისუფალ ენერგიაზე სუფთა მდგომარეობაში. ხსნარის მიღების პროცესი მიმდინარეობს თავისუფალი ენერგიის შემცირებით. აქედან გამომდინარეობს, რომ გახსნილი ნივთიერება ამცირებს გამხსნელის აორთქლების უნარს.

ხსნარში გამხსნელის  $\mu_1$  ქიმიური პოტენციალი

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1 , \quad (2.19)$$

სადაც  $\mu_1^0$  სუფთა გამხსნელის ქიმიური პოტენციალია;  $N_1$  – მისი მოლური წილი.

სწორად იმ ხსნარებს, რომელთათვისაც მართებულია რაულის კანონი, იღვალურ ხსნარებს უწოდებენ. რაულის კანონიდან გამომდინარეობს

მნიშვნელოვანი დასკვნები განზავებული ხსნარების დუღილის და გამყარების ტემპერატურის შესახებ.

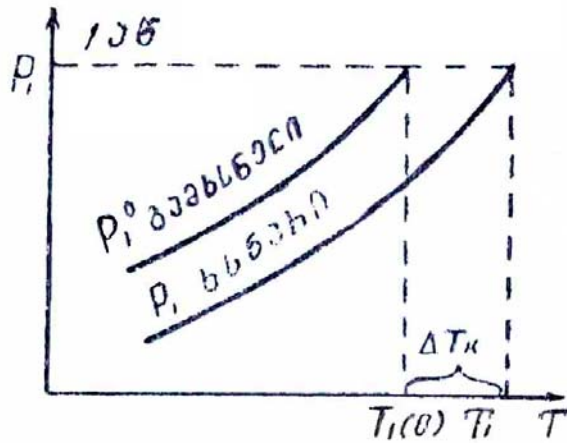
### 2.4.3. განზავებული ხსნარების დუღილის და გამყარების ტემპერატურები

გამსხნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირება ხსნარს ზემოთ, სუფთა გამსხნელის ნაჯერი ორთქლის წნევასთან შედარებით, იწვევს ხსნარის დუღილის ტემპერატურის ზრდას გამსხნელის დუღილის ტემპერატურასთან შედარებით. მართლაც, დუღილის ტემპერატურა ის ტემპერატურაა, რომელზეც ნაჯერი ორთქლის წნევა ატმოსფერულ წნევას უტოლდება. რადგანაც გამსხნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარს ზემოთ მცირდება, ეს წნევა ატმოსფერულს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გაუტოლდება. სქემატურად ხსნარის დუღილის ტემპერატურის ზრდა ნაჩვენებია 2.1 ნახაზზე, სადაც  $T_1$  და  $T_1^0$ , შესაბამისად, ხსნარის და გამსხნელის დუღილის ტემპერატურებია;  $\Delta T = T_1 - T_1^0$  – ტემპერატურის ნაზრდი დუღილის ტემპერატურაზე,  $P_1 = P_1^0 N_1 = 1$  ატმ. თუ ამ გამოსახულებას გავალოგარიტიმებთ, შემდეგ კი გავაწარმოებთ ტემპერატურით, მივიღებთ

$$\frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{-d \ln P_1^0}{dT}.$$

კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლების თანახმად,  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ , ამიტომ  $\frac{d \ln N_1}{dT} = -\frac{\lambda}{RT^2}$ , სადაც  $\lambda$  ხსნარიდან გამსხნელის აორთქლების მოლური სითბოა. უკანასკნელი გამოსახულების ინტეგრირებით ( $T_1^0 \div T_1$ ) შუალედში მიიღება

$$\ln \frac{N_1}{1} = -\frac{\lambda}{R} \frac{T_1 - T_1^0}{T_1 T_1^0} = -\frac{\lambda \Delta T_{\text{დ}}}{RT_1 T_1^0}. \quad (2.20)$$



ნახ. 2.1. ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევა

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) \quad \text{გავშალთ მწკრივად:} \quad \ln N_1 = \ln(1 - N_2) = -N_2 - \frac{N_2^2}{2} - \frac{N_2^3}{3} - \dots$$

განზავებული ხსნარებისათვის  $N_2 \ll N_1$ , ამიტომ მწკრივში შეიძლება შემოვიფარგლოთ პირველი წევრით (თუ  $N_2 < 0,02$  სიზუსტე 1%-ია). განზავებული ხსნარებისათვის  $T_1$  და  $T_1^0$  უმნიშვნელოდ განსხვავდებიან, ამიტომ ნამრავლი  $T_1 \cdot T_1^0$  შეიძლება შეიცვალოს  $T_1^{0^2}$ -ით;  $\lambda$  თითქმის არ განსხვავდება სუფთა გამხსნელის აორთქლების სიბოლახან. ამის გათვალისწინებით, (2.20) განტოლების ნაცვლად გვექნება

$$\Delta T_{\text{ფ}} = \left( \frac{RT_1^{0^2}}{\lambda} \right) N_2. \quad (2.21)$$

თუ ხსნარის კონცენტრაციას მოღალობით გამოვსახავთ, ხსნარი 1000 გ გამხსნელში  $n_2$  მოლ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს და  $n_2 = m$ . თუ  $M_1$  გამხსნელის მოლეკულური მასაა,  $N_2 = \frac{m}{(1000/M_1) + m}$ . განზავებულ ხსნარებში  $m \ll 1000/M_1$ , ამიტომ

$$\Delta T_{\text{ფ}} = \frac{RT_1^{0^2}}{1000\lambda} m M_1 = \frac{RT^2}{1000L} m, \quad (2.22)$$

სადაც  $L = \frac{\lambda}{M_1}$  გამხსნელის აორთქლების ხვედრითი სიბოლოა. შემოვიღოთ

აღნიშვნა  $\frac{RT_1^{02}}{1000L} = K_{გბ}$ . ამ მუდმივას ებულისკოპიურ მუდმივას უწოდებენ. იგი

გამხსნელის თვისებებს ახასიათებს და დამოკიდებული არ არის გახსნილი ნივთიერების ბუნებაზე. საბოლოოდ (2.22) ასე ჩაიწერება:

$$\Delta T_{გ} = K_{გბ} \cdot m . \quad (2.23)$$

განზავებული ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევა  $\Delta T_p$ , სუფთა გამხსნელის დუღილის ტემპერატურასთან შედარებით, გახსნილი ნივთიერების მოლალური კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია.

$K_{გბ}$  გამოსახავს ისეთი ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევას, რომელიც 1000 გ გამხსნელში 1 მოლ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს. გამოსახულება (2.23) დადასტურებულია მრავალი ცდით, მაგრამ აღსანიშნავია, რომ იგი მხოლოდ მაშინ არის მართებული როცა გახსნის დროს არ ხდება ნივთიერების დისოციაცია იონებად, ე.ი. გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასა უცვლელია.

მაგალითად, გამოვთვალოთ წყლის ებულისკოპიური მუდმივა.

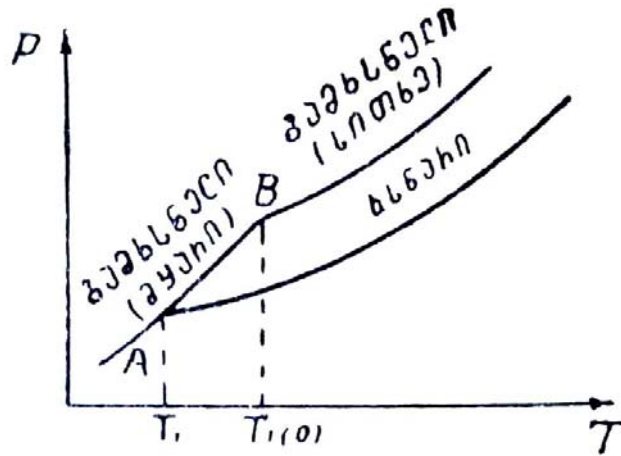
$T_1^0 = 373K$ ,  $\lambda = 2255$ ჯოულ/გ;  $R=8,31$  ჯოულ/კმოლი; მაშინ

$$K_{გბ} = \frac{8,31 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2255} = 0,512 .$$

განვსაზღვროთ იმ ხსნარის დუღილის ტემპერატურა, რომლის 1000 გ შეიცავს

1 გ შაქარს ( $M = 342$ ).  $\Delta T_{გ} = 0,512 \frac{1}{342} = 0,0015$ , ხოლო  $T_{გ} = 373,0015K$ .

ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირების მეორე შედეგი გამხსნელის გამყარების ტემპერატურის დაწევაა. ამ კავშირის ილუსტრაცია მოცემულია 2.2 ნახაზზე, სადაც, გარდა თხევადი გამხსნელის (თხ) და ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წირებისა, მოყვანილია მყარი გამხსნელის (მყ) ნაჯერი ორთქლის წირი. გადაკვეთის  $B$  და  $A$  წერტილები შეესაბამება სუფთა გამხსნელის ( $B$ ) და ხსნარის ( $A$ ) გამყარების ტემპერატურებს ( $T$ ). ნათელია, რომ  $T_1 < T_1^0$  -ს გამყარების ტემპერატურის დაწევა შეესაბამება,  $\Delta T_{გა} = T_1^0 - T_1$ .



ნახ. 2.2. ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწვევა

ტემპერატურის დაწვევა ისევე დამოკიდებული მოლურ კონცენტრაციაზე, როგორც დუღილის ტემპერატურის აწვევა:

$$\Delta T_{\text{გამ}} = K_{\text{გამ}} m, \quad (2.24)$$

სადაც  $K_{\text{გამ}} = \frac{RT_1^0}{1000L_{\text{დნ}}}$ ,  $L_{\text{დნ}}$  სუფთა გამსნელის დნობის კუთრი სითბოა.

$K_{\text{კრ}} = K_{\text{გამ}}$ -ს კრიოსკოპიული მუდმივაა. იგი უჩვენებს მოლაღურ ხსნარში გამსნელის გამყარების ტემპერატურის შემცირებას.  $K_{\text{კრ}}$  დამოკიდებულია მხოლოდ გამსნელის თვისებებზე. განზავებულ ხსნარებში გამსნელის გამყარების ტემპერატურის დაწვევა განისაზღვრება მხოლოდ გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული მის ბუნებაზე. აღსანიშნავია, რომ გახსნილი ნივთიერება გამყარებულ გამსნელში აღარ იხსნება.

მე-2 ცხრილში მოყვანილია ზოგიერთი გამსნელის ებულიოსკოპიური და კრიოსკოპიული მუდმივების მნიშვნელობები.

ცხრილი 2

№	გამსნელი	ებულიოსკოპიური მუდმივა	კრიოსკოპიული მუდმივა
1	წყალი	0,512	1,862
2	ბენზოლი	2,63	5,12
3	ეთილის სპირტი	1,21	-
4	დიეთილის ეთერი	1,94	-

(2.12) გამოსახულებით შესაძლებელია გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასის განსაზღვრა სუფთა გამხსნელის და ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის დუღილის და გამყარების ტემპერატურების პირდაპირი გაზომვით. მოლეკულური მასის ასეთ განსაზღვრას ებულიოსკოპიური და კრიოსკოპიული მეთოდები ეწოდება.

მაგალითად, განვიხილოთ ებულიოსკოპიური მეთოდი: თუ გამხსნელის მასაა  $g_1$ , ხოლო  $m_2$  მოლეკულური მასის მქონე გახსნილი ნივთიერების მასაა  $g_2$ , მაშინ მოლალობა  $m = \frac{g_2}{m_2 g_1} \cdot 1000$ . (2.23) განტოლების საფუძველზე გახსნილი

ნივთიერების მოლეკულური მასისათვის მივიღებთ:

$$M = K_{\text{ებ}} \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{ებ}} g_1}. \quad (2.25)$$

ხსნარებში გამყარების ტემპერატურის დაწვეის მოვლენა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ბუნებასა და ტექნიკაში.

