

deni ta bibil ei Svil i, nargiza ormocaZe

Teoriul i fizikuri qimia

teqnikuri universiteti~

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

დენიტა ბიბილაძე, ნარგიზა ორმოცაძე

თეორიული ფიზიკის ქიმია



დამტკიცებულია სახელმწიფო დონაზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
სარედაქციო-საგამოცემო საბჭოს
მ. 24.06.2016, ოკმი #2

თბილისი
2016

uak 541.1

saxel mZRvanel oSi ganxil ul ia nivTierabis aRnagobis, qimiuri Termodinamikis, homogenur da heterogenul sistemebSi qimiuri wonasworobis, xsnarebis, el eqtroqimiis, qimiuri kinetikisa da katal izis Ziri-Tadi sakiTxebi.

wigni gankuTvnil ia qimiuri teqno logiisa da meta- l urgiis, agrarul i mecnierebebisa da biosistemebis inJinerings, samTo geol ogiuri fakul tetebis bakal avriatis sudentebisaTvis, aseve daxmarebas gauvevs magistraturis studentebisa da fizikuri qimiiT dainteresebul pirebs.

recenzentebi: profesori Suqri j afariZe,
profesori nana bokuCava

© sagamomceml o saxl i „teqnikuri universiteti“, 2016

ISBN 978-9941-20-701-3

<http://www.gtu.ge>

yvel a ufl eba dacul ia. am wignis arc erTi nawil is (iqneba es teqsti, foto, il ustracia Tu sxva) gamoyeneba aranairi formiT da saSual ebiT (iqneba es el eqtronul i Tu meqanikuri) ar SeiZl eba gamomceml is weril obiTi nebarTvis gareSe.

saavtoro ufl ebebis darRveva isj eba kanoniT.



Verba volant,
scripta manent

შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ფიზიკური ქიმია არის მეცნიერება, რომელიც ფიზიკის და ქიმიის კანონებისა და მათემატიკის გამოყენებით სწავლობს ნივთიერების არსებობის პირობებს, მის აღნაგობას, ქიმიური პროცესების კანონზომიერებას და მასთან უწყვეტ კავშირში მყოფ თანამდევ ფიზიკურ მოვლენებს (სითბოს, ენერჯის გამოყოფა/შთანთქმა, დენის წარმოქმნა და ა.შ.).

არ არსებობს საბუნებისმეტყველო მეცნიერების არც ერთი დარგი, რომელშიც არ გამოიყენება კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, რომელთა საფუძველია ფიზიკური ქიმია. ფიზიკური ქიმიის მეშვეობით მკვლევარს შეუძლია შეადგინოს პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი მისი ჩატარების გარეშე, იწინასწარმეტყველოს მისი მიმდინარეობის მიმართულება და პირობები, საჭიროების შემთხვევაში წარმართოს იგი სასურველი მიმართულებით, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს ქიმიურ ტექნოლოგიასა და მეცნიერებაში.

საკვლევი ობიექტის შესწავლა შეიძლება მრავალმხრივ, სხვადასხვა კუთხით, ამის საშუალებას გვაძლევს ფიზიკური ქიმია, რომელიც შემდეგი ნაწილებისაგან შედგება: ნივთიერების აღნაგობა,

ქიმიური თერმოდინამიკა, წონასწორობა, ხსნარები, ელექტროქიმია, ქიმიური კინეტიკა და კატალიზი.

ავტორებს განზრახ არ მოჰყავთ ფიზიკური ქიმიის განვითარების ისტორიის შესახებ მონაცემები, რადგან მათი მოკლედ მოყვანა ნიშნავს ფიზიკურ-ქიმიური აზროვნების ევოლუციის არასრულყოფილი სახით წარმოდგენას, ხოლო ვრცლად გადმოცემა მნიშვნელოვნად გაზრდიდა სახელმძღვანელოს მოცულობას და გასცდებოდა არსებული პროგრამის ჩარჩოებს.

ფიზიკური ქიმიის სახელმძღვანელოს შედგენის ერთ-ერთი ძირითადი სირთულეა უსაზღვროდ დიდი მოცულობის მასალიდან იმ ძირითადის შერჩევა, რომელიც ფიზიკური ქიმიის კურსის სასწავლო პროგრამის შესაბამისად, სტუდენტს ზოგად წარმოდგენას მისცემს ამ დისციპლინის შესახებ.

ფიზიკური ქიმია არის ფუნდამენტური დისციპლინა, რომლის ათვისება მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს მაღალკვალიფიციური სპეციალისტის ჩამოყალიბებას მეცნიერებისა თუ წარმოების რომელ დარგშიც არ უნდა მუშაობდეს იგი, ხელს უწყობს მეცნიერული და ინჟინრული აზროვნების განვი-

თარებას და ამზადებს სტუდენტს სხვა დისციპლინების უკეთ აღსაქმელად.

მიუხედავად გაწეული შრომისა სახელმძღვანელო არ იქნება დაზღვეული ხარვეზებისაგან. დამდენად შევძელით გასაგებად გადმოგვეცა მასალა შეაფასებენ საგნის სპეციალისტები და სტუდენტები, მათ მართებულ შენიშვნებს ავტორები მაღლიერების გრძნობით მიიღებენ და გაითვალისწინებენ.

I. ნივთიერების აღნაპობა

I.1. კვანტური მექანიკის ძირითადი დებულებები

ბუნებაში არაფერია უწყვეტი, მატერია დისკრეტულია, ენერჯიაც დისკრეტულია. აინშტაინმა დაამყარა კავშირი მასასა და ენერჯიას შორის, $E=mc^2$ ეს ბუნების ფუნდამენტური კანონია და მასისა და ენერჯიის ერთიანობას გამოსახავს. განვიხილოთ ამ ტოლობის მართებულობა ქიმიური რეაქციისათვის. იმისათვის, რომ გამოიყოს ΔE ენერჯია, მასა Δm სიდიდით უნდა შეიცვალოს. თუ $c^2=9 \cdot 10^{16}$ მ/წმ დიდი რიცხვია, იმდენად დიდი უნდა იყოს, რომ $\Delta E/c^2$ ფარდობა გაიზომოს თანამედროვე ხელსაწყოებით. ქიმიური რეაქციის დროს $\Delta E=5 \cdot 10^5$ ჯ/მოლ, $m = \frac{5 \cdot 10^5}{9 \cdot 10^{16}} = 5,5 \cdot 10^{-12}$ კგ ანუ ძალზე მცირე სიდიდეა.

ბირთვული პროცესების დროს პროტონისა (p) და ნეიტრონის (n) ურთიერთქმედებით ($p+n$) ატომბირთვი მიიღება და დიდი რაოდენობით ენერჯია გამოიყოფა. მასისა და ენერჯიის მუდმივობის კანონის თანახმად, ენერჯია არც არაფრისგან წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება. პროტონისა და ნეიტრონის საერთო მასა ($p+n$) მეტია, ვიდრე

მათგან წარმოქმნილი ატომბირთვის მასა – ეს მოვლენა მასის დეფექტის სახელითაა ცნობილი. გამოყოფილი ენერგია მიღებულია მასის დეფექტის შედეგად. ერთი პროტონის და ერთი ნეიტრონის შეერთებით გამოიყოფა 8,5მეგ ენერგია. განტოლება $E=mc^2$ ჩვეულებრივი ქიმიური რეაქციისათვის არ გამოდგება, მაგრამ მისაღებია ბირთვული პროცესებისათვის.

პლანკი, სწავლობდა რა ენერგიის განაწილებას სინათლის ხილულ უბანში, მივიდა იმ დასკვნამდე, რომ სხივური ენერგია გამოიყოფა არა უწყვეტად, როგორც ითვლებოდა კლასიკურ მექანიკაში, არამედ დისკრეტულად, კვანტების სახით

$$E=h\nu,$$

სადაც E სხივური ენერგიაა; h – პლანკის მუდმივა, ν – სიხშირე. $h=6,625 \cdot 10^{-34}$ ჯ/წმ;

შემდგომ კვანტური წარმოდგენა გადატანილი იქნა ყველა ენერგეტიკულ მოვლენაზე, რომელიც დაკავშირებულია ელექტრონის რხევასთან და სხვა პერიოდულ მოძრაობასთან. დაბალი სიხშირის რხევისათვის კვანტის მნიშვნელობა მცირეა, ხოლო წინსვლითი მოძრაობისათვის იგი ნულის ტოლია.

სინათლის სხივი ტალღურ თვისებებს ავლენს გაერცელების დროს (ინტერფერენცია, დიფრაქცია), ხოლო კორპუსკულურ თვისებებს – გამოსხივებისა და შთანქმისას. ეს დუალიზმი (ორმაგი ბუნება) დამახასიათებელია სხვა ელემენტარული ნაწილაკებისთვისაც, მაგალითად, ელექტრონისათვის. XX საუკუნის დასაწყისში დადგინდა, რომ მიკრონაწილაკებს, კორპუსკულურ თვისებებთან ერთად, აქვს ტალღური თვისებაც. მიკრონაწილაკების თვისებების დუალიზმი გამოისახება ლუი დე-ბროილის მიერ დადგენილი თანაფარდობით

$$\lambda = \frac{h}{mV},$$

სადაც λ ტალღის სიგრძეა; h – პლანკის მუდმივა; mV – ნაწილაკის იმპულსი – მასისა და სიჩქარის ნამრავლი.

მიკრონაწილაკების ტალღური თვისებები გამოისახება იმდენად მცირე სიგრძის ტალღით, რომ ექსპერიმენტულად მისი აღმოჩენა შეუძლებელია. ამრიგად, კორპუსკულურ-ტალღური დუალიზმი მატერიის ზოგადი თვისებაა. ყოველივე ზემოთქმულიდან, ნივთიერების შემადგენელი მიკრონაწილაკების ენერგია, მდგომარეობა, შესაბამისად, ქიმიური ბმის ბუნება და ნაერთის მდგომარეობა აღი-

წერება კვანტური მექანიკისა და კვანტური ქიმიის მეშვეობით.

12. ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპი

კლასიკურ მექანიკაში ნაწილაკის მოძრაობა აღიწერება მის კოორდინატების მეშვეობით და მაღალი სიზუსტით შეიძლება განსაზღვროთ, თუ სად იმყოფება იგი მოცემულ მომენტში. ატომების, ელექტრონებისა და ფოტონების ექსპერიმენტულმა შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ამ მიკრონაწილაკების მდებარეობის ზუსტი განსაზღვრა კოორდინატების მეშვეობით ვერ ხერხდება. ამის მიზეზი ის არის, რომ გაზომვა მოქმედებს ობიექტზე და ამ დროს იცვლება სისტემის მდგომარეობა. კვანტურ მექანიკაში ერთდროულად ნაწილაკის მდებარეობისა და იმპულსის დადგენა ყოველთვის დაკავშირებულია განუზღვრელობასთან. ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპის (1927წ) თანახმად, ელექტრონი არ შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც ნაწილაკი, რომელიც წერტილიდან წერტილამდე ინაცვლებს განსაზღვრული იმპულსით, უნდა ვიმსჯელოთ ელექტრონის ყოფნის ალბათობაზე სივრცის მოცემულ წერტილში. შეუძლებელია ერთდროულად

განსაზღვროს მიკრონაწილაკის სიჩქარე ΔV (ან იმპულსი) და მდებარეობა (კოორდინატები).

$$\Delta q \cdot \Delta V \geq \frac{h}{m}$$

მდებარეობისა და სიჩქარის განუზღვრელობის ნამრავლი არ შეიძლება იყოს $\frac{h}{m}$ -ზე ნაკლები. რაც უფრო ზუსტადაა განსაზღვრული ნაწილაკის მდებარეობა, მით უფრო განუზღვრელია მისი სიჩქარე და, პირიქით. უნდა მივიღოთ, რომ ელექტრონი ერთდროულად წარმოადგენს ნაწილაკსაც და ტალღასაც.

განუზღვრელობის პრინციპი გამომდინარეობს ნივთიერების კორპუსკულურ-ტალღური თვისებების ერთობლიობიდან და გვიჩვენებს, რომ მიკრონაწილაკთა მოძრაობის აღწერისათვის კლასიკური მექანიკის კანონები არ გამოდგება და იყენებენ კვანტურ მექანიკას.

13. შრედინგერის ტალღური განტოლება

ატომსა და მოლეკულაში მოძრაობის კანონები სააღბათოა, აზრს კარგავს ელექტრონის ტრაექტორიის ცნება, მაგრამ შეიძლება ლაპარაკი ელექტრონის ყოფნის ალბათობაზე სივრცის მოცემულ

სეგმენტში. რადგან მცირე ნაწილაკის ზუსტი მდებარეობის დადგენა პრინციპულად შეუძლებელია, კვანტურ მექანიკაში საუბრობენ ნაწილაკის მდებარეობის ალბათობაზე სივრცის გარკვეულ მოცულობაში, ხოლო განსაზღვრულ ორბიტალზე მისი მოძრაობის ტრაექტორიის ნაცვლად იხილავენ ორბიტალს. ატომში ელექტრონის მოძრაობა Ψ ტალღური ფუნქციით აღიწერება. Ψ^2 ფუნქციის კვადრატის ფიზიკური აზრი არის ელექტრონის ყოფნის ალბათობა ელექტრონული ღრუბლის dV მოცულობაში. Ψ ტალღურ ფუნქციას, ელექტრონის პოტენციურ და საერთო ენერგიებთან აკავშირებს შრედინგერის განტოლება:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\Psi = 0,$$

სადაც $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ლაპლასის ოპერატორია, m – ნაწილაკის მასა, h – პლანკის მუდმივა.

შრედინგერის განტოლება არის მეორე რიგის დიფერენციალური განტოლება, რომელსაც მრავალი ამოხსნა აქვს.

წყალბადის ატომისათვის როგორც E ენერგიის დისკრეტული მნიშვნელობები, ისე Ψ ტალღური

ფუნქციის სახე განისაზღვრება (n, l, m) კვანტური რიცხვებით და ახასიათებენ ორბიტალს.

1.4. ატომური ორბიტალები, კვანტური რიცხვები

ორბიტალი არის სივრცე ატომგულის გარშემო, სადაც ელექტრონის ყოფნის ალბათობა მაქსიმალურია. ატომბირთვთან ახლოს ელექტრონების სიმკვრივე პრაქტიკულად ნულია. ელექტრონები, რომლებიც ერთსა და იმავე ორბიტალზე მოძრაობენ, წარმოქმნიან ელექტრონულ შრეებს, რომელთაც ენერგეტიკული დონეები ეწოდება.

ატომური ორბიტალი ხასიათდება კვანტური რიცხვებით:

n – მთავარი კვანტური რიცხვი, მისი მეშვეობით ხასიათდება ელექტრონის ენერგია

$$E = -\frac{2\pi n e^4}{n^2 h^2},$$

სადაც m ელექტრონის მასაა, h – პლანკის მუდმივა, e – ელექტრონის მუხტი, n – მთავარი კვანტური რიცხვი. n იღებს მნიშვნელობას 1-დან ∞ -მდე. გვიჩვენებს ატომში ენერგეტიკული დონეების რიცხვს. l თანაური ან ორბიტალური კვანტური რიცხვი, განსაზღვრავს ორბიტალის ფორმას სივრ-

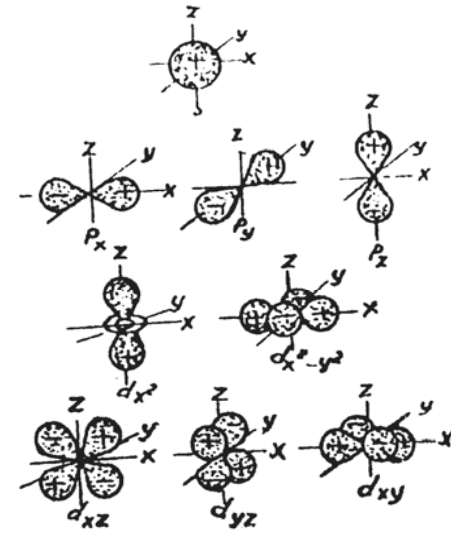
ცეში იღებს n -ის ტოლ მნიშვნელობას და იცვლება 0 - დან $(n-1)$ -მდე.

N	l	ორბიტალის აღნიშვნა
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d

პირველი ენერგეტიკული დონის ელექტრონს აქვს ერთი (s) ფორმის ორბიტალი, მეორე ენერგეტიკული დონის ელექტრონებს – ორი ფორმის (s და p), მესამე ენერგეტიკული დონის ელექტრონებს – სამი ფორმის (s, p და d).

ელექტრონის ელექტრომაგნიტური თვისებების დასახასიათებლად შემოტანილია მაგნიტური კვანტური რიცხვი m , იგი განსაზღვრავს ორბიტალის ორიენტაციას სივრცეში და იღებს მნიშვნელობებს $-l$ -დან $+l$ -მდე. როდესაც $n=3, l=2, m=-2, -1, 0, +1, +2$.

s -სპინკვანტური რიცხვი აღწერს ელექტრონის ბრუნვას საკუთარი ღერძის გარშემო და იღებს მნიშვნელობებს $-1/2, +1/2$.



სურ. I.1. s, p, d ორბიტალების ფორმები

ელექტრონთა განაწილება ატომში დონეებსა და ქვედონეებზე ემყარება შემდეგ პრინციპებს:

I. პაულის პრინციპი: ატომში არ შეიძლება იყოს ორი ელექტრონი, რომელთაც ოთხივე კვანტური რიცხვი ერთნაირი აქვს.

II. უმცირესი ენერგიების პრინციპი: ატომში ელექტრონები ისეა განაწილებული, რომ მათი ენერგია მინიმალურია ანუ ჯერ ხდება უფრო დაბალი ენერგეტიკული დონის შევსება, შემდეგ შედარებით მაღალი ენერგეტიკული დონის. რადგან ელექტრონების ენერგია n და l კვანტური რიც-

ხვებით ხასიათდება, ამიტომ ელექტრონები ჯერ იმ ორბიტალებზე მოთავსდება, რომელთათვისაც $n+l$ უფრო მცირეა. მაგალითად, $4s$ ორბიტალისათვის $n+l=4+0=4$, ხოლო $3d$ ორბიტალისათვის $n+l=3+2=5$, ამიტომ ელექტრონები მოთავსდება ჯერ $4s$ ორბიტალზე, ხოლო შემდეგ – $3d$ ორბიტალზე.

III. ჰუნდის წესი: მოცემულ ქვედონეზე სპინკვანტური რიცხვების ჯამი მაქსიმალურია. საწინააღმდეგო სპინის მქონე ელექტრონები ერთსა და იმავე ორბიტალზე ორელექტრონიან ღრუბელს წარმოქმნის და მათი სპინების ჯამი ნულია. აზოტის $N-1s^2 2s^2 2p^3$ აღნაგობა კვანტური უჯრედებით შეიძლება წარმოვიდგინოთ ორნაირად:



ჰუნდის წესის თანახმად, აზოტის ატომისათვის მართებულია პირველი წარმოდგენა.

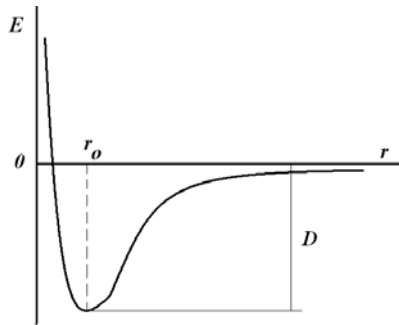
კვანტური რიცხვები, პაულის პრინციპი, უმცირესი ენერგიების პრინციპი და ჰუნდის წესი საშუა-

ალებას გვაძლევს წარმოვიდგინოთ ატომის ელექტრონული აღნაგობა.

1.5. მოლეკულის პოტენციური ენერგიის წირი ქიმიური ბმის ბუნება

ქიმიური ბმა მყარდება მაშინ, როდესაც ატომთა ერთმანეთთან მიახლოებისას სრული ენერგია მინიმუმს აღწევს. ამ მოვლენის ახსნაში დაგვეხმარება მოლეკულის პოტენციური ენერგიის წირის (მორხეს წირის) განხილვა. ვთქვათ, გვაქვს ორი ატომი, მათი მიახლოებისას მოქმედებს იწყებს მიზიდულობის ძალები და ორი ატომის სრული ენერგია მცირდება, შემდგომი მიახლოებისას თავს იჩენს განზიდვის ძალები. r_0 მანძილზე ისინი წონასწორდებიან. r_0 -ს ენერგიის მინიმუმი შეესაბამება. ამ დროს წარმოიქმნება მოლეკულა. ორატომიანი მოლეკულის სიმტკიცე D სიდიდით ხასიათდება და იგი მისი დისოციაციის ენერგიის (ან ბმის ენერგიის) ტოლია. წყალბადისათვის $r_0=0,74 \text{ \AA}$, $E = =436 \text{ კჯ/მოლი}$. მოლეკულის წარმოქმნისას მიზიდვისა და განზიდვის ძალთა ტოლქმედი ნულის ტოლია. ბირთვების ურთიერთგანზიდვა კომპენსირდება ბირთვების მიერ ელექტრონების მიზიდვით.

ეს ძალა დამოკიდებულია ელექტრონთა მდებარეობის ალბათობაზე ატომბირთვის გარშემო არსებულ სივრცეში.



სურ.12. მოლეკულის პოტენციური ენერჯიის წირი

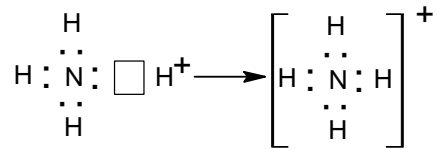
ქიმიური ბმის თანამედროვე კვანტურ-მექანიკური თეორიის საფუძველს შეადგენს ბირთვებს შორის და ბირთვებსა და ელექტრონებს შორის ურთიერთქმედებები.

ნივთიერების თვისებები დამოკიდებულია არამხოლოდ იმაზე, თუ რა სახის ატომებისაგან შედგება მოლეკულა და როგორია მათი წყობა, არამედ იმაზეც რა სახის ქიმიური ბმებით არიან ეს ატომები დაკავშირებული ერთმანეთთან. ქიმიურ ბმა ხორციელდება სავალენტო ელექტრონებით, აქვს ელექტრული ბუნება. განასხვავებენ სამი ძირითადი ტიპის ბმას: კოვალენტურს, იონურს და

ლითონურს. ბმის წარმოქმნისას არსებით როლს ელექტროუარყოფითობა ასრულებს. (ელექტროუარყოფითობა ეწოდება I იონიზაციის ენერჯიისა და E ელექტრონისადმი სწრაფვის ნახევარჯამს). პოლინგის მიხედვით, მაქსიმალური ელექტროუარყოფითობა აქვს ფთორს $F(4)$, ხოლო მინიმალური – ცეზიუმს $Cs(0,7)$.

კოვალენტური ბმა. ელექტრონული წყვილებით დამყარებულ ბმას კოვალენტური ეწოდება. ამ დროს ხდება ელექტრონული ორბიტალების ნაწილობრივი გადაფარვა, რასაც ენერჯიის გამოყოფაც ახლავს. რაც მეტია გადაფარვა, მით მეტი ენერჯია გამოიყოფა და უფრო მტკიცეა ბმა. როდესაც ორი ერთნაირი ელექტროუარყოფითობის მქონე ელემენტის ატომები წარმოქმნიან კოვალენტურ ბმას, ან როდესაც ბმები სიმეტრიულადაა განლაგებული ($O=C=O$) მიიღება არაპოლარული ბმა. **$Cl_2, H_2, NCl_3, PH_3, CO_2$** მოლეკულაში ელექტრონული წყვილი სიმეტრიულად ნაწილდება ბმის წარმოქმნელ ატომებს შორის. ხოლო როდესაც ატომთა ელექტროუარყოფითობები მცირედ განსხვავდება, მიიღება პოლარული კოვალენტური ბმა. ამ დროს ელექტრონული წყვილი გადაწეულია უფრო ელექტროუ-

არყოფითი ატომისაკენ **HCl, H₂O, NH₃**. კოვალენტური ბმა წარმოიქმნება დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმითაც – ერთი ატომის ორელექტრონიანი ორბიტალისა და მეორის თავისუფალი ორბიტალის ხარჯზე.



კოვალენტური ბმა ხასიათდება ბმის სიგრძით, ენერგიით, გაჯერებულობით და მიმართულებით, რაც ნათლად ვლინდება ჰიბრიდული ორბიტალებით წარმოქმნილ ბმებში.

იონური ბმა. იონური ბმა წარმოიქმნება ისეთი ელემენტების ატომებს შორის, რომელთა ელექტროუარყოფითობები ძლიერ განსხვავდება. ბმის წარმომქმნელი ატომები მიისწრაფვიან, რათა შექმნან პერიოდულ სისტემაში მდებარეობის მიხედვით უახლოესი ინერტული აირის მსგავსი დასრულებული ელექტრონული გარსები. მცირე ელექტროუარყოფითობის მქონე ელემენტები გასცემენ ელექტრონებს $Me - e \rightarrow Me^+$ და წარმოქმნიან დადებით იონებს, ხოლო ელემენტები მაღალი ელექტროუარყოფითობით იერთებენ ამ ელექტრონებს და

წარმოქმნიან უარყოფით იონებს $Hal + e \rightarrow Hal^-$ წარმოქმნილ იონებს შორის მყარდება ელექტროსტატიკური მიზიდვა და წარმოიქმნება იონური ბმა:



იონურ ბმას მიმართულება და ნაჯერობა არ ახასიათებს. ეს განპირობებულია იმით, რომ ყველა იონი იზიდავს საპირისპირო ნიშნის იონს, ნებისმიერი მიმართულებით. იონთა ურთიერთქმედებას არ ახლავს ძალთა ველების კომპენსაცია, მათ უნარი აქვთ მიიზიდონ საპირისპირო ნიშნის იონები სხვა მიმართულებითაც. ამის გამო, იონური ნაერთები მყარ კრისტალურ მესერს ქმნიან. ატომებს შორის იონური ბმა წარმოიქმნება, თუ მათ ელექტროუარყოფითობათა შორის ΔX სხვაობა 2-ს აღემატება. თუ $\Delta X=0$, ბმა არაპოლარულ-კოვალენტურია, დანარჩენ შემთხვევაში კი – პოლარულ-კოვალენტური. 100%-იანი იონური ბმა არ არსებობს.

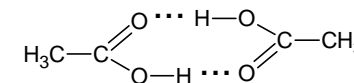
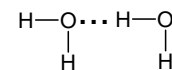
პოლინგმა შეადგინა ცხრილი, რომელიც საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ ნებისმიერ ნაერთში ბმის იონური წილი, თუ ვიცით ნაერთის წარმომქმნელ ელექტრონებს შორის ელექტროუარყოფითობათა სხვაობა.

ელექტროუარყოფითობების საშუალებით ბმის
იონური წილის გამოთვლა

ცხრილი 1

ΔX	იონური ბმის წილი	ΔX	იონური ბმის წილი
0,0	0	1,4	32
0,2	1	1,6	46
0,4	3	1,8	47
0,6	7	2,0	54
0,8	12	2,2	61
1,0	18	2,4	68
1,2	25	2,6	74

წყალბადური ბმა. წყალბადური ბმა აღიძვრება წყალბადის პროტონსა და ძლიერ ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომს შორის. იგი შეიძლება იყოს როგორც შიგამოლეკულური (ცილები, ნუკლეინის მჟავები), ისე მოლეკულათშორისი (წაყლი, ფთორწყალბადი, სპირტები, კარბონმჟავები). წყალბადური ბმა გავლენას ახდენს ნივთიერებათა თვისებებზე, აგრეგატულ მდგომარეობასა და დუდილის ტემპერატურაზე.



ლითონური ბმა. ლითონური ბმა წარმოიქმნება ლითონის იონების მიერ განზოგადებული ელექტრონების მიზიდვის შედეგად. ლითონის დაბალი იონიზაციის გამო, ელექტრონი ადვილად კარგავს კავშირს ატომბირთვთან, განზოგადდება, წარმოქმნის ე.წ. ელექტრონულ აირს – თავისუფალი ელექტრონების ერთობლიობას. ლითონური გისოსის კვანძებში მოთავსებული არიან დადებითი იონები, რომელთა შორის მოძრაობს ელექტრონული აირი; განზოგადებული ელექტრონები აკავშირებენ იონებს. ლითონური ბმა ელექტრონული ბუნებისაა. ამით იგი ჰგავს იონურ ბმას, ხოლო კოვალენტურ ბმას – ელექტრონების განზოგადებით. კოვალენტურ ბმაში საერთოა ორი მეზობელი ატომის ელექტრონები, ხოლო ლითონურ ბმაში ყველა ატომის ელექტრონები.

ლითონური ბმა ხორციელდება ლითონებში, შენადნობებსა და ინტერლითონურ ნაერთებში. ლითონური ბმით აიხსნება ლითონთა სითბო- და ელექტროგამტარობა, ლითონური კრიალი, ბზინვა, ჭედ-

ადობა, გლინვადობა, გაწველის უნარი, პლასტიკურობა და სხვა თვისებები.

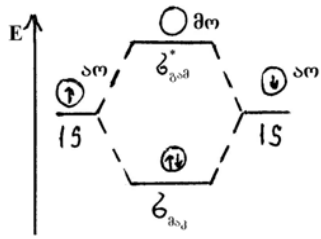
1.6. მოლეკულური ორბიტალების თეორია

მოლეკულური ორბიტალების თეორია მოლეკულას განიხილავს როგორც ერთ მთლიან ნაწილს. ისევე, როგორც ატომს აქვს ატომური ორბიტალები, მოლეკულასაც აქვს მისთვის დამახასიათებელი მოლეკულური ორბიტალები. ატომური ორბიტალები ერთცენტრიანია, მოლეკულური ორბიტალები კი – მრავალცენტრიანი. მოლეკულური ორბიტალი წარმოიქმნება შემადგენელი ატომური ორბიტალების შეკრებით ან გამოკლებით და მათი შევსება (ისევე როგორც ატომში) ენერჯის ზრდის შესაბამისად ხდება.

თუ გვაქვს ა და ბ ატომები Ψ_a და Ψ_b ატომური ორბიტალებით, მათი წრფივი კომბინაციით მიიღება Ψ მოლეკულური ორბიტალი. $\Psi_a + \Psi_b = \Psi_B$ ატომური ორბიტალები იკრიბება, როდესაც ა და ბ ატომების ელექტრონები დიდი დროის განმავლობაშია ორ ბირთვის შორის და ამით აკავშირებს მათ. Ψ_B (Bonding- შეჯამება) ორბიტალს მაკავშირებელი ორბიტალი ეწოდება და σ ასოთი აღინი-

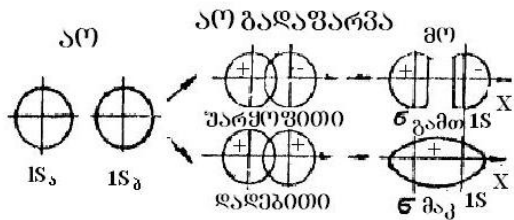
შნება. $\Psi_a - \Psi_b = \Psi_a$ ატომური ორბიტალები ერთმანეთს აკლდება, როდესაც ბირთვებს შორის ელექტრონების ყოფნის ალბათობა მცირეა. ელექტრონები უფრო შორს არიან ბირთვებისაგან, ვიდრე იზოლირებულ ატომებში იყვნენ. თავისუფალი ატომები უფრო ხელსაყრელ ენერგეტიკულ დონეზე არიან, ვიდრე მოლეკულად შეერთებული ატომები, ამიტომ Ψ_a ორბიტალზე ელექტრონები განაპირობებენ ატომთა გათიშვას, რის გამოც ტალღურ ფუნქციას Ψ_a გამთიშველი ორბიტალი ეწოდება (antibonding) და აღინიშნება σ^* - ით.

ატომური ორბიტალიდან მაკავშირებელ მოლეკულურ ორბიტალზე გადასვლისას ენერჯია მცირდება. ასეთი ორბიტალი სისტემას მდგრადობას ანიჭებს. გამთიშველ ორბიტალზე ელექტრონების გადასვლისას სისტემის ენერჯია იზრდება, მაშასადამე, ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია ელექტრონის ატომში დარჩენა, ვიდრე მოლეკულაში გამთიშველ ორბიტალზე ყოფნა. ატომური ორბიტალიდან მოლეკულურ ორბიტალზე გადასვლა შეიძლება ენერგეტიკულ დიაგრამაზე გამოისახოს.



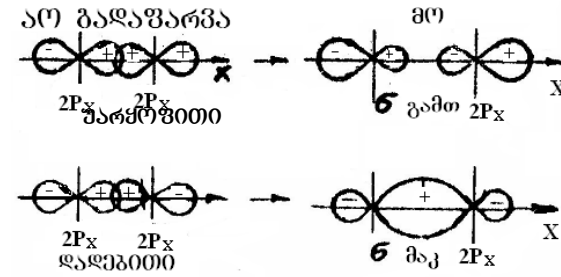
სურ.13. წყალბადის ატომური და მოლეკულური ორბიტალების ენერგეტიკული დიაგრამა

ატომური ორბიტალების გადაფარვით წარმოქმნილი მოლეკულური ორბიტალების ენერჯის ცვლილება დამოკიდებულია იმაზე, თუ რამდენად გადაიფარა ატომური ორბიტალები მოლეკულაში. გადაფარვის დიდი არე განაპირობებს ენერჯიათა დიდ ცვლილებას, ე.ი. მტკიცე ბმის წარმოქმნას, სუსტი გადაფარვა კი – მცირე ცვლილებას, ე.ი. სუსტი ბმის წარმოქმნას.

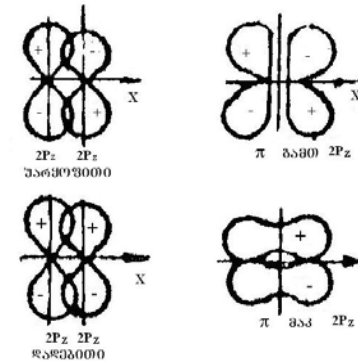


სურ.14. σ მაკავშირებელი და σ^* გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა s ატომური ორბიტალებით

თუ s ორბიტალების ტალღურ ფუნქციებს ერთნაირი ნიშანი აქვს, მიიღება დადებითი გადაფარვა (σ_{mak}). სხვადასხვა ნიშნის შემთხვევაში კი – უარყოფითი გადაფარვა (σ^* გამთ).

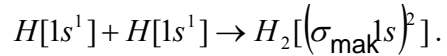


სურ. 15. σ მაკავშირებელი და σ^* გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა P_x ატომური ორბიტალებით



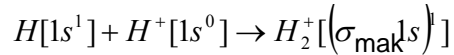
სურ.16. π მაკავშირებელი და π გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა P_z ატომური ორბიტალებით

H_2 -ის მოლეკულის წარმოქმნისას ორივე წყაღბადატომის ელექტრონები მოლეკულურ ორბიტალზე განთავსდება საპირისპირო სპინით, H_2 წარმოიქმნება შემდეგი სქემით:



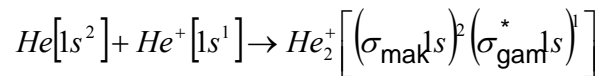
ორივე s ელექტრონი σ მაკავშირებელ ორბიტალზეა, ხოლო σ^* გამთიშველზე არც ერთი ელექტრონი არ არის.

H_2^+ -ის წარმოქმნის სქემა ასეთია:



ერთელექტრონიანი ბმა მდგრადობას ანიჭებს წყაღბადის მოლეკულურ იონს.