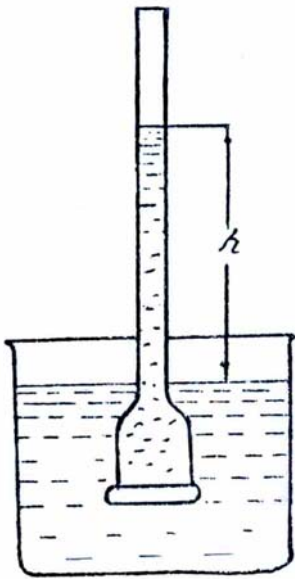
#### 2.4.4. ოსმოსური წნევა

თუ ღია ცილინდრის ფსკერზე გადაჭიმულია ნახევრად გამტარი მემბრანა, ცილინდრში ჩასხმულია ხსნარი და მოთავსებულია სუფთა გამხსნელში, მაშინ გამხსნელს შეუძლია გააღწიოს ორივე მიმართულებით, მაგრამ გარე ჭურჭლიდან შიგნით გადასვლის სიჩქარე მეტია, ვიდრე პირიქით. სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა მეტია, ვიდრე იგივე წნევა ხსნარის ზედაპირზე და გამხსნელი ყოველთვის დიფუზიით გადადის მასთან შეხების მქონე ხსნარში. ამ პროცესს **ოსმოსი** ეწოდება.

გამხსნელის ხსნარში გადასვლა მანამდე მიმდინარეობს, სანამ სითხის სვეტის ჰიდროსტატიკური წნევა არ გააწონასწორებს გამხსნელის ხსნარში გადასვლის ძალას. წნევა, რომელიც შეესაბამება წონასწორობას, შეიძლება გამოვიყენოთ ოსმოსის რაოდენობრივად დასახასიათებლად. ე.ი. ოსმოსური წნევის საზომია ჰიდროსტატიკური წნევა, რომლითაც ოსმოსის შეჩერება შეიძლება. ოსმოსური წნევა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ისეთი წნევა, რომლითაც უნდა ვიმოქმედოთ ხსნარზე, რათა მისი ორთქლის წნევა გაუტოლდეს სუფთა გამხსნელის ორთქლის წნევას. ოსმოსური წნევის გაზომვა მრავალ



სიმნელესთანაა დაკავშირებული. კერძოდ, ძნელია ნახევრად გამტარი მემბრანის შერჩევა, რომელიც მხოლოდ გამხსნელს ატარებს. ვანტ-ჰოფმა დაადგინა



ნახ. 2.3. ოსმომეტრის სქემა

მსგავსება ოსმოსურ წნევასა და აირების კანონებს შორის; არაელექტროლიტების განზავებული ხსნარის ოსმოსური წნევა ხსნარის კონცენტრაციის პროპორციულად იცვლება (ბოილ-მარიოტის კანონის ანალოგიურად); ტემპერატურის გაზრდით ოსმოსური წნევა იზრდება (ანალოგიურია გეი-ლუსაკის კანონისა); ასევე ხსნარებს, რომელთა ტოლი მოცულობებიც მოლეკულათა ტოლ რიცხვებს შეიცავს, აქვს ერთნაირი ოსმოსური წნევა (ავოგადროს კანონი); თუ ხსნარი რამდენიმე ელექტროლიტს შეიცავს, მისი ოსმოსური წნევა წარმოადგენს გახსნილ ნივთიერებათა პარციალური ოსმოსური წნევების ჯამს (დალტონის კანონი). არაელექტროლიტების

განზავებული ხსნარებისათვის ოსმოსური წნევის პირველი სამი კანონის გაერთიანებით მივიღებთ ისეთივე გამოსახულებას, როგორცაა იდეალური გაზებისათვის

$$PV = RT; \quad V = \frac{1}{C}; \quad P = RTC, \quad (2.26)$$

სადაც  $P$  ოსმოსური წნევაა;  $T$  – ტემპერატურა;  $R$  – აირების უნივერსალური მუდმივა;  $C$  – ხსნარის კონცენტრაცია;  $V$  – ხსნარის მოცულობა.

ოსმოსური წნევის და გაზების კანონების მსგავსების ანალიზით ვანტ-ჰოფმა ხსნართა თეორიის უმარტივესი შედეგი ჩამოაყალიბა: ოსმოსური წნევა უდრის იმ წნევას, რომელსაც აწარმოებს გახსნილი ნივთიერება, თუ იგი იმავე ტემპერატურაზე აირად მდგომარეობაში იქნება და ხსნარის მოცულობის ტოლ მოცულობას დაიკავებს.

ამ კანონიდან გადახრას ავლენს ელექტროლიტების ხსნარები, სადაც ხდება მოლეკულების ასოციაცია ან დისოციაცია, და კონცენტრირებული ხსნარები.

ოსმოსურ წნევას უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ბიოლოგიური პროცესებისათვის. იგი განაპირობებს საკვები ხსნარისა და წყლის შეღწევას უჯრედში.

მაღალორგანიზებული ორგანიზმების უჯრედების წველის ოსმოსური წნევა თითქმის ყველა ორგანოში ერთნაირია და  $\approx 8$  ატმ-ს უდრის.

### 2.4.5. ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი

თუ ნივთიერება გახსნილია ორ (I და II) სითხეში, რომლებიც ერთმანეთში არ იხსნება, მაშინ გახსნილი ნივთიერების განაწილება ამ სითხეებს შორის განსაზღვრულია, რადგან სითხეები წონასწორობაშია და მათში გახსნილი ნივთიერების  $\mu_2^I$  და  $\mu_2^{II}$  ქიმიური პოტენციალები ტოლია,  $\mu_2^I = \mu_2^{II}$ .

$$\text{თავის მხრივ, } \mu_2^I = \mu_2^{I_0} + RT \ln C_I, \quad \mu_2^{II} = \mu_2^{II_0} + RT \ln C_{II},$$

სადაც  $C_I$  და  $C_{II}$ , შესაბამისად, გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციებია I და

$$\text{II გამხსნელებში, ამიტომ } \ln \frac{C_I}{C_{II}} = \frac{\mu_2^{II_0} - \mu_2^{I_0}}{RT}.$$

მუდმივ ტემპერატურაზე უკანასკნელი ტოლობის მარჯვენა ნაწილი მუდმივი სიდიდეა, ამიტომ

$$\frac{C_I}{C_{II}} = K. \tag{2.27}$$

$K$  მუდმივას განაწილების კოეფიციენტი ეწოდება.  $C_I$  და  $C_{II}$  სიდიდეები იცვლება გახსნილი ნივთიერების რაოდენობის ცვლილებისას, მათი ფარდობა კი მუდმივ ტემპერატურაზე უცვლელი სიდიდეა.

$K$  კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას ისეთივე სახე აქვს, როგორც წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{2.28}$$

სადაც  $\Delta H$  ენთალპიის ცვლილებაა გახსნილი ნივთიერების ერთი გამხსნელიდან მეორეში გადასვლისას.

(2.27) ასახავს განაწილების კანონს. ასეთი სახის განაწილების კანონი მართებულია, თუ ნივთიერების მოლეკულური მასა ორივე სითხეში ერთნაირია. თუ ხდება დისოციაცია ან ასოციაცია, გათვალისწინებული უნდა იქნეს გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასის ცვლილება.

მაგალითად, თუ I გამხსნელში ხდება გახსნილი ნივთიერების დისოციაცია,  $C_I$  კონცენტრაცია აყვანილ უნდა იქნეს  $n$  ხარისხში, რომელიც ერთი მოლეკულის დისოციაციის დროს მიღებული იონების რაოდენობის ტოლია. ბინარული ელექტროლიტისათვის  $n=2$ . ასოციაციის შემთხვევაში ფორმულაში შევა  $m$  ხარისხის ფესვი შესაბამისი კონცენტრაციიდან, სადაც  $m$  მოლეკულების რაოდენობაა ერთ ასოციატში.

ზემოთ აღნიშნულის გათვალისწინებით ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი ასეთ ზოგად სახეს მიიღებს:

$$K = \frac{C_I^n}{\sqrt[m]{C_{II}}} . \quad (2.29)$$

ჰენრის კანონი ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონის კერძო შემთხვევაა. განაწილების კანონი არა მარტო სითხეებს შორის გახსნილი ნივთიერების განაწილებას ასახავს, არამედ უფრო ზოგადია. თუ ხსნარში რამდენიმე ნივთიერებაა, რომლებიც ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებს, განაწილების კანონი გამოიყენება ყველა ნივთიერებისათვის: თითოეული ნივთიერება ნაწილდება ორივე ფაზაში თავისი განაწილების კოეფიციენტის შესაბამისად.

ნივთიერების ექსტრაჰირება ანუ ხსარიდან მისი გამოყოფა სხვა, შეურევადი გამხსნელის დამატებით და ნარევის შენჯღრევით დამოკიდებულია აგრეთვე განაწილების კანონზე. ექსტრაჰირება ლაბორატორიულ პრაქტიკასა და ტექნოლოგიაში მიღებული მეთოდია. მისი საშუალებით შესაძლებელია ნარევიდან ნივთიერების გამოყოფა. მაგალითად, ექსტრაჰირებით გამოყოფენ ეთერზეთებს.

## **2.5. სითხეების ურთიერთგახსნა**

ორი სითხის შერევა სხვადასხვაგვარად მიმდინარეობს. არსებობს:

1. პრაქტიკულად არახსნადი სითხეები, მაგალითად, წყალი-ვერცხლისწყალი. (აბსოლუტურად არახსნადი სითხეები არ არსებობს);
2. კარგად ხსნადი სითხეები, რომლებიც ერთმანეთში ნებისმიერი თანაფარდობით იხსნება. მაგალითად, წყალი-ეთილის სპირტი;

3. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები: მათ ხსნადობის მიხედვით შუალედური ადგილი უკავიათ პრაქტიკულად არახსნად და კარგად ხსნად სითხეებს შორის. ამის მაგალითია ანილინი-წყალი.

სითხეების ურთიერთხსნადობაზე გავლენას ახდენს გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა, დუდილის ტემპერატურა, ხსნარის ზემოთ არსებული ნაჯერი ორთქლის შედგენილობა და ნივთიერების ბუნება.

## 2.6. ურთიერთარახსნადი სითხეები

თუ სითხეები ერთმანეთში არ იხსნება და არ ურთიერთქმედებს, თითოეული მათგანის აორთქლება ისე მიმდინარეობს, თითქოს მეორე სითხე საერთოდ არ ეხებოდეს მას. მათი ორთქლის პარციალური  $P_1$  და  $P_2$  წნევები ტოლია იმავე ტემპერატურაზე ცალ-ცალკე აღებული სითხეების ნაჯერი ორთქლის  $P_1^0$  და  $P_2^0$  წნევებისა. საერთო წნევა სითხეებს ზემოთ

$$P = P_1^0 + P_2^0. \quad (2.30)$$

საერთო  $P$  წნევა არ არის დამოკიდებული ნარევი სითხეთა თანაფარდობაზე, რადგან  $P_1^0$  და  $P_2^0$  დამოკიდებული არ არის სითხის რაოდენობაზე.  $P$  წნევა ნარევს ზემოთ მეტია თითოეულ შესაკრებზე, ამიტომ ნარევის დუდილის ტემპერატურა ნაკლებია თითოეული სითხის დუდილის ტემპერატურაზე. შეურევადი სითხეებისათვის იგი მუდმივია, სანამ არ აორთქლდება ნაკლები დუდილის ტემპერატურის მქონე სითხე, შემდეგ კი დუდილის ტემპერატურა ნახტომით იცვლება.

მაგალითად: წყალი და ბენზოლი ატმოსფერულ წნევაზე პრაქტიკულად არ იხსნება ერთმანეთში, ამიტომ სისტემა შედგება ორი ფენისაგან (ზედა ბენზოლი, ქვედა – წყალი). ბენზოლის დუდილის ტემპერატურაა  $+80,2^{\circ}C$ , წყლის –  $+100^{\circ}C$ . სანამ ბენზოლის ფენის ქვეშ წყალია, ბენზოლის დუდილის ტემპერატურა კლებულობს  $+59,2^{\circ}C$ -მდე. ბენზოლის სრული აორთქლების შემდეგ დარჩენილი წყალი კვლავ  $+100^{\circ}C$ -ზე დულს.

ორთქლის შედგენილობა ნარევის ზემოთ განისაზღვრება ფარდობით

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0},$$

სადაც  $n_1$  და  $n_2$  ორთქლში კომპონენტთა მოლეკულების რაოდენობაა,  $P_1^0$  და  $P_2^0$  კი – მათი პარციალური წნევები.

გამოსახოთ ორთქლის შედგენილობა  $g_1$  და  $g_2$  წონით პროცენტებში:

$$g_1 + g_2 = 100; \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1}; \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2},$$

აქ  $M_1$  და  $M_2$  კომპონენტების მოლეკულური მასებია. მარტივი გარდაქმნებით მიიღება:

$$g_1 = 100 \frac{P_1^0 M_1}{P_1^0 M_1 + P_2^0 M_2}; \quad g_2 = 100 \frac{P_2^0 M_2}{P_1^0 M_1 + P_2^0 M_2}. \quad (2.31)$$

ამ გამოსახულებებიდან ჩანს, რომ ორთქლის შედგენილობა დამოკიდებული არ არის სითხის შედგენილობაზე.

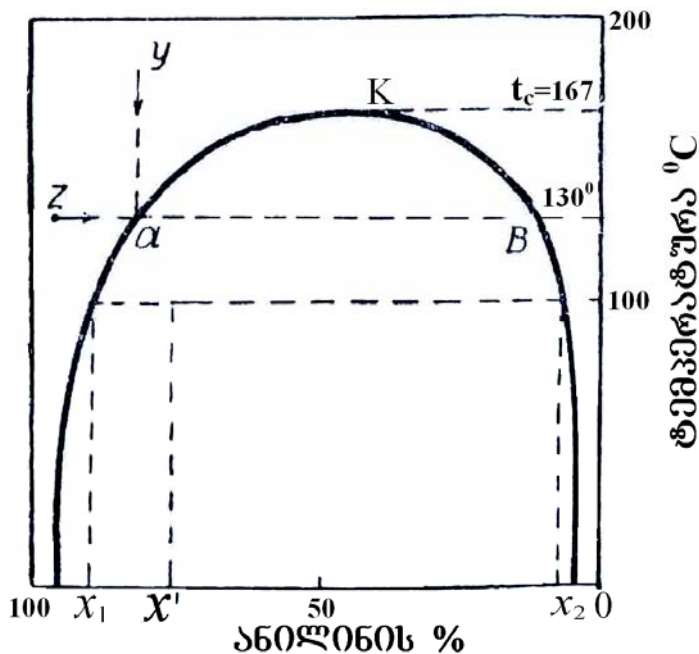
ეს მოვლენა საფუძვლად უდევს ტექნიკაში ფართოდ გავრცელებულ გამოხდას წყლის ორთქლთან ერთად. ამ მეთოდით შესაძლებელია სითხის გამოხდა მისი დუდილის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე.

წყლის ორთქლთან ერთად გამოხდას იყენებენ ბენზოლის გამოსახდელად ქვანახშირის ფისიდან, ანილინის, ნაფთალინის და სხვა ორგანული ნაერთების გასაწმენდად. ეს მეთოდი გამოიყენება ვაკუუმში გამოხდის უფრო რთული მეთოდის ნაცვლად, იმ შემთხვევაში, როდესაც გამოსახდელი ნივთიერება ნორმალურ დუდილის ტემპერატურაზე იშლება.

## 2.7. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები

შეზღუდულად ხსნადი სითხეების გახსნა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. ასეთი სითხეების შერევისას გაჯერების მიღწევის შემდეგ იწყება განცალკევება და ერთი ფენა წარმოადგენს პირველი სითხის ხსნარს მეორეში, მეორე კი – მეორე სითხის ხსნარს პირველში. თუ ორი სითხის გახსნის პროცესი ენდოთერმულია, ტემპერატურის გადიდებით მათი ურთიერთხსნადობა იზრდება. მაგალითად, ანილინის წყალში ხსნადობა და წყლისა – ანილინში ტემპერატურის გადიდებით იზრდება. სხვადასხვა ფენის შედგენილობის განსხვავება ტემპერატურის ზრდისას მცირდება და რაღაც ტემპერატურაზე ფენებს შორის განსხვავება ისპობა. ამ ტემპერატურას კრიტიკულს უწოდებენ. კრიტიკულია ტემპერატურა, რომლის ზევითაც ანილინი და წყალი ნებისმიერი

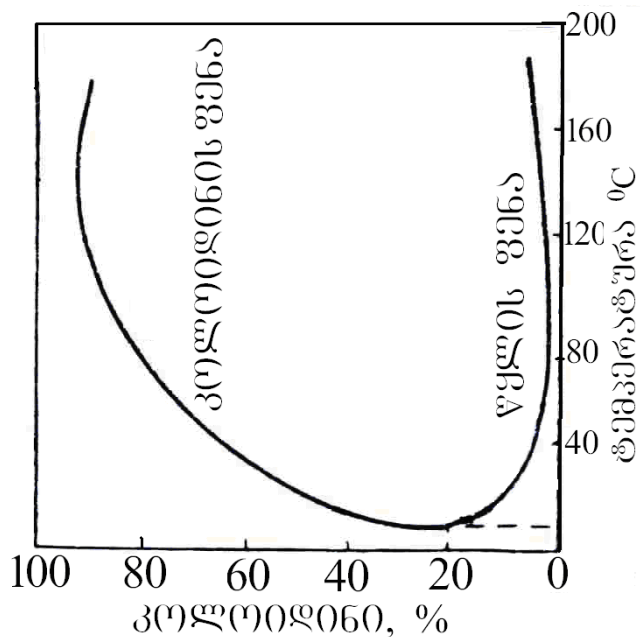
თანაფარდობით იხსნება. ამ სითხეებს აქვს ე.წ. ზედა კრიტიკული ტემპერატურა. 2.4 ნახაზზე მოყვანილია ფენების შედგენილობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ანილინისათვის წყალში და წყლისათვის ანილინში.



ნახ. 2.4. ანილინი - წყალი სისტემის ურთიერთხსნადობა

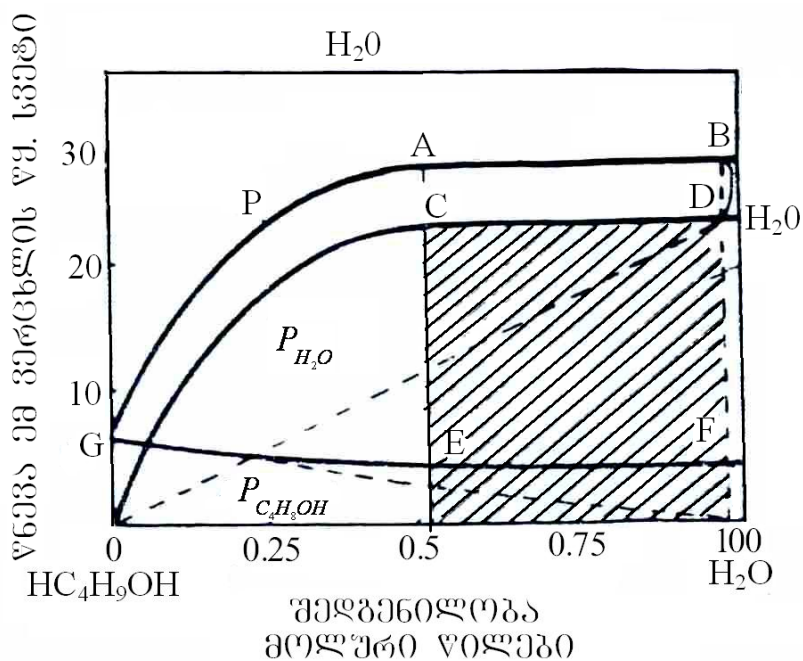
ნებისმიერ წერტილს წირის გარეთ შეესაბამება ანილინის და წყლის ჰომოგენური ნარევი. წირის შიგნით ნებისმიერი წერტილი აღწერს ჰეტეროგენულ ნარევს, რომელიც ფენებად იშლება. ორი წონასწორული ფენის შედგენილობა შეიძლება განისაზღვროს შედგენილობის ღერძის პარალელური წრფეების ხსნადობის წირთან გადაკვეთის წერტილებით. მაგალითად,  $a$  წერტილში შეიძლება მოგხვდეთ  $y$  წერტილიდან ტემპერატურის შემცირებით და  $z$  წერტილიდან - წყლის კონცენტრაციის გაზრდით. ორივე შემთხვევაში სისტემა ფენებად იშლება. ფენების შედგენილობა განისაზღვრება  $a$  და  $b$  წერტილებით.

როდესაც ორი სითხის ურთიერთგახსნის პროცესი ეგზოთერმულია, ხსნადობა ტემპერატურის შემცირებით იზრდება. ასეთ სისტემას ქვედა კრიტიკული წერტილი აქვს. 2.5 ნახაზზე მოყვანილია  $\gamma$ -კოლოიდინის და წყლის ურთიერთგახსნის წირი.



ნახ. 2.5. სისტემის -  $\gamma$ -კოლოიდი - წყალი ურთიერთხსნადობა

შეზღუდული ხსნადობის სისტემებში წონასწორობისას ორივე ფენის ნაჯერ ორთქლს ერთნაირი საერთო წნევა, შედგენილობა და პარციალური წნევები ახასიათებს.



ნახ. 2.6. დიაგრამა შედგენილობა - ნაჯერი ორთქლის წნევა შეზღუდულად ხსნადი სისტემებისათვის

ასეთი სისტემების ნაჯერი ორთქლის საერთო და პარციალური წნევების ტიპური დიაგრამა მოყვანილია 2.6 ნახაზზე ბუთილის სპირტის და წყლის ნარევისათვის  $25^{\circ}C$ -ზე. ამ ტემპერატურაზე სისტემა ფენებად იშლება. წყლის  $51,20 \pm 98,12$  მოლური პროცენტის შემცველი ნარევი (ნახაზზე დაშტრიხული არე) ორ ფენად იშლება: სპირტიანი, რომელიც შეიცავს 48,8% სპირტს და 51,2% წყალს, და წყლიანი, რომელშიც 1,88% სპირტი შედის ამრიგად, დიაგრამაზე დაშტრიხული არე შეესაბამება ორი ფენის არსებობას, სითხის შედგენილობაში განსხვავება ნიშნავს ფენების თანაფარდობათა განსხვავებას თითოეული ფენის შედგენილობის მუდმივობისას, ამიტომ ნაჯერი ორთქლის საერთო წნევა და პარციალური წნევები მთელი დაშტრიხული არისათვის უცვლელია ( $AB$ ,  $CD$  და  $EF$  პორიზონტალური მონაკვეთები).

წყლის 51,2% -ზე მარცხნივ ფენებად დაშლა არ ხდება. სპირტის ორთქლის პარციალური წნევა წრფივი დამოკიდებულებისაგან ( $GE$  წირი) უმნიშვნელოდ გადაიხრება, წყლისათვის კი ეს გადახრა მნიშვნელოვანია ( $OC$  წირი).

ორფენოვანი სისტემის დუდილის დროს ტემპერატურა უცვლელი რჩება ერთი ფენის მთლიანად აორთქლებამდე. ამის შემდეგ ტემპერატურა მატულობს და დუდილს იწყებს მეორე ფენა.

## 2.8. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები

შეუზღუდავად ხსნადი სითხეების ნაჯერი ორთქლის წნევას, დუდილის ტემპერატურას და ორთქლის შედგენილობას იკვლევდა დ. კონოვალოვი (1881). ამ კვლევის შედეგია ორი კანონი, რომელიც მის სახელს ატარებს.

$A$  და  $B$  სითხეებიდან მიღებულ ნარევი ურთიერთქმედება ხდება როგორც ერთგვაროვან  $A-A$ ,  $B-B$ , ასევე, სხვადასხვა  $A-B$  მოლეკულებს შორის. ამ სამი სახის მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებით განსაზღვრულია ამა თუ იმ ხსნარის თვისებები.