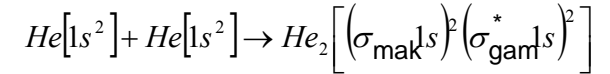
He_2^+ დიჰელიუმის იონში $3s$ ელექტრონია, ორი მათგანი თავსდება σ მაკავშირებელ ორბიტალზე, რადგან მას უფრო მცირე ენერგია შეესაბამება, ხოლო მესამე σ^* – გამთიშველ ორბიტალზე He_2^+ -ის წარმოქმნის სქემა ასეთია:



He_2 -ის ოთხი ელექტრონიდან ორი მაკავშირებელ ორბიტალზეა, ორი კი – გამთიშველზე. ეს

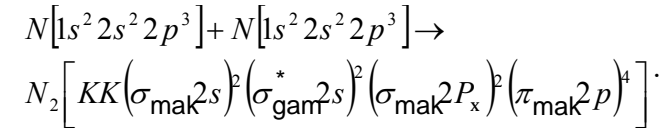
მოლეკულა მხოლოდ აგზნებულ მდგომარეობაში არსებობს, რადგან გამთიშველი ორბიტალი აბათილებს მაკავშირებელს.

He_2 -ის წარმოქმნის სქემა:



იმისათვის, რომ წარმოიქმნას მოლეკულა, მაკავშირებელი ორბიტალების რიცხვი სულ მცირე ერთით მაინც უნდა აღემატებოდეს გამთიშველი ორბიტალების რიცხვს.

აზოტის მოლეკულის წარმოქმნა შეიძლება გამოვსახოთ სქემით:



KK ნიშნავს, რომ $(\sigma_{\text{mak}}s)^2$ და $(\sigma_{\text{gam}}^*s)^2$ ორბიტალები შევსებულია; $(\pi_{\text{mak}}2p)^4$ ნიშნავს, რომ შევსებულია $(\pi_{\text{mak}}2p_y)$ და $(\pi_{\text{mak}}2p_z)$ ორბიტალები, ე.ი. აზოტის მოლეკულაში $6p$ ელექტრონი განლაგებულია სამ მაკავშირებელ ორბიტალზე, რომლებიც წარმოქმნიან ერთ σ და ორ π ბმას, ე.ი. სამმაგ ბმას. N_2 მდგრადი მოლეკულაა, რადგან

სამ მაკავშირებელ ორბიტალს არც ერთი გამთი-
შველი ორბიტალი არ უპირისპირდება.

მოლეკულური ორბიტალების შევსება, ატო-
მური ორბიტალების მსგავსად, ექვემდებარება
უმცირესი ენერგიების პრინციპს. აქედან გამომდი-
ნარე, მეორე პერიოდის ბოლოში მოთავსებული
ელემენტების მოლეკულების ორბიტალები ენერგი-
ების მიხედვით შემდეგ მწკრივად განლაგდება:

$$\sigma_{\text{მაკ}}1s < \sigma_{\text{გამთ}}^*1s < \sigma_{\text{მაკ}}2s < \sigma_{\text{გამთ}}^*2s < \sigma_{\text{მაკ}}2p_x < \\ \pi_{\text{მაკ}}2p_y = \pi_{\text{მაკ}}2p_z < \pi_{\text{გამთ}}2p_y < \pi_{\text{გამთ}}2p_z < \sigma_{\text{გამთ}}^*2p_x.$$

მოლეკულურ ორბიტალზე ელექტრონების
განაწილებით შეიძლება შეფასდეს ბმის ენერგია,
სიგრძე და რიგი. მაკავშირებელი ორბიტალის
შემთხვევაში ელექტრონული სიმკვრივე კონცენტ-
რირებულია ბირთვებს შორის, რაც განაპირობებს
მოლეკულის მდგრადობის ზრდას და ბირთვებს
შორის მანძილის შემცირებას. თუ ელექტრონები
გამთიშველ ორბიტალზეა, მაშინ ელექტრონული
სიმკვრივე კონცენტრირებულია ბირთვების გარეთ
და ბმის ენერგია მცირეა, ბირთვებს შორის მანძი-
ლი კი იზრდება.

ბმის ენერგია H_2 -სათვის ყველაზე დიდია
($E_{H_2} = 435$ კჯ/მოლი, $E_{N_2} = 344$ კჯ/მოლი), He_2 -სათ-

ვის ყველაზე მცირეა. ბირთვებს შორის მანძილი
ყველაზე მცირეა H_2 -სათვის, დიდია N_2 -სათვის
($H_2 = 0,74\text{\AA}$, $N_2 = 1,096\text{\AA}$).

	მ.ო.	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
$\sigma_{\text{მაკ}}$	1 ს	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{გამთ}}^*$	1 ს	--	--	\uparrow	$\uparrow\downarrow$

ბმის რიგი განისაზღვრება მაკავშირებელი და
გამთიშველი ელექტრონების რიცხვის ნახევარ-
სხვაობით.

რიგი = (მაკავშირებელი ელექტრ. რიცხვი -
გამთიშველი ელექტრ. რიცხვი) / 2

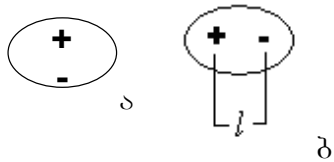
$$H_2^+ = 0,5; \quad H_2 = 1; \quad He_2^+ = 0,5; \quad He_2 = 0 .$$

1.7. მოლეკულის ელექტრული თვისებები

მოლეკულაში ბმის სიგრძის და ენერგიის უშუ-
ალოდ გაზომვა შეუძლებელია. ეს ხდება მხოლოდ
არაპირდაპირი გზით. მოლეკულის ელექტრული
თვისებების კვლევით ვადგენთ მასში მუხტის
განაწილებას, რაც, თავის მხრივ, განაპირობებს
ნივთიერების ქიმიურ თვისებებს, ხსნადობას,
მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედებას, აირთა

გათხევადების უნარს, ზედაპირულ დაჭიმულობას და სხვ. მოლეკულის ელექტრული თვისებები მისი პოლარობით განისაზღვრება.

არსებობს ორი ტიპის მოლეკულა: პოლარული და არაპოლარული. თუ მოლეკულაში დადებითი და უარყოფითი მუხტების „სიმძიმის ცენტრები“ ერთ წერტილშია იგი არაპოლარულია (ა) (H_2 ; CH_4 ; C_2H_6); თუ დადებითი და უარყოფითი მუხტების „სიმძიმის ცენტრები“ დაშორებულია ერთმანეთისაგან (l) მანძილით მოლეკულა პოლარულია (ბ), მას ასევე დიპოლსაც უწოდებენ.



დიპოლური მომენტი პოლარობის საზომია, რომელიც მუხტის სიდიდისა და მათ შორის მანძილის ნამრავლის ტოლია:

$$\mu = e \cdot l$$

სადაც e ელექტრონის მუხტია, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ კულონს; l – მანძილი მუხტების “სიმძიმის ცენტრებს” შო-

რის, $l=10^{-10}$ მეტრს. $\mu=1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10}$ კმ დიპოლური მომენტის საზომი ერთეულია დეზაი (D).

$$1D=3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ კულონ მეტრს.}$$

არაპოლარული მოლეკულის დიპოლური მომენტი ნულის ტოლია, რაც უფრო დიდია დიპოლური მომენტის მნიშვნელობა, მით მეტი იქნება მოლეკულის პოლარობა. დიპოლური მომენტით განისაზღვრება მოლეკულაში მუხტის განაწილება, კონფორმაცია და იზომერია, ასევე მათი ცვლილება ტემპერატურის გავლენით.

1.8. პოლარიზაცია, რეფრაქცია

ცვლილებას, რომელსაც მოლეკულაში გარე ელექტრული ველი იწვევს პოლარიზაცია ეწოდება. ეს არის ელექტრონების ან ატომების წანაცვლება, ასევე მოლეკულების ორიენტაცია, გამოწვეული გარე ელექტრული ველის მოქმედებით.

არსებობს ორიენტაციული $\Pi_{ორ}$ და დეფორმაციული $\Pi_{დეფ}$ პოლარიზაცია; თავის მხრივ, დეფორმაციული $\Pi_{დეფ}$ პოლარიზაცია შეიძლება იყოს ატომური $\Pi_{ატ}$, ელექტრონული $\Pi_{ელ}$ და ზოგჯერ იონური $\Pi_{იონ}$

$$\Pi = \Pi_{ორ} + \Pi_{დეფ} = \Pi_{ორ} + \Pi_{ატ} + \Pi_{ელ} + \Pi_{იონ}$$

ორიენტაციული პოლარიზაცია განპირობებულია ელექტრულ ველში მოლეკულების ორიენტაციით. იგი მხოლოდ პოლარული მოლეკულებისთვისაა დამახასიათებელი და დამოკიდებულია ტემპერატურაზე.

დეფორმაციული პოლარიზაცია დამახასიათებელია როგორც პოლარული, ისე არაპოლარული მოლეკულებისათვის და არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე.

ატომური პოლარიზაცია გამოწვეულია მოლეკულაში ატომთა წანაცვლებით; იგი მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის არასიმეტრიული განაწილებითაა განპირობებული.

ელექტრონული პოლარიზაცია გამოწვეულია ϵ ელექტრონების წანაცვლებით ატომბირთვის მიმართ.

იონური პოლარიზაცია დამახასიათებელია მხოლოდ იონური კრისტალებისათვის და გამოწვეულია სხვადასხვა მუხტის მქონე იონების წანაცვლებით წონასწორობის მდგომარეობიდან საპირისპირო მიმართულებით.

მოლეკულის პოლარიზაცია განისაზღვრება ნივთიერების პოლარიზებადობით α , რომელიც

გვინვენებს მოლეკულის ელექტრული მუხტის დეფორმაციის უნარს გარე ველის გავლენით. პოლარიზაცია არის მოცულობა, რომელსაც დაიკავებს მოლეკულის ელექტრონული ღრუბელი ელექტრული ველის გავლენით

$$\alpha = \mu/E$$

სადაც μ – დიპოლური მომენტია, E – გარე ელექტრული ველის დაძაბულობა.

პოლარიზებადობა ადიტიური სიდიდეა

$$\alpha = \alpha_{or} + \alpha_{at} + \alpha_{el}$$

სრული პოლარიზებადობა დაკავშირებულია ϵ დიელექტრიკულ შეღწევადობასთან. დეზაის ფორმულის თანახმად:

$$\Pi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$

სადაც N ავოგადროს რიცხვია, M – მოლეკულური წონა, ρ – სიმკვრივე.

ნივთიერებაში ხილული სინათლის გავლისას აღძრულ პოლარიზაციას, **რეფრაქცია** ეწოდება. ხილული სინათლის ტალღის სიხშირე დიდია, ამიტომ ატომები და მოლეკულები ვერ ასწრებენ გადანაცვლებას და ატომური და ორიენტაციული პოლარიზაცია არ ხდება.

მაქსველის ელექტრომაგნიტური თეორიის თანახმად, დიელექტრიკული შეღწევადობა (ϵ) გარდატეხის მაჩვენებლის კვადრატის (n^2) ტოლია.

ვაკუუმში ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიჩქარის შეფარდებას მოცემულ არეში გამოსხივების სიჩქარესთან გარდატეხის მაჩვენებელი (n) ეწოდება. ლორენც-ლორენცის ფორმულა ელექტრულ პოლარიზაციას აკავშირებს, გარდატეხის მაჩვენებელთან, მოლეკულურ წონასა და სიმკვრივესთან:

$$\Pi_{\text{ელ}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} ,$$

ელექტრონულ პოლარიზაციას **მოლური რეფრაქცია** ეწოდება. მოლური რეფრაქცია ნივთიერების 1 მოლში შემავალი მოლეკულების ($N=6,2 \cdot 10^{23}$) მოცულობათა ჯამია. მისი განზომილებაა $\text{სმ}^3/\text{მოლ}$.

$$R_{\text{მოლ}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} .$$

რეფრაქცია ადიტიური სიდიდეა:

$$R_{\text{მოლ}} = \sum nR_{\text{at}} + \sum nR_{\text{bmeb}}$$

გარდა მოლური რეფრაქციისა, არსებობს კუთრი რეფრაქცია. კუთრი რეფრაქცია (r) 1 გრამ ნივ-

თიერებაში არსებული ყველა მოლეკულის მოცულობათა ჯამია. მისი განზომილებაა $\text{სმ}^3/\text{გ}$.

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} ; \quad r = \frac{R}{M} .$$

რეფრაქცია ნივთიერების აღნაგობის კვლევის ერთ-ერთი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდია. მისი საშუალებით შეიძლება განისაზღვროს მოლეკულის სტრუქტურა, ნივთიერების ელექტრონული პოლარიზაცია, ხსნარის კონცენტრაცია, დიპოლური მომენტი, პოლარიზებადობა, მოლეკულის ზომები, ქიმიური ბმის ბუნება, ტაუტომერულ ნარეგებში სხვადასხვა ფორმის რაოდენობრივი შედგენილობა და სხვ.

1.9. ვან-დერ-ვაალსის ძალები

სხვადასხვა ფიზიკური პროცესი – აირის, ორთქლის კონდენსაცია, ადსორბცია, ნივთიერების გახსნა, შეკუმშვა, გაფართოება მიმდინარეობს მოლეკულური ძალების მოქმედებით. მათ ვან-დერ-ვაალსის ურთიერთქმედების ძალებს უწოდებენ. ვან-დერ-ვაალსის ურთიერთქმედების ენერგია ათეულჯერ ნაკლებია ქიმიური ბმის ენერგიაზე;

მოლეკულათშორისი ძალები სამი სახის ურთიერთქმედებას მოიცავს:

1. მუდმივი დიპოლების ურთიერთქმედების (დიპოლ-დიპოლური ორიენტაციული მიზიდვა) ენერგია გამოითვლება შემდეგი განტოლებით:

$$E_{or} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1 \mu_2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT} ,$$

სადაც μ_1 და μ_2 ურთიერთქმედი მოლეკულების დიპოლური მომენტებია, r – მათ შორის მანძილი, k – ბოლცმანის მუდმივა, T – აბსოლუტური ტემპერატურა.

მინუს ნიშანი აღნიშნავს მოლეკულების ურთიერთმიზიდვას. ამ ურთიერთქმედებას ორიენტაციულს ან ელექტროსტატიკურს უწოდებენ.

2. პოლარული და არაპოლარული მოლეკულების ურთიერთქმედების დროს არაპოლარული მოლეკულა პოლარული მოლეკულის გავლენით პოლარიზდება, ე.ი. ინდუცირებულ დიპოლად გადაიქცევა და განხორციელებს ინდუცირებულ (პოლარიზაციული) მიზიდვას, რომლის ენერგია შემდეგნაირად გამოითვლება:

$$E_{ind} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} ,$$

სადაც μ პოლარული მოლეკულის დიპოლური მომენტი, α – არაპოლარული მოლეკულის პოლარიზაციის უნარი.

3. არაპოლარული მოლეკულების ურთიერთქმედება (დისპერსიული მიზიდვა ანუ ლონდონის ძალები). არაპოლარული მოლეკულის დადებითი და უარყოფითი მუხტების სიმძიმის ცენტრები თანხვედნილია; ელექტრონების ბრუნვის პროცესში მოლეკულის შიგნით მუხტის განაწილება არასიმეტრიულია და დროის უმცირეს მონაკვეთში არაპოლარული მოლეკულა პოლარული ხდება – იგი მყისიერ დიპოლად გადაიქცევა. ეს დიპოლები ურთიერთქმედებენ დისპერსიული ძალებით, ამ ურთიერთქმედების ენერგია შემდეგი ფორმულით გამოითვლება:

$$E_{disp} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} I_0 ,$$

სადაც α პოლარიზაციის უნარია, I_0 – იონიზაციის პოტენციალზე დამოკიდებული სიდიდე, $I_0 = \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}$. იონიზაციის პოტენციალი იზომება იმ ენერგიით, რომელიც საჭიროა თავისუფალი ატომიდან ელექტრონის მოსაწვევად.

ამრიგად, მოლეკულათაშორისი მიზიდვის სრული ენერგია:

$$E_{miz} = E_{or} + E_{ind} + E_{dis} .$$

მოლეკულებს შორის მოქმედებს განზიდვის ძალებიც

$$E_{ganz} = \frac{m}{r^{12}} .$$

მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედების სრული ენერგია:

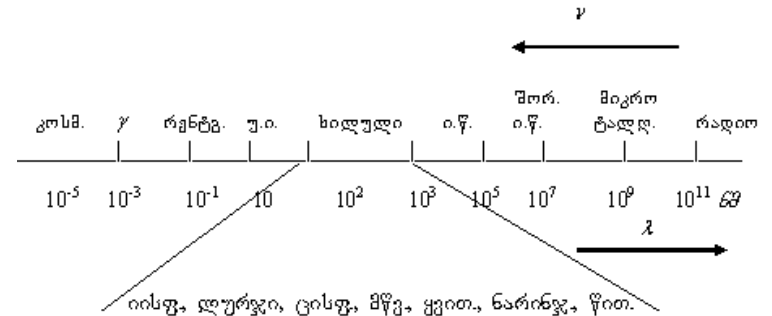
$$E = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}} .$$

ვან-დერ-ვაალსის ძალები ატომებს აკავშირებს ფსევდომოლეკულების სახით, მაგ., $HeMg$; $NeHg$; NeH ; ArH ; Hg_2 ; Cd_2 ; Zn_2 ; $(O_2)_2$ და სხვ.

I.10. გამოსხივების და შთანთქმის სპექტრები

სპექტრომეტრია კვლევისა და ანალიზის მეთოდია, რომელიც ემყარება მატერიასა და ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას შორის ურთიერთქმედებას. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ენერგიის განაწილებას ტალღის სიგრძის ან სიხშირის მიხედვით **სპექტრი** ეწოდება. ელექტრომაგნიტური

სპექტრი მოიცავს ფართო დიაპაზონს რადიოტალღებიდან - კოსმოსურ გამოსხივებამდე.



სპექტრომეტრია ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ოპტიკურ უბანში შთანთქმისა და გამოსხივების სპექტრებს სწავლობს. უწყვეტი სპექტრის მქონე სხივთა კონის გატარებისას საკვლევი ნივთიერების ფენაში, ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმით ხდება მოლეკულის (ატომის) აგზნება, უფრო მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე გადასვლა. უწყვეტი სპექტრის ფონზე ჩნდება მუქი ფერის ხაზები, რომლებიც წარმოქმნიან შთანთქმის სპექტრს. მოლეკულა (ატომი) შთანთქავს ელექტრომაგნიტური გამოსხივების მხოლოდ იმ სიგრძის ტალღას, რომელიც შეუძლია გამოასხივოს. შთანთქმული ენერგია მხოლოდ მცირე დროით ($10^{-3} - 10^{-8}$ წმ) რჩება მოლეკულაში (ატომში), შემდეგ

ხდება მისი გამოსხივება. იიღება სპექტრი, რომელიც შავ ფონზე სხვადასხვა ფერის ხაზებისაგან შედგება. ეს გამოსხივების სპექტრია. აღსანიშნავია, რომ მუქი ფერის ხაზები ნივთიერების შტანოქმის სპექტრზე, ზუსტად შეესაბამება ფერად ხაზებს მისი გამოსხივების სპექტრზე.

ნივთიერების მიერ შთანთქმული სხივის სპექტრული შედგენილობით შეიძლება ვიმსჯელოთ ამ ნივთიერების ბუნებაზე. ყველა სუფთა ნივთიერებას აქვს მისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის სპექტრი (ν -სიხშირით და λ - ტალღის სიგრძით), რომლის საშუალებითაც შეიძლება განვსაზღვროთ ატომებს შორის ბმის ენერგია, მოლეკულის დისოციაციის ენერგია, თავისუფალი რადიკალების არსებობა, მოლეკულის სტრუქტურა, კონცენტრაცია. რაოდენობითი სპექტრული ანალიზი ემყარება შთანთქმული ენერგიის სიდიდის დამოკიდებულებას მშთანთქმელი მოლეკულების რიცხვზე, რაც ლამბერტ-ბერის კანონით გამოისახება:

$$\frac{dI}{I} = -Kcdx,$$

სადაც I სინათლის ინტენსიურობა ანუ ფოტონების რიცხვია cm^2/cm^2 -ში, dI - ინტენსიურობის

ცვლილება c კონცენტრაციის ხსნარის თხელ dx ფენაში სინათლის გავლისას.

უფრო მოსახერხებელია გამოვიყენოთ ამ განტოლების ლოგარითმული ფორმა:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon cd ,$$

სადაც I_0 დაცემული სხივის ინტენსიურობაა, I - სხივის ინტენსიურობა ხსნარში გავლის შემდეგ, d - ფენის სისქე, ε - ერთეული სიგრძის კიუვეტში მოთავსებული ერთეული კონცენტრაციის მქონე ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივეა (ლ/მოლი), მას ექსტინქციის კოეფიციენტსაც უწოდებენ. D -ოპტიკური სიმკვრივეა. $\frac{I}{I_0}$ ფარდობას გამტარობას უწოდებენ, იცვლება 0-დან 1-მდე (ან 0 - 100%).

ლამბერტ-ბერის კანონი მართებულია ნებისმიერი სისქის ფენისათვის, თუ დაცემული სხივი მონოქრომატულია, ანუ ხასიათდება ერთი გარკვეული რხევის სიხშირით, ასევე, თუ გახსნილი ნივთიერება მოლეკულის სახითაა და არ გაინცდის ასოციაციას ან დისოციაციას.

საკვლევი სისტემის ტიპის მიხედვით განასხვავებენ ატომურ და მოლეკულურ სპექტროსკოპიას.

სპექტრის ყოველი უბანი დაკავშირებულია გარკვეული სახის შიგამოლეკულურ მოძრაობასთან, შიგამოლეკულური მოძრაობა გულისხმობს მოლეკულის მდგომარეობის მიმდინარე ცვლილებას, რომლის დროსაც მისი მასის ცენტრი არ იცვლის მდებარეობას. კვანტის შთანთქმის ან გამოსხივების დროს იცვლება ელექტრონის ენერგია, ატომბირთვების რხევის ენერგია, მოლეკულის ბრუნვითი ენერგია. ყველა სახის შიგამოლეკულური მოძრაობა ურთიერთკავშირშია. ამავე დროს, თითოეული მათგანისათვის არსებობს ენერგიის დასაშვები მნიშვნელობების განსაზღვრული დიაპაზონი. ერთი ენერგეტიკული დონიდან მეორეზე გადასვლისას მოლეკულა შთანთქავს ან გამოსხივებს სინათლის კვანტს – ფოტონს. ელექტრონული გადასვლების დროს, უფრო მაღალი ენერგიის კვანტი შთანთქმება, ან გამოსხივდება ვიდრე ატომბირთვის რხევითი მოძრაობის ასაგზნებად, ხოლო მოლეკულის ბრუნვითი ენერგიისათვის კიდევ უფრო მცირე ენერგიეს კვანტია საჭირო. ამიტომ ელექტრონის გადასვლას თან სდევს რხევითი და ბრუნვითი გადასვლები ამ დროს მიიღება ელექტრონულ-რხევით-ბრუნვითი სპექტრი.

იგი რთულია, შედგება მრავალი ხაზის – სერიებისაგან, რომელთაც აღმომჩენი მეცნიერების სახელები აქვთ. სერიას, რომელიც იმყოფება სპექტრის ხილულ უბანში ბალმერის სერიას უწოდებენ, ინფრაწითელ – უბანში პაშენის, ულტრა-იისფერ უბანში – ლაიმანის სერიას. უფრო დაბალი ენერგიის კვანტები იწვევს რხევითი და ამავე დროს ბრუნვითი მოძრაობების გააქტიურებას. ნივთიერების სპექტრი განპირობებულია მისი მოლეკულებისა და ატომების ენერგეტიკული მდგომარეობებით. თავის მხრივ, ენერგეტიკული მდგომარეობა ხასიათდება ატომებისა და მოლეკულების ელექტრონული გარსების თვისებებით, ატომბირთვის რხევით მოლეკულაში და მოლეკულების ბრუნვით.

$$\text{სპექტრული ხაზების სიხშირე } \nu = CR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

სადაც ν სიხშირეა, C – სინათლის სიჩქარე, n_1 და n_2 – მთელი რიცხვები, R – რიდბერგის მუდმივა.

ატომური სპექტროსკოპიის მეთოდებია:

1. ატომურ-აბსორბციული სპექტროსკოპია;
2. ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია;
3. ატომური ფლუორესცენცია.

მოლეკულის ენერგეტიკულ გადასვლებს სწავლობს:

1. ელექტრონული სპექტროსკოპია;
2. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია;
3. კომბინაციური გაბნევის სპექტრები;
4. მიკროტალღური სპექტროსკოპია;
5. ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსი;
6. ელექტრონულ-პარამაგნიტური რეზონანსი;
7. მას-სპექტომეტრია.

ნებისმიერი ნივთიერების სპექტრი წარმოადგენს გრაფიკს, სადაც აბსცისათა ღერძზე გადაზომილია ტალღის სიგრძე, ხოლო ორდინატაზე – გამტარობა, შთანთქმის ინტენსიურობა ან ოპტიკური სიმკვრივე. გამოსხივებისა და შთანთქმის სპექტრზე დაკვირვებისათვის იყენებენ სპეციალურ ხელსაწყოს – სპექტრომეტრს.

1.11. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი მეთოდია. იგი შეისწავლის ინფრაწითელი სხივების მოქმედებას ნივთიერებაზე. სპექტრი იძლევა შტანთქმის ზოლების მდიდარ ნაკრებს, რომლებიც

უპასუხებენ თითქმის ყველა ფუნქციური ჯგუფის რხევებს. ინფრაწითელი სპექტრი მოთავსებულია 1მმ-დან 740მმ-მდე უბანში.

მოლეკულის სპექტრი ბევრად უფრო რთულია, ვიდრე ატომისა და არა მხოლოდ იმიტომ, რომ მოლეკულა ორი და მეტი ატომისაგან შედგება, არამედ იმიტომაც, რომ მოლეკულურ სპექტრში, გარდა ელექტრონული სიხშირისა, არის რხევითი და ბრუნვითი სიხშირეები. რხევითი სიხშირე გვაძლევს სპექტრს ახლო ინფრაწითელ უბანში, ხოლო ბრუნვითი სიხშირე – შორეულ ინფრაწითელ უბანში. მოლეკულური სპექტრი შედგება ზოლები-საგან, ატომური – ცალკეული ხაზებისაგან.

საკვლევ ნივთიერებაში ინფრაწითელი სხივების გასვლისას ხდება მოლეკულის ან მისი ცალკეული ფრაგმენტების რხევითი სიხშირეების აგზნება. თუ ინფრაწითელი გამოსხივების სიხშირე ემთხვევა მოლეკულის, ატომთა ჯგუფების ან ატომების სიხშირეს, ხოლო კრისტალურ ნივთიერებებში კრისტალური მესერის რხევის სიხშირეს, ხდება ენერჯის რეზონანსული შთანთქმა, შთანთქმული ენერჯია იწვევს მოლეკულის რხევითი და ბრუნვითი ენერჯიების ზრდას, რაც ფიქსირდება

ინფრაწითელი სპექტრის შთანთქმის ზოლის სახით.

$$E + h\nu = E',$$

ორატომიანი მოლეკულის რხევითი ენერგია

$$E_{rx} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_0,$$

სადაც V რხევითი კვანტური რიცხვია და $V = 0, 1, 2, 3, 4 \dots, \nu_0$ – ძირითადი რხევის სიხშირე,

რომელიც განისაზღვრება განტოლებით

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

სადაც μ დაყვანილი მასაა და

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

მოლეკულის ბრუნვითი ენერგია

$$E_{br} = \frac{h^2}{8\pi^2 i} I(I+1),$$

სადაც I ბრუნვითი მოძრაობის კვანტური რიცხვია, $I = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, $\Delta I = \pm 1$ (შეესაბამება ორბიტალ კვანტურ რიცხვს), i – მოლეკულის ინერციის მომენტია. ბრუნვითი სპექტრის ხაზები ერთმანეთისაგან დაცილებულია $h/8\pi^2 i$ ინტერვალით. ბრუნვითი სპექტრის საშუალებით შეიძლება მოლეკულის

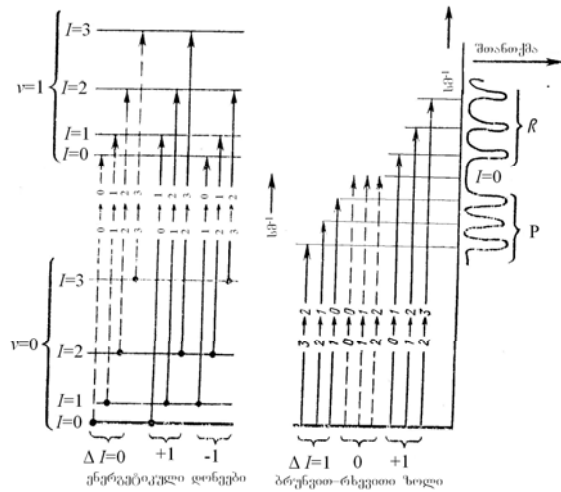
ინერციის მომენტის და ატომბირთვებს შორის მანძილის გამოთვლა

$$i = \frac{h^2}{8\pi^2 \nu} (I+1); \quad i = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} d^2;$$

m_1 და m_2 ნივთიერების ატომური მასის ფარდობაა ავოგადროს რიცხვთან, d მანძილია ატომბირთვებს შორის.

იზოლირებული მოლეკულის ყოველი რხევითი მდგომარეობა ხასიათდება შესაბამისი ბრუნვითი ქვედონეების სისტემით. განვიხილოთ ორი რხევითი და მათი შესაბამისი ბრუნვითი დონეებისაგან შემდგარი სისტემა. სურათ 1.7-ზე მოცემულია ზოლები, რომლებიც მიიღება მოლეკულის ბრუნვით-რხევითი მოძრაობის შედეგად. ელექტრომაგნიტური ენერგიის შთანთქმით მოლეკულა გადადის უფრო მაღალ რხევით დონეზე ($V=0$ -დან $V=1$ -ზე) და ბრუნვით ქვედონეზე ($\Delta I = \pm 1$), როდესაც $\Delta I = +1$ წარმოიქმნება ე.წ. R შტო, რომელიც მდებარეობს ზოლის ცენტრიდან უფრო მაღალი სიხშირის უბანში, როდესაც $\Delta I = -1$, მიიღება ბრუნვით-რხევითი ზოლის შტო, ზოლის ცენტრიდან უფრო დაბალი სიხშირის უბანში.

კონდენსირებულ არეში რხევითი ზოლების ბრუნვითი სტრუქტურა არ წარმოიქმნება, აქ მხოლოდ ერთი ზოლი დაიკვირვება, რომელიც სუფთა რხევით გადასვლას შეესაბამება.



სურ.1.7. დონეების სქემა, რომელიც ხსნის ბრუნვით-რხევითი სპექტრის წარმოქმნას

ორატომიანი მოლეკულისათვის მიიღება ერთი სიხშირის ზოლი, რომელსაც ახლავს გაორმაგებული, გასამმაგებული და ა.შ. სიხშირის რხევა-ობერტონები, რომელთა ინტენსიურობა თანდათან მცირდება. მრავალატომიანი მოლეკულის სპექტრი გაცილებით უფრო რთულია, ვიდრე ორატომიანისა.

შესაძლო რხევების რიცხვი მოლეკულაში ატომთა რიცხვის მატებასთან ერთად სწრაფად იზრდება. მოლეკულას, რომელიც N ატომისაგან შედგება, ძირითადი რხევის განსაზღვრული რიცხვი გააჩნია, არაწრფივი მოლეკულისათვის $(3N-6)$, ხოლო წრფივისათვის $(3N-5)$.

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია მოითხოვს სპექტრების კანონზომიერებების ცოდნას. პირველ რიგში ამისათვის საჭიროა სპექტრის ზოლების სიხშირეების და ინტენსიურობის დადგენით, შეგვეძლოს მათი მიკუთვნება მოლეკულის გარკვეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტებთან.

ინფრაწითელი სპექტრების ფიქსირება ხდება ინფრაწითელი სპექტრომეტრით, რომლის გამოსხივების წყაროა ელექტრული დენით გახურებული მილაკი, ხოლო დეტექტორი – თერმოწვეილი, რომელიც სითბურ ენერგიას გარდაქმნის ელექტრულ დენად. რადგან მინა და კვარცი შთანთქავს ინფრაწითელ გამოსხივებას, კიუვეტები, სარკე და პრიზმა მზადდება $NaCl$ -ის ან KCl -ის დიდი ზომის კრისტალებსაგან. საკვლევი ნივთიერება შეიძლება იყოს ნებისმიერ აგრეგატულ მდგომარეობაში. ჩამწერის მეშვეობით ხდება სპექტრის რე-

გისტრირება. ინფრაწითელი სპექტრების კატალოგ-სა და ცნობარებში მოცემულია მრავალი ნაერთისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლების სიხშირეები, რომელთა საშუალებით ხდება შესაბამისი ნაერთის იდენტიფიკაცია.

ინფრაწითელი სპექტრების გამოყენების დიაპაზონი ფართოა, მათი მეშვეობით შეიძლება ჩავატაროთ რაოდენობითი და თვისებითი ანალიზი, მოვახდინოთ სტრუქტურული ჯგუფების იდენტიფიკაცია, შევისწავლოთ მოლეკულის აღნაგობა. ინფრაწითელი სპექტრით შესაძლებელია შიგა და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შესწავლა, ქიმიური ბმების დახასიათება, მოლეკულების დისოციაციის ენერჯის და კონფიგურაციის დადგენა, რეაქციის კინეტიკის შესწავლა. ინფრაწითელმა სპექტროსკოპიამ განსაკუთრებული წვლილი შეიტანა ორგანული ნაერთების კვლევაში. თითქმის ყველა ფუნქციური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი იდენტიფიცირებულია. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეშვეობით შეისწავლება პესტიციდები, ვიტამინები, კვების პროდუქტები, საღებავები, მცენარეული და საკვები ნედლეულის გადამუშავების პროდუქტები.

ინფრაწითელი სპექტრების კატალოგსა და ცნობარებში მოცემულია მრავალი ნაერთისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები (სიხშირე ν სმ⁻¹), რომლებიც შესაბამისი ნაერთების იდენტიფიკაციის საშუალებას იძლევა.

1.12. კომბინაციური გაბნევის სპექტრი

კომბინაციური გაბნევის მოვლენა აღმოაჩინეს რამანმა ინდოეთში 1928 წელს და იმავე წელს ლანდსბერგმა და მანდელშტამმა – მოსკოვში, კომბინაციური გაბნევის სპექტრს რამან სპექტრსაც უწოდებენ.

კომბინაციური გაბნევის სპექტრის შესასწავლ ხელსაწყოში გამოსხივების წყარო ვერცხლისწყლის ნათურაა, რომელიც იძლევა რამდენიმე ინტენსიურ ხილულ ხაზს. გამოსხივების სპექტრიდან სინათლის ფილტრით „ამოიჭრება“ გარკვეული სიხშირის მონოქრომატული სხივი, რომელიც საკვლევ ნივთიერებას ეცემა. გაბნეულ სხივში აღმოჩნდა არა მარტო სინათლის წყაროს სპექტრული ხაზები, არამედ განსხვავებული სიხშირის ხაზებიც, რომელთაც კომბინაციური გაბნევის ხაზები ეწო-

დება, ხოლო თვით მოვლენას – კომბინაციური გაბნევა.

თუ დაცემული სხივის სიხშირე გაბნეული სხივის სიხშირის ტოლია, ასეთ გაბნევას **რელეის** გაბნევა ეწოდება, რომლის მეშვეობით აიხსნება მრავალი ოპტიკური მოვლენა, მათ შორის ცის ლაქვარდის ფერი.