დ. კონოვალოვმა თხევადი ხსნარის ზევით ნაჯერი ორთქლის წნევის ( $P$ ) ხსნარის შედგენილობაზე ( $N$ ) დამოკიდებულების ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები სამ ტიპად დაყო. 2.7 ნახაზზე აბცისთა ღერძზე გადაზომილია მეორე კომპონენტის  $N_2$  მოლური წილი,



ორდინატა ღერძზე კი – წნევა. წირების დასაწყისი შეესაბამება  $N_1=1$ -ს და  $N_2=1$ -ს, მათი შესაბამისი  $P_1^0$  და  $P_2^0$  წნევები სუფთა კომპონენტების ნაჯერი ორთქლის წნევის ტოლია.

განვიხილოთ თითოეული ტიპი ცალ-ცალკე.

**I ტიპი (I წირი).** კომპონენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მსგავსია (იზომერები, ნახშირწყალბადების ერთი და იმავე ჰომოლოგიური მწკრივის წევრები, ზოგიერთი ლითონის შენადნობები  $Fe-Ni$ ,  $FeO-MnO$  და სხვ.). ასეთ ხსნარებს იდეალურს ან სრულყოფილს უწოდებენ. კომპონენტების თვისებების მსგავსების გამო სრულყოფილი ხსნარები მიიღება სითბური ეფექტის და მოცულობის ცვლილების გარეშე ( $\Delta H = 0$ ;  $\Delta V = 0$ ).

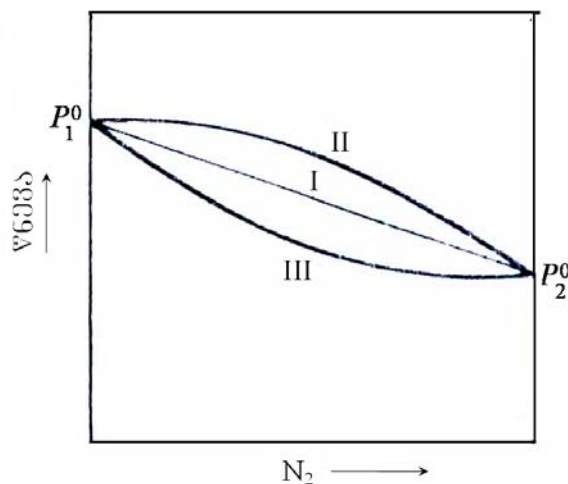
ბინარული ხსნარისათვის, რომელიც შეიცავს  $n_1$  და  $n_2$  მოლ კომპონენტებს,  $H$  და  $V$  გამოისახება შემდეგი განტოლებებით:

$$\left. \begin{aligned} H &= n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0, \\ V &= n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0. \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

(2.32)-დან გამომდინარეობს, რომ კომპონენტების პარციალური მოლური ენთალპიები ტოლია სუფთა კომპონენტების ენთალპიებისა:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{n_2} = H_1^0 ; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{n_1} = H_2^0.$$

ხსნარის მიღების პროცესი თავისთავადია და მიმდინარეობს თავისუფალი ენერჯიის შემცირებით ( $\Delta G < 0$ ).



ნახ. 2.7. შეუზღუდავად ხსნად სისტემებში ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

სრულყოფილი ხსნარებისათვის  $\Delta H = 0$ , ამიტომ  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ  $\Delta G = -T\Delta S$ , ე.ი. ხსნარის მიღებისას ენტროპია იზრდება, სრულყოფილი ხსნარებისათვის კი თავისუფალი ენერგია და ენტროპია, განსხვავებით ენთალპიისა და მოცულობისაგან, არ არის ადიტიური.

ენტროპიის ცვლილება ერთი მოლი სრულყოფილი ხსნარის მიღებისას

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (2.33)$$

სადაც  $N_1$  და  $N_2$  კომპონენტთა მოლური წილია.

რადგანაც  $\Delta G = -T\Delta S$ , ამიტომ თავისუფალი ენერგიის ცვლილება

$$\Delta G = RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2). \quad (2.34)$$

$N_1$  და  $N_2$  ყოველთვის ერთზე ნაკლები სიდიდეებია, ამიტომ  $\Delta G$  უარყოფითია.

სრულყოფილ ხსნარებში კომპონენტების ქიმიური პოტენციალებია

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1, \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2. \quad (2.35)$$

განვიხილოთ წონასწორობა ბინარულ სრულყოფილ ხსნარსა და მის ორთქლს შორის, რომელიც აღიწერება იდეალური აირების კანონებით:

$$G_1 = G_1^0 + RT \ln P_1 \quad \text{და} \quad G_2 = G_2^0 + RT \ln P_2,$$

$$G_1 = \mu_1; \quad G_2 = \mu_2.$$

(2.35)-ის გათვალისწინებით მიიღება:  $G_1^0 + RT \ln P_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1$  ან

$$\ln \frac{N_1}{P_1} = \frac{G_1^0 - \mu_1^0}{RT}.$$

ამ ტოლობის მარჯვენა ნაწილი მუდმივი ტემპერატურის პირობებში მუდმივია, ამიტომ  $\frac{N_1}{P_1} = K_1$ . ამის მსგავსად,  $\frac{N_2}{P_2} = K_2$ .

განზავებული ხსნარებისაგან განსხვავებით, (2.35) გამოსახულება მართებულია  $N_1$ -ის და  $N_2$ -ის ნებისმიერი მნიშვნელობისათვის ( $0 \neq 1$ ). თუ  $N_1=1$ , მივიღებთ, რომ  $K_1 = \frac{1}{P_1^0}$ ; ხოლო თუ  $N_2=1$ , მაშინ  $K_2 = \frac{1}{P_2^0}$ , სადაც  $P_1^0$  და  $P_2^0$

სუფთა სითხეების ნაჯერი ორთქლის წნევებია. საბოლოოდ მიიღება:

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1; \quad P_2 = P_2^0 \cdot N_2. \quad (2.36)$$

(2.36) რაულის კანონის განტოლებებია.

ამრიგად, დამტკიცებულია რაულის კანონის მართებულობა ბინარული სრულყოფილი ხსნარის ორივე კომპონენტის ნებისმიერი კონცენტრაციისათვის.

განსხვავებით განზავებული ხსნარებისაგან, რომლებშიც გამსხნელი და გახსნილი ნივთიერება აიწერება სხვადასხვა კანონებით, სრულყოფილ ხსნარებში ორივე კომპონენტი მათი ნებისმიერი თანაფარდობისათვის რაულის კანონით გამოისახება.

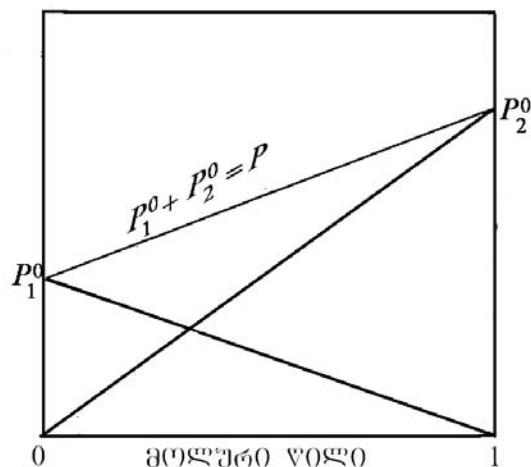
ხსნარის ორთქლი იდეალური აირების კანონებს ექვემდებარება, ამიტომ სრულყოფილი ხსნარის ორთქლის სრული წნევა კომპონენტების პარციალურ წნევათა ჯამის ტოლია:

$$P = P_1 + P_2. \quad (2.37)$$

თუ (2.37) -ში შევიტანთ (2.36)-ს და გავითვალისწინებთ, რომ  $N_1 + N_2 = 1$ , მივიღებთ

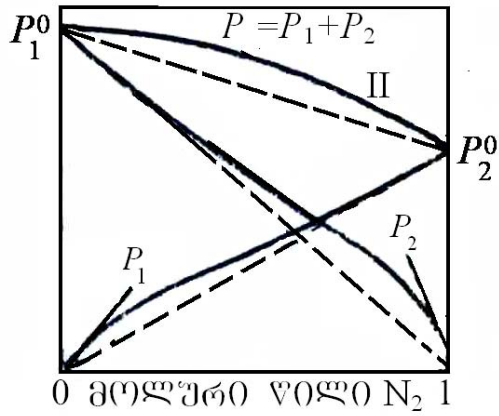
$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 = (P_2^0 - P_1^0) N_2 + P_1^0. \quad (2.38)$$

სრულყოფილი სითხის ორთქლის სრული  $P$  წნევა წრფივად არის დამოკიდებული ხსნარის  $N_2$  შედგენილობაზე (ნახ. 2.8).



ნახ. 2.8. რაულის კანონის გრაფიკული გამოსახულება სრულყოფილი ხსნარებისათვის. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

**II ტიპი.** 2.7 ნახაზზე II წირი გამოსახავს ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულებას შედგენილობაზე და, I წირისაგან განსხვავებით, იგი არაწრფივია, და აქვს მაქსიმუმი. ამ წირით აღწერილ შემთხვევას რაულის კანონისაგან დადებით გადახრას უწოდებენ – ნაჯერი ორთქლის წნევა ნებისმიერი კონცენტრაციისათვის მეტია, ვიდრე სრულყოფილი ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევა.

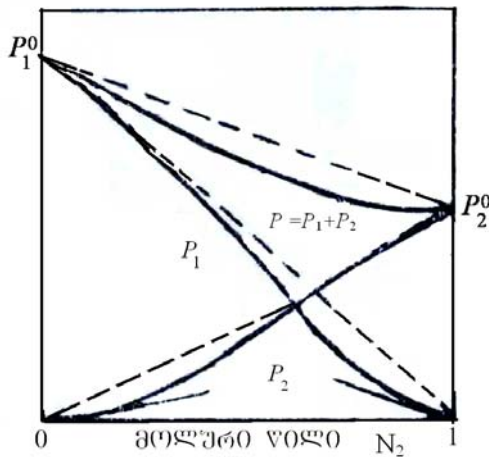


ნახ. 2.9. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე II ტიპის ხსნარებისათვის. რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა

2.9 ნახაზზე  $P, P_1$  და  $P_2$  წირები სრულყოფილი ხსნარის შესაბამისი პუნქტურული წირის ზემოთ მდებარეობს. დადებითი გადახრა შეესაბამება ხსნადობის შემცირებას სრულყოფილ ხსნარებთან შედარებით ( $A-A$ , და  $B-B$  ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე  $A-B$  ურთიერთქმედება). განზავების შემთხვევაში რაულის კანონს ემორჩილება ნებისმიერი ხსნარი, ამიტომ  $P_1$  და  $P_2$  წირების ზედა ბოლოები პუნქტურულ წირებს ემთხვევა.

დიდი დადებითი გადახრის შემთხვევაში ხსნარი ფენებად იშლება. დადებითი გადახრა ძალიან ხშირად გვხვდება (მაგ., წყალი-ეთილის სპირტი, ქლოროფორმი-ეთილის სპირტი, აცეტონი-გოგირდნახშირბადი და სხვა ხსნარები).

**III ტიპი.** 2.10 ნახაზი მიუთითებს სრულყოფილი ხსნარისაგან უარყოფით გადახრაზე. ნაჯერი ორთქლის წნევის სამივე წირი ( $P, P_1$  და  $P_2$ ) მოთავსებულია პუნქტურული წირის ქვემოთ. უარყოფითი გადახრა განპირობებულია სხვადასხვა ტიპის მოლეკულების ძლიერი ბმით ( $A-B$  ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე  $A-A$ , და  $B-B$ ). სუფთა კომპონენტების ნაჯერი ორთქლის წნევების მცირე განსხვავების და რაულის კანონიდან დიდი გადახრის შემთხვევაში საერთო წნევის წირზე ჩნდება მკვეთრად გამოსახული მინიმუმი. უარყოფითი გადახრა უფრო იშვიათია, ვიდრე დადებითი. ასეთი შემთხვევა გვხვდება, თუ კომპონენტებს აქვს სოლვატაციის ან ქიმიური ნაერთის წარმოქმნის უნარი, ან თუ შევურევთ მუავას და ტუტის თვისებების მქონე სითხეებს (III ტიპის ხსნარების მაგალითებია: აცეტონი-ქლოროფორმი,  $HCl$  და  $HNO_3$  წყალში, ჭიანჭველმუავა-პირიდინი და სხვ.).