განვიხილოთ როგორ მიიღება კომბინაციური გაბნევის სპექტრი. საკვლევ ნივთიერებაზე დაცემული სინათლის $h\nu_0$ კვანტი ენერგიის ნაწილს გადასცემს განმბნევი გარემოს მოლეკულებს, რის შედეგადაც E_0 ენერგეტიკულ დონეზე მყოფი მოლეკულა გადავა უფრო მაღალ E_2 ენერგეტიკულ დონეზე $E_2 = E_0 + h\nu_0$; როცა აგზნებული მოლეკულა E_2 ენერგეტიკული დონიდან უფრო დაბალ E_1 ენერგეტიკულ დონეზე გადავა, იგი გამოასხივებს შთანთქმულზე ნაკლები ენერგიის $h\nu_1$ კვანტს.

$$E_2 = E_1 + h\nu_1, \quad E_0 + h\nu_0 = E_1 + h\nu_1;$$

$$E_1 - E_0 = h\nu_0 - h\nu_1 = h\omega; \quad h\nu_1 = h\nu_0 - h\omega,$$

სადაც ω ატომგულების რხევის სიხშირეა მოლეკულაში. შედეგად მიიღება **სტოქსის** ხაზი, რომლის ν_1 სიხშირე ნაკლებია ν_0 ძირითად სიხშირეზე; თუ

E_1 ენერგეტიკულ დონეზე მყოფი მოლეკულა შთანთქავს $h\nu_0$ დაცემული სინათლის კვანტს, მისი ენერგია გაიზრდება, $E_3 = E_1 + h\nu_0$; E_3 ენერგიის მქონე მოლეკულა E_0 დონეზე გადასვლისას გამოასხივებს $h\nu$ ენერგიის კვანტს, რომელიც, ძირითადად, $h\nu_0$ კვანტზე მეტია,

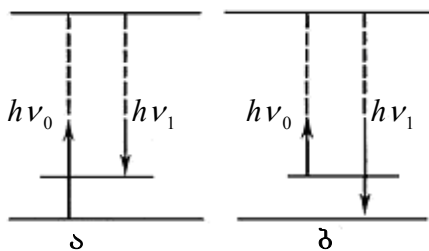
$$E_3 = E_0 + h\nu; \quad E_1 + h\nu_0 = E_0 + h\nu;$$

$$E_1 - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h\omega;$$

$$h\nu = h\nu_0 + h\omega.$$

ამრიგად, სპექტრში ჩნდება ძირითად ν_0 სიხშირეზე მეტი ν სიხშირის მქონე – **ანტისტოქსის** ხაზი. სპექტრში ძირითადი სიხშირის (ν_0) ორივე მხარეს $\nu_0 - \omega$ სტოქსის და $\nu_0 + \omega$ ანტისტოქსის ხაზები სიმეტრიულად განლაგდება, მოგვცემენ რა კომბინაციური გაბნევის სპექტრს.

ვინაიდან, ანტისტოქსის ხაზები აღიძვრება მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე მყოფი მოლეკულის აგზნებით, მათი ინტენსიურობა სტოქსის ხაზებთან შედარებით მცირეა.



სურ.1.8 სტოქსის (ა) და ანტი-სტოქსის (ბ) გადასვლების სქემა კომბინაციური გაბნევის დროს



სურ.1.9 სტოქსის (ა) და ანტი-სტოქსის (ბ) ხაზები

კომბინაციური გაბნევის სპექტრის შესწავლით შეიძლება მოლეკულის სხვადასხვა შემადგენელი ნაწილების, რადიკალების რხევისა და ბრუნვის სისწირეების განსაზღვრა, წყალბადური ბმის, ქიმიური ბმის სიგრძის და მასზე შიგამოლეკულური ურთიერთქმედების გავლენის, იონიზაციის, კონფორმაციის, ტაუტომერიის დადგენა, ქიმიური წონასწორობის შესწავლა, თვისებითი და რაოდენობითი ანალიზის ჩატარება. საკვლევი ობიექტი შეიძლება იყოს როგორც უფერო, ისე შეფერილი, აგრეთვე

სხვადასხვა აგრეგატულ მდგომარეობაში მყოფი ნაერთები – აირები, სითხეები, კრისტალური და ამორფული სხეულები. კომბინაციური გაბნევის სპექტრი შეიძლება გამოვიყენოთ როგორც პოლარული, ისე არაპოლარული მოლეკულების შესასწავლად. გარდა ამისა, კომბინაციური გაბნევის სპექტრი საშუალებას გვაძლევს შევისწავლოთ წყალხსნარები და ისეთი ობიექტები, რომლებიც ძლიერ შთანთქავენ ინფრაწითელ გამოსხივებას.

I.13. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი (ეპრ) ყველაზე მგრძობიარე და მოსახერხებელი მეთოდია როგორც სტაბილური თავისუფალი რადიკალების, ისე არამდგრადი აქტიური რადიკალების შესასწავლად. ეპრ-ის ერთ-ერთი უპირატესობა ის არის, რომ შესაძლებელია მისი მეშვეობით რადიკალის ტიპის იდენტიფიკაცია. სპექტრების პარამეტრების მიხედვით, აგრეთვე საკვლევი ნიმუშის და ეტალონის სპექტრების შედარებით შესაძლებელია დავადგინოთ პარამაგნიტური ნაწილაკების რაოდენობრივი ცვლილება.

ეპრ ემყარება მაგნიტური ველისა და გაუწყვილებელი ელექტრონის ურთიერთქმედებას. თუ პარამაგნიტურ ნივთიერებას მოვათავსებთ მუდმივ მაგნიტურ ველში, გაუწყვილებელი ელექტრონები მაგნიტური ველის პარალელურად ან ანტიპარალელურად მოთავსდება და მათ განსხვავებული ენერგიები ექნება. ნორმალურ ტემპერატურაზე რამდენადმე მეტი ელექტრონი იქნება დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე (ტემპერატურის შემცირებით ელექტრონთა რიცხვი დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე იზრდება). ამ ორი ენერგეტიკული დონის ენერგიებს შორის სხვაობა:

$$\Delta E = g\beta H_0,$$

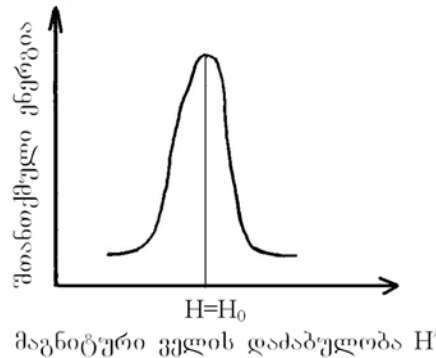
სადაც g სპექტროსკოპული გახლეჩის ფაქტორია, თავისუფალი ელექტრონისათვის $g=2,0023$, β – ბორის მაგნეტონი, H_0 – მუდმივი მაგნიტური ველის დაძაბულობა.

თუ სისტემას დამატებით მოვდებთ H დაძაბულობის ცვლად მაგნიტურ ველს, ელექტრონების ორიენტაცია შეიცვლება, მოხდება მათი გადანაცვლება ქვედა და ზედა დონეებს შორის. რადგან ქვედა დონეზე ელექტრონების რიცხვი მეტია, ვიდრე ზედაზე გადასვლების რიცხვი ქვედა დონიდან

აღემატება უკუგადასვლების რიცხვს და მიმდინარეობს ელექტრომაგნიტური ველის ენერგიის, $h\nu = g\beta H_0$ (ν – ელექტრომაგნიტური ველის სიხშირეა), რეზონანსული შთანთქმა, რაც რადიოსპექტრომეტრით რეგისტრირდება ეპრ სპექტრის სახით, ოსცილოგრაფის ეკრანზე ან თვითნამწერზე. იგი წარმოადგენს მაღალსიხშირიანი ელექტრომაგნიტური ველის ენერგიის შთანთქმის მრუდს. შთანთქმა მაქსიმალურია, როდესაც დაცულია პირობა $H = H_0$, ე.ი. აღინიშნება რეზონანსის მოვლენა.

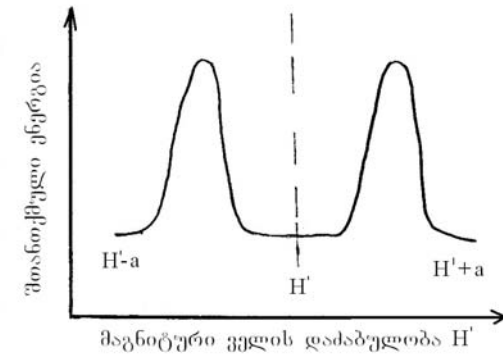
გარდა გარე მაგნიტური ველისა, ელექტრონებზე გავლენას ახდენს ისეთი მეზობელი ატომბირთვების მაგნიტური ველი, რომელთაც მაგნიტური მომენტი გააჩნიათ: H , D , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{35}Cl და სხვ. სპექტრის ხასიათი დამოკიდებულია არა მხოლოდ გარე ფაქტორებზე, არამედ ბირთვების მაგნიტურ თვისებებზე, რომლებიც გაუწყვილებელი ელექტრონის გარშემო იმყოფება. განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა – წყალბადის ბირთვისა და H' დაძაბულობის მქონე გარე მაგნიტური ველის ურთიერთქმედება. სპინის განსაზღვრების თანახმად, წყალბადის ბირთვის მაგნიტური ველის ორი-

ენტაცია გარე მაგნიტური ველის მიმართ ორგვარია: პარალელური და ანტიპარალელური.



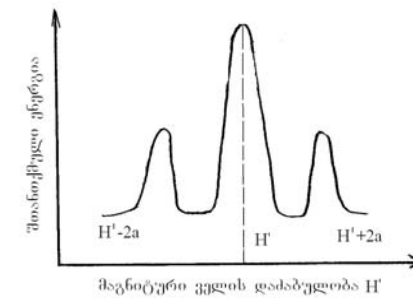
სურ.1.10. თავისუფალი ელექტრონის ეპრ სპექტრი

თუ წყალბადის ბირთვის მაგნიტური ველის დაძაბულობაა a , ერთ შემთხვევაში იგი ემატება გარე მაგნიტურ ველს, $H' + a$, ხოლო მეორეში აკლდება, $H' - a$. მაშასადამე, ელექტრონზე ერთდროულად მოქმედებს მაგნიტური ველი, რომელსაც აქვს $H' + a$ და $H' - a$ დაძაბულობა, რაც განაპირობებს შთანთქმის ორი ხაზის გაჩენას, რომლებიც სიმეტრიულადაა განლაგებული თავისუფალი ელექტრონის შთანთქმის სპექტრის სიგნალის მიმართ. თუ



სურ.1.11. წყალბადის ატომის ეპრ სპექტრი

გაუწყვილებელი ელექტრონი სპინებით ურთიერთქმედებს ორ ბირთვთან, სურათი რთულდება. გარე ველსა და ბირთვების მაგნიტურ ველს შორის შე-



სურ.1.12. გაუწყვილებელი ელექტრონის ორ სიმეტრიულად განლაგებულ პროტონთან ურთიერთქმედების ეპრ სპექტრი

საძლებელია 4 კომბინაცია: $H' + a + a$ (I), $H' + a - a$ (II), $H' - a + a$ (III), $H' - a - a$ (IV). II და

III ერთნაირია. ე.ი. შთანთქმის სპექტრი შედგება სამი პიკისაგან, სადაც ცენტრალური პიკი ფართობით ორჯერ მეტია, ვიდრე მეზობელი პიკები. ზოგადად, როდესაც გაუწყვილებელი ელექტრონი ურთიერთქმედებს n ბირთვთან I სპინით, სპექტრში $2nI + 1$ პიკია.

1.14. კრისტალის აგებულების შესწავლა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით

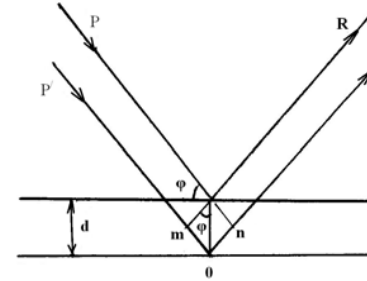
ამორფული სხეულის (სადაც ატომები უწყესრიგოდაა განლაგებული) რენტგენის სხივებით გაშუქებისას მივიღებთ ყოველმხრივ გაბნევას; ხოლო კრისტალში, სადაც ატომები გეომეტრიული კანონზომიერებითაა განლაგებული, რენტგენის სხივები ირეკლება პარალელურ სიბრტყეებზე განლაგებული ატომებით და დიფრაქციული სურათი მიიღება.

რენტგენის სხივის დაცემის კუთხე, რომელიც განაპირობებს არეკვლას, დამოკიდებულია დაცემული სხივის ტალღის სიგრძეზე, ეს პირობა გამომისახება განტოლებით:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi ,$$

სადაც d არის მანძილი იმ სიბრტყეებს შორის, რომლებზეც ატომებია განლაგებული, φ – სხივის

დაცემის კუთხე, λ – დაცემული სხივის ტალღის სიგრძე, n – მთელი რიცხვი - 1, 2, 3



სურ.1.13. კრისტალიდან რენტგენის სხივების არეკვლა

ტალღური თეორიით არეკვლა მოხდება, როდესაც PR და $P'R'$ ორი სხივის მიერ გავლილი მანძილების სხვაობა ($om + on$) უდრის λ -ს ან $n\lambda$ -ს. როგორც I.13 სურათზე ჩანს, $om = d \sin \varphi$, რადგან $om = on$, მათი ჯამი $om + on = 2d \sin \varphi$. ამრიგად, $n\lambda = 2d \sin \varphi$. ეს ვულფ-ბრეგის პირობაა. მიღებული ფორმულა საფუძვლად უდევს კრისტალის აღნაგობის რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს.

ვულფ-ბრეგის პირობის საფუძველზე შემუშავებულ იქნა მბრუნავი კრისტალის რენტგენოგრაფიის მეთოდი მბრუნავ კრისტალს აშუქებენ მონოქრომატული რენტგენის სხივით, და ხდება ფოტოგრაფირება.

რენტგენის სხივების დიფრაქციული სურათი საშუალებას გვაძლევს დავადგინოთ ატომთაშორისი ურთიერთქმედების ძალები, ამორფული სხეულების შიგა და მოლეკულათშორისი სტრუქტურა, პოლიკრისტალების კრისტალური გისოსის აღნაგობა, მისთვის დამახასიათებელი დარღვევები, რადგან მყარ სხეულში არსებული ფორები რენტგენის სხივების არადიფრაქციულ გაბნევას გვაძლევს.

II. ქიმიური თერმოდინამიკა

თერმოდინამიკა შეისწავლის ენერჯის ერთი ფორმიდან მეორეში გარდაქმნას, ენერჯის ეფექტურ გამოყენებას მისი სასარგებლო მუშაობად გარდაქმნის მიზნით. თერმოდინამიკა ბერძნული სიტყვაა, თერმო ნიშნავს სითბოს ხოლო დინამო – ძალას. ქიმიური თერმოდინამიკის საშუალებით შეიძლება გავიგოთ, წარიმართება თუ არა რეაქცია, სადამდე წარიმართება და მიადწევს თუ არა წონასწორულ მდგომარეობას, ასევე განვსაზღვროთ ქიმიური პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი. თერმოდინამიკა არ შეისწავლის ამა თუ იმ პროცესის გამომწვევ მიზეზებს, დროს, რომლის განმავლობაშიც იგი მიმდინარეობს, მაგრამ საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ ნებისმიერი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის საწყისი და საბოლოო პარამეტრები.

ქიმიური თერმოდინამიკა ეყრდნობა პოსტულატებს, რომელთა საშუალებით შეიძლება დავადგინოთ:

1. თავისთავადი პროცესის მიმდინარეობის შესაძლებლობა, მიმართულება და ზღვარი;

2. ენერგეტიკული ეფექტები, რომლებიც თან სდევს ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესებს და მათი გავლენა მოცემული პროცესის მიმდინარეობის პირობებზე;

3. ენერჯის გადასვლა ერთი ფორმიდან მეორეში, სისტემის ერთი ნაწილიდან მეორეში;

4. როგორია პროდუქტების გამოსავლიანობა.

უნდა აღინიშნოს, რომ კლასიკურ თერმოდინამიკას აქვს შეზღუდვები:

1. თერმოდინამიკა არ იხილავს სხეულთა შედგენილობას და მათში მიმდინარე პროცესებს;

2. იგი შეისწავლის მხოლოდ მაკროსკოპულ სისტემებს;

3. თერმოდინამიკაში არ არსებობს “დროის” ცნება.

ქიმიური თერმოდინამიკას აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა: მისი კანონებისა და კანონზომიერებების საფუძველზე პოულობენ იმ პარამეტრების რიცხვით მნიშვნელობებს, რომლებიც იძლევიან რაოდენობრივ წარმოდგენას მიმდინარე პროცესებზე. ერთ-ერთ ასეთ პარამეტრს წარმოადგენს სითბო, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება ქიმიური ან ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის დროს. ქიმიური

თერმოდინამიკის კანონების ცოდნის გარეშე არ შეიძლება განვიხლოთ ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები, რასაც საინჟინრო ამოცანების გადაჭრისათვის გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს.

II.1. თერმოდინამიკური ტერმინოლოგია

უპირველეს ყოვლისა საჭიროა ყურადღება შევაჩეროთ ძირითად განმარტებებზე, რომლებიც საფუძველად უდევს ქიმიურ თერმოდინამიკას.

მატერიალური სამყაროს ნაწილი, რომელიც ჩვენი დაკვირვების ან კვლევის ობიექტია, არის **სისტემა**. სისტემისაგან პირობით ან რეალურად გამოყოფილი მატერიალური სამყაროს დანარჩენი ნაწილი არის **გარემო ან გარემომცველი სამყარო**, რომელიც მოიცავს დანარჩენ ობიექტებს, რომელთაც შეუძლია გავლენა იქონიონ საკვლევ სისტემაზე.

სისტემა **იზოლირებულია**, თუ ის გარემოსთან არ ახდენს არც ნივთიერების, არც ენერჯის მიმოცვლას. იზოლირებული სისტემა არის იდეალიზებული, რადგან პრაქტიკაში მისი განხორციელება შეუძლებელია. მიუხედავად ამისა, მას დიდი მნიშვნელობა აქვს, რადგან შეიძლება თეორიულად

გამოვთვალთ ენერგიების შესაძლო სხვაობა სისტემასა და სამყაროს შორის.

სისტემას ეწოდება **დახურული**, თუ იგი გარემოსთან არ ახდენს ნივთიერებათა მიმოცვლას, მაგრამ შეუძლია მასთან ენერგიის გაცვლა. **ღია** ეწოდება სისტემას, თუ მასსა და გარემოს შორის ხდება როგორც ნივთიერების ისე ენერგიის მიმოცვლა.

სისტემა **ჰომოგენურია**, თუ მასში არ არის თვისებებით და შედგენილობით განსხვავებული ნაწილების გამყოფი ზედაპირები. სისტემას, რომელშიც ასეთი გამყოფი ზედაპირი არსებობს **ჰეტეროგენულს** უწოდებენ.

ფაზა არის სისტემის ჰომოგენური ნაწილების ერთობლიობა, რომლებიც ერთნაირია შედგენილობით, ქიმიური და ფიზიკური თვისებებით და სისტემის დანარჩენი ნაწილებისაგან გამოყოფილია გამყოფი ზედაპირით. მაგალითად, ყინული-წყალი, ზეთი-წყალი ორფაზიანი სისტემებია.

სისტემა ხასიათდება **ინტენსიური** და **ექსტენსიური** თვისებებით. ინტენსიურია თვისებები, რომლებიც არ არის დამოკიდებული ნივთიერების რაოდენობაზე - წნევა, ტემპერატურა, მოლური მოცუ-

ობა, კუთრი წონა, ზედაპირული დაჭიმულობა, ელექტროგამტარობა, აორთქლებისა და ღვობის კუთრი და მოლური სითბოები და სხვ. **ქსტენსიური** თვისებები დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე - მასა, მოცულობა, შიგა ენერგია, ენთალპია, ენტროპია, ზედაპირის ფართობი და სხვ.

სისტემის მდგომარეობა ხასიათდება **თერმოდინამიკური პარამეტრებით**. პარამეტრებს, რომელთაც ცდით განსაზღვრა შეიძლება **ძირითადი** ეწოდება (წნევა, ტემპერატურა, მოლური მოცულობა, კონცენტრაცია). დანარჩენები ძირითადი პარამეტრების ფუნქციებია. ისინი ერთმანეთთან დაკავშირებულია განსაზღვრული თანაფარდობით, მდგომარეობის განტოლებით $f(P, V, T) = 0$.

სისტემის ერთი ან რამდენიმე პარამეტრის ნებისმიერ ცვლილებას, თერმოდინამიკური **პროცესი** ეწოდება. ქიმიური რეაქციაც თერმოდინამიკური პროცესია. თერმოდინამიკაში ძირითადად გაინხილავენ სტანდარტულ პირობებში მიმდინარე პროცესებს. სტანდარტული პირობებია $P = 101,3 \text{ კპა}$, $T = 298$ ან $P = 1 \text{ ატ}$, $T = 0^\circ \text{C}$. თერმოდინამიკა სწავლობს **იზოთერმულ** ($T = \text{const}$), **იზობარულ** ($P = \text{const}$), **იზოქორულ** ($V = \text{const}$) და **ადიაბატურ** ($q = 0$)

თბოგადაცემის გარეშე მიმდინარე) პროცესებს. პროცესს, როდესაც სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას **წრიული პროცესი** ან **ციკლი** ეწოდება. თუ საწყის მდგომარეობას სისტემა ისე უბრუნდება, რომ გადის პირდაპირი პროცესის დროს გაკლილ ყველა მდგომარეობას პროცესს **შექცევადს** უწოდებენ.

თერმოდინამიკური შექცევადობა და შეუქცევობა არ ემთხვევა ქიმიური რეაქციის შექცევადობას და შეუქცევობას. ბუნებაში ყველა თავისთავად მიმდინარე პროცესი შეუქცევია.

გარემოსთან ენერჯის მიმოცვლის უნარის მქონე სისტემა **თერმოდინამიკურ წონასწორობაშია**, თუ იგი გარკვეული დროის განმავლობაში, ვიდრე არ შეიცვლება გარე პირობები, უცვლელი რჩება. თერმოდინამიკაში შექცევადია ისეთი პროცესი, რომელიც მიმდინარეობს ძალზე ნელა. ამ დროს სისტემა იმყოფება პრაქტიკულად წონასწორულ მდგომარეობაში. შექცევადი პროცესის დროს სისტემა და გარე პირობები საწყის მდგომარეობას უბრუნდება.

II.2. შიგა ენერჯია, ენთალპია, სითბო და მუშაობა

სისტემის **შიგა ენერჯია (U)** არის მოცემული სისტემის შემადგენელი ყველა ნაწილაკის პოტენციური და კინეტიკური ენერჯიების ჯამი. არ მოიცავს მთელი სისტემის პოტენციურ და კინეტიკურ ენერჯიებს. თუ უგულებელვყოფთ სისტემის ნაწილაკების ერთმანეთთან ურთიერთქმედებას, შიგა ენერჯია ადიტიური სიდიდე იქნება. შიგა ენერჯია შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ორი თერმოდინამიკური სიდიდის – თავისუფალი და ბმული ენერჯიების ჯამი. თავისუფალი ენერჯიის საზომი ატის იზოთერმული პროცესის დროს შესრულებული მუშაობა, ხოლო ბმული ენერჯიისა – იზოთერმული პროცესის დროს გადაცემული სითბოს რაოდენობა. სისტემის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისას შიგა ენერჯია იცვლება $\Delta U = U_2 - U_1$. შიგა ენერჯიის ცვლილება დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებზე და არა პროცესის მიმდინარეობის გზაზე. შიგა ენერჯიის აბსოლუტური მნიშვნელობის განსაზღვრა შეუძლებელია, საზღვრავენ მის ΔU ცვლილებას, რადგან არ არსებობს ათვლის წერ-

ტილი. მისი განზომილებაა: ჯ/მოლი, კჯ/მოლი, კალ/მოლი, კკალ/მოლი.

შემდეგი თერმოდინამიკული ფუნქციაა **ენტალპია** (H). ენთალპია არის სისტემის მდგომარეობის ფუნქცია, ენერგია მუდმივი წნევის პირობებში. მას სითბოს შემცველობასაც უწოდებენ. ენთალპიის ცვლილება დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა პროცესის მიდინარეობის გზაზე. შიგა ენერგიის მსგავსად, განსაზღვრავენ მის ცვლილებას $\Delta H = H_2 - H_1$ და არა აბსოლუტურ მნიშვნელობას; მისი განზომილებაა: ჯ/მოლი, კჯ/მოლი, კალ/მოლი, კკალ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტი ზუსტად და ერთმნიშვნელოვნად განსაზღვრავს შიგა ენერგიისა და ენთალპიის ცვლილებას

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ΔH და ΔU განსხვავებულია აირებში, ხოლო მყარ და თხევად სისტემებში იგი 5%-ზე ნაკლებია, რადგან წნევის გავლენით მოცულობა უმნიშვნელოდ იცვლება.

ტემპერატურა (T) სხეულის სითბური მდგომარეობის პირობითი საზომია იგი სისტემის ყველა ნაწილაკის საშუალო კინეტიკური ენერგიის გამომ-

სახველია. თუ სისტემას მიეწოდება ენერგია, იზრდება ნაწილაკთა კინეტიკური ენერგია და, შესაბამისად – სისტემის ტემპერატურაც. მისი საზომია $^{\circ}\text{C}$ ან K (კელვინი), $0^{\circ}\text{C}=273\text{K}$.

ენერგიის გადაცემას სისტემასა და გარემოს შორის ან ერთი სისტემიდან მეორეზე სითბოს გადაცემა ეწოდება. გადაცემული ენერგიის რაოდენობა აღინიშნება q -თი და ეს **სითბოს რაოდენობაცაა**, მისი განზომილებაა: ჯ, კჯ, კალ, კკალ.

მუშაობა W - ერთი სისტემიდან მეორეზე, ან სისტემიდან მის გარემომცველ სამყაროზე ენერგიის გადაცემის ფორმაა. მუშაობა ახასიათებს არა სისტემის მდგომარეობას, არამედ პროცესს, რომელშიც მონაწილეობს სისტემა და დამოკიდებულია პროცესის მიმდინარეობის გზაზე. ლემენტარული მუშაობა არ წარმოადგენს რომელიმე ფუნქციის სრულ დიფერენციალს. მექანიკას, თერმოქიმიასა და თერმოდინამიკაში მუშაობის ნიშანი განსხვავებულია. მექანიკაში მუშაობა დადებითია, მას ასრულებს სისტემა მიერ გარე ძალთა წინააღმდეგ. სითბოცვლის გარეშე ეს დაკავშირებულია სისტემის ენერგიის შემცირებასთან. თერმოდინამიკაში დადებითად მიღებულია ის მუშაობა როდესაც სისტე-

მის საერთო ენერგია იზრდება. დადებითია მუშაობა, რომელიც სრულდება სისტემაზე, ხოლო უარყოფითი ის, რომელსაც ასრულებს სისტემა გარე ძალთა წინააღმდეგ. მუშაობის განზომილებაა: ჯ, კჯ, კალ, კკალ.

მუშაობა, რომელსაც სისტემა ასრულებს გარე წნევის წინააღმდეგ შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ინტენსიური P და ექსტენსიური ΔV სიდიდეების ნამრავლი $W = P\Delta V$.

განვიხილოთ აირის გაფართოების პროცესი, რომელიც სხვადასხვა პირობებში მიმდინარეობს:

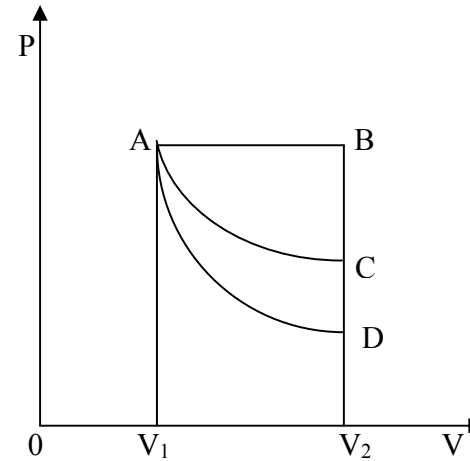
1. **იზოქორული** ($V = const$) პროცესის დროს სისტემის მოცულობა მუდმივია და მუშაობა არ სრულდება.

2. **იზობარული** ($P = const$) პროცესის დროს მუშაობის შესრულება განპირობებულია მოცულობის ცვლილებით

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P\Delta V; \quad W = P\Delta V = \Delta nRT$$

Δn არის მოლთა რიცხვის ცვლილება პროცესის მიმდინარეობის დროს. იზობარული პროცესის

მუშაობა II.1 სურათზე გამოისახულია V_1ABV_2 ფართობით. AB წირი იზობარაა.



სურ. III აირის გაფართოების მუშაობა სხვადასხვა პირობებში

3. **იზოთერმული** ($T = const$) პროცესის დროს შესრულებული მუშაობა:

$$W = RT \ln V_2/V_1 = RT \ln P_1/P_2$$

იზოთერმული გაფართოების მუშაობა II.1 სურათზე V_1ACV_2 ფართობის ტოლია. AC მრუდი იზოთერმაა.

4. **ადიაბატური** პროცესის დროს სისტემა იზოლირებულია და გარემოსთან სითბოს ცვლა

არ ხდება, $q=0$. ამ დროს ერთდროულად იცვლება აირის P, V, T . მაგალითად, აფეთქების დროს აირის გაფართოება სისტემის შიგა ენერჯიის შემცირების ხარჯზე მიმდინარეობს და სისტემის ტემპერატურა ეცემა. 1° -ით გათბობა C_V სითბოს მოთხოვს. გაზის იზოქორული ($V = const$) გათბობისას შიგა ენერჯია ტემპერატურის პროპორციულად იცვლება $dU = C_V dT$ მუშაობა

$$W = \int_{T_1}^{T_2} -C_V dT = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2) .$$

ადიაბატური გაფართოების მუშაობა II.1 სურათზე V_1ADV_2 ფართობის ტოლია. AD მრუდი ადიაბატაა.

II.3. სითბოტევადობა

ინდივიდუალური ნივთიერების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი თერმული მახასიათებელია სითბოტევადობა. მას ფართოდ იყენებენ თერმოდინამიკური გამოთვლების დროს.

სითბოტევადობა (C) არის სისტემის მიერ შთანთქმული სითბოს რაოდენობის ფარდობა შთანთ-

ქმის შედეგად ტემპერატურის ნამატთან, როდესაც არავითარი გარდაქმნა და მუშაობა არ სრულდება:

$$C = \frac{\delta q}{dT} .$$

მაშასადამე, სითბოტევადობა არის ნივთიერების 1°C -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. განასხვავებენ მოლურ და კუთრ სითბოტევადობებს. მოლური სითბოტევადობა არის 1 მოლი ნივთიერების 1°C -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. მისი განზომილებაა ჯ/გრად.მოლი, კჯ/გრად/მოლი, კალ/გრად.მოლი, კკალ/გრად.მოლი. სხვადასხვა ნივთიერების მოლური სითბოტევადობები მოცემულია ცნობარებში. კუთრი სითბოტევადობა სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც საჭიროა 1 გ. ნივთიერების 1°C -ით გასათბობად, მისი განზომილებაა ჯ/გრად.გ, კჯ/გრად.გ, კალ/გრად.გ, კკალ/გრად.გ.

სითბოტევადობა ადიტიური სიდიდეა, რეაქციის სითბოტევადობა მიღებული და აღებული ნივთიერებების სითბოტევადობების სხვაობის ტოლია:

$$\Delta C = \sum C_{\text{პროდ}} - \sum C_{\text{საწყ}}$$

სითბოტევადობა დამოკიდებულია იმაზე, თუ რა პირობებში, ხორციელდება სხეულზე სითბოს

გადაცემა. როდესაც სისტემა მუდმივ მოცულობას იკავებს მისი სითბოტევადობა აღინიშნება C_V -თი, ხოლო მუდმივი წნევის დროს – C_p -თი. განსხვავება მათ შორის არის ერთი მოლი იდეალური აირის 1^0 -ით გათბობისას შესრულებული R მუშაობა.

$$C_p = C_V + R.$$

კონდენსირებული სისტემებისათვის (თხევადი და მყარი) შეიძლება ჩაითვალოს რომ $C_V = C_p$.

სითბოტევადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას გამოსახავენ ხარისხოვანი მწკრივის საშუალებით:

$$C = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (1)$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + \dots, \quad (2)$$

(1) განტოლებას იყენებენ ორგანული ნაერთებისათვის, ხოლო (2) –ს, არაორგანული ნაერთებისათვის, მათ იყენებენ გაერთიანებული სახითაც:

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + cT^2 \dots,$$

სადაც კოეფიციენტები a, b, c, c' და ა.შ. ემპირიული გზითაა შერჩეული, ინდივიდუალურია და ცნობარებშია მოცემული.

II.4. თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი

თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი განსაზღვრავს სისტემის წონასწორულ მდგომარეობას. იგი ისევე, როგორც სხვა კანონები ემყარება პოსტულატებს. ტემპერატურა T ასრულებს განზოგადებული ძალის როლს სითბოცვლის პროცესებში. წონასწორული სისტემის ყველა ნაწილში ტემპერატურის თანაბრობა არის თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონის ერთ-ერთი ფორმულირება. თუ a სისტემა იმყოფება თბურ წონასწორობაში b სისტემასთან, ხოლო ეს უკანასკნელი, თავის მხრივ, წონასწორობაშია მესამე c სისტემასთან, a და c სისტემებიც იქნებიან ერთმანეთთან თერმოდინამიკურ წონასწორობაში და კონტაქტის დროს, მათ შორის სითბოცვლა არ მოხდება. თუ $T_a = T_b$, $T_b = T_c$, მაშინ $T_a = T_c$.

თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონიდან გამომდინარეობს, რომ სისტემას განსაზღვრული ფიქსირებული ტემპერატურა შეიძლება მხოლოდ წონასწორულ მდგომარეობაში ქონდეს.

II.5. თერმოდინამიკის პირველი კანონი

წარმოებაში ხშირად ვხვდებით ქიმიურ და ბიოქიმიურ პროცესებს, გარდაქმნებს რომელთაც ახლავს სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა. ქიმიურ რეაქციებთან დაკავშირებული სხვადასხვა ტექნოლოგიური პროცესის ენერგეტიკული დანახარჯის განსაზღვრა შესაძლებელია სითბური ეფექტების გათვალისწინებით, რომელთაც თერმოქიმია სწავლობს. ენერჯის მუდმივობის კანონი გამორიცხავს გარემოს შეცვლის შესაძლებლობას. მისმა აღმოჩენამ დაასრულა უსაფუძვლო ცდები შეექმნათ მუდმივი ძრავა, რომელიც ენერჯის მიწოდების გარეშე შეასრულებდა მუშაობას. ენერჯის მუდმივობის კანონის საფუძველზე სითბური ეფექტი შეიძლება გამოითვალოს იმ კანონზომიერებების გათვალისწინებით, რომლებსაც თერმოდინამიკის I კანონი გვთავაზობს. მოვიყვანოთ მისი რამდენიმე ფორმულირება:

1. ენერჯია არაფრისაგან არ წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება, ერთი სახის ენერჯია გარდაიქმნება სხვა სახის ენერჯიად – ეს ბუნების ფუნდამენტური კანონია (ენერჯის შენახვისა და გარდაქმნის კანონი - მაიერი);

2. ერთი სახის ენერჯია სხვა სახის ენერჯიად გარდაიქმნება ზუსტად ეკვივალენტური რაოდენობით (ჯოული, მაიერი);

3. შეუძლებელია ისეთი მანქანის შექმნა, რომელიც იმუშავებს და შეასრულებს სასარგებლო მუშაობას ენერჯის მიწოდების გარეშე;

4. პირველი გვარის მუდმივი ძრავას არსებობა შეუძლებელია (ოსტვალდი).

5. იზოლირებული სისტემის ენერჯია მუდმივია (ჯოული).

თერმოდინამიკის I კანონის მათემატიკური გამოსახულებაა $\delta q = dU + \delta W$.