ნახ. 2.10. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე III ტიპის ხსნარებისათვის. რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა

თავისუფალი ენერჯის ცვლილება გამოისახება განტოლებით  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , ამიტომ სრულყოფილი ხსნარების თვისებებიდან გადახრა შეიძლება იმით აიხსნას, რომ ენტროპიის ცვლილება არ აიწერება (2.33) განტოლებით ( $\Delta H \neq 0$ ). ასეთ შემთხვევაში დადებითი გადახრისას სითბო შთაინთქმება, უარყოფითი გადახრისას – გამოიყოფა.

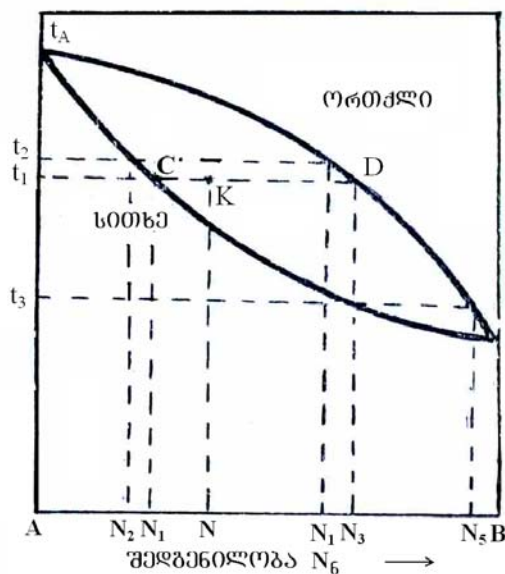
ისეთ ხსნარებს, რომელთა მიღებას თან სდევს სითბური ეფექტი, ხოლო ენტროპიის ცვლილება ისეთივეა, როგორც სრულყოფილი ხსნარებისათვის, რეგულარულს უწოდებენ.

## 2.9. დ. კონოვალოვის კანონები

შეუზღუდავად ხსნადი სითხეების შესწავლისას დადგინდა, რომ ორთქლის და სითხის შედგენილობა შეიძლება განსხვავებული იყოს. მაგალითად, სრულყოფილი ხსნარებისათვის ორთქლის შედგენილობა სითხის შედგენილობისაგან განსხვავებულია კონცენტრაციათა მთელ ინტერვალში. მუდმივი წნევის პირობებში ორთქლის და სითხის შედგენილობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე სრულყოფილი ხსნარებისათვის ნაჩვენებია 2.11 ნახაზზე. ქვედა წირი გამოსახავს სითხის შედგენილობის დამოკიდებულებას დუღილის ტემპერატურაზე, ზედა წირი კი – ორთქლის შედგენილობისას ტემპერატურაზე ( $p = const$ ). წირების ურთიერთგანლაგება მიუთითებს, რომ ორთქლში მეტია ის

კომპონენტი, რომლის დუდილის ტემპერატურაც უფრო დაბალია (ნაჯერი ორთქლის წნევა მეტია).

თუ ცნობილია სუფთა კომპონენტების ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, რაულის კანონიდან გამომდინარე, (2.37) და (2.38) ტოლობების გამოყენებით შესაძლებელია ორივე წირის აგება. დ. კონოვალოვის პირველი კანონის თანახმად, ორთქლში იმ კომპონენტის სიჭარბეა, რომლის დუდილის ტემპერატურაც ნაკლებია ან რომლის დამატებაც ამცირებს ხსნარის დუდილის ტემპერატურას (ზრდის ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევას). 2.11 ნახაზიდან ჩანს, რომ ორთქლის წირის ზევით სისტემა ერთფაზიანია (ორთქლის არე), სითხის წირის ქვევით – ასევე ერთფაზიანი (სითხის არე), წირებს შორის კი – ორფაზიანი (წონასწორობაშია ორთქლი და სითხე).  $N$  შედგენილობის ნარევი ( $K$  წერტილში)  $t_1$  ტემპერატურაზე შეიცავს  $N_1$  შედგენილობის სითხეს და  $N_3$  შედგენილობის ორთქლს. აბცისთა ღერძზე მარცხნიდან მარჯვნივ იზრდება  $B$  კომპონენტის მოლური წილი, ე.ი.  $N_3$  წერტილში (ანუ ორთქლში) უფრო მეტია დაბალ ტემპერატურაზე მდულარე კომპონენტი. გთავაზობთ თვითონ განიხილოთ ნარევები დუდილის  $t_2$  და  $t_3$  ტემპერატურებით. ყველა შემთხვევაში ორთქლში დაბალ ტემპერატურაზე მდულარე მეტი რაოდენობის  $B$  კომპონენტი იქნება ( $N_4$  და  $N_5$ ).

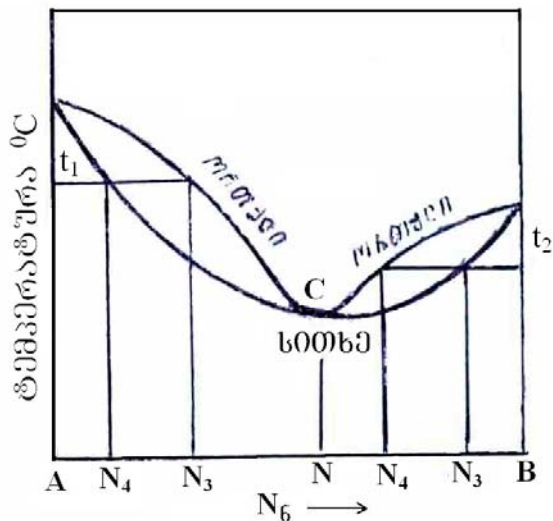


ნახ. 2.11. დიაგრამა შედგენილობა – დუდილის ტემპერატურა სრულყოფილი ხსნარებისათვის

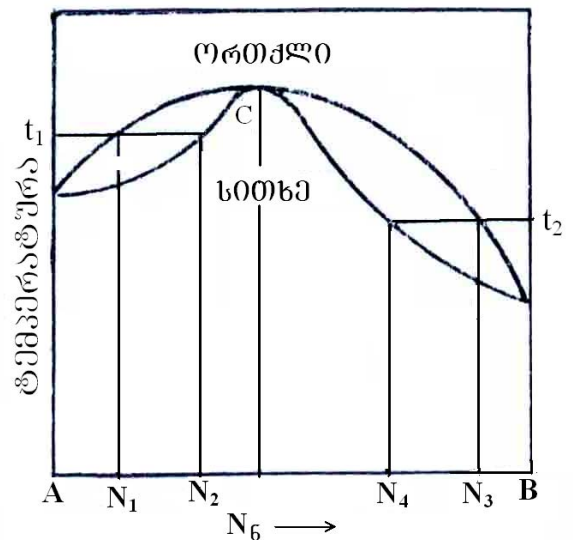
თუ ორი სითხის ხსნარი II და III ტიპს განეკუთვნება, ე.ი. საერთო წნევის წირზე მაქსიმუმი ან მინიმუმი არსებობს, ამ წერტილებში ორთქლის და სითხის შედგენილობა ერთნაირია.

2.12 და 2.13 ნახაზებზე ნაჩვენებია ორთქლის და სითხის შედგენილობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების დიაგრამები, შესაბამისად, II და III ტიპის ხსნარებისათვის. ამ დიაგრამებიდან ჩანს, რომ C წერტილში ორთქლის და სითხის წირები ერთმანეთს ეხება, ე.ი. ამ წერტილებში წონასწორული ფაზების შედგენილობა ერთნაირია (N).

C წერტილის მდებარეობა სხვადასხვა სისტემებისათვის სხვადასხვაა. ამ წერტილებს აზეოტროპულს უწოდებენ, ორთქლის და სითხის ერთნაირი წონასწორული შედგენილობის მქონე ხსნარებს კი – აზეოტროპულს ან მუდმივ მდუღარეს. აზეოტროპული წერტილიდან მარჯვნივ და მარცხნივ ორთქლის და სითხის წირები ისევეა განლაგებული, როგორც I ტიპის დიაგრამაზე, ე.ი. ორთქლის და სითხის შედგენილობა განსხვავებულია ( $N_1 - N_2, N_3 - N_4$ ).

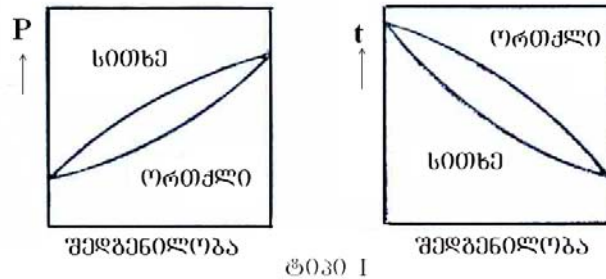


ნახ. 2.12. დიაგრამა შედგენილობა-დუღილის ტემპერატურა სისტემებისათვის, რომელთაც რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა აქვს (II ტიპი)

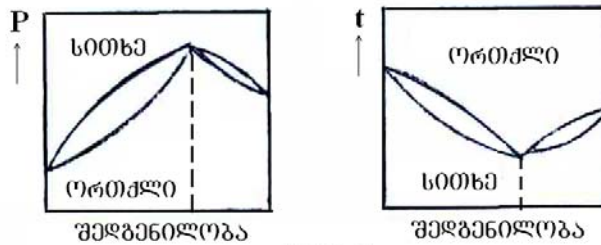


ნახ. 2.13. დიაგრამა შედგენილობა-დუღილის ტემპერატურა სისტემებისათვის, რომელთაც რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა აქვს (III ტიპი)

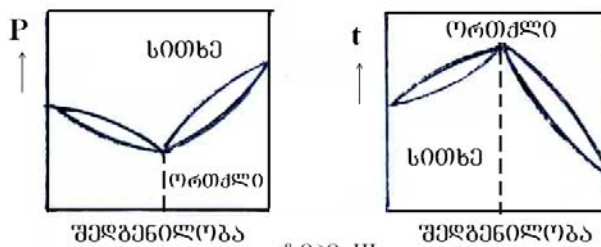
დ. კონოვალოვის მეორე კანონის თანახმად, მაქსიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე შეესაბამება მინიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე, ხოლო მინიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე – მაქსიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე. ამ წერტილებს კი – ერთნაირი შედგენილობის აზეოტროპული ხსნარები (ნახ. 2.14).



ტიპი I



ტიპი II



ტიპი III

ნახ. 2.14. კონოვალოვის I და II კანონების გრაფიკული გამოსახულება

## 2.10. ორკომპონენტური თხევადი ხსნარების გამოხდა

განსხვავება წონასწორულ ფაზათა (სითხე-ორთქლი) შედგენილობებს შორის საფუძვლად დაედო ქიმიური ტექნოლოგიისათვის მეტად მნიშვნელოვან, ხსნარის შემადგენელ კომპონენტებად დაყოფის მეთოდს. ამ მეთოდს გამოხდა ანუ რექტიფიკაცია ეწოდება.



რაც უფრო განსხვავებულია ორთქლის და სითხის შედგენილობა, მით უფრო ადვილია მათი დაყოფა. ხსნარის დასახასიათებლად შემოღებულია დაყოფის კოეფიციენტი

$$\alpha = \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{N'_1}{N'_2} , \quad (2.39)$$

სადაც  $N_1$  და  $N'_1$  სითხესა და ორთქლში პირველი კომპონენტის მოლური წილია,  $N_2$  და  $N'_2$  – სითხესა და ორთქლში მეორე კომპონენტის მოლური წილი.

ისეთი სისტემებისათვის, რომელთათვისაც ორთქლის წნევის შედგენილობაზე დამოკიდებულება არაწრფივია (II და III ტიპი), ორთქლის და სითხის შედგენილობის მაკავშირებელი ზოგადი გამოსახულება არ არსებობს.

გამოხდის პრინციპი განვიხილოთ I ტიპის სისტემის მაგალითზე, (ნახ. 2.11).  $N_1$  შედგენილობის ხსნარი დუღს  $t_1$  ტემპერატურაზე. სითხესთან წონასწორობაში მყოფი ორთქლის შედგენილობა  $N_3$ -ია.  $N_3$  შედგენილობის ორთქლში მეტია  $B$  კომპონენტი. თუ მის კონდენსაციას მოვახდენთ (ორთქლის წირის  $D$  წერტილიდან დავუშვათ მართობი სითხის წირზე), შედგენილობა არ შეიცვლება, მაგრამ მიღებული ხსნარი, საწყისთან შედარებით გამდიდრებული იქნება  $B$  კომპონენტით. ასეთი ხსნარი  $t_1$  ტემპერატურაზე აღარ დუღს, მას თავისი დუღილის ტემპერატურა აქვს. ამ ახალ ტემპერატურაზე დუღილის შედეგად მიიღება ორთქლი კიდევ უფრო გამდიდრებული  $B$  კომპონენტით ხოლო მისი კონდენსაციით – ხსნარი  $B$  კომპონენტის უფრო მეტი შემცველობით, ვიდრე პირველი კონდენსაციის შემდეგ და ა. შ. აორთქლებით და კონდენსაციით შეიძლება მივალწიოთ ხსნარის დაყოფას შემადგენელ კომპონენტებად. ასეთი გამოხდა ანუ რექტიფიკაცია უწყვეტი პროცესის სახით ხორციელდება სარექტიფიკაციო სვეტში.

აზეოტროპული წერტილების მქონე II და III ტიპის ხსნარების გამოხდა სისტემის კომპონენტებად დაყოფას არ იწვევს. მათი გამოხდის შედეგად მიიღება ერთი სუფთა კომპონენტი და აზეოტროპული ხსნარი (იხ. ნახ. 2.12 და 2.13). აზეოტროპული წერტილის მქონე II ტიპის სისტემებს განეკუთვნება სისტემა: წყალი – ეთილის სპირტი. ამ სისტემის აზეოტროპულ წერტილში ატმოსფერულ წნევაზე სპირტის 95,7%-ია და ხსნარის დუღილის ტემპერატურა 78,13°C-ია იმ ხსნარების გამოხდით, რომლებიც ნაკლები რაოდენობით სპირტს შეიცავს, სუფთა ეთილის სპირტის მიღება შეუძლებელია

## 2.11. ბერკეტის წესი

ორკომპონენტური თხევადი სისტემების დიაგრამების განხილვისას ჩვენ შევეხეთ სისტემა სითხე-ორთქლის წონასწორული ფაზების შედგენილობას. ტექნოლოგიისათვის არანაკლებ მნიშვნელოვანია საწყისი ხსნარიდან მიღებული ცნობილი შედგენილობის ფაზების რაოდენობრივი ფარდობა. მსგავსი ამოცანების გადასაწყვეტად ე.წ. ბერკეტის წესს იყენებენ.

განვიხილოთ ნახაზი 2.11.  $t_1$  ტემპერატურაზე სითხის შედგენილობა განისაზღვრება  $C$  წერტილით, ორთქლისა –  $D$  წერტილით. ამ ტემპერატურაზე ორთქლის და სითხის ჰეტეროგენული სისტემის საერთო შედგენილობა შეესაბამება  $CD$  წრფეზე მდებარე ნებისმიერ წერტილს. მოცემული ჰეტეროგენული სისტემის შედგენილობის შესაბამისი  $K$  წერტილის მდებარეობა განისაზღვრება სითხის და ორთქლის რაოდენობათა ფარდობით. თუ სითხის და ორთქლის რაოდენობა ერთნაირია, მაშინ სისტემის შედგენილობის აღმნიშვნელი  $K$  წერტილი  $CD$  მონაკვეთის შუაში მოთავსდება. თუ სითხის რაოდენობა 3-ჯერ აღემატება ორთქლის რაოდენობას, ეს წერტილი  $CD$  მონაკვეთს გაყოფს 1 : 3 ფარდობით.  $K$  წერტილი გადაწეულია  $C$  წერტილისაკენ ისე, რომ  $KD$  სამჯერ მეტია  $KC$ -ზე. ზოგადად, თუ ორთქლის და სითხის რაოდენობა, შესაბამისად,  $n_{\text{ორთ}}$  და  $n_{\text{სითხ}}$ -ის ტოლია, გვექნება

$$\frac{CK}{KD} = \frac{n_{\text{ორთ}}}{n_{\text{სითხ}}}. \quad (2.40)$$

შედგენილობის დასახასიათებლად, გარდა ფაზების მოლური კონცენტრაციის და მოლური რაოდენობისა ( $n_{\text{ორთ}}$  და  $n_{\text{სითხ}}$ ), შეიძლება წონითი კონცენტრაციით, წონითი რაოდენობით სარგებლობა.

ბერკეტის წესი შემდეგი სახით შეიძლება ჩამოყალიბდეს: ორმაგი ჰეტეროგენული სისტემის შედგენილობის მახასიათებელი წერტილი მოთავსდება წონასწორული ფაზების შედგენილობების მაკავშირებელ წრფეზე. ეს წერტილი ამ წრფეს ყოფს მონაკვეთებად, რომელთა სიგრძეები წონასწორული ფაზების რაოდენობების უკუპროპორციულია.

ბერკეტის წესი გამოიყენება აგრეთვე წონასწორული ფაზების რაოდენობრივი ფარდობის დასადგენად სისტემაში: შენადნობი – მყარი ფაზა.

### III. ელექტროლიტიკის ხსნარები

#### 3.1. ზოგადი დახასიათება

წინა პარაგრაფში განხილული იყო მოლეკულური ხსნარები, სადაც გამხსნელიც და გასახსნელი ნივთიერება წარმოდგენილია მოლეკულების სახით. განვიხილოთ ელექტროლიტების ხსნარები.

ელექტროლიტები ეწოდება ნივთიერებებს, რომელთა ხსნარები ან ნაღნობები ატარებენ ელექტრულ დენს. ასეთი ნივთიერებებია მჟავები, ტუტეები და მარილები. მათი უმრავლესობა იხსნება წყალში და სწორედ წყალხსნარები ატარებს დენს, რაც იმის მაუწყებელია, რომ ამ ხსნარებში, მოლეკულური ხსნარებისაგან განსხვავებით, არის დამუხტული ნაწილაკები.

ეს ნივთიერებები გახსნისას, გამხსნელის მოლეკულებთან ურთიერთქმედების გამო, განიცდის დისოციაციას – იშლება დამუხტულ ნაწილაკებად – იონებად. იონი ეწოდება ატომს ან ატომთა ჯგუფს, რომელშიც დარღვეულია დადებითი და უარყოფითი მუხტების ტოლობა: თუ ატომში ან ატომთა ჯგუფში გვაქვს ელექტრონების სიჭარბე, მიიღება უარყოფითი იონი ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$  და ა.შ.), რომელსაც ანიონი ეწოდება, რადგან ელექტრულ ველში ეს იონები ანიოდისაკენ მოძრაობს. თუ ატომში ან ატომთა ჯგუფში გვაქვს დადებითი მუხტის სიჭარბე (ელექტრონთა ნაკლებობა, მაგ.,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  და ა.შ.), მიიღება დადებითი იონი – კათიონი, რადგან ელექტრულ ველში იგი მოძრაობს უარყოფითი ელექტროდის – კათოდის მიმართულებით.

განვიხილოთ დისოციაციის (იონთა წარმოქმნის) მექანიზმი. იონებად იშლება მოლეკულები, რომლებშიც ბმა იონური ან ძლიერ პოლარულია (მაგ.,  $NaCl$ ,  $HCl$ ), მაგრამ მათი გახსნისათვის აუცილებელია, რომ გამხსნელის მოლეკულებიც პოლარული იყოს, ე.ი. ისინი დიპოლებს უნდა წარმოადგენდნენ. სწორედ ასეთი დიპოლებია წყლის მოლეკულები.

თუ ამ ორი პირობიდან ერთ-ერთი არ სრულდება, დისოციაცია არ ხდება. გარდა ამისა, დისოციაციის პროცესში დიდი მნიშვნელობა აქვს გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის სიდიდეს. იგი ამცირებს საპირისპირო იონების ურთიერთმიზიდვას.

ელექტროლიტების ხსნარები განეკუთვნება მეორე გვარის გამტარებს. ელექტროგამტარობა გამოწვეულია იონების გადანაწილებით.

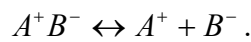
### 3.2. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საფუძვლები

ელექტროლიტების ელექტროგამტარობის კვლევის შედეგად სვანტე არენიუსმა (1887 წ.) ჩამოაყალიბა ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია, რომლის თანახმად:

1. ელექტროლიტები წყალში გახსნისას იშლება დადებით და უარყოფით იონებად, რომლებიც ექვივალენტური რაოდენობით წარმოიქმნება, ამიტომ ელექტროლიტების ხსნარები ელექტრონეიტრალურია;

2. ხსნარში ელექტრული დენის გაავლისას დადებითი იონები უარყოფითი ელექტროდის – კათოდისაკენ მიემართება, ხოლო უარყოფითი იონები – დადებითი ელექტროდის – ანოდისაკენ. ელექტროდებთან შეხებისას ხდება იონების განმუხტვა;

3. ელექტროლიტური დისოციაცია შექცევადი პროცესია. მოლეკულების იონებად დაშლასთან ერთად მიმდინარეობს იონების მილეკულებად შეერთების პროცესი:



დისოციაციის გამომსახველ განტოლებაში ტოლობის ნაცვლად შექცევადობის ( $\leftrightarrow$ ) ნიშანი იწერება.

დისოციაციის პროცესი რაოდენობრივად დისოციაციის ხარისხით ( $\alpha$ ) ფასდება. დისოციაციის ხარისხი  $\alpha$  არის დისოცირებული მოლეკულების რიცხვის ( $n$ ) ფარდობა ხსნარში არსებული მოლეკულების საერთო რიცხვთან ( $N$ ):

$$\alpha = \frac{n}{N} . \quad (3.1)$$

დისოციაციის ხარისხს ერთეულის ნაწილებით ან %-ობით გამოსახავენ.

დისოციაციის ხარისხზე გავლენას ახდენს:

1. **გამხსნელის ბუნება**, რომელიც დიელექტრიკულ შეღწევადობასთანაა ( $D$ ) დაკავშირებული. კულონის კანონის თანახმად, დამუხტული ნაწილაკების ურთიერთქმედების  $f$  ძალა დამოკიდებულია არა მარტო მათი მუხტების ( $e_1$  და  $e_2$ ) სიდიდეებზე და მათ შორის მანძილზე, არამედ გარემოს დიელექტრიკულ  $D$  შეღწევადობაზეც

$$f = \frac{e_1 e_2}{r^2 D}. \quad (3.2)$$

წყლისათვის  $D=81$ , ბენზოლისათვის კი – 3-ს, ე.ი. წყალში საპირისპირო იონების ურთიერთმიზიდვა 81-ჯერ სუსტია, ვიდრე ვაკუუმში, ხოლო ბენზოლში 3-ჯერ სუსტია, ვაკუუმთან შედარებით, ამიტომ  $HCl$  წყალში იშლება იონებად, ბენზოლში კი არა.

**2. გახსნილი ნივთიერების ბუნება.** სხვადასხვა ელექტროლიტი სხვადასხვა ძალით იშლება იონებად.  $HCl, HNO_3, NaCl$  ბევრად უკეთ დისოცირდება წყალში, ვიდრე ამონიუმის ჰიდროქსიდი  $NH_4OH$  ან ძმარმჟავა  $CH_3COOH$ , ხოლო  $H_2O$  და  $H_2S$  სუსტად დისოცირდებიან.

**3. ხსნარის კონცენტრაცია.** ელექტროლიტის კონცენტრაციის შემცირებით დისოციაციის ხარისხი იზრდება, ე.ი. ხსნარის განზავებისას იონებს შორის მანძილი იზრდება და მათი მოლეკულებად შეკავშირების შესაძლებლობა მცირდება,  $\alpha$  დისოციაციის ხარისხი იზრდება.

**4. თანამოსახელე იონთა შეტანა.** თანამოსახელე იონთა შეტანა ამცირებს დისოციაციის ხარისხს. ეს მოვლენა ეთანხმება ლე-შატელიეს პრინციპს.