თუ სისტემას უსასრულოდ მცირე δq სითბოს გადავცემთ, შიგა ენერჯის ნამატი იქნება dU , შესრულებული მუშაობა კი $-\delta W$

$$dU = \delta q - \delta W.$$

dU დამოკიდებულია მხოლოდ სისტემის მდგომარეობაზე და არა ცვლილების გზაზე ან საშუალებაზე, რომლითაც სისტემა მივიდა მოცემულ მდგომარეობამდე. მისი ცვლილება წარმოადგენს dU სრულ დიფერენციალს. δq და δW არასრული დიფერენციალებია და არ გვიჩვენებს მათ ცვლილებას. δq არის გამოყოფილი ან შთანთქმული მცირე

სიდიდის სითბო და არა სითბოს ცვლილება; ასევე δW შესრულებული მცირე მუშაობაა და არა მისი ცვლილება. δq და δW დამოკიდებულია პროცესის მიმდინარეობის გზაზე, ისინი არ წარმოადგენენ მდგომარეობის ფუნქციას; ეს არის შიგა ენერჯიის, სითბოსა და მუშაობის განსხვავების საფუძველი.

II.6. თერმოქიმია

რთული ბიოქიმიური პროცესის დროს რომელიც ადამიანის ორგანიზმში მიმდინარეობს საკვების შეთვისების დროს, ენერჯია გამოიყოფა სითბოს სახით. არა მხოლოდ ბიოქიმიური, არამედ ნებისმიერი ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს სითბოს გამოყოფით ან შთანთქმით. თუ რეაქციის ტოლობას აქვს მითითებული სითბური ეფექტი მას თერმოქიმიური რეაქცია ეწოდება.

ქიმიური თერმოდინამიკის ნაწილს, რომელიც ქიმიური რეაქციების, ფაზური გარდაქმნების, ნივთიერების გახსნის და სხვ. სითბურ ეფექტებს სწავლობს თერმოქიმია ეწოდება.

ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი არის სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ან შთანთქმდება რეაქციის დროს, როდესაც სისტემაში

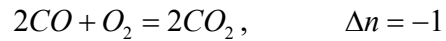
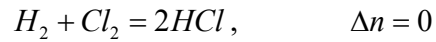
არავითარი მუშაობა არ სრულდება, გარდა გაფართოების მუშაობისა და რეაქციის პროდუქტების იგივე ტემპერატურა აქვთ, რაც საწყის ნივთიერებებს.

რეაქციის სითბური ეფექტი არის შიგა ენერჯიის ცვლილება მუდმივი მოცულობის პირობებში ან ენთალპიის ცვლილება მუდმივი წნევის პირობებში. პროცესის სითბო და რეაქციის სითბური ეფექტი ერთმანეთისაგან პრინციპულად განსხვავდება. პროცესის სითბო დამოკიდებულია მისი მიმდინარეობის გზაზე, ხოლო რეაქციის სითბური ეფექტი – არა.

ქიმიურ რეაქციებს, სადაც მითითებულია რეაქციის სითბური ეფექტი, თერმოქიმიური განტოლება ეწოდება $mM + nN = fF + eE + Q (\Delta H)$

ეგზოთერმული რეაქციის დროს გამოყოფილი სითბო (Q) თერმოქიმიაში დადებითი სიდიდეა, თერმოდინამიკაში კი იგივე სიდიდე (q) – უარყოფითი. ენდოთერმული რეაქციის დროს გამოყოფილი სითბო (Q) თერმოქიმიაში უარყოფითია, ხოლო თერმოდინამიკაში (q) – დადებითი. ამიტომ $Q = -q$.
 $q = \Delta U = -Q_V$; $q = \Delta H = -Q_P$; $Q_P - Q_V = \pm \Delta nRT$

Δn მოლთა რიცხვის ცვლილებაა რეაქციაში,
 $\Delta n = n_2 - n_1$; მაგალითად,



ჰესის მიერ (1840წ) აღმოჩენილი და ექსპერიმენტულად დასაბუთებული კანონი წარმოადგენს თერმოდინამიკის პირველ კანონის ფორმულირებულს ქიმიური რეაქციისათვის. ჰესის კანონის საშუალებით შეიძლება განვსაზღვროთ ნებისმიერი რეაქციის სითბური ეფექტი მისი ჩატარების გარეშე, თუ ვიცით რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების წარმოქმნის ან წვის სითბოები. ჰესის კანონის თანახმად, რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებზე და არა რეაქციის მიმდინარეობის გზაზე.

მისი მეშვეობით, შეიძლება გამოვთვალოთ რეაქციის სითბური ეფექტი სტანდარტულ პირობებში ($T=298K$ და $P=101,3$ კპა).

ჰესის კანონიდან გამომდინარეობს შემდეგი შედეგები:

რეაქციის სითბური ეფექტი არის მიღებული ნივთიერებების წარმოქმნის სითბოთა ჯამისა და

აღებული ნივთიერებების წარმოქმნის სითბოთა ჯამის სხვაობა.

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{წარმ}})_{\text{მიღ}} - \sum (\Delta H_{\text{წარმ}})_{\text{აღებ}} .$$

რეაქციის სითბური ეფექტი არის საწყისი ნივთიერებების წვის სითბოთა ჯამისა და მიღებული ნივთიერებების წვის სითბოთა ჯამის სხვაობა.

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{წვ}})_{\text{საწ}} - \sum (\Delta H_{\text{წვ}})_{\text{მიღ}} .$$

წარმოქმნის სითბო სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება მარტივი ნივთიერებებიდან 1 მოლი ნაერთის მიღებისას სტანდარტულ პირობებში (101,3 კპა და 298K).

წვის სითბო სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა 1 მოლი ნაერთის სრული წვისას ჭარბ ჟანგბადში.

ნაერთების წარმოქმნის და წვის სითბოები მოცემულია ცნობარებში.

ნეიტრალიზაციის სითბო – სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ერთი გრამ-ეკვივალენტი მჟავას ერთ გრამ-ეკვივალენტი ტუტით განეიტრალების დროს. ერთი გრამ-ეკვივალენტი ძლიერი მჟავას გრამ-ეკვივალენტი ძლიერი ტუტით განეიტრალებისას გამოიყოფა ერთი და იმავე რაოდენობის სითბო: 13,7 კკალ ანუ 57,1 კჯ.

გახსნის სითბო. სითხეების შერევას ან სითხეში მყარი ნივთიერებების გახსნას თან ახლავს სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა;

გახსნის სითბო არის 1 მოლი ნივთიერების იმ რაოდენობის გამხსნელში გახსნისას გამოყოფილი სითბო, რომ მიღებული ხსნარის შემდგომ განზაფხვას აღარ მოჰყვეს შესამჩნევი სითბური ეფექტი (გახსნის დიფერენციალური სითბო გამოითვლება).

გახსნის ინტეგრალური სითბო Q – 1 მოლი სუფთა ნივთიერების n მოლ გამხსნელში გახსნისას გამოყოფილი სითბოა, როდესაც გარკვეული მოლარობის ხსნარი წარმოიქმნება (იზომება).

კრისტალჰიდრატის წარმოქმნის სითბო შეიძლება გამოვთვალოთ უწყლო მარილის გახსნის სითბოსა და კრისტალჰიდრატის გახსნის სითბოთა სხვაობით.

ენტალპიის ცვლილებას, შიგა ენერჯიის ცვლილებასა და სითბოტევადობას კალორიმეტრით განსაზღვრავენ. კალორიმეტრის დანიშნულებაა სარეაქციო არის იზოლაცია გარემოსგან, რათა მინიმუმამდე იქნეს დაყვანილი მათ შორის სითბოცვლა. ტიპურ კალორიმეტრში სხვადასხვა ექსპერიმენტის დროს გამოყოფილ ან შთანთქმულ ენერჯიას გან-

საზღვრავენ $q = [K + mC]\Delta T$ განტოლებით. სადაც q გამოყოფილი ან შთანთქმული სითბოა, K – ჭურჭლის მუდმივა, რომელიც გვიჩვენებს მთელი კალორიმეტრის ჭურჭლის $1^{\circ}C$ -ით გათბობისათვის საჭირო სითბოს რაოდენობას; C – კალორიმეტრში არსებული სითხის კუთრი სითბოტევადობა; ΔT – ტემპერატურის ცვლილება პროცესის მიმდინარეობისას. m – კალორიმეტრში მოთავსებული ნივთიერების რაოდენობა.

II.7. რეაქციის სითბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე - კირხჰოფის კანონი

საწარმო პროცესისათვის დამახასიათებელია ტემპერატურის ცვალებადობა, რომლის დიაპაზონი განისაზღვრება არა მარტო ტექნოლოგიური პირობებით, არამედ სეზონითაც. ზოგ შემთხვევაში ამ დიაპაზონმა შეიძლება მიაღწიოს ასეულობით გრადუსს, შესაბამისად სითბური ეფექტიც მნიშვნელოვნად განსხვავებული იქნება სხვადასხვა ტემპერატურაზე, ამიტომ მნიშვნელოვანია რეაქციის სითბური ეფექტის განსაზღვრა არასტანდარტულ პირობებში. ამის საშუალებას გვაძლევს კირხჰოფის კანონი. სითბური ეფექტის განსაზღვრად ნებისმი-

ერ ტემპერატურაზე გარდა პროცესის სითბური ეფექტისა სტანდარტულ პირობებში ΔH , ΔU , Q_p , Q_v , რომელიც განისაზღვრება ჰესის კანონით, აუცილებელია სითბოტევადობის ΔC_p -ს ან ΔC_v -ს ცვლილების ცოდნაც.

კირხჰოფის კანონის თანახმად, ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტის ტემპერატურული კოეფიციენტი (ΔC) რეაქციის შედეგად მიღებული და აღებული ნივთიერებების სითბოტევადობების სხვაობის ტოლია.

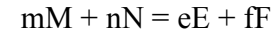
$$Q_{VT} = Q_{VT_{298}} - \int_{298}^{T_r} \Delta C_v dT, \quad Q_{PT} = Q_{PT_{298}} - \int_{298}^{T_r} \Delta C_p dT.$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT, \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

ეს განტოლებები კირხჰოფის კანონის მათემატიკური გამოსახვაა და საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ რეაქციის სითბური ეფექტი ნებისმიერ ტემპერატურაზე.

კირხჰოფის ფორმულების გამოსაყენებლად საჭიროა C_v -სა და C_p -ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გათვალისწინება, რადგან $C = a + bT + dT^2 + \dots$

სადაც a, b, d და ა.შ. მუდმივებია ინდივიდუალური ნივთიერებებისათვის და მათი მნიშვნელობები მოცემულია ცნობარებში. რეაქციისათვის



სითბოტევადობების ცვლილება გამოითვლება შემდეგნაირად

$$C_N = a_N + b_N T + d_N T^2$$

$$C_M = a_M + b_M T + d_M T^2$$

$$C_E = a_E + b_E T + d_E T^2$$

$$C_F = a_F + b_F T + d_F T^2$$

$$\Delta C = \Delta a + \Delta b T + \Delta d T^2$$

$$\Delta a = (e a_E + f a_F) - (n a_N + m a_M)$$

$$\Delta b = (e b_E + f b_F) - (n b_N + m b_M)$$

$$\Delta d = (e d_E + f d_F) - (n d_N + m d_M)$$

$$Q_T = Q_{298} - \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta d T^2) dT$$

$$Q_T = Q_{298} - \Delta a (T - 298) - \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta d}{3} (T^3 - 298^3).$$

ამრიგად, თერმოდინამიკის I კანონით განსაზღვრული კანონზომიერებები გვაძლევს საშუალებას ექსპერიმენტის ჩატარების გარეშე გამოვთვალოთ პროცესის სითბური ეფექტი, რასაც აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა ტექნოლოგიური ციკლის

სრულად წარმოების და ენერგეტიკული ბალანსის დადგენისათვის.

II.8. თერმოდინამიკის მეორე კანონი

თერმოდინამიკის პირველი კანონის მეშვეობით შეიძლება პროცესების ენერგეტიკული დახასიათება, მაგრამ შეუძლებელია ამ პროცესების მიმართულების დადგენა. ცხელი და ცივი სხეულების შეხებისას სითბო ცხელი სხეულიდან თავისთავად გადაეცემა ცივ სხეულს. თერმოდინამიკის პირველი კანონი არ დაირღვეოდა, პროცესი შებრუნებული მიმართულებით რომ წასულიყო, მაგრამ ეს თავისთავად არ მოხდება. ბუნებაში მრავალი პროცესი თავისთავად მიმდინარეობს, ქვა მოგორავს მთიდან, მდინარე მიედინება ბუნებრივ კალაპოტში, მეტალური ნატრიუმი ენერგიულად ურთიერთმოქმედებს წყალთან, რკინა თავისთავად იჟანგება, აირი ფართოვდება და ავსებს თავისუფალ მოცულობას. ეს პროცესები თავისთავად მიმდინარეობენ, სანამ არ დამყარდება წონასწორობა. ქვა შეიძლება ავიტანოთ ისევ მთაზე, მდინარის დინება შეიძლება შევაბრუნოთ, აირი შევკუმშოთ, მაგრამ ამისათვის საჭიროა დავხარჯოთ ენერგია და განვახორ-

ციელოთ არათავისთავადი პროცესი. მრავალი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესი შეიძლება იყოს თავისთავად მიმდინარე (ბუნებრივი), წონასწორული ან არათავისთავად მიმდინარე (არაბუნებრივი). მეცნიერებისა და ტექნიკისათვის მნიშვნელოვანია ამა თუ იმ პროცესის მიმართულების წინასწარ დადგენა. თერმოდინამიკის პირველი კანონის და მისგან გამომდინარე შედეგებიდან ვერ ხერხდება პროცესის მიმართულების წინასწარი პროგნოზი. თერმოდინამიკის პირველ კანონში გამოყენებულ სიდიდეთაგან ($\Delta U, \Delta H, \delta q, \delta A$) არც ერთი არ გამოდგება სისტემის მიმართულების განმსაზღვრელად, ვინაიდან მათი ცვლილების ნიშანი არ განსაზღვრავს თავისთავად მიმდინარე პროცესის მიმართულებას. იმისათვის რომ განისაზღვროს ნებისმიერი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის მიმართულება და წონასწორობის პირობები საჭიროა მოიძებნოს ისეთი ფუნქცია, რომლის ცვლილება მიგვანიშნებს პროცესის მიმართულებაზე.

II.9. კარნოს ციკლი. ენტროპია

კლაუზიუსის პრინციპის თანახმად, შეუძლებელია სითბოს თავისთავად გადაცემა შედარებით

დაბალი ტემპერატურის მქონე სხეულიდან მაღალი ტემპერატურის მქონე სხეულზე. (სითბოდ შეიძლება ვიგულისხმოთ სხეულის შიგა ენერგია). აქედან გამომდინარე, ტემპერატურა შეიძლება გამოვიყენოთ პროცესის თვითდინების მახასიათებელი კრიტერიუმის დასადგენად.

ტემპერატურის სითბოს რაოდენობასთან დასაკავშირებლად და თვითდინების მახასიათებელი ფუნქციის დასადგენად განვიხილოთ კარნოს ციკლი, რომელიც შედგება 4 შექცევადი პროცესისაგან და სრულდება მაქსიმალური მუშაობა.

სისტემა ეხება ორ სითბურ რეზერვუარს T_1 ტემპერატურის გამახურებელს და T_2 ტემპერატურის მაცივარს, $T_1 > T_2$.

1. თავდაპირველად სისტემის ტემპერატურაა T_1 , გამახურებელთან შეხებისას, მისგან მიღებული q_1 სითბოს ხარჯზე აირი იზოთერმულად ფართოვდება V_1 -დან V_2 -მდე, და სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობა

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = q_1;$$

II.2 სურათზე AB იზოთერმია.

2. სისტემას მოვაცილოთ გამახურებელი და მივცეთ საშუალება შიგა ენერგიის ხარჯზე ადიაბატურად გაფართოვდეს V_2 -დან V_3 -მდე, რის გამოც სისტემის ტემპერატურა დაეცემა. ამ დროს შესრულებული მუშაობა

$$W_2 = C_V(T_1 - T_2);$$

II.2 სურათზე BC ადიაბატია.

3. სისტემა შევახოთ მაცივარს, სითბოს რაოდენობა, რომელსაც იგი გადასცემს მაცივარს იქნება q_2 . T_2 -ზე სისტემა იზოთერმულად შეიკუმშება V_3 -დან V_4 -მდე, აირის შიგა ენერგია უცვლელი რჩება ამ დროს სისტემაზე შესრულებული მუშაობა

$$W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -q_2$$

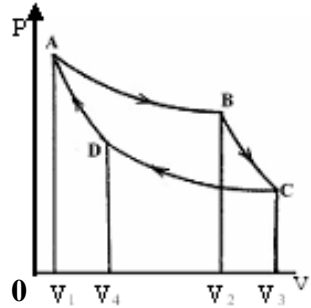
II.2 სურათზე CD იზოთერმია.

4. აირის ადიაბატური შეკუმშვით მოცულობა მცირდება V_4 -დან V_1 -მდე და სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას, აირის საწყისი ტემპერატურა T_1 -ს გაუტოლდება და შიგა ენერგია მუშაობის ტოლი სიდიდით გაიზრდება. $\Delta U = W_4$;

$$W_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2);$$

II.2 სურათზე DA ადიაბატია.

სისტემა უბრუნდება რა საწყის მდგომარეობას, მისი შიგა ენერგია უცვლელია, სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობა W , ციკლში შესრულებული ყველა მუშაობის ჯამია.



ნახ. II.2. კარნოს ციკლი

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4, \quad \text{რადგან } W_2 = -W_4$$

$$W = W_1 + W_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = q_1 - q_2,$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad \text{ამიტომ } W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

გამახურებლიდან მიღებული სითბო

$$q = q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

კარნოს ციკლის მარგი ქმედების კოეფიციენტი

$$\eta = \frac{W}{q} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{q_1 - q_2}{q_1},$$

$$\eta = \frac{W}{q} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

$$\text{ან } \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}, \quad \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0.$$

q_1 გამახურებლიდან მიღებული სითბოა, q_2 — მაცივრისათვის გადაცემული სითბო.

ნებისმიერი შექცევადი ციკლი შეიძლება შევცვალოთ უსასრულოდ მცირე შექცევადი ციკლების დიდი რიცხვით:

$$\frac{\delta q'_1}{T'_1} - \frac{\delta q'_2}{T'_2} + \frac{\delta q''_1}{T''_1} - \frac{\delta q''_2}{T''_2} + \dots = 0,$$

$$\sum \frac{\delta q}{T} = 0, \quad \oint \frac{\delta q}{T} = 0,$$

$\frac{\delta q}{T}$ დაყვანილი სითბოა. კარნოს შექცევად ციკლში დაყვანილ სითბოთა ალგებრული ჯამი ნულის ტოლია.

თუ ინტეგრალი ჩაკეტილი კონტურით ნულის ტოლია, არსებობს ისეთი ფუნქცია, რომლის

სრული დიფერენციალი ინტეგრალქვეშა გამოსახულების ტოლია.

$$dS = \frac{\delta q}{T}.$$

ამ ფუნქციას კლაუზიუსმა ენტროპია (S) უწოდა.

$\int \frac{\delta q}{T}$ ინტეგრალის სიდიდე დამოკიდებულია არა პროცესის მიმდინარეობაზე, არამედ სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებზე:

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S$$

ენტროპია ბერძნულად გარდაქმნას ნიშნავს. იგი წარმოადგენს მდგომარეობის ცალსახა ფუნქციას. ენტროპია ქაოტურობის, უწესრიგობის საზომია, იგი ადიტიური სიდიდეა. წონასწორული სისტემის ენტროპია ამ სისტემის შემადგენელი ნაწილების ენტროპიათა ჯამის ტოლია. ქიმიური რეაქციის დროს $\Delta S = \sum S_{\text{მიღ}} - \sum S_{\text{აღებ}}$.

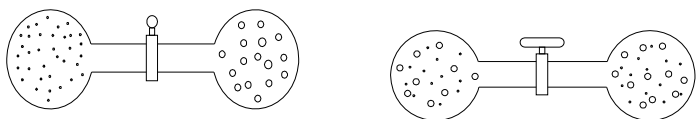
ენტროპია ექსტენსიური სიდიდეა და დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე.

იზოლირებულ სისტემაში ბუნებრივი (თავისთავადი) პროცესებისათვის $dS < \frac{\delta q}{T}$, როდესაც სის-

ტემა მიისწრაფვის წონასწორობისაკენ ენტროპია იზრდება $\Delta S > 0$;

არაბუნებრივი პროცესების დროს $dS > \frac{\delta q}{T}$ და ენტროპია მცირდება $\Delta S < 0$; როდესაც სისტემაში მყარდება წონასწორობა $dS = \frac{\delta q}{T}$, ენტროპია აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას და მისი ცვლილება ნულის ტოლია $\Delta S = 0$.

როგორ განვსაზღვროთ ენტროპიის საშუალებით მოხდება თუ არა გარდაქმნა? განვიხილოთ სისტემა, რომელიც ერთმანეთთან ონკანით შეერთებული ორი ჭურჭლისაგან შედგება და მათში სხვადასხვა აირია მოთავსებული; თუ ონკანს გაუხსნით, აირები დიფუზიით შეერევა და აღმოჩნდება უფრო მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში, ვიდრე შეერევამდე იყო. შესაბამისად, შერევის შემდეგ მათ აქვთ მეტი ენტროპია. ამ დროს არ ხდება ენერჯიის ცვლილება, აირთა ჯამური ენთალპია შერევამდე და შემდეგ ერთნაირია. აირთა ნარევი ენერჯიის განაწილება უფრო ქაოტურია.



ბევრ ქიმიურ რეაქციაში მიმდინარეობს ენერგიის გადანაწილება. მაგალითად, წვის დროს გამოყოფა ენერგია და გადაეცემა გარემოს. ყველა პროცესის დროს, რომელიც ნაწილაკთა მოძრაობით მიმდინარეობს – აირთა გაფართოება წნევის შემცირებით, სხეულების თერმული გაფართოება, გაღებობა, აორთქლება, დესორბცია, მოლეკულათა დისოციაცია თავისუფალ ატომებად და სხვა – ენტროპია იზრდება. ამგვარად, ენტროპია შეიძლება მივიღოთ ენერგიის გადანაწილების საზომად. ქიმიური რეაქციის პროცესში ყოველთვის ხდება ენერგიის მიმოცვლა გარემოსა და სარეაქციო არეს შორის; ამავე დროს, იცვლება ენტროპიაც. სწორედ ეს ცვლილება, ენთალპიის ცვლილებასთან ერთად, უნდა გავითვალისწინოთ, თუ გვინდა ვიწინასწარმეტყველოთ, ქიმიური რეაქციის თავისთავად წარმართვის შესაძლებლობა.

ცალკეული ნივთიერებებისათვის ენტროპიის რიცხვითი მნიშვნელობა სტანდარტულ პირობებში (ΔS_{298}) მოცემულია ცნობარებში.

ენტროპიის განზომილებაა ჯ/მოლი.გრად., ჯ/კგ.K ან კალ/მოლი.გრად.

II.10. ენტროპიის ცვლილების გამოთვლა სხვადასხვა პროცესისათვის

ენტროპიის განსაზომი ხელსაწყო არ არსებობს, მას გამოითვლიან. სხვადასხვა პროცესისათვის ენტროპია სხვადასხვაგვარად გამოითვლება:

1. იზოთერმულ პროცესში ფაზური გარდაქმნის დროს

$$\Delta S = \frac{L}{T} ,$$

სადაც L ფაზური გარდაქმნის სითბოა.

2. მუდმივი წნევის პირობებში T_1 -დან T_2 -მდე ნივთიერების გათბობისას

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT ,$$

ხოლო მუდმივი მოცულობის დროს

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_V}{T} dT .$$

3. როდესაც იცვლება იდეალური აირის V და T ან P და T ენტროპიის ცვლილება შემდეგი განტოლებებით გამოითვლება:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

II.11. თერმოდინამიკის მეორე კანონის ფორმულირებები

თერმოდინამიკის მეორე კანონის რამდენიმე ფორმულირება არსებობს. მაგრამ მთავარი არის ის, რომ ყველა თავისთავად მიმდინარე პროცესში სისტემისა და მისი გარემოს ჯამური ენტროპია იზრდება.

1. იზოლირებული სისტემის მდგომარეობა მდგრადია, როდესაც მისი ენტროპია მაქსიმალურია (ფერმი).

2. ბუნებაში ყოველი ფიზიკური თუ ქიმიური პროცესი ისე მიმდინარეობს, რომ ამ პროცესში მონაწილე ყველა სხეულის ენტროპია იზრდება (პლანკი).

3. სითბო ცივი სხეულიდან ცხელ სხეულს თავისთავად მუშაობის შესრულების გარეშე ვერ გადაეცემა (კლაუზიუსი).

4. შეუძლებელია ისეთი პერიოდულად მოქმედი მანქანის არსებობა, რომელიც გამახურებლიდან

მიღებულ მთელ სითბოს მუშაობად გარდაქმნის მაცივრისათვის სითბოს ნაწილის გადაცემის გარეშე (პლანკი).

5. თერმოდინამიკური სისტემის ნებისმიერი მდგომარეობის უშუალო სიახლოვეს ისეთი მდგომარეობები არსებობს, რომლებიც უმნიშვნელოდ განსხვავდებიან, მაგრამ მათი მიღწევა სითბოცვლის გარეშე შეუძლებელია (კარათეოდორი).

6. მეორე გვარის მუდმივი ძრავას არარსებობის პრინციპი (ოსტვალდი).

შეუძლებელია ისეთი პერიოდულად მოქმედი მანქანის შექმნა, რომელიც ერთი წყაროს სითბოს განუსაზღვრელად გარდაქმნის მუშაობად (პერპეტუუმობილე), ასე რომ არა ოკეანეების, დედამიწის ქერქის, ატმოსფეროს გაცივებით მიღებულ სითბოს მუშაობად გარდაქმნიდნენ. ზემოთ ჩამოთვლილი ობიექტები სითბოს უშრეტი წყაროა და ასეთი მანქანა მუდმივმოქმედი იქნებოდა, მაგრამ თერმოდინამიკის მეორე კანონის თანახმად, ამგვარი მანქანის აგება შეუძლებელია.

სითბო მუშაობად შეიძლება გარდაქმნათ არა-იზოლირებულ პირობებში. ამისათვის საჭიროა განსხვავებული ტემპერატურის ორი წყარო – გამა-

ხურებელი (სითბოს წყარო) და მაცივარი (სითბოს მიმღები), რომელთა მეშვეობით მოხდება თბოგაცვლა; მეორე გვარის პერპეტუუმობილე შეუძლებელია. სითბოს მუშაობად ვერ გარდაექმნით, თუ არ იარსებებს სითბოს ნაკადი (ტემპერატურათა სხვაობა), ისევე, როგორც დამდგარი წყალი ვერ შეასრულებს მუშაობას, თუ არ იარსებებს წყლის დონეთა სხვაობა, ე.ი. დინება.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის რამდენიმე მათემატიკური გამოსახულება არსებობს:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T},$$

$$\eta \leq \frac{W}{q} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

$$\frac{dW}{q} = \frac{dT}{T}, \quad dW \leq q \frac{dT}{T}.$$

η - მარგი ქმედების კოეფიციენტი.

$T + dT$ ტემპერატურის სხეულიდან T ტემპერატურის სხეულზე q სითბოს შექცევადად გადაცემის დროს სრულდება dW მუშაობა, ხოლო შეუქცევი პროცესის დროს შესრულებული მუშაობა $q \frac{dT}{T}$ -ზე ნაკლებია.

ტოლობის ნიშანი ყველგან შექცევადი პროცესებისთვის არის, უტოლობის კი შეუქცევადი პროცესებისათვის.

II.12 თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება

თერმოდინამიკის II კანონის თანახმად $\delta q \leq TdS$, თუ ამ მნიშვნელობას შევიტანთ თერმოდინამიკის I კანონის გამოსახულებაში $dU = \delta q - PdV$ მივიღებთ:

$$dU \leq TdS - PdV;$$

იზობარულ პირობებში $H = U + PV$, გავაღიფერენციროთ და შევიტანოთ dU -ს მნიშვნელობა, მივიღებთ: $dH \leq TdS - PdV + VdP + PdV$, საიდანაც $dH \leq TdS + VdP$;

თერმოდინამიკის I და II კანონების გაერთიანებული განტოლებებია:

იზოქორულ პირობებში:

$$dU \leq TdS - PdV,$$

იზობარულ პირობებში:

$$dH \leq TdS + VdP.$$

ნაკლებობის ნიშანი თავისთავად მიმდინარე პროცესებს შეესაბამება, ხოლო ტოლობისა წონასწორობას.

ამ განტოლებებიდან გამომდინარეობს, რომ შიგა ენერჯის ნაწილი მუშაობის შესრულებაზე იხარჯება, ხოლო ნაწილი (TdS) მუშაობად არ გარდაიქმნება და მას ბმული ენერჯია ეწოდება. ბმული ენერჯის საზომია ენტროპია.

II.13. ჯიბსისა და ჰელმჰოლცის ენერჯიები (თერმოდინამიკური პოტენციალები)

ენტროპიის ცვლილებით განისაზღვრება პროცესის მიმართულება იზოლირებულ სისტემებში, მაგრამ ყველა რეალური სისტემა არაიზოლირებულია. მათი დიდი უმეტესობა, მათ შორის წარმოების სხვადასხვა დარგის აპარატები, ღია სისტემებია. მათთვის ენტროპიის საშუალებით შეუძლებელია პროცესის მიმართულების დახასიათება. ამიტომ საჭიროა შემოვიტანოთ სხვა თერმოდინამიკური ფუნქცია – ჯიბსის (G) და ჰელმჰოლცის ენერჯიები (A). მათი საშუალებით შეიძლება განისაზღვროს თავისთავად მიმდინარე და წონასწორული პროცესების მიმდინარეობის პირობები არაიზოლირებულ სისტემებში.

რეალურად პროცესები არაიზოლირებულ სისტემებში მიმდინარეობს. საწარმოო პროცესები ყოველთვის სითბოს გადატანით მიმდინარეობს, ამიტომ მათი მიმართულების განსაზღვრისათვის სხვა კრიტერიუმი იქნა შემოტანილი.

მუშაობა, რომლის შესრულებაც შეუძლია სისტემას (ქიმიური რეაქციის მუშაობა) ადვილად გასაზომი სიდიდეა, ამიტომ თუ ვიპოვით ფუნქციას, რომლის ცვლილებას შესრულებული მუშაობით გამოვსახავთ, შესაძლებელი იქნება პროცესის მიმართულების დადგენა.

შეუქცევი იზოთერმული პროცესის მიმდინარეობისას მუშაობა სრულდება სისტემის თავისუფალი ენერჯის შემცირების ხარჯზე. მას იზოქორულ-იზოთერმულ ან ჰელმჰოლცის პოტენციალს უწოდებენ და A -თი აღნიშნავენ.

იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი (A) დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებზე და არა პროცესის მიმდინარეობის გზაზე. მისი მეშვეობით შეიძლება დავახასიათოთ სისტემის მდგომარეობა, რომლის მცირე ცვლილებას შეესაბამება იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალის უსასრულოდ მცირე ცვლილება:

$A = U - TS$;

$$dA \leq -SdT - PdV;$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S,$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P.$$

მოცულობისა და ტემპერატურის გაზრდისას იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი მცირდება.

პრაქტიკაში პროცესების უმეტესობა მუდმივი წნევის პირობებში მიმდინარეობს. ამ დროს მუშაობა სრულდება იზობარულ-იზოთერმული ან ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის შემცირების ხარჯზე მას ჯიბსის პოტენციალს უწოდებენ და G -თი აღნიშნავენ. $G = H - TS$; $dG \leq -SdT + VdP$;

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი მცირდება ტემპერატურისა და წნევის გაზრდით.

ტოლობა შეესაბამება წონასწორულ პროცესს, ხოლო ნაკლებობა თავისთავად მიმდინარე პროცესს.

როდესაც სისტემა მიისწრაფვის წონასწორობისაკენ, იზოქორულ-იზოთერმული ΔA (ჰელმჰოლ-

ცის) და იზობარულ-იზოთერმული ΔG (ჯიბსის) პოტენციალები მცირდება: $\Delta A < 0$, $\Delta G < 0$, ხოლო, როდესაც სისტემა მიაღწევს წონასწორობას, მათი მნიშვნელობები მინიმალურია, ცვლილება კი – ნულის ტოლი, $\Delta A = 0$, $\Delta G = 0$. ცალკეული ნივთიერებებისათვის ΔA_{298} და ΔG_{298} პოტენციალების მნიშვნელობები სტანდარტულ პირობებში მოცემულია ცნობარებში. მათი განზომილებაა: ჯ/მოლი ან კჯ/მოლი, კალ/მოლი, კკალ/მოლი.

თერმოდინამიკური ფუნქციები – U , H , A , G მჭიდრო კავშირშია ერთმანეთთან. მათ სისტემის მახასიათებელი ფუნქციები ეწოდება. მახასიათებელი ფუნქციების საშუალებით შეიძლება განისაზღვროს სისტემის თერმოდინამიკური თვისებები, ასევე წონასწორული პროცესის მაქსიმალური მუშაობა. მათი სრული დიფერენციალები შემდეგნაირად გამოსახება:

$$dU \leq TdS - PdV,$$

$$dA \leq -SdT - PdV,$$

$$dH \leq TdS + VdP,$$

$$dG \leq -SdT + VdP.$$

II.14. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება

იზოქორული და იზობარული პროცესების უმრავლესობა არასტანდარტულ, განსხვავებულ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. თავისუფალი ენერჯის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე გვაძლევს ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება.

$$d\left(\frac{W}{T}\right) = -\frac{QdT}{T^2}, \quad d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}dT,$$

$$d\left(\frac{\Delta A}{T}\right) = -\frac{\Delta U}{T^2}dT.$$

ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებები მოცემულია დიფერენციალური სახით, სადაც W პროცესის მიმდინარეობის დროს შესრულებული მუშაობაა, Q – რეაქციის სითბური ეფექტი. ΔG – თავისუფალი ენერჯია მუდმივი წნევის დროს, ან იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი, ΔH – რეაქციის სითბური ეფექტი იზობარულ პირობებში გამოსახული ენთალპიის ცვლილებით. ΔA – თავისუფალი ენერჯია მუდმივი მოცულობის პირობებში ან იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი, ΔU – რეაქციის სითბური ეფექტი იზოქორულ პირობებში, გამოსახული შიგა ენერჯიის ცვლილებით.

ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებების ინტეგრალური ფორმებია:

$$W = -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{QdT}{T^2} + const,$$

$$\Delta G = -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta HdT}{T^2} + const,$$

$$\Delta A = -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta UdT}{T^2} + const.$$

ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლების ამოსახსნელად უნდა ვიცოდეთ პროცესის სითბური ეფექტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება (კირხჰოფის კანონი). ტემპერატურის გაზრდით ჯიბსისა და ჰელმჰოლცის ენერჯიები მცირდება. როდესაც პროცესი ეგზოთერმულია $\Delta H < 0, \Delta U < 0$ ტემპერატურის გაზრდისას შეიძლება თავისთავად მიმდინარე პროცესების გააქტიურება და სრულდება მაქსიმალური მუშაობა.

II.15. ქიმიური პოტენციალი

dU, dH, dA და dG მახასიათებელი ფუნქციებით შეიძლება სისტემის მდგომარეობის დახასიათება, თუ პროცესის დროს სისტემის შედგენილობა არ იცვლება. ქიმიური რეაქციის დროს კი იცვლება

ფაზათა შედგენილობა და საჭიროა ამ ცვლილებების აღრიცხვა, რაც ქიმიური პოტენციალის საშუალებით ხდება. ქიმიური პოტენციალი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების ინტენსიურობის ფაქტორს წარმოადგენს.

თუ სისტემის შედგენილობა იცვლება i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვით, როცა P, T და დანარჩენი კომპონენტების რაოდენობა უცვლელია, სისტემის მახასიათებელი იზობარული G პოტენცი-

ალი შეიცვლება $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$ სიდიდით. იზობარული

პოტენციალის კერძო წარმოებულ i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვის მიმართ არის ქიმიური პოტენციალი.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_1, n_2, \dots, n_k} = \mu_i;$$

$$d\mu = RT \ln P; \quad \mu = \mu^0 + RT \ln P;$$

სადაც μ^0 იდეალური აირის სტანდარტული ქიმიური პოტენციალია, როცა $P=101,3$ კპა, $T=298K$. იდეალური ხსნარებისათვის $d\mu = RT d \ln N_i$ ან $d\mu = RT d \ln c$. სადაც N_i i -ნივთიერების მოლური წილია ხსნარში, ხოლო c -ხსნარის კონცენტრაცია

$$\mu = \mu^0 + RT \ln N_i \quad \text{ან} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln c.$$

რეალური აირებისათვის $d\mu = RT d \ln f$, სადაც f ფუგეტიურობაა.

რეალური ხსნარისათვის $d\mu = RT d \ln a$,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a; \quad a = \gamma \cdot N \quad \text{ან} \quad a = \gamma \cdot c.$$

სადაც a აქტიურობაა, γ - აქტიურობის კოეფიციენტი და გვიჩვენებს რეალური ხსნარის იდეალურისაგან გადახრის სიდიდეს.

განზავებულ ხსნარებში აქტიურობა და კონცენტრაცია ერთმანეთის ტოლია, მაშინ $\gamma = 1$.

ქიმიური პოტენციალი თერმოდინამიკური პარამეტრების ნამატის საზომია, როცა ერთ-ერთი კომპონენტის მოლთა რიცხვი იცვლება. ეს ცვლილება გავლენას ახდენს სხვა კომპონენტების კონცენტრაციაზეც, ამიტომ სისტემის სრულად დასახასიათებლად უნდა გავითვალისწინოთ $\sum \mu_i dn_i$.

იდეალური აირისა და იდეალური ხსნარის განმარტებები იხილეთ თანდართულ ტერმინოლოგიურ ლექსიკონში

$$dU \leq TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i ;$$

$$dA \leq -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i ;$$

$$dH \leq TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i ;$$

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i .$$

ქიმიურ რეაქციაში მორეაგირე ნივთიერებათა ქიმიური პოტენციალები გათანაბრებისაკენ მიისწრაფვის და წონასწორობისას ყველა კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი ერთმანეთის ტოლია; ქიმიურ პოტენციალებს შორის განსხვავება განაპირობებს ქიმიურ რეაქციას.

III. ქიმიური წონასწორობა

III.1. პომოგენური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა

თერმოდინამიკის II კანონის თანახმად, თავისთავად მიმდინარე პროცესს ახლავს სისტემის თავისუფალი ენერჯიის შემცირება და იგი მთავრდება წონასწორობის დამყარებით.

წონასწორული მდგომარეობა დამოკიდებულია გარემო პირობებზე და მათი ცვლილება განაპირობებს წონასწორობის შეცვლას (გავისხენოთ ლე-შატელიეს პრინციპი). ქიმიური რეაქცია შექცევადია, თუ რეაქციის საწყის და საბოლოო პროდუქტებს ერთსა და იმავე პირობებში შეუძლია ურთიერთგარდაქმნა. როდესაც პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე გაუტოლდება შებრუნებული რეაქციის სიჩქარეს მყარდება წონასწორობა.

განვიხილოთ აირად ფაზაში მიმდინარე შექცევადი რეაქცია (ზოგადად):



წონასწორულ რეაქციას ახასიათებენ წონასწორობის K მუდმივათი.

მუდმივი წნევის პირობებში მიმდინარე რეაქციის წონასწორობის მუდმივა გამოისახება K_p – თი.

$$\frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_P$$

სადაც P_M, P_N, P_A და P_B მიღებული და აღებული ნივთიერებების პარციალური წნევებია, ხოლო m, n, a, b – სტექიომეტრიული კოორფიციენტები.

მუდმივი მოცულობის პირობებში მიმდინარე რეაქციების წონასწორობის მუდმივა გამოისახება K_c – თი.

$$K_c = \frac{c_M^m \cdot c_N^n}{c_A^a \cdot c_B^b} .$$

რეალურ სისტემებში წნევის ნაცვლად იყენებენ ფუგიტიურობას f , ხოლო კონცენტრაციის ნაცვლად – a აქტიურობას.

$$K_F = \frac{f_M^m \cdot f_N^n}{f_A^a \cdot f_B^b} , \quad K_a = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b} .$$

წონასწორობის მუდმივას გამოსახულებიდან ჩანს, რომ ერთ-ერთი მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციის შეცვლა იწვევს დანარჩენი ნივთიერებების კონცენტრაციათა ისეთ ცვლილებას, რომ იგი წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობაზე გაგლენას არ ახდენს. ამ დროს წონასწორული კონცენტრაციების ნამრავლის ფარდობა უცვლელი რჩება.

წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობაზე გაგლენას ახდენს ტემპერატურა, წნევა (აირადი რეაქციებისათვის), რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების მოლთა რიცხვის ცვლილება, რეაქციაში შემავალი ნივთიერებების თანაფარდობა.

წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობით შეიძლება ვიმსჯელოთ, რამდენად შორს მიდის რეაქცია. თუ წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობა დიდია, ე.ი. მრიცხველი მეტია მნიშვნელზე და რეაქციის პროდუქტები დიდი რაოდენობით მიიღება.

III.2. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება

წონასწორობის მუდმივა განსაზღვრავს წონასწორობის პირობებს, როცა კონცენტრაციები წონასწორულია. პროცესისათვის, რომელიც მიმდინარეობს მუდმივი ტემპერატურისა და მოცულობის პირობებში შეიძლება დაიწეროს, რომ

$$-\Delta G = W_p = RT(\ln K_P - \Delta \ln P),$$

$$-\Delta A = W_{\text{მ.კ.ს}} = RT(\ln K_C - \Delta \ln c),$$

სადაც c და P არაწონასწორული კონცენტრაცია და წნევაა.

ეს გამოსახულებები ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლებებია. ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას სრულდება მუშაობა. როცა $\ln K_c > \Delta \ln c$, რეაქცია პირდაპირი მიმართულებით წარიმართება $W_{\text{მუშ}} > 0$, თუ $\ln K_c < \Delta \ln c$, რეაქცია შებრუნებული მიმართულებით წარიმართება და $W_{\text{მუშ}} < 0$, როდესაც $\ln K_c = \Delta \ln c$, $W_{\text{მუშ}} = 0$ და სისტემა წონასწორულია.

ამრიგად, ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება საშუალებას გვაძლევს ვიწინასწარმეტყველოთ რეაქციის მიმართულება, თუ ცნობილი იქნება წონასწორობის მუდმივა, მორეაგირე და მიღებული ნივთიერებების კონცენტრაციები.

III.3. წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ვანტ-ჰოფის იზობარისა და იზოქორის განტოლებები

ტემპერატურის ცვლილებისას წონასწორობის მუდმივა იცვლება და საკმაოდ მნიშვნელოვნად. ამ ცვლილებას გამოსახავს ვანტ-ჰოფის იზობარისა და იზოქორის განტოლებები.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

$\frac{d \ln K}{dT}$ -ს ნიშანი განისაზღვრება რეაქციის

სითბური ეფექტის (ენტალპიის) ნიშნით. ენდოთერმული რეაქციისათვის, როცა ($\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$), ტემპერატურის გაზრდით წონასწორობის K მუდმივა იზრდება ანუ წონასწორობა გადაინაცვლებს რეაქციის პროდუქტების ზრდისკენ. ეგზოთერმული რეაქციისათვის, როცა ΔH უარყოფითია ($\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$), წონასწორობის K მუდმივა ტემპერატურის გაზრდით მცირდება, რეაქცია გადაინაცვლებს ეგზოთერმული რეაქციის საპირისპირო მიმართულებით, საწყისი ნივთიერებების ზრდისკენ. როდესაც რეაქციის სითბური ეფექტი ნულს მიუახლოვდება (ან ძალზე მცირეა), რეაქციის წონასწორობის K მუდმივა ტემპერატურაზე არ იქნება დამოკიდებული.

ნაერთები, რომლებიც სითბოს შთანქმით მიიღება (ენდოთერმული), მეტად მდგრადია უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ხოლო ეგზოთერმული ნაერთები მეტად მდგრადია უფრო დაბალ ტემპერატურაზე.

III.4. თერმოდინამიკის მესამე კანონი (ნერნსტის სითბური თეორემა)

ისევე როგორც თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების შემთხვევაში, თერმოდინამიკის მესამე კანონისაც რამდენიმე ფორმულირება არსებობს:

1. ნებისმიერი თერმოდინამიკურად წონასწორული პროცესის ენტროპია აბსოლუტურ ნულზე უნლის ტოლია (პლანკის პოსტულატი).

2. აბსოლუტური ნული მიუღწეველია.

3. აბსოლუტურ ნულთან მიახლოებისას ენთალპის (ΔH) და ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის (ΔG) მნიშვნელობები ერთმანეთს უახლოვდება (ნერნსტის სითბური თეორემა).

თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონებიდან გამომდინარე, ექსპერიმენტის საფუძველზე შეიძლება განვსაზღვროთ წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულება, მაგრამ ექსპერიმენტის გარეშე ეს ვერ ხერხდება. ნერნსტმა დაამტკიცა, რომ, თუ თერმოდინამიკის პირველ და მეორე კანონებს შევავსებთ სითბური თეორემით, შესაძლებელი გახდება ექსპერიმენტის

ჩატარების გარეშე სისტემის წონასწორული მდგომარეობის პროგნოზი.

ამრიგად, თერმოდინამიკის მესამე კანონის საფუძველზე შეიძლება განვსაზღვროთ ქიმიური რეაქციის წონასწორობის პირობები, ნივთიერებათა წონასწორობის განმსაზღვრელი პარამეტრების გაზომვის გარეშე (კონცენტრაციის ან პარციალური წნევის). გარდა ამისა, გაჩნდა ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებისა და ფაზური გადასვლებისათვის ყველა თერმოდინამიკური მდგომარეობის ფუნქციის განსაზღვრის შესაძლებლობა.

IV. წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემაში
IV.I. ჯიბის ფაზათა წესი

დუღილი, გამყარება, ალოტროპიული გარდაქმნები ნივთიერებათა ფაზური მდგომარეობის ცვლილების მაგალითებია და ნივთიერების ქიმიური შედგენილობის ცვლილების გარეშე მიმდინარეობს.

ფაზური წონასწორობის ძირითადი კანონი ჯიბსმა ჩამოაყალიბა. იგი ამყარებს კავშირს კომპონენტებს, ფაზასა და თავისუფლების ხარისხთა რიცხვს შორის.

ფაზის (F) განმარტება ჩვენთვის უკვე ცნობილია.

კომპონენტი (K) არის ქიმიურად ერთგვაროვანი ნივთიერება, სისტემის შემადგენელი ნაწილი, რომელიც შეიძლება სისტემიდან გამოვეოთ და რომელსაც დამოუკიდებლად არსებობა შეუძლია. აგალითად, $NaCl$ -ის წყალხსნარი შეიცავს Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- იონებს, ასევე H_2O -სა და $NaCl$ -ს; ესენი სისტემის შემადგენელი ნაწილებია, ხოლო კომპონენტი ამათგან ორია – H_2O და $NaCl$.

თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი (S) ეწოდება სისტემის თერმოდინამიკური მდგომარეობის განმსაზღვრელი იმ დამოუკიდებელი ცვლადების რი-

ცხვს, რომელთა ცვლილება არ იწვევს ფაზათა რიცხვის ცვლილებას. ჯიბის ფაზათა წესის თანახმად, წონასწორულ სისტემაში, რომელზედაც გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა და ტემპერატურა ახდენს გავლენას, თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი უდრის კომპონენტების რიცხვს, მინუს ფაზათა რიცხვი და პლიუს ორი. $S = K - F + 2$. თუ სისტემაზე გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა ან ტემპერატურა ახდენს გავლენას, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი ერთით მცირდება $S = K - F + 1$. ხოლო მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის დროს $S = K - F$.

თუ სისტემის მდგომარეობაზე გავლენას ახდენს ელექტრული, ან მაგნიტური ველი, მიზიდულობის ველი ან სხვა ფაქტორები, საჭიროა მათი გათვალისწინება. ზოგადად, როცა სისტემაზე n სხვადასხვა ფაქტორი მოქმედებს თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი შემდეგნაირად გამოითვლება

$$S = K - F + n.$$

თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი იზრდება კომპონენტთა რიცხვის მატებით და მცირდება ფაზათა რიცხვის გაზრდით. რადგან თავისუფლების ხარის-

ხთა რიცხვი უარყოფითი არ შეიძლება იყოს, ფაზათა რიცხვი $K+2$ -ზე მეტი ვერ იქნება.

ჯიბსის ფაზათა წესი ვრცელდება სისტემებზე, რომელთათვისაც შეზღუდულია როგორც ფაზათა, ისე კომპონენტების რიცხვისა. თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი განსაზღვრავს სისტემის ვარიანტულობას. არსებობს მონო-, დი- და ტრივარიანტული სისტემები. თუ $S=0$ ასეთი სისტემა ინვარიანტულია.

IV.2. კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება

ფაზათა თანაარსებობის დროს წონასწორობა დინამიურია. სითხესთან წონასწორობაში მყოფ ორთქლს ნაჯერი ორთქლი ეწოდება, ხოლო მის წნევას – ნაჯერი ორთქლის წნევა. იგი დამოკიდებულია სითხის ზედაპირის ფართობზე. თანაარსებობა შეუძლია მყარ და აირად ფაზებსაც, მაგალითად, ყინული – ორთქლი. ამ შემთხვევაშიც იხილავენ ნაჯერი ორთქლის წნევას.

კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლების საშუალებით შეიძლება განვსაზღვროთ სითხის ან მყარი ნივთიერების ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. მისი დიფერენციალუ-

რი სახეა $d \ln P = \frac{\lambda dT}{RT^2}$, სადაც λ ფაზური გარდაქმნის (აორთქლების, ლღობის და ა.შ.) სითბოა. ამ განტოლების ინტეგრირებით მივიღებთ:

$$\ln P = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT + const$$

ეს არის კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლების ინტეგრალური ფორმა.

IV.3. ერთკომპონენტიანი სისტემის წონასწორობის დიაგრამა

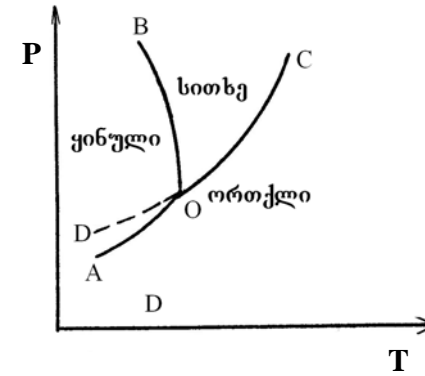
სისტემის ფაზური მდგომარეობა, გარე პირობებზე და სისტემის შედგენილობაზე დამოკიდებულებით, განისაზღვრება მდგომარეობის ან ფაზური დიაგრამით.

ერთკომპონენტიანი სისტემა შეიძლება იყოს როგორც ჰომოგენური, ისე ჰეტეროგენული. ერთი და იგივე ნივთიერება შეიძლება იყოს სხვადასხვა აგრეგატულ მდგომარეობაში (წყალი – სითხე, ორთქლი, ყინული).

თუ ნივთიერება რამდენიმე კრისტალურ მოდიფიკაციას გვაძლევს, განსაზღვრულ წნევასა და ტემპერატურაზე თითოეული ცალკე ფაზას წარმოადგენს. ჯიბსის ფაზათა წესის თანახმად,

ერთკომპონენტის სისტემაში თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 3 - F$; წონასწორულ ერთკომპონენტის სისტემაში ფაზათა მაქსიმალური რიცხვია სამი.

განვიხილოთ წყლის მდგომარეობის დიაგრამა საშუალო წნევისათვის, რომელზეც გარე ფაქტორებიდან ტემპერატურა და წნევა მოქმედებს (სურ. IV.1). წირებით შემოსაზღვრული არეები შეესაბამება AOB -ყინულის, BOC -სითხის, AOC -ორთქლის ფაზებს. თითოეულის შიგნით წნევა (P) და ტემპერატურა (T) ნებისმიერად შეიძლება ვცვალოთ, მაგრამ სისტემა მაინც ერთფაზიანი დარჩება. მისი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 1 - 1 + 2 = 2$ ასეთი სისტემა დივარიანტულია. OA, OB, OC წირებზე არის ორი მეზობელი ფაზა. მაგალითად, OC წირზე სითხისა და ორთქლის ფაზებია, შესაბამისად, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 1 - 2 + 2 = 1$. განსაზღვრულ ტემპერატურაზე ორთქლის წნევას ერთი მნიშვნელობა აქვს. ტემპერატურის შეცვლით წონასწორობა არ დაირღვევა, თუ წნევა მხოლოდ წირის გასწვრივ შეიცვლება.



სურ. IV.1. წყლის მდგომარეობის დიაგრამა

O წერტილში სამივე ფაზა წონასწორულ მდგომარეობაშია, $S = 1 - 3 + 2 = 0$; სისტემა ინვარიანტულია, T -სა და P -ს ნებისმიერი შეცვლით სისტემის წონასწორობა ირღვევა. (წყლისათვის O წერტილში $T = 273,16\text{K}$; $P = 610,48$ პა).

IV.4. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი

ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის მიზანია დაადგინოს დამოკიდებულება რთული, მრავალკომპონენტის სისტემის თვისებებსა და შედგენილობას შორის. ეს თვისებები განსაზღვრავს სისტემის წონასწორობას, იზომება ექსპერიმენტულად. სითბური, მოცულობითი, ელექტრული, მაგნიტური, ოპ-

ტიკური და სხვა თვისებების შესწავლის საფუძველზე აიგება მდგომარეობის დიაგრამა კოორდინატებით შედგენილობა – თვისება, რომლითაც მსჯელობენ სისტემის ფაზათა რიცხვის, მდგომარეობის საზღვრების, სხვადასხვა ფაზის თანაარსებობის პირობების, სისტემაში მიმდინარე ცვლილებების შესახებ.

ფიზიკურ-ქიმიურმა ანალიზმა ფართო გამოყენება პოვა მეტალურგიაში, სილიკატების ტექნოლოგიაში, მინერალოგიასა და მეცნიერების სხვა დარგებში.

IV.5. ევტექტიკური წერტილის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა კოორდინატებით: შედგენილობა-კრისტალიზაციის ტემპერატურა

დავუშვათ, რომ A და B კომპონენტები განუსაზღვრელად იხსნება ერთმანეთში თხევად მდგომარეობაში, ხოლო მყარ მდგომარეობაში არ გვაძლევს არც ხსნარს, არც ქიმიურ ნაერთს. სითხიდან გამოიყოფა სუფთა კომპონენტების, ცალკეული ფაზების სახით. ამ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამას, მუდმივი წნევის პირობებში, ასე აგებენ: ჯერ გარკვეული შედგენილობის გამლხვალ ნიმ-

უშს თანაბრად აცივებენ, დროის ტოლ შუალედებში აფიქსირებენ ტემპერატურას, აგებენ გაცივების წირს კოორდინატებით: გაცივების დრო – ტემპერატურა, ხოლო შემდეგ თვით დიაგრამას კოორდინატებით: შედგენილობა – ტემპერატურა (სურ. IV.2).

I შედგენილობა შეესაბამება სუფთა A კომპონენტს. T_1 ტემპერატურაზე იწყება მისი კრისტალიზაცია. გამოყოფილი სითბო ახდენს სისტემის გასაცივებლად წარმეული სითბოს კომპენსაციას და T_1 კრისტალიზაციის დამთავრებამდე უცვლელია (ჰორიზონტალური უბანი 1 წირზე), გამყარებული A ნიმუშის გაცივება ნელა მიმდინარეობს; T_1 ტემპერატურა გადაიზომება მდგომარეობის დიაგრამის მარცხენა ორდინატთა ღერძზე.

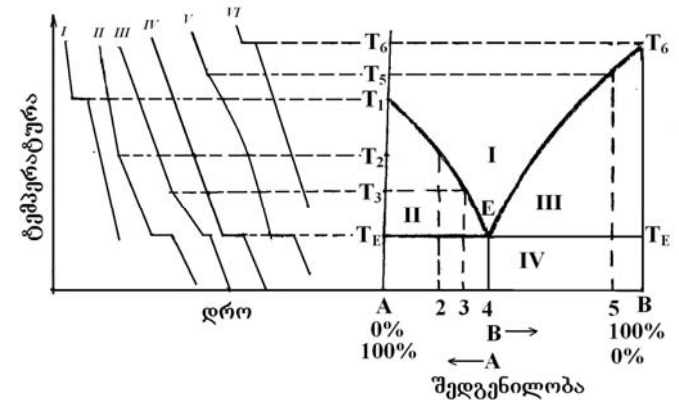
II შედგენილობის ნარევის გაცივებისას T_2 ტემპერატურაზე იწყება A კომპონენტის გამოყოფა, გამოყოფილი სითბო ანელებს გაცივების სიჩქარეს და წირი გარდატყდება. მდგომარეობის დიაგრამაზე II შედგენილობის ორდინატთა T_2 .

III შედგენილობის ნარევის გაცივების წირი ანალოგიურია II-ისა, მხოლოდ A ნივთიერების გამოკრისტალდება იწყება T_3 ტემპერატურაზე, მას-

ში B კომპონენტის სიჭარბის გამო II შედგენილობასთან შედარებით. მდგომარეობის დიაგრამაზე III შედგენილობის ორდინატაა T_3 . II და III გაცივების წირებზე არის კორიზონტალური უბანი – პლატო. T_E ტემპერატურაზე ხდება B კომპონენტის გამოკრისტალებაც.

IV შედგენილობის ნარევიში ნალსობი გაჯერებულია A და B კომპონენტების კრისტალებით. ასეთ შედგენილობას „ეკტექტიკურს“ უწოდებენ. ეკტექტიკური სითხე მყარდება შედგენილობის შეუცვლელად მუდმივ ტემპერატურაზე (გაცივების წირზე – პლატო). A და B კომპონენტების გამოკრისტალება მიმდინარეობს მუდმივ T_E ტემპერატურაზე. IV შედგენილობის ორდინატაა T_E .

V შედგენილობის ნარევის გაცივების წირი ანალოგიურია II და III ნარევების წირებისა; აქ T_5 ტემპერატურაზე იწყება B კომპონენტის გამოკრისტალება, გამოყოფილი სითბო ანელებს გაცივების სიჩქარეს, რის შედეგადაც წირი გარდატყდება, T_E ტემპერატურაზე კი იწყება A კომპონენტის გამოკრისტალებაც. მდგომარეობის დიაგრამაზე V შედგენილობის ორდინატაა T_5 .



სურ. IV.2. მდგომარეობის დიაგრამის აგება გაცივების წირების მიხედვით

VI გაცივების წირი B სუფთა კომპონენტისთვისაა. იგი A კომპონენტის გაცივების წირის ანალოგიურია.

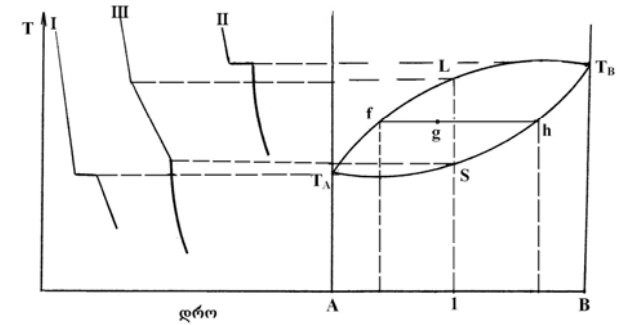
მდგომარეობის დიაგრამაზე $T_E - T_E$ წირს სოლიდუსის წირს უწოდებენ. მის ქვემოთ სისტემა A და B კომპონენტების კრისტალებისაგან შედგება (IV არე). მისი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 2 - 2 + 1 = 1$. T_1E და T_6E წირები – ლიკვიდუსის წირებია, მათ ზემოთ მხოლოდ თხევადი ფაზაა (I არე); აქ $S = 2 - 1 + 1 = 2$. II არეში თანაარსებობს 2 ფაზა – ცვლადი შედგენილობის ნალსობი და A ნივთიერების კრისტალები, $S = 2 - 2 + 1 = 1$. III არეც

ორფაზიანია – ცვლადი შედგენილობის ნალხობი და B ნივთიერების კრისტალები, $S = 2 - 2 + 1 = 1$.
 ევტექტიკის წერტილები სხვადასხვა სისტემისათვის სხვადასხვაა, ხოლო მოცემული სისტემისათვის ერთი და იგივეა.

IV.6. თხევად და მყარ მდგომარეობებში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემების მდგომარეობის დიაგრამა

ასეთ სისტემებს მსგავსი თვისებების იზომორფული კომპონენტები ქმნიან. IV.3 სურათზე მოცემულია თხევად და მყარ მდგომარეობებში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა და გაცივების წირები. $T_A L T_B$ ლიკვიდუსის წირის ზემოთ გვაქვს ნალხობი და სისტემა ერთფაზიანია. $T_A S T_B$ სოლიდუსის წირის ქვემოთ გვაქვს მყარი ხსნარი და სისტემა აქაც ერთფაზიანია, $S = 2 - 1 + 1 = 2$. სისტემა დივარიანტულია, ე.ი. მოცემულ ფარგლებში შეიძლება ნებისმიერად შეიცვალოს შედგენილობაც და ტემპერატურაც, ფაზათარიცხვის ცვლილების გარეშე. $T_A L T_B$ და $T_A S T_B$ წირებს შორის სისტემა ორფაზიანია – მყარი ხს-

ნარი და თხევადი ხსნარი. სისტემა მონოვარიანტულია, $S = 2 - 2 + 1 = 1$.



სურ. IV.3. თხევად და მყარ მდგომარეობებში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

წონასწორული ფაზების შედგენილობის განსასაზღვრად წირებს შორის ნებისმიერ G წერტილში ავლებენ აბცისთა ღერძის პარალელურ წრფეს, რომელიც ლიკვიდუსის $T_A L T_B$ წირთან f წერტილში, ხოლო $T_A S T_B$ სოლიდუსის წირთან h წერტილში გადაიკვეთება. f წერტილის შესაბამისი აბცისა იძლევა თხევადი ფაზის შედგენილობას, ხოლო h წერტილის შესაბამისი აბცისა – მყარი ფაზის შედგენილობას. გაცივების I და II წირები A და B სუფთა კომპონენტებისთვისაა, III წირი კი – I შედგენილობის ნარევისათვის.

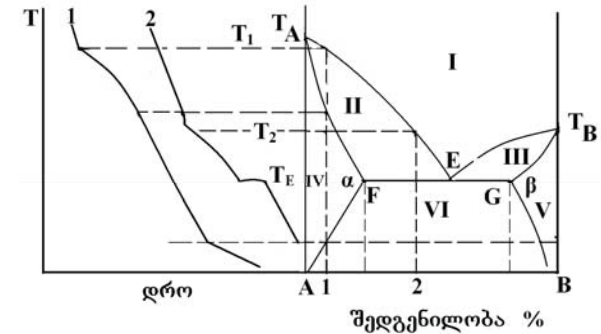
IV.7. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის სისტემების მდგომარეობის დიაგრამა

მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის სისტემის A კომპონენტში B კომპონენტის განსაზღვრული კონცენტრაციის ხსნარს – α ხსნარს უწოდებენ; ხოლო B კომპონენტში, A კომპონენტის განსაზღვრული კონცენტრაციის ხსნარს – β ხსნარს.

ამ სისტემებისათვის ორი შემთხვევაა შესაძლებელი:

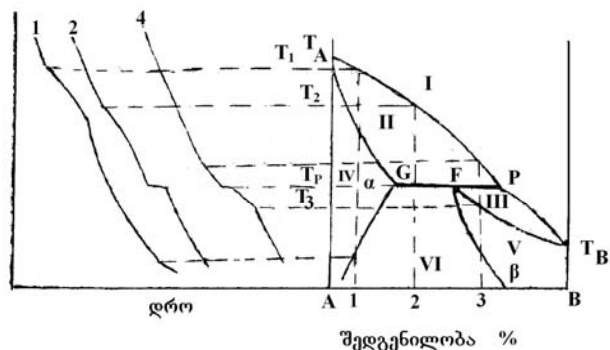
1. მყარი ხსნარები ევტექტიკას წარმოქმნიან, ე.ი. E ნონვარიანტული წერტილი სუფთა კომპონენტების დნობის ტემპერატურაზე დაბლა მდებარეობს. IV.4. სურათზე I არე შეესაბამება A და B ნივთიერებების ნაღნობის თხევად ფაზას, II–თხევად ნაღნობსა და α მყარ ხსნარს, III–თხევად ნაღნობსა და β მყარ ხსნარს, IV–ერთგვაროვან α მყარ ხსნარს, V–ერთგვაროვან β მყარ ხსნარს, VI არე α და β მყარი ხსნარების ნარევია. E ევტექტიკის წერტილში სამი ფაზა თანაარსებობს: F შედგენილობის α მყარი ხსნარი, G შედგენილობის β მყარი ხსნარი, E შედგენილობის A და B ნივთიერებების

თხევადი შენადნობი. ეს წერტილი ნონვარიანტულია. სურათის მარცხენა ნაწილში მოყვანილია გაცივების წირები.



სურ. IV.4. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა ევტექტიკით

2. მყარი ხსნარები პერიტექტიკას წარმოქმნიან, ე.ი. P ნონვარიანტული წერტილი A და B კომპონენტების დნობის ტემპერატურებს შორის მდებარეობს (სურ. IV.5). მდგომარეობის დიაგრამაზე I არე შეესაბამება A და B კომპონენტების შენადნობის თხევად ფაზას, II–სითხესა და α მყარ ხსნარს, III–სითხესა და β მყარ ხსნარს, IV–ერთგვაროვან α მყარ ხსნარს, V–ერთგვაროვან β მყარ ხსნარს,



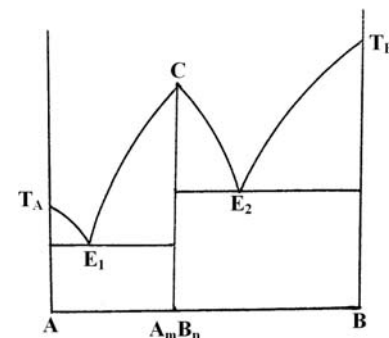
სურ. IV.5. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა პერიტექტიკით

VI არე $-\alpha$ და β მყარი ხსნარების ნარევის. P წერტილში სამი ფაზა არსებობს: სითხე, G შედგენილობის α მყარი ხსნარი და F შედგენილობის β მყარი ხსნარი. სურათის მარცხენა ნაწილში მოყვანილია გაცივების წირები

IV.8. ქიმიური ნაერთების წარმოქმნილი კომპონენტებისაგან აგებული სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

A და B კომპონენტებისაგან A_mB_n შედგენილობის ქიმიური ნაერთის წარმოქმნისას შესაძლებელია ორი ვარიანტი:

1. A_mB_n ნაერთი მდგრადია დნობის ტემპერატურამდე, იგი დნება დაშლის გარეშე, ე.ი. კონგრუენტულად დნობადია.



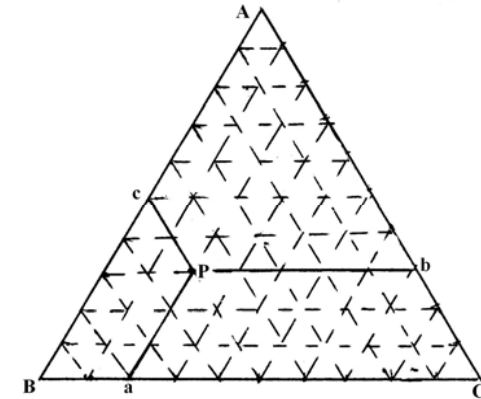
სურ. IV.6. მდგრადი ქიმიური ნაერთის წარმოქმნილი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

2. A_mB_n ნაერთი არამდგრადია და იშლება დნობის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე. ე.ი. ინკონგრუენტულად დნობადია. განვიხილოთ I შემთხვევა (სურ. IV.6). C წერტილი A_mB_n ნაერთის კრისტალიზაციის ტემპერატურაა, იგი A და B კომპონენტების კრისტალიზაციის ტემპერატურებზე უფრო მაღალია. თუ ამ დიაგრამას გავჭრით $C - A_mB_n$ წირის გასწვრივ, მივიღებთ 2 დიაგრამას $A - A_mB_n$ და $B - A_mB_n$ შედგენილობებით და, შესაბამისად, E_1 და E_2

ევტექტიკებით. $C - A_mB_n$ წირის მარცხნივ და მარჯვნივ მდებარეობს განსხვავებული სისტემები, რომელთა შორის გადასვლა ნახტომით მიმდინარეობს.

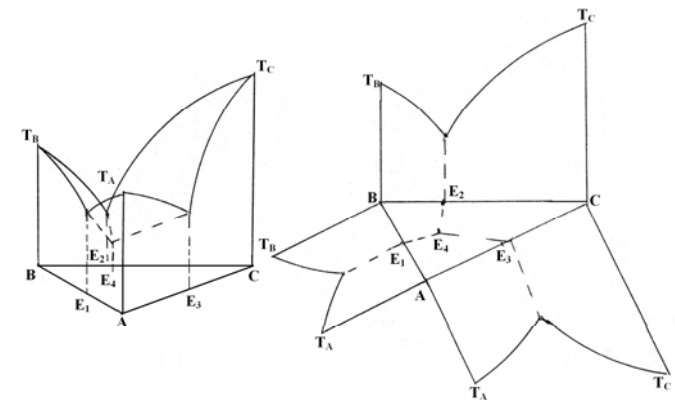
IV.9. სამკომპონენტური სისტემა

სამკომპონენტური სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა სივრცითია. კერძოდ, სამწახნაგა პრიზმის საფუძველს ჯიბის ტოლგვერდა სამკუთხედი წარმოადგენს, რომელიც სისტემის შედგენილობას გამოსახავს. თუ სამკუთხედის გვერდებს 10 ან 100 ტოლ ნაწილად დავეყოფთ და მათგან გავავლებთ გვერდების პარალელურ წრფეებს მიიღება ბადე, რომლითაც გამოისახება სისტემის შედგენილობა. IV.7 სურათზე სამკუთხედის წვეროები სუფთა ნივთიერებებს შეესაბამება, გვერდები – ორკომპონენტური სისტემის მოლურ ან წონით შედგენილობას, ხოლო შიგნით აღებული ნებისმიერი წერტილი - სამივე კომპონენტის (მოლურ ან წონით) რაოდენობას. მაგალითად, P წერტილში aP გამოსახავს A კომპონენტის კონცენტრაციას, $cP - C$ კომპონენტისას, ხოლო $Pb - B$ კომპონენტის კონცენტრაციას.



სურ. IV.7. ჯიბის ტოლგვერდა სამკუთხედი

სამკუთხედის A, B, C წვეროებში აღმართულ მართობებზე გადაიზომება ტემპერატურა. სამწახნაგა პრიზმის წახნაგებზე გამოისახება AB, AC და BC



სურ. IV.8. სამკომპონენტური სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

ორკომპონენტური სისტემების მდგომარეობის დიაგრამები ევტექტიკის E_1 , E_2 და E_3 წერტილებით. სისტემის კომპონენტები ქმნის სამმაგ ევტექტიკას ყველაზე დაბალი E_4 დნობის ტემპერატურით (სურ. IV.8). პრიზმის შიგა ზედაპირები წარმოადგენს ლიკვიდუსის ზედაპირებს. ამ ზედაპირების ზემოთ სისტემა სამკომპონენტურ თხევად ნაღვლს გვაძლევს, ლიკვიდუსის ზედაპირის ქვემოთ მოთავსებულ სივრცეში კომპონენტების კრისტალებისა და თხევადი ნაღვლისაგან შედგენილი ორფაზიანი სისტემებია.