განვიხილოთ ძმარმჟავას მაგალითი ( $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ ). თუ ძმარმჟავას ხსნარში შევიტანთ აცეტატიონებს  $CH_3COO^-$  ან წყალბადიონებს  $H^+$ , წონასწორობა გადაინაცვლებს მარცხნივ და  $\alpha$  დისოციაციის ხარისხი შემცირდება; ხოლო ერთ-ერთი იონის კონცენტრაციის შემცირებით ( $H^+$ -ს ბოჭავს ტუტის ხსნარი) წონასწორობა მარჯვნივ გადაინაცვლებს და  $\alpha$  დისოციაციის ხარისხი გაიზრდება;

**5. ტემპერატურა.** ტემპერატურის გადიდებით დისოციაციის ხარისხი იზრდება; დისოციაციის ხარისხი იცვლება 0-დან 1-მდე ან 0%-დან 100%-მდე. ელექტროლიტები, რომლებიც კონცენტრირებულ ხსნარებშიც კი პრაქტიკულად მთლიანად იშლება იონებად, ძლიერი ელექტროლიტებია. განზავებისას მათი დისოციაციის ხარისხი თითქმის არ იცვლება. ძლიერი ელექტროლიტებისათვის  $HCl, HNO_3, H_2SO_4, NaOH, KOH$  და სხვ.  $\alpha > 30\%$ .

სუსტია ელექტროლიტები, რომლებიც განზავებულ ხსნარებშიც კი არასრულად იშლება იონებად. სუსტი ელექტროლიტებისათვის  $H_2CO_3, H_2S, HNO_2$  და სხვ.  $\alpha < 3\%$ .

საშუალო სიძლიერის ელექტროლიტებისათვის  $30\% > \alpha > 3\%$ .

დისოციაციის ხარისხი სხვადასხვა ხერხით ისაზღვრება. სუსტი ელექტროლიტებისათვის ყველაზე გავრცელებულია ელექტროლიტის ელექტროგამტარობის გაზომვა.  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ , სადაც  $\lambda$  ეკვივალენტური ელგამტარობაა, ხოლო

$\lambda_0$  – ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა უსასრულო განზავების დროს.

გარდა დისოციაციის ( $\alpha$ ) ხარისხისა, დისოციაციას ახასიათებენ დისოციაციის ( $K$ ) მუდმივათი, რომელიც დისოცირებული მოლეკულების რიცხვის ფარდობაა ხსნარში არსებული არადისოცირებული მოლეკულების რიცხვთან

$$K = \frac{n}{N - n} . \quad (3.3)$$

დისოციაციის მუდმივა დამოკიდებული არ არის ხსნარის კონცენტრაციაზე (განზავებაზე), არამედ ელექტროლიტის ბუნებაზე. დისოციაციის ხარისხსა და დისოციაციის მუდმივას შორის კავშირი სუსტი ელექტროლიტებისათვის გამოისახება ოსტვალდის განზავების კანონით

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} , \quad (3.4)$$

სადაც  $c$  ელექტროლიტის კონცენტრაციაა.

### **3.3. ელექტროლიტების ხსნარების გადახრა განზავებული ხსნარების კანონებიდან**

არენიუსის თეორიის თანახმად, ელექტროლიტების ხსნარებისათვის მართებულია განზავებული ხსნარების კანონები.

გახსნისას მოლეკულების იონებად დაშლის დამადასტურებელია ცნობილი ექსპერიმენტული ფაქტები. თავში, სადაც ხსნარების თვისებებია განხილული, ნაჩვენები იყო, რომ კოლიგატიური თვისებები მხოლოდ კონცენტრაციაზე დამოკიდებული, ე.ი. დამოკიდებულია გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების რაოდენობაზე და არა მათ თვისებებზე. ელექტროლიტების შემთხვევაში, დისოციაციის შედეგად ნაწილაკთა რიცხვის ზრდის გამო, ისეთი პროცესების რაოდენობრივი გამოსახულება, როგორცაა დუდლის ტემპერატურის აწევა ( $\Delta T_{\text{დუდ}}$ ), გაყინვის ტემპერატურის დაწევა ( $\Delta T_{\text{აყ}}$ ), ოსმოსური წნევა, იცვლება

არაელექტროლიტების ხსნარებთან შედარებით. მართლაც, ცდა გვიჩვენებს, რომ ელექტროლიტების ხსნარებში იმავე კონცენტრაციის არაელექტროლიტების ხსნარებთან შედარებით  $\Delta T_{\text{ღუღ}}$ ,  $\Delta T_{\text{გაყ}}$ ,  $P_{\text{ოსმ}}$  მნიშვნელობები არსებითად უფრო დიდია და შესაბამისი განტოლებები შემდეგი სახით ჩაიწერება:

$$\Delta T_{\text{ღუღ}} = iK_{\text{გბ}}m; \quad \Delta T_{\text{გაყ}} = iK_{\text{კრ}}m; \quad P_{\text{ოსმ}} = inRT. \quad (3.5)$$

სადაც  $i$  არის ვანტ-ჰოფის კოეფიციენტი, რომელიც ყოველთვის მეტია ერთზე. იგი გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ იზრდება გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა რაოდენობა მოლეკულების იონებად დისოციაციის დროს. ელექტროლიტის 1 მოლისათვის  $i$  კოეფიციენტი დისოციაციის ხარისხთან ( $\alpha$ ) დაკავშირებულია მარტივი დამოკიდებულებით:

$$i = 1 + \alpha(K - 1), \quad (3.6)$$

სადაც  $K$  იონთა რიცხვია, რომლებსაც იშლება მოლეკულა, ბინარული ელექტროლიტებისათვის  $K = 2$ , ამიტომ

$$i = 1 + \alpha. \quad (3.7)$$

ამრიგად,  $\Delta T_{\text{ღუღ}}$ ,  $\Delta T_{\text{გაყ}}$ ,  $P_{\text{ოსმ}}$  გაზომვითაც შეიძლება განისაზღვროს დისოციაციის ხარისხი.

### **წყლის დისოციაცია. წყალბადის მაჩვენებელი (pH)**

წყლის დისოციაცია შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:



წყლის დისოციაციის მუდმივა

$$K_{\text{ღობ}} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}; \quad K_{\text{ღობ}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}. \quad (3.8)$$

დისოციაციისას წონასწორობა ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე წანაცვლებულია მარცხნივ, ამიტომ შესაძლებელია წყლის  $C_{H_2O}$  კონცენტრაცია მივიღოთ მუდმივად, მაშინ  $K_{\text{ღობ}} \cdot C_{H_2O} = K_{H_2O}$  იწოდება წყლის იონურ ნამრავლად.

$$K_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}. \quad (3.9)$$

ოთახის ტემპერატურაზე (298K) წყლის იონური ნამრავლი  $K_{H_2O} = 1,008 \cdot 10^{-14}$ . თუ 1,008 -ს უგულებელვყოფთ, მივიღებთ:

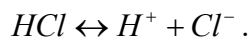
$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}. \quad (3.10)$$

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ იონი/ლ; } \alpha = \frac{10^{-7}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

სადაც  $C_{H_2O} = 55,5$  წყლის მოლთა რაოდენობაა 1 ლიტრში.

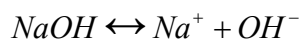
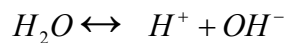
$C_{H^+} = C_{OH^-}$  ტოლობა ნიშნავს, რომ გარემო ნეიტრალურია. თუ  $C_{H^+} \neq C_{OH^-}$ , გარემოს ნეიტრალურობა დარღვეულია.

თუ წყალს მჟავას დავამატებთ, გვექნება:



ე.ი.  $H^+$  იონების კონცენტრაცია მატულობს.

თუ წყალს დავამატებთ ტუტეს, მივიღებთ:



ე.ი. იზრდება  $OH^-$  იონების კონცენტრაცია. ამიტომ გარემოს თვისებების დასახასიათებლად შესაძლებელია გამოვიყენოთ  $H^+$  და  $OH^-$  იონების კონცენტრაცია. უფრო ხშირად იყენებენ  $H^+$  იონების კონცენტრაციას.

თუ  $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$ , გარემო ნეიტრალურია;

როცა  $C_{H^+} > 10^{-7}$ , მჟავა არეა;

თუ  $C_{H^+} < 10^{-7}$  ტუტე არეა.

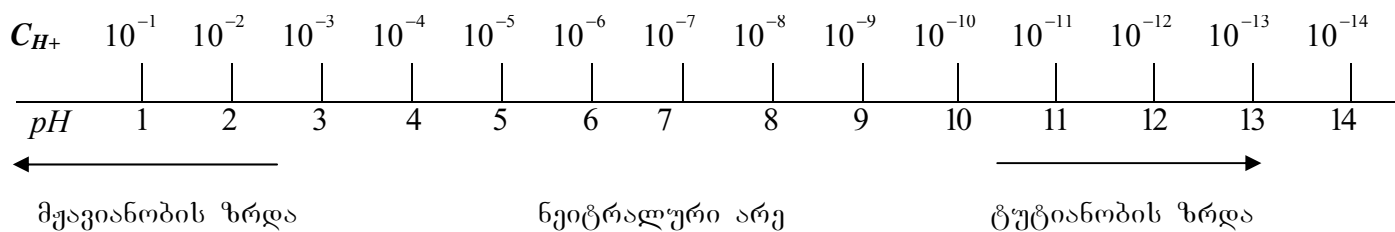
რადგან ასეთი რიცხვებით სარგებლობა მოუხერხებელია, ამიტომ სარგებლობენ  $H^+$  იონების კონცენტრაციის უარყოფითი ათობითი ლოგარითით:

$$-\lg C_{H^+} = pH. \quad (3.11)$$

$pH$  -ს წყალბადის მაჩვენებელი ეწოდება.

ქვემოთ მოყვანილია წყალბად იონების კონცენტრაციის ( $C_{H^+}$ ) გამოსახვა წყალბადის მაჩვენებლით ( $pH$ ).





წყალბადის იონების კონცენტრაცია მნიშვნელოვანია ბუნებრივი პროცესების და რეაქციებისათვის, როგორცაა, მაგალითად, მცენარეების და ცხოველების (ადამიანის) სასიცოცხლო პროცესი, ქიმიური მრეწველობის უამრავი პროცესი (მათ შორის, კვების, საფეიქრო, ტყავის დამზადების ტექნოლოგია). იგი გავლენას ახდენს ბუნებრივი წყლების თვისებებსა და მათი გამოყენების შესაძლებლობებზე.

პრაქტიკაში ხშირად საჭიროა მუდმივი  $pH$ -ის მქონე ხსნარები, რომლებსაც ბუფერულ ხსნარებს უწოდებენ. ბუფერული ხსნარების  $pH$  მცირედ იცვლება გარემოს გავლენით. ეს ხსნარები შეიცავს სუსტ მჟავას (სუსტ ტუტეს) და ამ მჟავას მარილს.

განვიხილოთ ბუფერული ხსნარი, რომელიც შედგება ძმარმჟავასა და ნატრიუმის აცეტატისაგან ( $CH_3COONa$ ). ძმარმჟავას დისოციაციის მუდმივა

$$K_{\text{დის}} = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} .$$

ნატრიუმის აცეტატის დისოციაციის ხარისხი ბევრად აღემატება ძმარმჟავას დისოციაციის ხარისხს, ამიტომ  $H^+$  იონების კონცენტრაცია იმდენად მატულობს, რომ მჟავას დისოციაცია თითქმის მთლიანად ითრგუნება, ამიტომ დისოციაციის მუდმივა ჩაიწერება ასეთი სახით:

$$K_{\text{დის}} = \frac{C_{\text{მარილი}} \cdot C_{H^+}}{C_{\text{მჟავა}}} . \tag{3.12}$$

აქედან,  $H^+$  იონების კონცენტრაცია ტოლია:

$$C_{H^+} = K_{\text{დის}} \frac{C_{\text{მჟავა}}}{C_{\text{მარილი}}} . \tag{3.13}$$

$H^+$  იონების კონცენტრაცია დამოკიდებულია მხოლოდ მჟავასა და მარილის კონცენტრაციათა ფარდობაზე, ამიტომ განზავება თითქმის არ ახდენს გავლენას  $C_{H^+}$ -სა და  $pH$ -ზე. სხვადასხვა  $pH$ -ის მქონე ბუფერული ხსნარების შედგენილობა მოცემულია ცნობარებში.

## ფუძე-მჟავური წონასწორობა ორგანიზმის ცხოველმყოფელობაში

ბიოქიმიური პროცესების ნორმალიზაციისათვის აუცილებელია ორგანიზმის ფუძე-მჟავური წონასწორობის ფაქიზი რეგულირება. ზოგჯერ  $pH$ -ის გადახრა ნორმალური მნიშვნელობიდან 0,01 ერთეულით იწვევს გარკვეული დაავადებას და ზოგჯერ ორგანიზმის სიკვდილსაც კი.

ორგანიზმის თხევადი სისტემები: სისხლი, ლიმფა, შარდი, კუჭის წვენი, ნაღვლის წვენი. წყალხსნარებია, ამიტომ, ცხადია, ამ ხსნართა  $pH$  გავლენას ახდენს უჯრედის, ქსოვილების და მთელი ორგანიზმის ცხოველმყოფელობაზე. აღსანიშნავია, რომ ორგანიზმის თხევადი სისტემები ხასიათდება  $pH$ -ის მუდმივობით და მდგრადობით. მაგალითად:

		$pH$
შისხლი	–	7,35-7,45
ზურგის ტვინის სითხე	–	7,35-7,45
თვალის სინესტე	–	7,4
ჩრემლი	–	7
ნერწყვი	–	6,35-6,85
კუჭის წვენი (სუფთა)	–	0,9
კუჭქვეშა ჯირკვლის წვენი	–	7,5-8
ნაღვლის ბუშტის წვენი	–	5,4-6,9
შარდი	–	4,8-7,5
ანავალი	–	7,0-7,5

ორგანიზმის ცილოვანი ნივთიერებები მდგრადია მხოლოდ  $pH$ -ის გარკვეულ ზღვრებში. მისი ცვლილებით ირღვევა პროტოპლაზმა და მისი სტრუქტურა, რაც იწვევს პათოლოგიას. ზოგიერთი მიკრობი ვითარდება  $pH$ -ის გარკვეულ ფარგლებში. მაგალითად, ქოლერის ვიბრიონები ვითარდება ტუტე გარემოში, როცა  $pH$  - 7,6-9,2. ადამიანები, რომლებსაც კუჭის წნევის მაღალი მჟავიანობა აქვთ, ქოლერით არ ავადდებიან, თუნდაც ინფექციის კერაში იმყოფებოდნენ.

*pH* -ის მუდმივობის შენარჩუნება ფიზიოლოგიურ მექანიზმებთან ერთად ხდება ბუფერული სისტემით. ორგანიზმი მრავალბუფერული სისტემაა: სხვადასხვა სახის ორგანული მუავეები – ლიმონის, რძის და სხვა აგრეთვე ცხოველმყოფელობის პროდუქტი  $CO_2$ , უჯრედებსა და ქსოვილებში მდებარე  $Ca^{2+}$  და  $K^+$  იონები წარმოქმნიან ბუფერულ სისტემებს.

ამინომუავეები და ცილები აგრეთვე ავლენენ ბუფერულ მოქმედებას. ორგანიზმის ძალზე მნიშვნელოვანი ბუფერული სისტემაა ჰიდროკარბონატული ბუფერი, სისხლში მის წილად მოდის აქტიურობის 50%. სისხლში, შარდსა და საჭმლის მომნელებელ წვენში გვაქვს ფოსფატური ბუფერები.

### **დ. ი. მენდელეევის ხსნართა ქიმიური თეორიის საფუძვლები**

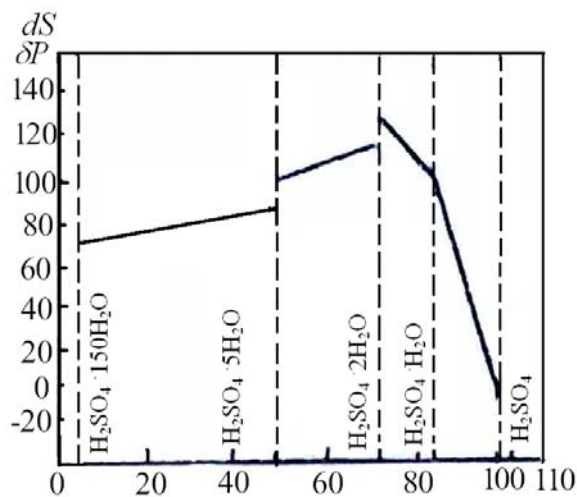
ხსნარების თვისებების შესწავლას დ. მენდელეევი მეტი დრო დაუთმო, ვიდრე სხვა გამოკვლევებს, პერიოდულობის კანონის დადგენის ჩათვლით. მენდელეევის შეხედულებების თანახმად, გახსნა ეს ქიმიური რეაქციაა გამხსნელ და გასახსნელ ნივთიერებას შორის. მათი ურთიერთქმედების პროდუქტი – სოლვატი, წყალხსნარების შემთხვევაში კი – ჰიდრატი, ნაწილობრივი დისოციაციის მდგომარეობაშია და წონასწორობაშია გამხსნელთან.

სოლვატები განსაზღვრული შედგენილობის არამდგრადი ქიმიური ნაერთებია. ეს ნივთიერებები წარმოიქმნება ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე და ამ ტემპერატურაზევე იშლება. გამხსნელის ნაწილაკები, რომლებიც მოცემულ მომენტში ნაერთშია, შემდეგ მომენტში შეიძლება გათავისუფლდეს, რათა კვლავ დაიწყოს გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკებთან შეთანხმებული მოძრაობა (დ. მენდელეევი „წყალხსნარების გამოკვლევა კუთრი წონის მიხედვით“, 1887).

დ. მენდელეევის სწამდა, რომ „ხსნარების ქიმია გავლენას მოახდენს შენადნობების, იზომორფების და სხვა ე.წ. განუსაზღვრელი ნაერთების ბუნების დადგენაზე, აგრეთვე ჩვეულებრივი მოვლენების, განსაკუთრებით, ორგანიზმებში თითქმის მუდამ ხსნარების დახმარებით მიმდინარე პროცესების ბუნების დადგენაზე“.

სოლვატების (ჰიდრატების) წარმოქმნაზე თავის შეხედულებებს დ. მენდელეევი აყალიბებდა ხსნარების (ეთილის სპირტი – წყალი, გოგირდმუავე – წყალი) კუთრი წონების შედგენილობაზე დამოკიდებულების ექსპერიმენტულ

მონაცემებზე დაყრდნობით. იგი ხსნარების თვისებებს ყოფდა ინტეგრალურ და დიფერენციალურ თვისებებად. ინტეგრალურის კატეგორიას განეკუთვნებოდნენ ისინი, რომლებსაც უშუალოდ აკვირდებოდა ან გამოთვლიდა ექსპერიმენტული მონაცემებიდან (მაგ.,  $S$ , კუთრი წონა), ხოლო დიფერენციალურის კატეგორიას – ისინი, რომლებიც წარმოადგენენ რაიმე თვისების ნაზრდს შედგენილობის ცვლილების დროს (მაგ.,  $\frac{dS}{dX}$  წარმოებული). მან დაადგინა, რომ  $\frac{dS}{dX}$  წარმოებული განიცდის რამდენიმე წყვეტას წერტილებში, რომლებიც შეესაბამება კომპონენტის სტექიომეტრიულ ფარდობას. ეს წერტილები, რომელთაც იგი განსაკუთრებულს უწოდებდა, მიუთითებდნენ ჰიდრატების არსებობაზე. გოგირდმჟავას ხსნარებში ზოგიერთი ჰიდრატის არსებობა ექსპერიმენტულად იყო დამტკიცებული (ნახ. 3.1).



ნახ. 3.11. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O სისტემის დიაგრამა დ. მენდელეევის მიხედვით

დ. მენდელეევი, ხსნართა ქიმიური თეორიის ავტორი, თვლიდა, რომ გახსნას ახასიათებს ერთმანეთთან დაკავშირებული ორი მხარე – ქიმიური და ფიზიკური, ამიტომ ხსნარების ზოგადი თეორია უნდა იყოს ფიზიკურ-ქიმიური თეორია. ხსნარებზე თანამედროვე შეხედულებები ადასტურებს მენდელეევის შეხედულებათა მართებულებას.

### ლიტერატურა

1. ბერეჟიანი ლ., ფიზიკური ქიმიის კურსი. თბილისი: განათლება, 1997წ. – 539 ბმ.
2. კოკონაშვილი ვ., ცინცაძე გ., ცეცხლაძე თ., ზოგადი და არაორგანული ქიმიის კურსი, I ნაწ. თბილისი: განათლება, 1988წ.
3. Ипполитов Б.Г. Физическая Химия. М.: Академия, 2005г.-448 с.
4. Салем Р.Р. Физическая Химия. М.: Физматлит, 2004г.-350 с.
5. Краснов К.С. Физическая Химия. Т.1. М.: Высшая Школа, 1995г.-512 с.
6. Зимон А.Д. Физическая химия. Учебник для вузов. М.: Высшая школа, 2004г.-320 с.

## შინაარსი

<b>I. ხსნარები და მათი სახეები</b>	<b>3</b>
1.1. ხსნარების ზოგადი დახასიათება . . . . .	3
1.2. ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი . . . . .	4
1.3. სითბური მოვლენები გახსნის დროს . . . . .	6
1.4. ხსნარების კონცენტრაცია . . . . .	7
<b>II ხსნარების თერმოდინამიკა</b>	<b>11</b>
2.1. პარციალური მოლური სიდიდეები . . . . .	11
2.2. აირების ნარევი . . . . .	14
2.3. განზავებული ხსნარები . . . . .	15
2.4. განზავებული ხსნარების კოლიგატიური თვისებები . . . . .	16
2.4.1. ჰენრიის კანონი . . . . .	17
2.4.2. რაულის კანონი . . . . .	18
2.4.3. განზავებული ხსნარების დუდილის და გამყარების ტემპერატურები	20
2.4.4. ოსმოსური წნევა . . . . .	24
2.4.5. ნერნსტ-მილოვის განაწილების კანონი . . . . .	26
2.5. სითხეების ურთიერთგახსნა . . . . .	27
2.6. ურთიერთარახსნადი სითხეები . . . . .	28
2.7. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები . . . . .	29
2.8. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები . . . . .	32
2.9. დ. კონოვალოვის კანონები . . . . .	37
2.10. ორკომპონენტური თხევადი ხსნარების გამოსდა. . . . .	40
2.11 ბერკეტის წესი . . . . .	42
<b>III ელექტროლიტების ხსნარები</b>	<b>43</b>
3.1. ზოგადი დახასიათება . . . . .	43
3.2. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საფუძვლები	44
3.3. ელექტროლიტების ხსნარების გადახრა განზავებული ხსნარების კანონებიდან . . . . .	46
3.4. წყლის დისოციაცია. წყალბადის მაჩვენებელი ( <i>pH</i> ) . . . . .	47
3.5. ფუძე-მჟავური წონასწორობა ორგანიზმის ცხოველმყოფელობაში . .	50
3.6. დ. მენდელეევის ხსნართა ქიმიური თეორიის საფუძვლები . . . . .	51
<b>ლიტერატურა</b> . . . . .	<b>53</b>

რედაქტორი ე. გიორგაძე

ტექნიკური რედაქტორი ნ. ცირეკიძე

კორექტორი ნ. დოლიძე

გადაეცა წარმოებას 08.12.2005 წ. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 07.02.2006 წ. ბეჭდვა  
ოფსეტური. ქაღალდის ზომა 60X84 1/8. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 3,25. ხააღრიცხვო-საგამომ-  
ცემლო თაბახი 2,5. ტირაჟი 100 ეგზ. შეკვეთა № 189

გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი, კოსტავას 77



სტუ-ს სტამბა, თბილისი, კოსტავას 75