V. ხსნარები

V.1. ხსნარების ზოგადი დახასიათება

ხსნარი ორი ან მეტი კომპონენტისაგან შემდგარი ცვლადი შედგენილობის ერთგვაროვანი სისტემაა. იგი შეიცავს გამხსნელს, გახსნილ ნივთიერებასა და მათი ურთიერთქმედების პროდუქტებს.

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, გამხსნელი ის კომპონენტია, რომელიც ხსნარში მეტი რაოდენობითაა.

გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა ზომების (დისპერსიულობის) მიხედვით არჩევენ ჭეშმარიტ ხსნარებს (ნაწილაკის ზომა $<10^{-8}$ სმ), მიკროჰეტეროგენულ სისტემებს (ნაწილაკის ზომა 10^{-7} – 10^{-5} სმ) და უხეშდისპერსულ სისტემებს (ნაწილაკის ზომა $>10^{-3}$ სმ).

ხსნარი გვხვდება თხევად, მყარ და აირად მდგომარეობაში. თხევადია მარილების, მუავების, ტუტეების, სპირტებისა და სხვა ნივთიერებების ხსნარები წყალში ან სხვა თხევად გამხსნელში.

მყარი ხსნარებია შენადნობები: თუჯი, ფოლადი, თითბერი და სხვ., ხოლო აირადი ხსნარის მაგალითია ჰაერი.

ხსნარს დიდი მნიშვნელობა აქვს ბუნებასა და ეოფაცხოვრებაში, მრეწველობასა და სოფლის მეურნეობაში. მცენარეები ზრდისათვის აუცილებელ ნივთიერებებს 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. ბევრი ტექნოლოგიური პროცესი მიმდინარეობს მხოლოდ ხსნარში. ორგანული გამხსნელები ფართოდ გამოიყენება ქსოვილებიდან ლაქების მოსაცილებლად, მცენარეთა თესლიდან ზეთის გამოსაყოფად და სხვ. უმნიშვნელოვანესი ფიზიოლოგიური სითხეები სისხლი და ლიმფა – ხსნარებია.

V.2. ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი

ნივთიერების ამა თუ იმ გამხსნელში გახსნის უნარს ხსნადობა ეწოდება, ხსნადობის რაოდენო-

ბრივ მახასიათებელს კი - ხსნადობის კოეფიციენტი. გრამებით გამოსახულ ნივთიერების მაქსიმალურ რაოდენობას, რომელიც მოცემულ ტემპერატურაზე 100გ გამხსნელში იხსნება, **ხსნადობა** ანუ **ხსნადობის კოეფიციენტი** ეწოდება. ხსნადობის განზომილებაა გ/ლ. (ფუძეებისა და ზოგიერთი მარილის წყალში ხსნადობის ცხრილი მოცემულია ცნობარში).

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

ხსნადობის მიხედვით ნივთიერებები იყოფა კარგად ხსნად, მცირედ ხსნად და პრაქტიკულად არახსნად ნივთიერებებად. თუ 100გ წყალში ოთახის ტემპერატურაზე იხსნება 10გ-ზე მეტი ნივთიერება, მას კარგად ხსნადი ეწოდება, თუ იხსნება 0,01გ დან 1გ-მდე – მცირედ ხსნადი, ხოლო 0,01გ-ზე ნაკლები პრაქტიკულად არახსნადია. ბსოლუტურად 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 – ჰექსანში).

ხსნარს, რომელშიც მოცემულ ტემპერატურაზე აღებული ნივთიერება მეტად ადარ გაიხსნება, **ნაჯერი** ეწოდება, ხოლო ხსნარს, რომელშიც მოცემულ პირობებში კიდევ შეიძლება გაიხსნას აღებული ნივთიერება – **უჯერი**. **ზენაჯერია** ხსნარი, რომელიც შეიცავს გახსნილ ნივთიერებას უფრო 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.

ტემპერატურის დაწევით ხსნარიდან ნივთიერების გამოყოფას **კრისტალიზაცია** ეწოდება. ამ დროს მიიღება სუფთა ნივთიერება, რადგან, თუ ხსნარი შეიცავდა მინარევებს, მიუხედავად ტემპერატურის დაწვევისა, ისინი არ გამოიყოფიან, ვინაი-

დან ხსნარი მინარევების მიმართ უჯერია. ამას ემყარება კრისტალიზაციით ნივთიერებათა გასუფთავების მეთოდი. აირთა წყალში გახსნისას სითბო გამოიყოფა, ამიტომ ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად, ტემპერატურის გაზრდით აირების ხსნადობა მცირდება, ხოლო 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 აირების გახსნისას მცირდება სისტემის მოცულობა; აირთა ხსნადობა გამოისახება 100გ გამხსნელში გახსნილი აირის რაოდენობით (მლ-ებით).

V.3. სითბური მოვლენები გახსნის დროს

ნივთიერების გახსნა ორი თანამიმდევრული პროცესით მიმდინარეობს: 1. ნივთიერების დაშლა მოლეკულებად და იონებად, რაზეც იხარჯება $-q_1$ ენერგია. ენერგია იხარჯება ნივთიერებების შემადგენელი ნაწილაკების მიზიდვის ძალების დაძლევაზე და მათი ერთმანეთისაგან ისეთ მანძილზე

დაცილებაზე, რომ მათ შორის მიზიდვის ძალა ნულის ტოლი გახდეს და გადანაწილდეს გამსხნელების მთელ მოცულობაში. 2. მოლეკულებისა და იონების ურთიერთქმედებით გამსხნელების (წყლის) მოლეკულებთან სოლვატების (ჰიდრატების) წარმოქმნა. ამ დროს გამოიყოფა q_2 ენერგია.

გახსნის სითბური Q ეფექტი ამ პროცესების სითბური ეფექტების ჯამის ტოლია:

$$Q = -q_1 + q_2.$$

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

თუ ჰიდრატაციის (სოლვატაციის) ენერგია მეტია ნივთიერების მოლეკულებად და იონებად დაშლის ენერგიაზე $q_2 > q_1$, გახსნის პროცესი ეგზოთერმულია $Q > 0$, ხოლო თუ $q_2 < q_1$, გახსნის პროცესი ენდოთერმულია. ეს იმაზე მიუთითებს, რომ ხსნარის ტემპერატურის გადიდება იწვევს ხსნადობის გაზრდას, თუმცა არსებობს ნივთიერებები, რომელთა ხსნადობა ტემპერატურის გაზრდისას მცირდება ($Ca(OH)_2$, Li_2SO_4 და სხვ.).

გახსნის პროცესში საჭიროა გამსხნელების მოლეკულებსა და გასახსნელი ნივთიერების ნაწილაკებს შორის მიზიდვის ძალა ტოლი ან მეტი იყოს გასახსნელი ნივთიერების ნაწილაკებს შორის მიზიდვის ძალაზე, სხვა შემთხვევაში ნივთიერება არ გაიხსნება.

აირთა გახსნის დროს კი შემდეგი პროცესები მიმდინარეობს: 1. აირის შეკუმშვა. ეს ეგზოთერმული პროცესია, მისი სითბური ეფექტი, q_1 დადებითია. 2. აირის მოლეკულების ურთიერთქმედება გამსხნელების მოლეკულებთან. ესეც ეგზოთერმული პროცესია, მისი სითბური ეფექტია q_2 . ამიტომ აირის სითხეში გახსნის პროცესი ეგზოთერმულია, ხოლო სითბური ეფექტი – მუდამ დადებითი:

$$Q = q_1 + q_2.$$

ამით არის გამოწვეული აირთა ხსნადობის შემცირება ტემპერატურის გაზრდისას.

V.4. ხსნარის კონცენტრაცია

ხსნარის შედგენილობის მნიშვნელოვანი მახასიათებელია კონცენტრაცია. ხსნარის კონცენტრაცია გამოსახავს გახსნილი ნივთიერების რაოდენო-

ბას ხსნარის ან გამხსნელის გარკვეულ მოცულობაში ან წონაში.

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

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

განვიხილოთ თითოეული მათგანი ცალცალკე.

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

გახსნილი ნივთიერების მოლთა რიცხვის ფარდობას ხსნარში არსებული მოლეკულის საერთო რიცხვთან მოლური წილი ეწოდება აღინიშნება N_i -ით. ხსნარის კომპონენტების მოლური წილების ჯამში ერთის ტოლია.

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

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

მოლალური m ხსნარი გვიჩვენებს 1000 გ გამხსნელში გახსნილი ნივთიერების გრამ-მოლეკულების რიცხვს.

ერთ მილილიტრ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას, გამოსახულს გრამებით, ტიტრი ეწოდება აღინიშნება T -თი. მისი განზომილებაა გ/მლ.

V.5. პარციალური მოლური სიდიდეები

თვისებების უმრავლესობა, რომლებიც რაოდენობრივად განისაზღვრება, ექსტენსიურ ან ინტენსიურ თვისებებს მიეკუთვნება. როგორც ვიცით, ექსტენსიური თვისებები დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე (მოცულობა, მასა, შიგა ენერჯია, ენტროპია). ინტენსიური თვისებები დამოკიდებული არ არის ნივთიერების რაოდენობაზე (წნევა, ტემპერატურა). ინტენსიური თვისების განსაზღვრად იზომება ექსტენსიური თვისებების ცვლილება, მაგალითად, ტემპერატურის დასადგენად იზომება ვერცხლისწყლის მოცულობის (ექსტენსიური თვისების) ცვლილება.

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

ლუისმა (1912) რაიმე ექსტენსიური სიდიდის (g) კერძო წარმოებულს, ხსნარის ერთერთი კომპონენტის n_i მოლთა რიცხვის მიმართ მუდმივი წნევის

($P=const$), ტემპერატურის ($T=const$) და დანარჩენი კომპონენტების მოლთა რიცხვის მუდმივობის პირობებში, პარციალური მოლური სიდიდე უწოდა.

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

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

ამ განსაზღვრის მოთხოვნები დაკმაყოფილდება, თუ მოცემული კონცენტრაციის ხსნარის უსასრულოდ 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 \bar{V} განისაზღვრება განტოლებით

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

თუ ხსნარი მოცულობის ცვლილების გარეშე მიიღება, კომპონენტის პარციალური მოლური მოც-

უღობა 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

$$g = n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0,$$

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

პარციალურ მოლურ სიდიდეებს შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია პარციალური მოლუ-

რი თავისუფალი ენერგია \bar{G}_i (ჯიბსის პოტენციალი),

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

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

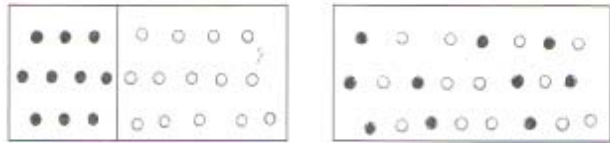
$$\mu_i = \bar{G}_i; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_1,n_2,\dots,n_i}$$

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

V.6. აირების ნარევი

პრაქტიკულ საქმიანობაში უფრო ხშირად საქმე გვაქვს არა ერთგვაროვან აირებთან, არამედ მათ ნარევთან. აირების ნარევის მიერ დაკავებულ მოცულობაში ამ ნარევში შემავალი თითოეული აირი იქცევა ისე, როგორც ნარევის სხვა კომპონენტების არარსებობის პირობებში: ვრცელდება მთელ მო-

ცულობაში, ქმნის წნევას (პარციალურს), აქვს ნარევის ტემპერატურა. იდეალურ აირთა ნარევი არის იდეალური აირი, და მათთვის მართებულია იდეალური აირის კანონები. V.1 სურათზე მოცემულია ორკომპონენტიანი ნარევის მიღების სქემა.



სურ. V.1. ორი კომპონენტისაგან შემდგარი ნარევის მიღების სქემა

შერევამდე კომპონენტების მოცულობები ერთნაირ წნევასა და ტემპერატურაზე არის V_1 და V_2 , აირთა მასები და მათი თვისებები (შიგა ენერგია, ენთალპია, სითბოტევადობა და სხვ.) კი, ცხადია, ერთმანეთისაგან განსხვავებულია. მას შემდეგ რაც ტიხარს მოვსხნით, აირები დიფუზიით შეერევა ერთმანეთს ისე, რომ თითოეული დაიკავებს სრულ მოცულობას $V_{ნარ}$, ხოლო თითოეული აირის წნევა შემცირდება მის პარციალურ წნევამდე P_1 და P_2 . ამასთანავე ტემპერატურა და საერთო წნევა არ იცვლება. ასეთი შედგენილობის ნარევი შეიძლება დავახასიათოთ შემდეგი სიდიდეებით: i -ური

კომპონენტის მასური წილი $\omega_i = m_i / m_{ნარ} = m_i / \sum m_i$ სადაც, m_i და $m_{ნარ}$ i -ური კომპონენტის და ნარევის მასებია. i -ური კომპონენტის მოლური წილი $x_i = M_i / M_{ნარ} = M_i / \sum M_i$ სადაც M_i და $M_{ნარ}$ კომპონენტის და ნარევის კილომოლების რიცხვია. i -ური კომპონენტის მოცულობითი წილი $r_i = V_i / V_{ნარ} = V_i / \sum V_i$ სადაც V_i i -ური კომპონენტის მოცულობაა შერევამდე, $V_{ნარ}$ – ნარევის მოცულობა. აღსანიშნავია, რომ იდეალური აირების ნარევისათვის მოცულობითი წილი ემთხვევა მოლურ წილს.

იდეალური აირების ნარევისათვის მართებულია დალტონის კანონი, რომლის თანახმადაც აირთა ნარევი წნევა ტოლია შემადგენელი აირების პარციალური წნევების ჯამისა $P = \sum P_i$, სადაც თითოეული აირის პარციალური წნევა $P_i = x_i P$; ასევე მართებულია ამაგას კანონი, რომლის თანახმადაც ნარევის მოცემული ტემპერატურისა და წნევის პირობებში აირთა ნარევის მოცულობა ტოლია მისი შემადგენელი კომპონენტების პარციალური მოცულობების ჯამისა $V = \sum V_i$. იდეალური აირების ნარევის კუთრი

მოცულობა შეიძლება გამოვთვალოთ კლასიკური-მენდელეევის განტოლებით $PV_{ნარ} = RT/\mu_{ნარ}$, სადაც ნარევის კილომოლის მასა $\mu_{ნარ} = 1/\sum(\omega_i/\mu_i)$ ან $\mu_{ნარ} = \sum x_i \mu_i$ რადგან აირთა ნარევი შემაჯავალი ერთი და იმავე აირის მოლეკულები არ ურთიერთქმედებენ, ამიტომ არ იარსებებს ურთიერთქმედება არც სხვა აირის მოლეკულებთან. მათი შერევის პროცესს არ ახლავს სითბური ეფექტი (სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა), ანუ არ იცვლება აირების შიგა ენერჯა, ამიტომ ნარევის შიგა ენერჯია არის მისი შემადგენელი კომპონენტების შიგა ენერჯიების ჯამის ტოლი $U_{ნარ} = \sum U_i$ იგივე ითქმის ენთალპიისა და სითბოტევადობის შესახებაც. ამ თვისებების კუთრი ან მოლური სიდიდეების მასაზე ან ნარევის კილომოლებზე გაყოფით, მივიღებთ ზოგად წესს. $Z_{ნარ} = \sum \omega_i Z_i$; $\mu Z_{ნარ} = \sum x_i \cdot \mu Z_i$ სადაც Z აღნიშნავს ნებისმიერ თვისებას: შიგა ენერჯიას, ენთალპიას, იზოქორულ ან იზობარულ სითბოტევადობებს. ამგვარად აირების ნარევის ამ თვისებებისათვის მოქმედებს ადიტიურობის წესი: ნარევის კუთრი ან მოლური სიდიდე ტოლია კომპონენტების ამ სიდიდეების ჯამს.

ბის ამ სიდიდეთა ჯამი გამრავლებული შესაბამის წილზე ნარევიში.

ნარევის ენტროპია სუფთა აირების ენტროპიების ჯამზე მეტია, ნარევის თავისუფალი ენერჯია კი – სუფთა აირების თავისუფალი ენერჯიების ჯამზე ნაკლები.

თუ აირები არ ემორჩილება იდეალური აირების კანონებს ან აირები, რომელთა კომპონენტებიც ქიმიური თვისებებით, მოლეკულათა პოლარობით ძლიერ განსხვავდება, მათი ნარევის თვისებები ადიტიურობის წესით არაზუსტად გაინსაზღვრება.

V.7. განზავებული ხსნარები

ხსნართა თეორიაში განიხილება იდეალური და რეალური ხსნარები.

ხსნარი იდეალურია, თუ მისი შემადგენელი კომპონენტების შერევისას არ აღიძვრება განსაკუთრებული ხასიათის ურთიერთქმედების ძალები და არ შეიცვლება მოცულობა და შიგა ენერჯიის მარაგი, ხოლო ენტროპია იზრდება. იდეალური ხსნარები შეიძლება დავყოთ სრულყოფილ და უსასრულოდ განზავებულ ხსნარებად.

სრულყოფილია (იდეალიზირებული) ხსნარი რომელიც მსგავსი კომპონენტებისაგან წარმოიქმნება და მისი მიღებისას არ იცვლება არც სითბური ეფექტის და არც მოცულობა, ხოლო ენტროპია იზრდება. განზავებული ხსნარის კანონები მართებულია ნებისმიერი ნივთიერებისათვის, მაგრამ უსასრულო განზავების შემთხვევაში, სრულყოფილი ხსნარის კანონები მართებულია მხოლოდ ზოგიერთი ნივთიერებისათვის, მაგრამ ნებისმიერი კონცენტრაციის დროს.

უსასრულოდ განზავებულ ან, მარტივად, **განზავებულ** ხსნარში შესაძლებელია უგულებელვყოთ გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედება და ჩავთვალოთ, რომ გახსნილი ნივთიერების მოლეკულები მხოლოდ გამხსნელის მოლეკულებთან ურთიერთქმედებენ.

აღვნიშნოთ გამხსნელი ინდექსით 1, ხოლო გახსნილი ნივთიერება – ინდექსით i ($i = 2, 3, \dots$). ხსნარი განზავებულია, თუ $N_1 \rightarrow 1$. თუ $N_i \rightarrow 0$, ასეთი ხსნარის განზავება (მისი მოცულობის ზრდა), იდეალურ აირთა ნარევის მსგავსად მიმდინარეობს მისი შიგა ენერჯიის (ენტალპიის) შეუცვლელად, ე.ი.

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

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.

გახსნილი ნივთიერების გამხსნელში თანაბარი განაწილება 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 ენთალპიას

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

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

V.8. განზავებული ხსნარების კოლიგატიური თვისებები

ხსნარის 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.

V.9. 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 (1886წ.) 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:

$$P_1 = P_1^0 N_1.$$

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

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2.$$

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**.

იდეალური ხსნარებისათვის მართებულია რაულის კანონი. რაულის კანონიდან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი დასკვნები განზავებული ხსნარების დუდილის და გამყარების ტემპერატურების შესახებ.

V.10. ჰენრის კანონი

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

ჰენრის კანონის თანახმად, მუდმივი ტემპერატურაზე სითხეში გახსნილი აირის რაოდენობა მისი პარციალური წნევის პროპორციულია.

ჰენრის კანონი ასე გამოისახება:

$$\frac{c}{P} = \Gamma \quad \text{ან} \quad c = \Gamma P.$$

ეს განტოლება გამოსახავს გახსნილი აირის კონცენტრაციის (c) დამოკიდებულებას აირის პარციალურ წნევაზე (P) ხსნარის ზევით, Γ -ს ჰენრის მუდმივას უწოდებენ.

ჰენრის კანონი მართებულია ნებისმიერი ერთეულებით გამოსახული აირის კონცენტრაციისათვის. ჰენრის კანონი ძალაშია, თუ გახსნისას აირი არ განიცდის არც დისოციაციას, არც ასოციაციას. ზოგიერთ შემთხვევაში გახსნისას აირი განიცდის დისოციაციას. ასეთ შემთხვევაში ჰენრის კანონის გამომსახველი განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$c = \Gamma \sqrt{P}.$$

გახსნილი აირადი ნივთიერების კონცენტრაცია პირდაპირპროპორციულია კვადრატული ფესვისა აირად ფაზაში მისი პარციალური წნევიდან (სივერსის კანონი).

ჰენრის მუდმივა Γ , წონასწორობის მუდმივას მსგავსად, დამოკიდებულია ტემპერატურაზე:

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

სადაც ΔH ენთალპიის ცვლილებაა აირის გახსნისას.

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

VII. განზავებული ხსნარების დუდილის და გამყარების ტემპერატურები

არააქროლადი ნივთიერების გახსნის დროს ორთქლი ხსნარის ზემოთ შედგება მხოლოდ გამხსნელის მოლეკულებისაგან. სითხე დუღს როდესაც ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარის ზევით უტოლდება ატმოსფერულ წნევას. რაულის კანონის თანახმად გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარის ზემოთ ნაკლებია, სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევაზე. ამიტომ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარის ზემოთ ატმოსფერულ წნევას უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გაუტოლდება, ვიდრე სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა. ეს იწვევს ხსნარის დუდილის ტემპერატურის ზრდას სუფთა გამხსნელის დუდილის ტემპერატურასთან შედარებით. ანუ ერთნაირ წნევაზე, არააქროლადი ნივთიერების ხსნარი დუღს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე სუფთა გამხსნელი. გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად ეს განსხვავება იზრდება. დუდილის დროს სითხე და ორთქლო ერთმანეთთან წონასწორობაშია (სურ.IV.1).

თუ ხსნარის კონცენტრაციას მოლალობით გამოვსახავთ, ხსნარი 1000გ გამხსნელში გახსნილ n_2 მოლ ნივთიერებას შეიცავს და $n_2 = m$, (m -ხსნარის მოლალოური კონცენტრაციაა)

$$\Delta T_{\text{დუღ}} = \frac{RT_1^{02}}{1000\lambda} mM_1 = \frac{RT^2}{1000L} m,$$

სადაც M_1 გამხსნელის მოლეკულური მასაა, λ – გამხსნელის აორთქლების სითბო, $L = \frac{\lambda}{M_1}$ – გამხსნელის აორთქლების ხვედრითი სითბო. შემოვიღოთ აღნიშვნა $\frac{RT_1^{02}}{1000L} = K_{\text{გბ}}$. ამ მუდმივას ებულის-

კოპიურ მუდმივას უწოდებენ. $K_{\text{გბ}}$ გამოსახავს ისეთი ხსნარის დუდილის ტემპერატურის აწევას, რომელიც 1000გ გამხსნელში 1 მოლ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს. იგი გამხსნელის თვისებებს ახასიათებს და დამოკიდებული არ არის გახსნილი ნივთიერების ბუნებაზე. დუდილის ტემპერატურის ცვლილება $\Delta T_{\text{დუღ}} = T_{\text{დუღ}}^1 - T_{\text{დუღ}}^0$, სადაც $T_{\text{დუღ}}^1$ ხსნარის, $T_{\text{დუღ}}^0$ გამხსნელის დუდილის ტემპერატურებია. საბოლოოდ $\Delta T_{\text{დუღ}}$ ასე ჩაიწერება:

$$\Delta T_{\text{დუღ}} = K_{\text{გბ}} \cdot m.$$

განზავებული ხსნარის დუღილის ტემპერატურის ნამატი $\Delta T_{დღ}$ სუფთა გამხსნელის დუღილის ტემპერატურასთან შედარებით, გახსნილი ნივთიერების მოლალური კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია. ეს მხოლოდ მაშინ არის მართებული, როცა გახსნის დროს არ ხდება ნივთიერების დისოციაცია იონებად ან ასოციაცია ე.ი. გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასა უცვლელია.

ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირების მეორე შედეგია არააქროლადი ნივთიერების ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწევა სუფთა გამხსნელის გაყინვის ტემპერატურასთან შედარებით. გაყინვის ტემპერატურა ის ტემპერატურაა, რომელზეც წარმოიქმნება მყარი ფაზის პირველი კრისტალები. არააქროლადი ნივთიერების ხსნარის გაყინვის დროს მყარი ფაზის (სუფთა გამხსნელის) ზედაპირზე ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევის ტოლი იქნება. ვინაიდან რაულის კანონის თანახმად გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარს ზემოთ ნაკლებია, სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევაზე, ხსნარი გაიყინება უფრო დაბ-

ალ ტემპერატურაზე, ვიდრე სუფთა გამხსნელი. (სურ.IV.1).

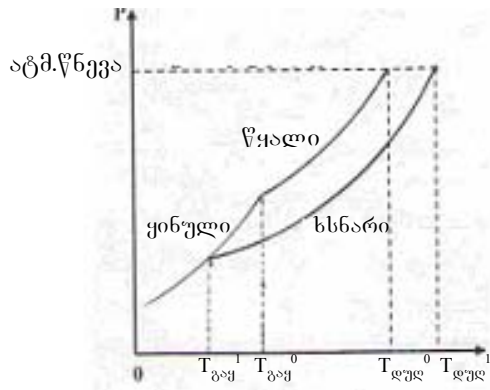
გაყინვის ტემპერატურის დაწევა ისევეა დამოკიდებული ხსნარის მოლალურ (m) კონცენტრაციაზე, როგორც დუღილის ტემპერატურის აწევა

$$T_{გაყ} = K_{გრ} m ,$$

სადაც $K_{გრ} = \frac{RT_1^{02}}{1000L_{დ6}}$, $L_{დ6}$ - სუფთა გამხსნელის

დნობის კუთრი სითბოა. $K_{გრ}$ - კრიოსკოპიული მუდმივა, ის გამოსახავს ისეთი ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის შემცირებას, რომელიც 1000გ გამხსნელში 1 მოლ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს. გაყინვის ტემპერატურის ცვლილება $\Delta T_{გაყ} = T_{გაყ}^1 - T_{გაყ}^0$. $T_{გაყ}^1$ ხსნარის, $T_{გაყ}^0$ გამხსნელის გაყინვის ტემპერატურებია.

$K_{გრ}$ დამოკიდებულია მხოლოდ გამხსნელის თვისებებზე. განზავებულ ხსნარში გამხსნელის გაყინვის ტემპერატურის შემცირება განპირობებულია მხოლოდ გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული მის ბუნებაზე.



სურ.V.2. ხსნარისა და წყლის ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

კრიოსკოპიისა და ებულიოსკოპიის შესაძლებლობები თანაბარია, მაგრამ რადგან გაყინვის ტემპერატურის განსაზღვრა უფრო ადვილია, ვიდრე დუღილისა, კრიოსკოპია უფრო ზუსტი და ხშირად გამოყენებული მეთოდია.

სუფთა გამხსნელის და ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის დუღილის და გაყინვის ტემპერატურების პირდაპირი გაზომვით განისაზღვრება გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური M_2 მასა. მოლეკულური მასის განსაზღვრის ასეთ მეთოდებს ეწოდება ებულიოსკოპიური ან კრიოსკოპიული.

$$M_2 = K_{\text{გა}} \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{დუღ}} g_1}, \quad M_2 = K_{\text{კრ}} \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{გაყ}} g_1},$$

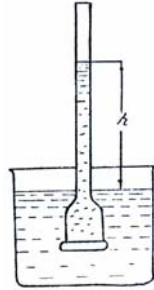
სადაც g_2 გახსნილი ნივთიერების მასაა, ხოლო g_1 გამხსნელის.

კრიოსკოპიას მიმართავენ ნივთიერების სისუფთავის, ხსნადობის, ხსნარის შედგენილობის, გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასის, სუსტი ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხის და ნივთიერების აქტიურობის კოეფიციენტის, გამხსნელის და გახსნილი ნივთიერების თერმოდინამიკური აქტიურობების, წონასწორობის მუდმივას დასადგენად.

V.12. ოსმოსური წნევა

თუ ღია ცილინდრის ფსკერზე გადაჭიმულია ნახევრადგამტარი მემბრანა, ცილინდრში ჩასხმულია ხსნარი და მოთავსებულია სუფთა გამხსნელში, მაშინ გამხსნელს შეუძლია შეაღწიოს 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 შეხებაში მყოფ ხსნარში. ამ პროცესს **ოსმოსი** ეწოდება.

დება. გამხსნელის ხსნარში გადასვლა მიმდინარეობს მანამ, სანამ სითხის სვეტის ჰიდროსტატიკური წნევა არ გააწონასწორებს გამხსნელის ხსნარში გადასვლის ძალას.



სურ. V.3. ოსმომეტრის სქემა

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 ის წნევა, რომლითაც უნდა ვიმოქმედოთ ხსნარზე, რათა მისი ორთქლის წნევა გაუტოლდეს სუფთა გამხსნელის ორთქლის წნევას. ვანტ-ჰოფმა დაადგინა მსგავსება ოსმოსურ წნევასა და აირების კანონებს შორის; არაელექტროლიტების განზავებული ხსნარის ოსმოსური წნევა ხსნარის კონცენტრაციის პროპორციულად იცვლება. მათთვის ოსმოსური წნევა გამოითვლება

განტოლებით $P = RTc$, სადაც: P ოსმოსური წნევაა; T – ტემპერატურა; R – აირების უნივერსალური მუდმივა; c – ხსნარის კონცენტრაცია;

ტემპერატურის გაზრდით ოსმოსური წნევა იზრდება; ხსნარებს, რომელთა ერთნაირი მოცულობები მოლეკულათა ერთსა და იმავე რაოდენობას შეიცავს, აქვს ერთნაირი ოსმოსური წნევა; თუ ხსნარი რამდენიმე ელექტროლიტს შეიცავს, მისი ოსმოსური წნევა გახსნილ ნივთიერებათა პარციალური ოსმოსური წნევების ჯამია.

ოსმოსური წნევისა და აირების კანონების მსგავსების ანალიზით ვანტ-ჰოფმა ხსნარების თეორიის უმარტივესი შედეგი ჩამოაყალიბა: **ოსმოსური წნევა უდრის გახსნილი ნივთიერების წნევას, თუ იგი იმავე ტემპერატურაზე აირად მდგომარეობაში იქნება და ხსნარის მოცულობის ტოლ მოცულობას დაიკავებს.**

ამ კანონიდან გადახრას ავლენს ელექტროლიტების ხსნარები, სადაც ხდება გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა რიცხვის ცვლილება, 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 წვენის ოსმოსური წნევა თითქმის ყველა ორგანოში ერთნაირია და ≈ 8 ატმ-ს უდრის.

V.13. ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი

თუ ნივთიერება გახსნილია ორ ურთიერთუხსნად (I და II) სითხეში, წონასწორობის დამყარების შემდეგ, ეს ნივთიერება განაწილდება ორივე სითხეში გარკვეული თანაფარდობით.

$$\frac{c_I}{c_{II}} = K,$$

სადაც c_I და c_{II} , შესაბამისად, გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციებია I და II გამხსნელებში, K მუდმივას განაწილების კოეფიციენტი ეწოდება. c_I და c_{II} სიდიდეები იცვლება გახსნილი ნივთიერების რაოდენობის ცვლილებისას, მათი ფარდობა კი მუდმივ ტემპერატურაზე უცვლელია.

განაწილების კანონი ასეთი სახით მართებულია, თუ ნივთიერების მოლეკულური მასა ორივე სითხეში ერთნაირია. დისოციაციის ან

ასოციაციისას გათვალისწინებულ 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. 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:

$$K = \frac{c_I^n}{\sqrt[m]{c_{II}}}.$$

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

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

სადაც ΔH ენთალპიის ცვლილებაა გახსნილი ნივთიერების ერთი გამსხნელიდან მეორეში გადასვლისას.

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

V.14. სითხეების ურთიერთხსნადობა

განიხილავენ ორი სითხის ურთიერთხსნადობის სამ შემთხვევას:

1. პრაქტიკულად არახსნადი სითხეები (ვერცხლისწყალი – წყალი);
2. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები, რომლებიც ერთმანეთში ნებისმიერი თანაფარდობით იხსნება (ეთილის სპირტი – წყალი);
3. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები (ანილინი – წყალი).

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

V.15. ურთიერთარახსნადი სითხეები

თუ ორი სითხე ერთმანეთში არ იხსნება და არ ურთიერთქმედებს, თითოეული მათგანის აორთქლება ისე მიმდინარეობს, თითქოს მეორე სითხე საერთოდ არ არსებობდეს. მათი ორთქლის პარციალური P_1 და P_2 წნევები ამავე ტემპერატურაზე ცალ-ცალკე აღებული სითხეების ნაჯერი ორთქლის P_1^0 და P_2^0 წნევების ტოლია. საერთო წნევა სითხეებს ზემოთ

$$P = P_1^0 + P_2^0$$

საერთო P წნევა არ არის დამოკიდებული ნარევეში სითხეთა თანაფარდობაზე, რადგან P_1^0 და P_2^0 დამოკიდებული არ არის სითხის რაოდენობაზე. P წნევა ნარევის ზემოთ მეტია თითოეულ შესაერებზე, ამიტომ ნარევის დუდილის ტემპერატურა ნაკლებია თითოეული სითხის დუდილის ტემპე-

რატურაზე. შეურევადი სითხეებისათვის იგი მუდმივია, სანამ არ აორთქლდება ნაკლები დუდილის ტემპერატურის მქონე სითხე, შემდეგ კი დუდილის ტემპერატურა ნახტომისებურად იცვლება.

ორთქლის შედგენილობა ნარევის ზემოთ გაინსახლვრება ფარდობით

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

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

გამოვსახოთ ორთქლის შედგენილობა g_1 და g_2 წონითი პროცენტებით:

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

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

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

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

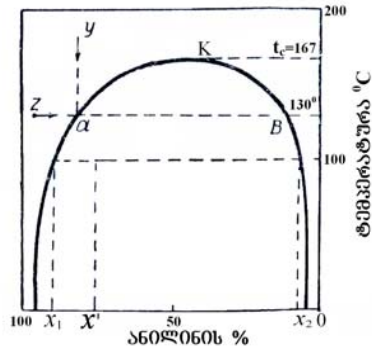
ეს მოვლენა საფუძვლად უდევს ტექნიკაში ფართოდ გავრცელებულ გამოხდას წყლის ორთქლთან ერთად. ამ მეთოდით შესაძლებელია სითხის გამოხდა მისი დუდილის ტემპერატურასთან შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე.

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, როდესაც გამოსახდელი ნივთიერება ნორმალურ დუდილის ტემპერატურაზე იშლება.

V.16. 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 მომატებით მათი ურთიერთხსნადობა იზრდება. მაგალითად, ანილინის წყალში ხსნადობა და წყლისა –

ანილინში ტემპერატურის მომატებით იზრდება. სხვადასხვა ფენის შედგენილობის განსხვავება ტემპერატურის ზრდისას მცირდება და რაღაც ტემპერატურაზე ფენებს შორის განსხვავება ისპობა. ამ ტემპერატურას კრიტიკულს უწოდებენ. კრიტიკულია ტემპერატურა, რომლის ზევით ანილინი და წყალი ნებისმიერი თანაფარდობით იხსნება ერთმანეთში. ამ სითხეებს აქვს ე.წ. ზედა კრიტიკული ტემპერატურა. V.4 სურათზე მოცემულია ფენების შედგენილობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ანილინისათვის წყალში და წყლისათვის ანილინში. ნებისმიერ წერტილს წირის გარეთ შეესაბამება ანილინის და წყლის ჰომოგენური ნარევი.

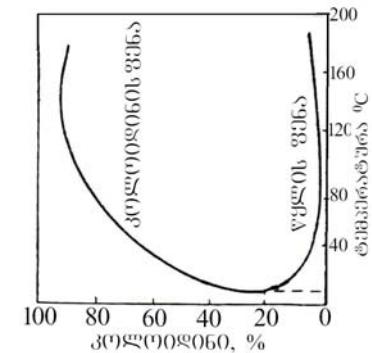


შურ.V.4. სისტემაში ანილინი-წყალი სითხეების ურთიერთხსნადობა

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 მოვხვდეთ y წერტილიდან ტემპერატურის შემცირებით და z წერტილიდან – წყლის კონცენტრაციის გაზრდით. ორივე შემთხვევაში სისტემა ფენებად იშლება. ფენების შედგენილობა გაინსახვდება a და b წერტილებით.

როდესაც ორი სითხის ურთიერთგახსნის პროცესი ეგზოთერმულია, ხსნადობა ტემპერატურის შემცირებით იზრდება. ასეთ სისტემას ქვედა კრიტიკული წერტილი აქვს. V.5.სურათზე მოტანილია γ -კოლოიდინის და წყლის ურთიერთგახსნის წირი.



სურ.V.5. სისტემაში γ -კოლოიდინი-წყალი სითხეების ურთიერთხსნადობა

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

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

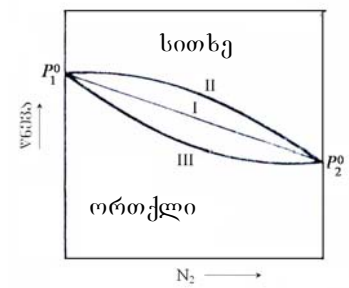
V.17. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები

შეუზღუდავად ხსნადი *A* და *B* სითხეებისგან მიღებულ ნარევი ურთიერთქმედება ხდება როგორც ერთნაირ *A-A*, *B-B*, ასევე, სხვადასხვა *A-B* სახის 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.

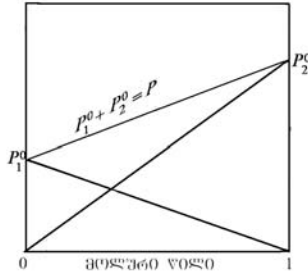
განვიხილოთ თითოეული ტიპი ცალ-ცალკე.

I ტიპი *A-A*, *B-B* და *A-B* ურთიერთქმედება ერთნაირია. სურ. IV.6. (I წირი). კომპონენტების (იზომერები, ნახშირწყალბადების ერთი და იმავე კომოლოგიური მწკრივის წევრები, ზოგიერთი ლითონის შენადნობები (*Fe-Ni*, *FeO-MnO* და სხვა) ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მსგავსია. ასეთ ხსნარს იდეალურს ან სრულყოფილს უწოდებენ. კომპონენტების თვისებების მსგავსების გამო სრულყოფილი ხსნარი მიიღება სითბური ეფექტის და მოცულობის ცვლილების გარეშე ($\Delta H=0$; $\Delta U=0$). ხსნარის მიღების პროცესი თავისთავადია და მიმდინარეობს თავისუფალი ენერგიის შემცირებით ($\Delta G < 0$).



სურ. V.6. შეუზღუდავად ხსნად სისტემაში ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

სრულყოფილი ხსნარის ნაჯერი ორთქლის P წნევა წრფივად არის დამოკიდებული ხსნარის N_2 შედგენილობაზე (სურ.V.7).

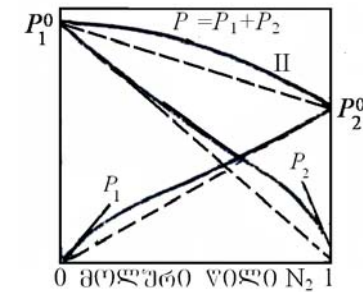


სურ.V.7. რაულის კანონის გრაფიკული გამოსახულება სრულყოფილი ხსნარებისათვის, ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

II ტიპი. $A-A$ და $B-B$ ურთიერთქმედება უფრო ძლიერი, ვიდრე $A-B$. IV.6 სურათზე 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 – ნებისმიერი კონცენტრაციის ნაჯერი ორთქლის წნევა მეტია, ვიდრე სრულყოფილი ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევა. V.8. სურათზე P, P_1 და P_2 წირები სრულყოფილი ხსნარის შესაბამისი პუნქტებით გამოსახული წირის ზე-

მოდებარეობს. დადებითი გადახრა შეესაბამება ხსნადობის შემცირებას სრულყოფილ ხსნარებთან შედარებით. ამ შემთხვევაში მოცულობა იზრდება $\Delta V > 0$, სითბო შთაინთქმება $\Delta H > 0$.

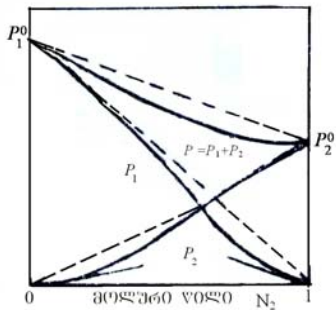
განზავების შემთხვევაში რაულის კანონს ემორჩილება ნებისმიერი განზავებული ხსნარი, ამიტომ P_1 და P_2 წირების ზედა ბოლოები პუნქტირებს ემთხვევა.



სურ.V.8. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე II ტიპის ხსნარებისათვის. რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა

ძლიერი დადებითი გადახრის შემთხვევაში ხსნარი ფენებად იყოფა. დადებითი გადახრა ხშირია ხსნარებში: წყალი-ეთილის სპირტი, ქლოროფორმი-ეთილის სპირტი, აცეტონი-გოგირდნახშირბადი და სხვა.

III ტიპი. $A-B$ ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე $A-A$, და $B-B$. V.6.სურათზე III წირი მიუთითებს სრულყოფილი ხსნარისაგან უარყოფით გადახრაზე. V.9.სურათზე ნაჯერი ორთქლის წნევის სამივე წირი (P, P_1 და P_2) მოთავსებულია პუნქტირით გამოსახული წირის ქვემოთ. უარყოფითი გადახრა განპირობებულია განსხვავებულ მოლეკულებს შორის ძლიერი ბმით. სუფთა კომპონენტების ნაჯერი ორთქლის წნევების მცირე განსხვავების და რაულის კანონიდან დიდი გადახრის შემთხვევაში საერთო წნევის წირზე ჩნდება მკვეთრად გამოსახული მინიმუმი. ამ შემთხვევაში მოცულობა მცირდება $\Delta V < 0$, სითბო გამოიყოფა $\Delta H < 0$.



სურIV.9. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე III ტიპის ხსნარებისათვის. რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა

უარყოფითი გადახრა უფრო იშვიათია, ვიდრე დადებითი. უარყოფითი გადახრის ხსნარი მიიღება მხოლოდ მაშინ, თუ კომპონენტებს აქვს სოლვატაციის ან ქიმიური ნაერთის წარმოქმნის უნარი ან, თუ შეურევთ მჟავას ან ტუტის თვისებების მქონე სითხეებს (III ტიპის ხსნარების მაგალითებია: აცეტონი-ქლოროფორმი, HCl და HNO_3 წყალში, ჭიანჭველმჟავა-პირიდინი და სხვ.).

დადებითი გადახრისას სითბო შთაინთქმება, უარყოფითი გადახრისას – გამოიყოფა.

ხსნარს, რომლის მიღებას თან სდევს სითბური ეფექტი, ხოლო ენტროპიის ცვლილება ამ დროს ისეთივეა, როგორც სრულყოფილი ხსნარებისათვის, რეგულარულ ხსნარს უწოდებენ.

V.18. კონოვალოგის კანონები

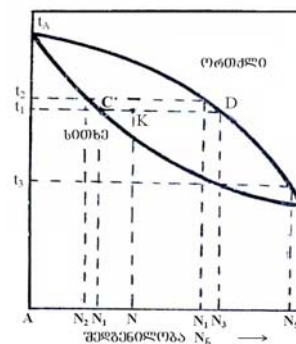
შეუზღუდავად ხსნადი სითხეების შესწავლისას დადგინდა, რომ ორთქლის და სითხის შედგენილობა შეიძლება განსხვავებული იყოს. მაგალითად, სრულყოფილი ხსნარის ორთქლის შედგენილობა სითხის შედგენილობისაგან განსხვავებულია კონცენტრაციის ცვლილების მთელ ინტერვალში. მუდმივი წნევის პირობებში ორთქლის და სით-

ხის შედგენილობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე სრულყოფილი ხსნარებისათვის ნაჩვენებია IV.10. სურათზე. ქვედა წირი გამოსახავს სითხის შედგენილობის დამოკიდებულებას დუღილის ტემპერატურაზე, ზედა წირი კი – ორთქლის შედგენილობის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე ($p = const$). წირების ურთიერთგანლაგება მიუთითებს, რომ ორთქლში მეტია ის კომპონენტი, რომლის დუღილის ტემპერატურაც უფრო დაბალია (ნაჯერი ორთქლის წნევა მეტია).

კონოვალოვის პირველი კანონის თანახმად, ორთქლში იმ კომპონენტის სიჭარბეა, რომლის დუღილის ტემპერატურაც ნაკლებია ან რომლის დამატებაც ამცირებს ხსნარის დუღილის ტემპერატურას (ზრდის ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევას). V.10. სურათიდან ჩანს, რომ ორთქლის წირის ზევით სისტემა ერთფაზიანია (ორთქლის არე), სითხის წირის ქვევით – ასევე ერთფაზიანია (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 მდუღარე კომპონენტი.

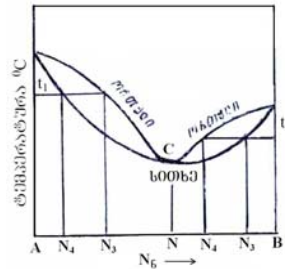
თუ ორი სითხისგან მიღებული ხსნარი II ან III ტიპს მიეკუთვნება, საერთო წნევის წირზე მაქსიმუმი ან მინიმუმი გააჩნია, და ამ წერტილებში ორთქლის და სითხის შედგენილობა ერთნაირია.



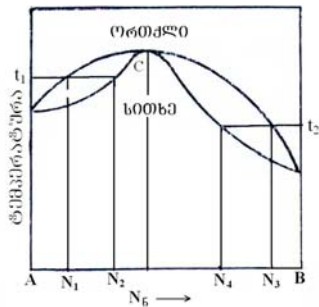
სურ.V.10. დიაგრამა შედგენილობა – დუღილის ტემპერატურა სრულყოფილი ხსნარებისათვის

V.11. და V.12. სურათებზე 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 სისტემისათვის სხვადასხვაა. ამ წერტილს აზეოტროპულ წერტილს უწოდებენ, ორთქლის და სითხის ერთნაირი წონასწორული შედგენილობის მქონე ხსნარს კი – აზეოტროპულ ან მუდმივ მდულარე ხსნარს.



სურ.V.11. დიაგრამა შედგენილობა-დუდილის ტემპერატურა სისტემებისათვის, რომელთაც რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა აქვს (II ტიპი)

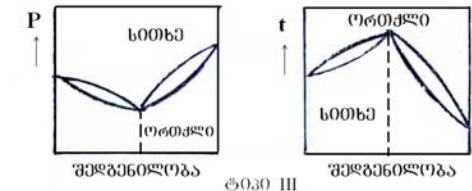
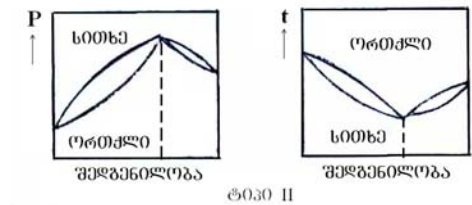
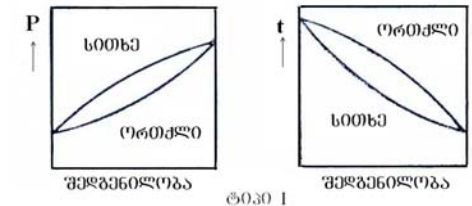


სურ.V.12. დიაგრამა შედგენილობა-დუდილის ტემპერატურა სისტემებისათვის, რომელთაც რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა აქვს (III ტიპი)

აზეოტროპული წერტილიდან მარჯვნივ და მარცხნივ ორთქლის და სითხის წირები ისევე განლაგე-

ბული, როგორც I ტიპის დიაგრამაზე, (სურ.10) ე.ი. ორთქლის და სითხის შედგენილობა განსხვავებულია ($N_1 - N_2, N_3 - N_4$).

დ.კონოვალოვის მეორე კანონის თანახმად, მაქსიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე შეესაბამება მინიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე, ხოლო მინიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე – მაქსიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე.



სურ.V.13. კონოვალოვის I და II კანონების გრაფიკული გამოსახულებები

ამ წერტილებს ერთნაირი შედგენილობის აზოტოპროპული ხსნარები შეესაბამება (სურ. V.13).

V.19. ორკომპონენტური თხევადი ხსნარების გამოსხდა

გამოსხდა ეწოდება თხევადი ნარევიების შედგენილობაში შემავალი სხვადასხვა დუღილის ტემპერატურის მქონე სითხისა და ორთქლის კომპონენტების დაყოფის პროცესს.

ხსნარის შემადგენელ ნაწილებად დაყოფა ემყარება სითხესა (C_1) და ორთქლში (C_2) ერთი და იმავე კომპონენტის კონცენტრაციებს შორის განსხვავებას. თანაფარდობა $\beta = \frac{C_2}{C_1}$ არის დაყოფის პროცესის მახასიათებელი და ეწოდება დაყოფის კოეფიციენტი. ასევე, დაყოფის კოეფიციენტს უწოდებენ $\alpha = \frac{1}{\beta}$ სიდიდეს, იგი დამოკიდებულია დასაყოფი კომპონენტების ბუნებასა და გამოსხდის პირობებზე.

მარტივი გამოსხდის დროს სითხის ნარევი განუწყვეტლივ ცხელდება დუღილის ტემპერატურამდე, წარმოქმნილი ორთქლი სითხეს განუწყვეტ-

ლივ სცილდება კონდენსაციის გზით. შესაბამისად ორთქლი მდიდრდება ადვილად აქროლადი კომპონენტით. ხოლო დარჩენილი სითხე ძნელად აქროლადი კომპონენტით, ამიტომ სითხის დუღილის ტემპერატურა იზრდება და ეს პროცესი გრძელდება. მარტივი გამოსხდის დროს მიმდინარეობს სითხის დუღილის ტემპერატურისა და შედგენილობის თანდათანობითი ცვლილება. მაგრამ მარტივი გამოსხდის დროს შეუძლებელია სუფთა ადვილად აქროლადი კომპონენტის მიღება. მრავალჯერადი გამოსხდა (რექტიფიკაცია) მიმდინარეობს უწყვეტ რეჟიმში. აორთქლების პროცესი, კონდენსაცია და კვლავ აორთქლება უწყვეტად ხორციელდება. განვიხილოთ ხსნარი, რომელსაც რაულის კანონიდან მცირე გადახრა გააჩნია. სითხის ნარევის გაცხელებით მივიღებთ ორთქლის პირველ ულუფას, თუ ორთქლის ამ ულუფის კონდენსაციას მოვახდენთ და მიღებული სითხეს კვლავ ავადუღებთ, მივიღებთ ორთქლის ახალ ულუფას, რომელიც უფრო მდიდარი იქნება ადვილად აქროლადი კომპონენტით, სითხე კი თანდათან გამდიდრდება ძნელად აქროლადი კომპონენტით. აორთქლება-კონდენსაციის პროცესის მრავალჯერადად გამეო-

რებით, შეიძლება მივაღწიოთ იმას, რომ ორთქლი პრაქტიკულად სუფთა ადვილაქროლადი კომპონენტისგან იქნება შედგენილი, ხოლო სითხე სუფთა ძნელად აქროლადი კომპონენტისგან. ლაბორატორიასა და წარმოებაში აორთქლება-კონდენსაციის სტადიები შეთავსებულია ერთ აპარატში, რომელსაც სარექტიფიკაციო სვეტს უწოდებენ.

თუ სითხეს რაულის კანონიდან დიდი გადახრა აქვს მისი სუფთა კომპონენტებად დაყოფა შეუძლებელია, რადგან აზეოტროპიულ ნარევეში სითხის და ორთქლის შედგენილობები ერთნაირია და ორთქლის შემდგომი გამდიდრება ერთ-ერთი კომპონენტით ვერ მოხდება. ასეთი ხსნარის რექტიფიკაციით დაყოფისას შეიძლება მივიღოთ ერთ-ერთი კომპონენტი და აზეოტროპული ნარევი. სუფთა სახით მიიღება ის კომპონენტი, რომლის შემცველობა გასაყოფ ნარევეში მეტია ვიდრე აზეოტროპულ ხსნარში.

თხევადი ხსნარების გამოხდას წარმოებასა და ლაბორატორიაში იყენებენ რთული ნივთიერებების დასაყოფად და რაფინირებისათვის. ორგანული ნივთიერებებისა და ზესუფთა არაორგანული ნივთიერებების მისაღებად (ნავთობიდან ბენზინის,

ნავთის, დიზელის საწვავის და სხვათა მისაღებად, სურნელოვანი ნივთიერებების მისაღებად პარფიუმერიაში, ალკოჰოლური სპირტის, ლითონებისა და არალითონების მისაღებად).

V.20. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საფუძვლები

ელექტროლიტი ეწოდება ნივთიერებას, რომლის ხსნარი ან ნაღნობი ატარებს ელექტრულ დენს. ასეთი ნივთიერებებია: მჟავა, ტუტე და მარილი. მათი უმრავლესობა იხსნება წყალში და სწორედ წყალხსნარი ატარებს დენს, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ამ ხსნარში, მოლეკულური ხსნარებისაგან განსხვავებით, არის დამუხტული ნაწილაკები, იონები. იონებად იშლება მოლეკულა, რომელშიც ბმა იონურია ან ძლიერ პოლარული (მაგ., $NaCl$, HCl), მაგრამ მათი გახსნისათვის აუცილებელია, რომ გამხსნელის მოლეკულაც პოლარული იყოს, ე.ი. ისინი დიპოლებს უნდა წარმოადგენდნენ. ასეთი დიპოლებია წყლის მოლეკულები. თუ ამ ორი პირობიდან ერთ-ერთი არ სრულდება, დისოციაცია არ მოხდება.

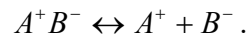
ელექტროლიტის ხსნარი მეორე გვარის გამტარებს ეკუთვნის.

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

1. ელექტროლიტი წყალში გახსნისას იშლება დადებით და უარყოფით იონებად, რომლებიც ეკვივალენტური რაოდენობით წარმოიქმნება, ამიტომ ელექტროლიტის ხსნარი ელექტრონეიტრალურია;

2. ხსნარში ელექტრული დენის გავლისას დადებითი იონები უარყოფითი ელექტროდის – კათოდისაკენ მიემართება, ხოლო უარყოფითი იონები – დადებითი ელექტროდის – ანოდისაკენ. ელექტროდებთან შეხებისას იონები განმიუხტებიან;

3. ელექტროლიტური დისოციაცია შექცევადი პროცესია. მოლეკულის იონებად დაშლასთან ერთად მიმდინარეობს იონების მილეკულად შეერთების პროცესი:



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

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

$$\alpha = \frac{n}{N} .$$

დისოციაციის ხარისხს ერთეულის ნაწილებით ან %-ებით გამოსახავენ.

დისოციაციის ხარისხზე გაველენას ახდენს:

1. **გამსხნელის ბუნება**, იგი დაკავშირებულია, დიელექტრიკულ შეღწევადობასთან (D), რომელიც გვიჩვენებს რამდენჯერ მცირდება იონებს შორის მიზიდულობა ვაკუუმთან შედარებით მოცემულ გამსხნელში.

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 ხარი-

სხი იზრდება, ე.ი. ხსნარის განზავებისას იონებს შორის მანძილი იზრდება და მათი მოლეკულებად შეკავშირების შესაძლებლობა მცირდება, α დისოციაციის ხარისხი იზრდება.

4. თანამოსახელე იონთა შეტანა. თანამოსახელე იონთა შეტანა ამცირებს დისოციაციის ხარისხს.

5. ტემპერატურა. ტემპერატურის გადიდებით დისოციაციის ხარისხი იზრდება;

დისოციაციის ხარისხი იცვლება 0-დან 1-მდე ან 0%-დან 100%-მდე.

ელექტროლიტი, რომელიც კონცენტრირებულ ხსნარშიც კი პრაქტიკულად მთლიანად იშლება იონებად, ძლიერი ელექტროლიტია. განზავებისას მისი დისოციაციის ხარისხი თითქმის არ იცვლება. ძლიერი ელექტროლიტებისათვის HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$, და სხვ. $\alpha > 30\%$.

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

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

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

$$K = \frac{n}{N - n},$$

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

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

სადაც c ელექტროლიტის კონცენტრაციაა.

V.21. ელექტროლიტის ხსნარის გადახრა განზავებული ხსნარის კანონებიდან

არენიუსის თეორიის თანახმად, ელექტროლიტის ხსნარისათვის მართებულია განზავებული ხსნარის კანონები.

გახსნისას მოლეკულების იონებად დაშლის დამადასტურებელია ცნობილი ექსპერიმენტული

ფაქტები. თავში, სადაც ხსნარების თვისებებია განხილული, ნაჩვენებია იყო, რომ კოლიგატიური თვისებები მხოლოდ კონცენტრაციაზეა დამოკიდებული, ე.ი. დამოკიდებულია გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების რაოდენობაზე და არა მათ თვისებებზე. ელექტროლიტების შემთხვევაში, დისოციაციის შედეგად ნაწილაკთა რიცხვის ზრდის გამო, დუდლის ტემპერატურის აწევა ($\Delta T_{\text{დუდ}}$), გაყინვის ტემპერატურის დაწევა ($\Delta T_{\text{გაყ}}$), ოსმოსური წნევა, იცვლება არაელექტროლიტების ხსნარებთან შედარებით. მართლაც, ცდა გვიჩვენებს, რომ ელექტროლიტების ხსნარებში იმავე კონცენტრაციის არაელექტროლიტების ხსნარებთან შედარებით $\Delta T_{\text{დუდ}}$, $\Delta T_{\text{გაყ}}$, $P_{\text{ოსმ}}$ მნიშვნელობები არსებითად უფრო დიდია და შესაბამისი განტოლებები შემდეგი სახით ჩაიწერება:

$$\Delta T_{\text{დუდ}} = iK_{\text{გ}}m; \quad \Delta T_{\text{გაყ}} = iK_{\text{კ}}m;$$

$$P_{\text{ოსმ}} = inRT.$$

სადაც i არის ვანტ-ჰოფის იზოტონური კოეფიციენტი, რომელიც ყოველთვის მეტია ერთზე. იგი გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ იზრდება გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა რაოდენობა მოლეკულე-

ბის იონებად დისოციაციის დროს. ელექტროლიტის 1 მოლისათვის i კოეფიციენტი დისოციაციის (α) ხარისხთან დაკავშირებულია მარტივი დამოკიდებულებით:

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

სადაც K მოლეკულის იონებად დაშლისას მიღებული იონთა რიცხვია, ბინარული ელექტროლიტისათვის $K = 2$, ამიტომ

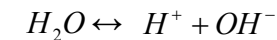
$$i = 1 + \alpha.$$

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

V.22. წყლის დისოციაცია. წყალბადის

მაჩვენებელი (pH)

წყალი დისოცირდება წყალბადისა და ჰიდროქსიდის იონებად



მისი დისოციაციის მუდმივა

$$K_{\text{დის}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}.$$

ოთახის ტემპერატურაზე წონასწორობა წანაცვლებულია მარცხნივ, ამიტომ წყლის კონცენ-

ტრაცია C_{H_2O} შეიძლება ჩავთვალოთ მუდმივად,

$K_{\text{ის}} \cdot C_{H_2O} = K_{H_2O}$ არის წყლის იონური ნამრავლი.

$$K_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}.$$

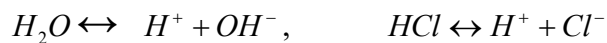
წყლის იონური ნამრავლი მუდმივია არა მხოლოდ სუფთა წყლისათვის, არამედ ნებისმიერი ნივთიერების განზავებული წყალხსნარისათვის. ოთახის ტემპერატურაზე წყლის იონური ნამრავლი $K_{H_2O} = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}.$$

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ იონი/ლ;}$$

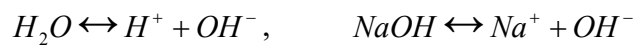
$C_{H^+} = C_{OH^-}$ ტოლობა ნიშნავს, რომ გარემო ნეიტრალურია. თუ $C_{H^+} \neq C_{OH^-}$, გარემოს ნეიტრალურობა დარღვეულია.

თუ წყალს დავამატებთ მჟავას,



H^+ იონების კონცენტრაცია მოიმატებს.

თუ წყალს დავამატებთ ტუტეს,



OH^- იონების კონცენტრაცია გაიზრდება. 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 რიცხვების გამოყენება მოუხერხებელია, ამიტომ იყენებენ H^+ იონების კონცენტრაციის უარყოფით ათობით ლოგარითმს:

$$-\lg C_{H^+} = pH.$$

pH -ს წყალბადის მაჩვენებელი ეწოდება.

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

C_{H^+}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	მჟავა არე			ნეიტრალური					ტუტე არე					

წყალბადის იონების კონცენტრაცია მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ბუნებრივი პროცესებსა და მრეწველობის უამრავ ტექნოლოგიურ პროცესში. მცენარეების და ცხოველების (ადამიანის) სასიცოცხლო პროცესებში, კვების, საფეიქრო, ტყავის დამზადების ტექნოლოგიაში. იგი გავლენას ახდენს ბუნებრივი წყლების თვისებებსა და მათი გამოყენების შესაძლებლობაზე.

პრაქტიკაში ხშირად საჭიროა მუდმივი pH -ის მქონე ხსნარი, რომელსაც ბუფერულ ხსნარს უწოდებენ. ბუფერული ხსნარის pH მცირედ იცვლება გარემოს გავლენით. ეს ხსნარი შეიცავს სუსტ მჟავას (სუსტ ტუტეს) და ამ მჟავას მარილს.

სარეაქციო არე პრაქტიკაში განისაზღვრება ხელსაწყო pH -მეტრის საშუალებით ან ინდიკატორებით. ინდიკატორი იცვლის ფერს ხსნარში H^+ და OH^- იონთა კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით.

V.23. დმენდელეევის ხსნართა ქიმიური თეორიის საფუძვლები

XIX საუკუნის დასასრულს ხსნარი ითვლებოდა ფიზიკურ წარმონაქმნად, რომელშიც არ არსებობს რაიმე ურთიერთქმედება გამხსნელსა და გახსნილ

ნივთიერებებს შორის. ხსნარის წარმოქმნა აიხსნებოდა გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკების დისპერგირებით გამხსნელის ინდიფერენტულ არეში. დმენდელეევი ეყრდნობოდა რა მრავალრიცხოვან ექსპერიმენტულ მონაცემებს, შექმნა (1889წ) ხსნართა ქიმიური თეორია, რომელსაც საფუძვლად ედო იდეა გახსნის ქიმიური ხასიათის შესახებ. გახსნილ ნივთიერებასა და გამხსნელს შორის ურთიერთქმედებით ხსნარში წარმოიქმნება ნერთები, რომლებიც იცვლიან შედგენილობას ხსნარის ტემპერატურისა და კონცენტრაციის ცვლილების დროს. ამ ნერთებს დმენდელეევი უწოდა ჰიდრატები ან სოლვატები. მათ განსხვავებული სიმტკიცეაქვთ. ბევრი მათგანი არამდგრადია და არსებობს მხოლოდ ხსნარში, ზოგიერთი ჰიდრატები იმდენად მტკიცე ნერთია, რომ გახსნილი ნივთიერების ხსნარიდან გამოყოფისას ქიმიურად დაკავშირებული წყალი შედის მზარდი კრისტალის შედგენილობაში. ასეთ კრისტალებს კრისტალჰიდრატები ეწოდა, ხოლო მათში შემავალ წყალს კრისტალიზაციური წყალი. კრისტალჰიდრატების მაგალითებია: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ და სხვა. ამ ნერთების სიმტკიცეს განაპირობებს

გახსნილი და გამხსნელის ნივთიერებებს შორის მომქმედი ძალების ბუნება. სოლვატები წარმოიქმნება იონ-დიპოლური, დიპოლ-დიპოლური, დონორ-ულ-აქცეპტორული, დისპერსული ურთიერთქმედებების და წყალბადური ბმების შედეგად.

დ.მენდელეევი არ უარყოფდა ხსნარის წარმოქმნის დროს ფიზიკური ფაქტორის როლს. იგი წერდა: “გახსნის ორი მითითებული მხარე (ფიზიკური და ქიმიური) და აქამდე ხსნართა განხილვისას არსებული ჰიპოთეზები, მიუხედავად იმისა, რომ მათ აქვთ ნაწილობრივ განსხვავებული ამოსავალი წერტილები, დროთა განმავლობაში მიგვიყვანს ხსნართა საერთო თეორიამდე, რადგან ერთი და იგივე ზოგადი კანონები მართავენ როგორც ფიზიკურ, ისე ქიმიურ მოვლენებს”.

დ.მენდელეევის ხსნართა ქიმიურმა თეორიამ შესაძლებლობა მოგვცა აგვეხსნა სითბური მოვლენები გახსნის დროს. გახსნის პროცესში წარმოქმნილი სითბური ეფექტის ნიშანი განისაზღვრება გახსნილი ნივთიერებისა და გამხსნელის ბუნებით. გახსნილ ნივთიერებასა და გამხსნელს შორის ქიმიური ურთიერთქმედების არსებობას ადასტურებს გახსნისას მოცულობითი ეფექტების არსე-

ბობა. მაგ., 1ლ ეთილის სპირტის 1ლ წყალში გახსნისას მიღებული ხსნარის მოცულობა არა 2ლ, არამედ 1,93ლ-ია. ამ შემთხვევაში მოცულობის შემცირება ძირითადად განპირობებულია წყალბადური ბმების არსებობით წყლისა და სპირტის ჰიდროქსილის ჯგუფებს შორის.

დ.მენდელეევის შეხედულებები სრულად დადასტურდა და ამჟამად გახსნას განიხილება როგორც ფიზიკურ-ქიმიური პროცესი, ხოლო ხსნარი როგორც ფიზიკურ-ქიმიური სისტემა.

VI. ელექტროქიმია

ელექტროქიმია ფიზიკური ქიმიის ნაწილია, რომელიც შეისწავლის ქიმიური და ელექტრული მოვლენების ურთიერთკავშირს, მათ ურთიერთგარდაქმნას. იგი იკვლევს ქიმიური ენერჯიის გარდაქმნას ელექტრულ ენერჯიად და, პირიქით.

ქიმიური ენერჯიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერჯიად მიმდინარეობს გალვანურ ელემენტებსა და აკუმულატორებში. ხოლო ელექტრული ენერჯიის – ქიმიურად - ელექტროდებზე, ხსნარში ელექტრული დენის გავლის დროს (ელექტროლიზი).

ელექტრული დენის გამტარობის მიხედვით განასხვავებენ I და II გვარის გამტარებს. I გვარის გამტარებია ლითონები, მათი შენადნობები მყარ და გამლღვალ მდგომარეობებში, გრაფიტი და ზოგი მარილი. მათში დენის გავლა ელექტრონების გადაადგილებით ხდება. ასეთ გამტარობას ელექტრონული ელექტროგამტარობა ეწოდება. ამ გამტარებში დენის გავლის შემდეგ მათი ფიზიკური მდგომარეობა და ქიმიური თვისებები უცვლელია. ტემპერატურის გაზრდით წინაღობა იზრდება, რადგან იზრდება ლითონის იონთა რხევის ამპლიტუდა, რაც აბრკოლებს ელექტრონების მოძრაობას. II

გვარის გამტარებია მუავეების და ტუტეებისა და მარილების წყალხსნარები ან ნალღობები. მათში დენის გავლა იონების გადაადგილებით მიმდინარეობს. II გვარის გამტართა ელგამტარობას იონური ანუ ელექტროლიტური ელექტროგამტარობა ეწოდება. II გვარის გამტარებზე ელექტრული დენის მოქმედების შედეგად მათში ქიმიური ცვლილებები მიმდინარეობს. I გვარის გამტარებისაგან განსხვავებით II გვარის გამტარებში დენის გავლის დროს, იონები ორივე მიმართულებით გადაადგილდება. გამტარში დენის მიმართულებად მიზნუელია ელექტრონების მოძრაობის საპირისპირო მიმართულება, ხსნარში კი კათიონების მოძრაობის მიმართულება. ტემპერატურის გაზრდით ელექტროლიტების წინაღობა მცირდება, ელგამტარობა იზრდება.

ელექტროქიმიას აქვს მნიშვნელოვანი პრაქტიკული გამოყენება. მისი ერთ-ერთი ამოცანაა დენის ქიმიური წყაროს, გალვანური ელემენტის, აკუმულატორის, თბური ელემენტის შექმნა. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდები, როგორცაა კონდუქტომეტრია,

პოტენციომეტრია, pH-მეტრია, პოლაროგრაფია, ელექტროანალიზი.

VI.1. კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა

ნივთიერების მიერ დენის გატარების უნარს ახასიათებენ გამტარობით ან წინააღობით.

ომის კანონის თანახმად დენის ძალა I პირდაპირპროპორციულია გამტარის ბოლოებზე მოდებული პოტენციალთა სხვაობისა U და უკუპროპორციულია გამტარის R წინააღობისა. $I = \frac{U}{R}$; $\frac{1}{R}$ - ხსნარის ელექტროგამტარობის უნარი ანუ ელექტროგამტარობაა. განასხვავებენ (χ) კუთრ და (λ) ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობებს.

კუთრი ელექტროგამტარობა (χ) ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც მოთავსებულია 1სმ სიგრძის 1სმ² განივკვეთის ჭურჭელში, როცა პოტენციალთა სხვაობა 1 ვოლტია. მისი განზომილებაა $\text{ომი}^{-1}\text{სმ}^{-1}$, $\text{სიმენსი.მეტრი}^{-1}$.

სხვადასხვა სახის გამტარის (სითხის) ელექტროგამტარობა ფართო საზღვრებში იცვლება. რადგან დენის გავლას ხსნარში იონებიგანაპირობებენ

(უფრო ზუსტად მათი მოძრაობა), ხსნარის კუთრი ელექტროგამტარობა გარდა ტემპერატურისა, დამოკიდებულია გამხსნილის გვარობასა და იონთა რაოდენობაზე მოცულობის ერთეულში, ე.ი. ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე, იონთა ძვრადობაზე, გამხსნელის დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე, გარე წნევაზე. თუ სუსტი ელექტროლიტის ხსნარის კონცენტრაციაა c , დისოციაციის ხარისხი α , იონთა კონცენტრაცია იქნება $c\alpha$, იონთა კონცენტრაციას 1 სმ³-ში ტოლია $\frac{c\alpha}{1000}$. ხსნარის კუთრი ელექტროგამტარობა χ იმ მუხტების ჯამის პროპორციულია, რომელიც ორივე იონს დროის ერთეულში გადააქვს. χ ტოლია 1 სმ³-ში $\frac{c\alpha}{1000}$ იონთა კონცენტრაცია გამრავლებული იონთა მოძრაობის სიჩქარეთა ჯამზე

$$\chi = \frac{c\alpha}{1000} F(U + V),$$

სადაც F ერთი ეკვივალენტი იონის მუხტია (ფარადეის რიცხვი) და 96500 კულონის ტოლია, U და V კი - (+) და (-) იონების მოძრაობის სიჩქარე.

სხვადასხვა ელექტროლიტის ხსნარის მოცულობის ერთეულში კუთრი ელექტროგამტარობის

გაზომვისას სხვადასხვა რაოდენობის გახსნილი ნივთიერება შეიძლება იყოს, რაც სხვადასხვა ელექტროლიტის შემცველი ხსნარებს კუთრი ელექტროგამტარობების შედარების საშუალებას გამორიცხავს.

ხსნარის თვისებების შესწავლა გამარტივდა მას შემდეგ, რაც განისაზღვრა ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნარების ელექტროგამტარობა. ლენცის მიერ შემოტანილი იქნა λ ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის ცნება.

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა λ ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც შეიცავს ერთ გრამეკვივალენტ გახსნილ ნივთიერებას და მოთავსებულია 1 სმ² ფართობის და 1 სანტიმეტრით დაშორებულ ორ ელექტროდს შორის. მისი განზომილებაა ომი⁻¹სმ²გ.ეკვ⁻¹ ან სიმენსი.მ²/გ.ეკვ.

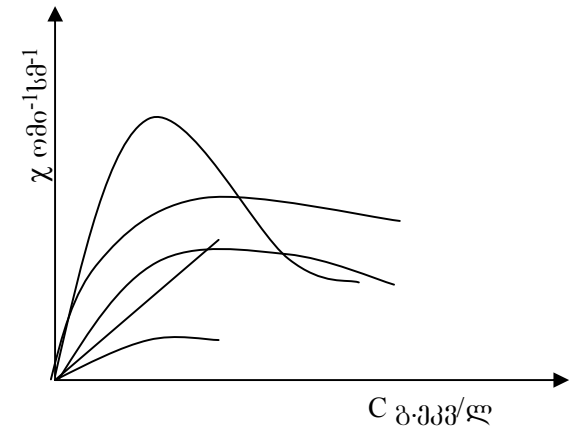
$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c} \quad \text{ან} \quad \lambda = \chi \cdot 1000 \cdot \nu,$$

სადაც c ხსნარის კონცენტრაციაა, ν – განზავება. კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე.

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა გამოსახავს ერთი გრამ-ეკვივალენტი ელექტროლიტის დი-

სოციაციით მიღებული ყველა იონის ელექტროგამტარობის უნარს.

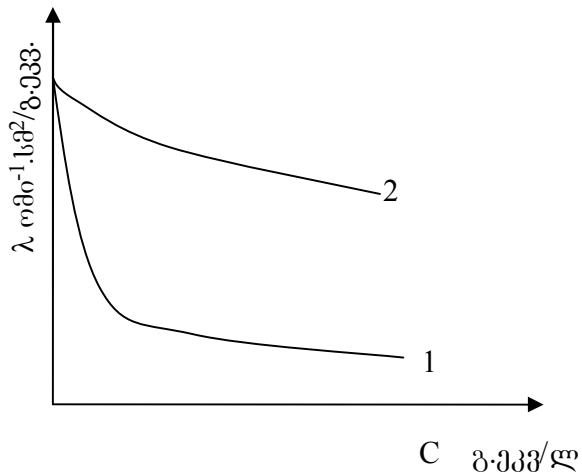
ძლიერ ელექტროლიტებში მცირე კონცენტრაციის საზღვრებში შეიმჩნევა კუთრი ელექტროგამტარობის ზრდა გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად, მიაღწევს რა მაქსიმუმს იგი იწყებს შემცირებას. სხვადასხვა ნიშნის იონების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმე-



სურ.VI.1. კუთრი ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე მუდმივი ტემპერატურის დროს

დება ხელს უშლის იონთა მოძრაობას და მცირდება მათი გადაადგილების სიჩქარე, დისოციაციის

ხარისხი და შესაბამისად ელექტროგამტარობა, ხოლო სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევაში კონცენტრაციის გაზრდისას კუთრი ელექტროგამტარობის მკვეთრი ცვლილება არ შეიმჩნევა. წნევის უმნიშვნელო გაზრდით, ელექტროგამტარობა მნიშვნელოვნად არ იცვლება. ხოლო წნევის ძლიერი გაზრდა იწვევს ელექტროგამტარობის მნიშვნელოვან შემცირებას.



სურ.VI.2. სუსტი (1) და ძლიერი (2) ელექტროლიტების ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე მუდმივი ტემპერატურის დროს

რაც შეეხება ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობას, ძლიერი ელექტროლიტების კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად, იგი უმნიშვნელოდ იცვლება (მცი-

რდება), ხოლო სუსტი ელექტროლიტებისათვის ეს ცვლილება უფრო მნიშვნელოვანია – ჯერ მკვეთრად მცირდება, ხოლო შემდეგ მიაღწევს რა ზღვრულ მნიშვნელობას პრაქტიკულად მუდმივია.

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა უსასრულო განზავებისას წარმოადგენს იონების ძვრადობების ჯამს $\lambda_{\infty} = U + V$. U და V დადებითი და უარყოფითი იონების მოძრაობის სიჩქარეებია და იონთა ძვრადობა ეწოდება.

იონთა დამოუკიდებელი მოძრაობის კანონი ხსნარის უსასრულო განზავების დროს ექსპერიმენტულად დაადგინა კოლრაუშმა. მან განსაზღვრა ძლიერი ელექტროლიტის განზავებული ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულება $\lambda = \lambda_{\infty} - k\sqrt{c}$,

სადაც c ხსნარის კონცენტრაციაა; k – გამხსნელის ბუნებასა და ტემპერატურაზე დამოკიდებული ემპირიული მუდმივა.

ტემპერატურის გაზრდით იონთა მოძრაობის სიჩქარე მატულობს და ხსნარის ელექტროგამტარობა იზრდება.

ელექტროგამტარობის გაზომვას იყენებენ:

1. კონდუქტომეტრულ რაოდენობით ანალიზში, ეკვივალენტობის წერტილის განსასაზღვრად, რაც ხსნარის ელექტროგამტარობის ცვლილებით მიიღწევა. ამ მეთოდს მიმართავენ იმ შემთხვევაში, როდესაც გარკვეული ძვრადობის იონი, განსხვავებული ძვრადობის იონით შეიცვლება. მუავათა ნარევის შედგენილობის განსაზღვრის დროს ან, როდესაც ინდიკატორის გამოყენება რაიმე მიზეზით (მღვრიე, შეფერილი ხსნარები) შეუძლებელია.

2. წყლის დისოციაციის ხარისხის განსაზღვრისათვის. სუფთა წყალს უმნიშვნელო დისოციაციის გამო დაბალი ელექტროგამტარობა აქვს, $\chi = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ომი}^{-1}\text{სმ}^{-1}$ ვინაიდან სუფთა წყლის ელექტროგამტარობა განპირობებულია H^+ და OH^- იონების ძვრადობებით, კუთრი ელექტროგამტარობიდან გამომდინარე, შეიძლება წყლის დისოციაციის ხარისხის განსაზღვრა

$$\chi = 3,6 \cdot 10^{-8} = \frac{c\alpha}{1000} (315 + 174) = 0,484c\alpha ;$$

$$c\alpha = 0,74 \cdot 10^{-7} \text{მოლი/ლ.}$$

3. ნივთიერების გახსნის სიჩქარის განსასაზღვრად.

4. ძნელად ხსნადი მარილის გახსნის სიძლიერის განსასაზღვრად.

VI. 2. გადატანის რიცხვი

ხსნარის ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია იონთა მუხტზე, მათი მოძრაობის სიჩქარეზე, ელექტროლიტის განზავების ხარისხზე, გამხსნელის ბუნებასა და ტემპერატურაზე. იონთა მასებისა და სოლვატირებულ იონთა რადიუსების სხვადასხვაობის გამო, მათი მოძრაობის სიჩქარეები ელექტრულ ველში განსხვავებულია. მუდმივი ტემპერატურის დროს, კათიონების მიერ გადატანილი ელექტროობის რაოდენობა q^+ კათიონების კონცენტრაციის C^+ (მოლი/ლ), იონთა მუხტისა Z^+ და ამ იონთა მოძრაობის სიჩქარის U^+ ნამრავლის პროპორციულია $q^+ = KC^+Z^+U^+$ ანალოგიურად, $q^- = KC^-Z^-V^-$; K პროპორციულობის კოეფიციენტი.

ხსნარში არსებული ყველა იონით გადატანილი ელექტროობის რაოდენობა q^+ -ისა და q^- -ის ჯამის ტოლია.

$$q^+ + q^- = KC^+Z^+U^+ + KC^-Z^-V^-$$

ცალკეული იონის მიერ გადატანილი ელექტროობის წილი იქნება:

$$t_+ = \frac{q^+}{q^+ + q^-}; \quad t_- = \frac{q^-}{q^+ + q^-};$$

ამ სიდიდეს გადატანის რიცხვი ეწოდება, იგი წარმოადგენს მოცემული ნიშნის იონებით გადატანილი ელექტრონების რაოდენობის ფარდობას ხსნარში გატარებული იონების საერთო რიცხვთან ან, მოცემული იონის ძვრადობის ფარდობას იონთა საერთო ძვრადობასთან.

$$t_+ = \frac{U^+}{U^+ + V^-}; \quad t_- = \frac{V^-}{U^+ + V^-};$$

ხსნარში არსებული ყველა იონის გადატანის რიცხვთა ჯამი ერთის ტოლია $t_+ + t_- = 1$. გადატანის რიცხვს ექსპერიმენტულად საზღვრავენ იონთა კონცენტრაციის ცვლილებით ელექტროდების მახლობლად, მოძრავი საზღვრის მეთოდით, ემ ძალის მეშვეობით.

კათიონებისა და ანიონების მოძრაობის სიჩქარეებს შორის განსხვავება მათ მიერ გადატანილი იონების რიცხვს შორის სხვაობას იწვევს, მაგრამ ხსნარის ელექტრონეიტრალურობა არ ირღვევა, რადგან ფარადეის კანონის თანახმად, იონთა განმუხტვა ელექტროდებზე თანაბარი სიჩქარით მიმდინარეობს.

VI.3. ორმაგი ელექტრული შრე

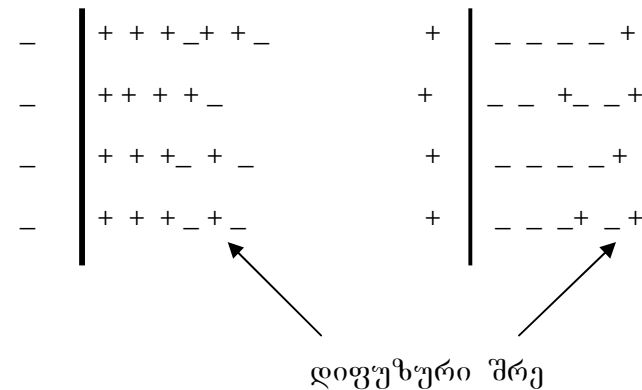
როცა ლითონის ფირფიტა ჩაშვებულია ამავე ლითონის მარილის ხსნარში, ლითონის ბუნებასა და მარილის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით შეიძლება ლითონის იონები ხსნარიდან გადავიდეს ფირფიტაზე, რის შედეგადაც ლითონის ფირფიტას გაუჩნდება (+) მუხტი, ხსნარს კი – (-); ან პირიქით, შეიძლება ლითონის ფირფიტიდან იონები გადავიდეს ხსნარში, ლითონის ფირფიტა დაიმუხტოს უარყოფითად, ხსნარი კი – დადებითად.

ნერნსტის თეორიის თანახმად, ლითონის იონების ხსნარში გადასვლა გამოწვეულია გახსნის ელექტროლიტური წნევით, ხოლო ხსნარიდან ლითონზე – ოსმოსური წნევით. გახსნის ელექტროლიტურ წნევას რეალური ძალა არ შეესაბამება, ამიტომ ნერნსტის თეორია ამ პროცესს სრულად ვერ ხსნის.

ლითონის ფირფიტაზე იონების იზობარული პოტენციალი (φ_m) მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი სიდიდეა, ხოლო კათიონების იზობარული პოტენციალი (φ) ხსნარში მარილის კონცენტრაციაზეა დამოკიდებული. თუ ლითონის ფირფიტაში იონების იზობარული პოტენციალი (φ_m),

აღმატება ხსნარში არსებული იონების იზობარულ პოტენციალს (ϕ), იონები ლითონის ფირფიტადან გადავლენ ხსნარში. ფირფიტაზე დარჩება ელექტრონების სიჭარბე, რის გამოც მას უარყოფითი მუხტი გაუჩნდება, ხსნარს კი – დადებითი. ლითონ-ხსნარის საზღვარზე აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა. ელექტროსტატიკური მიზიდვა ხსნარში გადასულ იონებს შორის და საპირისპირო ნიშნით დამუხტულ ლითონის ფირფიტას შორის, ხელს უშლის ამ პროცესის გაგრძელებას და სისტემაში მყარდება წონასწორობა.

როცა ხსნარში იონთა კონცენტრაცია მაღალია, იონების იზობარული პოტენციალი (ϕ), ლითონის ფირფიტაზე მყოფი იონების იზობარულ პოტენციალს (ϕ_m) აღმატება და იონები ხსნარიდან გადადიან ლითონის ფირფიტაზე, რის შედეგადაც ლითონის ფირფიტა იმუხტება დადებითად, ხოლო ხსნარი, ანიონების სიჭარბის გამო – უარყოფითად. წარმოიქმნელ ორმაგ ელექტრულ შრეს ბრტყელი კონდენსატორის სახე აქვს. მისი სისქე დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე ლითონის მუხტსა და ტემპერატურაზე. ხსნარის შრეს აქვს დიფუზიური ხასიათი.



სურ.VI3. ორმაგი ელექტრული შრის სქემა

კათიონთა ჭარბი კონცენტრაცია და ანიონთა ნაკლებობა (I შემთხვევა) თანდათან ქრება ლითონის ზედაპირიდან დაცილებასთან ერთად, ამ შრეს ხსნარში დიფუზიური შრე უწოდებენ. ორივე ნიშნის იონები ურთიერთქმედებენ წყლის მოლეკულებთან, განიცდიან ჰიდრატაციას. წყლის მოლეკულები კი ორიენტირდებიან, დეფორმირდებიან და ეცვლებათ სტრუქტურა. ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდა იწვევს ორმაგი ელექტრული შრის შეკუმშვას, რაც ამცირებს ϕ პოტენციალის სიდიდეს. ლითონ-ხსნარის საზღვარზე წარმოიქმნება პოტენციალთა სხვაობა, რაც ელექტროდული პოტენციალის მნიშვნელობას შეესაბამება.

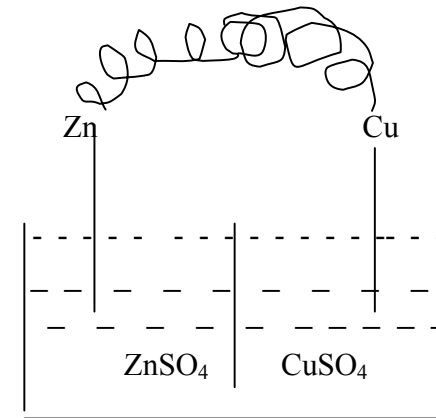
ორმაგი ელექტრული შრის არსებობა პირველად ჰ.ჰელმჰოლცმა (1879წ) იგარაუდა, შემდგომ გუის (1910წ), ჩაპმენის (1913წ) და შტერნის შრომებში პოვა განვითარება.

VI.4. გალვანური ელემენტი და მისი ელექტრომომოძრავებელი ძალა

გალვანურ ელემენტებში მიმდინარე ქიმიური ენერგიის ელექტრულ ენერგიად გარდაქმნის დროს მართებულია ენერგიის მუდმივობის კანონი. გალვანურ ელემენტში ელექტრული დენის მისაღებად საჭიროა ელექტროდებზე მიმდინარე უანგვა-აღდგენითი პროცესები ჩავატაროთ ცალ-ცალკე, სხვადასხვა ელექტროდზე. სისტემაში იონთა მუხტის არათანაბარი განაწილების შემთხვევაში ელექტროდებზე განსხვავებული პოტენციალი მიიღება რაც გალვანურ ელემენტში დენის წარმოქმნს იწვევს.

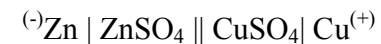
გალვანური ელემენტი შედგება ორი ნახევარ-ელემენტისაგან. ლითონის ორი ფირფიტა ჩაშვებულია თავისივე მარილის ხსნარებში, ხსნარები გაყოფილია ფოროვანი მემბრანით, რომელიც მათ შერევას ხელს უშლის, ხოლო დენის გავლას –

არა. ლითონის ფირფიტები შეერთებულია გამტარით.



სურ. VI.4. იაკობ-დანიელის ელემენტის სქემა

უმარტივესი გალვანური ელემენტია იაკობ-დანიელის გალვანური ელემენტი, იგი შემდგენილია გამოსასხება:



მარცხნივ იწერება უარყოფითი ელექტროდი, ხოლო მარჯვნივ – დადებითი. ერთი ხაზი გვიჩვენებს ლითონ-ხსნარის გამყოფ ზედაპირს, ხოლო ორი ხაზი ხსნარების გამყოფ საზღვარს.

ელექტროდებზე უანგვა-აღდგენითი პროცესები მიმდინარეობს. $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$, Zn-ის ფირფიტიდან

Zn⁺⁺ იონები ხსნარში გადადიან, იუნგებიან. Cu-ის ფირფიტაზე ხდება Cu⁺⁺ იონების ხსნარიდან აღდგენა $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$, მიმდინარე ქიმიური პროცესების შედეგად ელექტროდებზე აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა. ფირფიტების შემაერთებელ გამტარში გაივლის დენი. მოცემული ელემენტის ელექტროდთა პოტენციალების სხვაობას ეწოდება ელექტრომამოძრავებელი ძალა (E) (ემძ). ელექტრომამოძრავებელი ძალის განსაზღვრისათვის დადებითი ელექტროდის პოტენციალს აკლდება უარყოფითი ელექტროდის პოტენციალი.

$$E = \varepsilon(+) - \varepsilon(-),$$

ემ ძალა ელექტროდებზე მიმდინარე ქიმიური რეაქციის მუშაობის ეკვივალენტურია

$$W = -\Delta G = nFE,$$

სადაც n ელექტრონების გადამტანი ელექტრონების რიცხვია (იონის ვალენტობა), F - ფარადეის რიცხვი, (96500 კ/მოლ.), nF - გადატანილი ელექტრონების საერთო რაოდენობაა.

ელექტრომამოძრავებელი ძალა ყოველთვის დადებითია. გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა გამოისახება ნერნსტის განტოლებით

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \Delta \ln \alpha,$$

სადაც E გალვანური ელემენტის ემ ძალაა; E^0 - ემ ძალა როდესაც იონთა აქტიურობა ხსნარში ერთის ტოლია, მას ელემენტის ნორმალური ან სტანდარტული ემ ძალა ეწოდება; R - აირების უნივერსალური მუდმივა; T - ტემპერატურა; n - ელექტრონების გადამტანი ელექტრონების რაოდენობა; F - ფარადეის რიცხვი; α - იონთა აქტიურობა ხსნარში.

VI.5. გალვანური ელემენტის თერმოდინამიკა

გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. ელექტრომამოძრავებელი ძალის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე გამოისახება $\frac{dE}{dT}$ სიდიდით, მას ელექტრომამოძრავებელი ძალის ტემპერატურული კოეფიციენტი ეწოდება.

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right), \quad W = -\Delta G = nFE, \quad \text{მარტივი}$$

$$\text{გარდაქმნით მივიღებთ: } \Delta H = -W + nFT\left(\frac{dE}{dT}\right),$$

ΔH - გალვანურ ელემენტში მიმდინარე უანგვა-ად-დგენითი რეაქციის სითბური ეფექტია. თერმოდინამიკის პირველი კანონის თანახმად,

$$q = \Delta H + W; \quad \Delta H = -W + q; \quad q = nFT\left(\frac{dE}{dT}\right)$$

ელექტრომამოძრავებელი ძალის ტემპერატურული კოეფიციენტის გაზომვით შეიძლება გალვანურ ელემენტში მიმდინარე რეაქციის ენტროპიის ცვლილების დადგენა

$$\Delta S = \frac{\delta q}{T} = \frac{nFT\left(\frac{dE}{dT}\right)}{T} = nF\left(\frac{dE}{dT}\right).$$

თუ მოკლედ ჩართულ გალვანურ ელემენტს მოვათავსებთ კალორიმეტრში, შეიძლება ΔH სითბური ეფექტის განსაზღვრა. ამ დროს წარმოქმნილი ენერგია გარდაიქმნება სითბოდ და შესრულებული მუშაობა ნულის ტოლია. თუ ელექტროდების შემაერთებელ გამტარებს კალორიმეტრიდან გამოვიყვანთ და მივცემთ შესაძლებლობას შეასრულოს მუშაობა, ენერგიის ნაწილი სითბოს სახით გამოიყოფა.

ემ ძალის ტემპერატურული კოეფიციენტი შეიძლება იყოს როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი

და ნულის ტოლიც. თუ $\frac{dE}{dT} < 0$ -ზე, გალვანური ელემენტის მუშაობისას სითბო გამოიყოფა ($\Delta H < 0$), ეს ყველაზე გავრცელებული შემთხვევაა. თუ $\frac{dE}{dT} > 0$, სითბო შთაინთქმება ($\Delta H > 0$), ე.ი. ელემენტი გარემოს სითბოს მუშაობად გარდაქმნის. ეტალონად ისეთ გალვანურ ელემენტს ირჩევენ, რომლისთვისაც $\frac{dE}{dT} \approx 0$.

VI.6. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი

ცალკეული ელექტროდების პოტენციალის ნიშნის და აბსოლუტური მნიშვნელობის გაზომვა ან გამოთვლა შეუძლებელია. პრაქტიკული გაანგარიშებისათვის უნდა ვიცოდეთ ელექტროდების ფარდობითი პოტენციალები გაზომილი რაიმე სტანდარტული ელექტროდის მიმართ. ხშირად ასეთ შესაძარებელ ელექტროდად იყენებენ წყალბადის ელექტროდს რომელიც ნულის ტოლადაა მიღებული, იგი შედგება პლატინის ფირფიტისაგან, რომელიც ჩაშვებულია წყალბად იონების შემცველ ხსნარში და შეხებაშია აირად წყალბადთან (101,3კპა წნევის დროს). საკვლევი და წყალბადის ელექტროდისა-

გან შედგენილი გალვანური ელემენტის ემ ძალა საკვლევი ელექტროდის პოტენციალის ტოლი იქნება. ცალკეული ელექტროდული პოტენციალი გამოითვლება აგრეთვე ნერნსტის განტოლებით

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha,$$

სადაც ε ცალკეული ელექტროდის პოტენციალია; ε^0 - ამ ელექტროდის სტანდარტული პოტენციალი, რომელიც მისი პოტენციალის მნიშვნელობის ტოლია სტანდარტული წყალბადის ელექტროდის პოტენციალის მიმართ. სტანდარტულ პოტენციალად მიღებულია ის პოტენციალი, რომელიც აქვს ერთის ტოლი აქტიურობის მქონე თავისივე იონების შემცველ ხსნარში ჩაშვებულ ლითონს. მათი მნიშვნელობები მოცემულია ცნობარში.

რადგან გალვანური ელემენტის ემ ძალა გამოითვლება დადებითი ელექტროდისა და უარყოფითი ელექტროდის პოტენციალთა სხვაობით

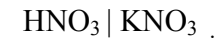
$$E = \varepsilon^+ - \varepsilon^-,$$

საშუალება გვუძლევს გამოვთვალოთ ცალკეული ელექტროდების პოტენციალთა მნიშვნელობები, როდესაც ცნობილია გალვანური ელემენტის ელექტროდული პოტენციალი და მისი ერთ-ერთი ელექტროდის პოტენციალი.

ტრომამოძრავებელი ძალა და მეორე ელექტროდის პოტენციალის სიდიდე.

VI.7. დიფუზური პოტენციალი

ორი ელექტროლიტის ხსნარების საზღვარზე იონთა სხვადასხვა სიჩქარით დიფუზიის გამო, წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე, რომლის პოტენციალთა სხვაობა დიფუზური პოტენციალის ტოლია. განვიხილოთ სხვადასხვა ელექტროლიტის, ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნართა გამყოფი ზედაპირი



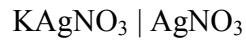
წყალბად იონთა H^+ ძვრადობა მნიშვნელოვნად აღემატება K^+ -ის ძვრადობას ($U_{\text{H}^+}=349,8$; $U_{\text{K}^+}=73,5$), ამიტომ H^+ მეტი რაოდენობით გადავა KNO_3 -ის ხსნარში, ვიდრე K^+ აზოტმუქავაში, რის გამოც HNO_3 -ის ხსნარი დაიმუხტება უარყოფითად NO_3^- -ის სიჭარბის გამო, ხოლო KNO_3 -ის ხსნარი დადებითად. ეს იწვევს პოტენციალთა სხვაობის აღძვრას, მას დიფუზური პოტენციალი ეწოდება

$$E_{\text{დიფ}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{U_1 - V_1}{U_2 + V_2},$$

$U + V = \lambda$ ეკვივალენტური ელექტროგამტარობაა

$$E_{\text{დოიგ}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}.$$

განვიხილოთ სხვადასხვა კონცენტრაციის ერთი და იმავე ელექტროლიტის ხსნართა საზღვარზე აღძრული პოტენციალი



$$\alpha_1 < \alpha_2$$

იონები მეტი კონცენტრაციის ხსნარიდან გადადის ნაკლები კონცენტრაციის ხსნარში, Ag^+ და NO_3^- -ის დიფუზიით; მაგრამ NO_3^- -ის ძვრადობა მეტია Ag^+ -ის ძვრადობაზე, ამიტომ NO_3^- -ის იონები დიფუნდირებენ გამყოფ ზედაპირზე მეტი რაოდენობით ვიდრე Ag^+ -ის იონები, რის შედეგადაც განზავებული ხსნარი დაიმუხტება უარყოფითად, ხოლო კონცენტრირებული დადებითად. ეს შეანელებს NO_3^- -ის იონების შემდგომ გადასვლას და ორივე სახის იონი დიფუნდირებს თანაბარი სიჩქარით პოტენციალთა ნახტომის შენარჩუნებით. გადანაცვლებულ ანიონთა რიცხვია $\frac{V}{U+V}$, ხოლო კათიონთა – $\frac{U}{U+V}$; მუშაობა, რომელიც სრულდება NO_3^- -ის გადასვლით მეტი კონცენტრაციის ხსნარიდან ნაკლები კონცენტრაციის ხსნარში გამოისახება:

$$W_1 = \frac{V}{U+V} RT \ln \frac{a_2}{a_1},$$

ხოლო Ag^+ -ის იონების გადატანის დროს შესრულებული მუშაობა $W_2 = \frac{-U}{U+V} RT \ln \frac{a_2}{a_1}$.

ჯამური მუშაობა ტოლი იქნება $W = \frac{V-U}{U+V} RT \ln \frac{a_2}{a_1}$;

რადგან ანიონები გადაინაცვლებს მეტი კონცენტრაციის ხსნარიდან ნაკლები კონცენტრაციის ხსნარისაკენ, მათი გადატანის მუშაობა დადებითი იქნება, ხოლო კათიონების გადატანის მუშაობა – უარყოფითი. $W = nFE$.

$$E_{\text{დოიგ}} = \frac{V-U}{U+V} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}; \quad \text{რადგან} \quad \frac{V-U}{U+V} = t_- - t_+$$

(t_- გადატანის რიცხვია)

$$t_- - t_+ = t_- - (1 - t_-) = 2t_- - 1;$$

$$E_{\text{დოიგ}} = (2t_- - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1};$$

ამრიგად, დიფუზური პოტენციალის მნიშვნელობა დამოკიდებულია აქტიურობათა თანაფარდობასა და იონთა ძვრადობაზე, როცა $U=V$, $E_{\text{დოიგ}}=0$. დიფუზური პოტენციალის მნიშვნელობაა ~ 0.03

ვოლტი. მისი შემცირების მიზნით ისეთ ელექტროლიტებს იყენებენ, რომელთა ორივე იონის ძვრადობა დაახლოებით თანაბარია, აგრეთვე ელექტროლიტებს შორის ათავსებენ KCl , KNO_3 , ან NH_4NO_3 -ის ნაჯერი ხსნარის მარილის ბოგირს.

VI.8. ელექტროდების ტიპები

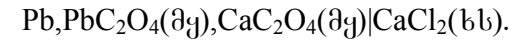
განასხვავებენ სხვადასხვა ტიპის ელექტროდებს.

პირველი გვარისაა ელექტროდი თუ ლითონი ჩაშვებულია თავისივე იონების შემცველ ხსნარში და შექცევადობას ჩენს კათიონის მიმართ. მაგალითად, $Ag|AgNO_3$; $Zn|ZnSO_4$; $Cu|CuSO_4$.

მეორე გვარისაა ელექტროდი თუ ლითონი დაფარულია თავისივე ძნელად ხსნადი მარილით და ჩაშვებულია იმავე ანიონის შემცველ ადვილად ხსნადი მარილის ხსნარში, შექცევადობას იჩენს ანიონის მიმართ. მაგალითად: $Hg, Hg_2Cl_2|KCl$ – კალმელის, $Ag, AgCl|KCl$ – ქლორ-ვერცხლის ელექტროდი.

მესამე გვარის ელექტროდები შედგება ლითონისაგან, რომელიც დაფარულია თავისივე ძნელად ხსნადი მარილით, რომელიც შეხებაშია იმავე

ანიონის მქონე სხვა ძნელად ხსნად მარილთან და ჩაშვებულია უკანასკნელის კათიონის მქონე ადვილად ხსნად მარილში ეს ელექტროდი შექცევადია Ca^{++} იონების მიმართ

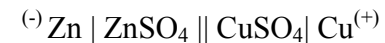


არსებობს აგრეთვე აირადი, ჟანგვა-აღდგენითი, ამაღგამური და სხვა ტიპის ელექტროდები.

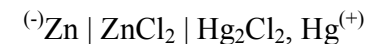
VI.9. გალვანური ელემენტების ტიპები

1. **ქიმიური გალვანური ელემენტი.** თუ გალვანური ელემენტის მოქმედებას საფუძვლად უდევს ქიმიური რეაქცია, რომლის თავისუფალი ენერგიის ხარჯზე სრულდება ელექტრული მუშაობა, მას ქიმიური გალვანური ელემენტი ეწდება.

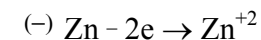
ქიმიური გალვანური ელემენტია იაკობ-დანიელის ელემენტი

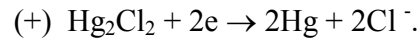


ქიმიურ გალვანურ ელემენტში შეიძლება სხვადასხვა გვარის ორი ელექტროდი იყოს

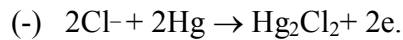
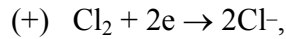


ეს ელემენტი შედგება I გვარის $Zn | ZnCl_2$ და II გვარის $ZnCl_2 | Hg_2Cl_2, Hg$ ელექტროდებისაგან:





ქიმიურ გალვანურ ელემენტში შეიძლება ერთი ელექტროლიტიც გვქონდეს. ერთ ელექტროლიტიან ქიმიურ გალვანურ ელემენტში შესაძლებელია რომ ანიონი იღებდეს მონაწილეობას შექცევად პროცესში:



2.კონცენტრაციული გალვანური ელემენტი. თუ ორ ერთნაირ ელექტროდს მოვათავსებთ ერთი ელექტროლიტის სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებში, მიიღება კონცენტრაციული გალვანური ელემენტი

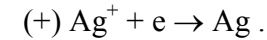
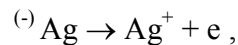


$$\mathbf{a_1 > a_2}$$



$$\mathbf{a_1 > a_2}$$

თუ უგულვებელყოფთ დიფუზურ პოტენციალს, რომელიც სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარების საზღვარზე აღიძვრება, მივიღებთ რომ ელემენტის მიერ შესრულებულ მუშაობას განაპირობებს შემდეგი ელექტროდური პროცესები:



მეტი კონცენტრაციის ხსნარიდან ვერცხლის იონები გადადიან ნაკლები კონცენტრაციის ხსნარში. შესაბამისად, ელექტროდული პოტენციალები იქნება:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_1, \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_2$$

$$E_1^0 = E_2^0 \quad \text{ამ ელემენტის ემ ძალაა}$$

$$E = E_2 - E_1 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_2 - E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \alpha_1 =$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

განზავებულ ხსნარებში, სადაც იონთა აქტიურობა თითქმის ერთის ტოლია, ემ ძალა შეიძლება გამოვსახოთ ანალიზური კონცენტრაციით (c) ან მოლალობით (m)

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}; \quad E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1}$$

VI.10. ელექტროლიზი და პოლარიზაცია

ელექტროლიზი უანგვა-აღდგენითი პროცესია, რომელიც ელექტროლიტში დენის გატარებისას ელექტროდებზე მიმდინარეობს. ელექტროლიზის დროს ხდება იონების სივრცითი დაცილება და მათი შემდგომი განმუხტვა ელექტროდებზე. ელექტროლი

ენერგია იხარჯება ქიმიური რეაქციის განხორციელებაზე. კათოდზე მიმდინარეობს აღდგენა, ხოლო ანოდზე დაჟანგვა. ელექტრული დენის აღმდგენი და მჟანგავი მოქმედება ბევრჯერ უფრო ძლიერია ქიმიურ აღმდგენებსა და მჟანგავებთან შედარებით. ელექტროლიზის ჩასატარებლად ელექტროდებს ჩაუშვებენ ელექტროლიტის ხსნარში, ან ნაღვლობში და მათ აერთებენ მუდმივი დენის წყაროსთან. ხელსაწყოს, რომელშიც ატარებენ ელექტროლიზს – ელექტროლიზერი ან საელექტროლიზო აბაჯანა ეწოდება. ელექტროლიზი ეყრდნობა **ფარადეის კანონებს**:

1. ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა პროპორციულია ელექტროლიტში გავლილი ელექტროობის რაოდენობისა.
2. ელექტრობის ტოლი რაოდენობები ელექტროლიზის დროს სხვადასხვა ქიმიური ნაერთიდან გამოყოფენ ნივთიერებათა ეკვივალენტურ რაოდენობებს. ნებისმიერი ნივთიერების ერთი გრამ-ეკვივალენტის გამოსაყოფად ელექტროლიტში უნდა გავიდეს 96500 კულონი მუხტი, ამ რიცხვს ფარადეის რიცხვი F ეწოდება. თუ ელექტროლიზის დროს და-

ჟანგული და აღდგენილი ნივთიერებების რაოდენობაა – m , E –ამ ნივთიერების ქიმიური ეკვივალენტი, Q –ხსნარში გატარებული ელექტროობის რაოდენობა,

$$m = \frac{EQ}{F}$$

რადგან $Q=It$, $m=\frac{EIt}{F}$; სადაც I დენის ძალაა, t – დრო.

ელექტროლიზის მოვლენამ ფართო გამოყენება პოვა სახალხო მეურნეობასა და ქიმიურ წარმოებაში.

1. ლითონთა ზედაპირის კოროზიისაგან დასაცავად, ლითონის სიმტკიცის გაზრდისა და დეკორატიული მიზნებისათვის მათ ზედაპირს ფარავენ სხვა ლითონის *Cr, Ag, Au, Cu, Ni* და ა.შ. თხელი ფენით (გალვანოსტეგია).
2. სხვადასხვა საგნის ზუსტი ლითონური ასლის მისაღებად (გალვანოპლასტიკა).
3. ლითონის გასასუფთავებლად მინარევებისაგან (რაფინირება).
4. სუფთა სახით ტუტე და ტუტემიწა ლითონების, ალუმინის, ლანთანოიდების, ასევე ქლორის, წყალბადის, ნატრიუმის ტუტის და სხვ. მისაღებად.

ელექტროდებზე ელექტროლიზის პროდუქტების ისეთ გამოყოფას, რომელიც იწვევს გარე წყაროს ემ ძალის საპირისპირო მიმართულების ემ ძალის აღძვრას **პოლარიზაცია** ეწოდება. თუ პოლარიზაცია გამოწვეულია ქიმიური პროცესით მას ქიმიური პოლარიზაცია ეწოდება. პოლარიზაცია შეიძლება გამოწვეული იყოს ელექტროლიტების სხვადასხვა კონცენტრაციით, ამ შემთხვევაში საქმე გვაქვს კონცენტრაციულ პოლარიზაციასთან.

პოლარიზაციის პირობებში ელექტროლიზის განსახორციელებლად აუცილებელია, რომ გარე ძაბვა ($E_{გარე}$) პოლარიზაციის ემ ძალის სიდიდით აღემატებოდეს ძაბვის ვარდნას ელექტროლიტში.

ელექტროლიზის დროს ელექტროლიტის დაშლა მიმდინარეობს პოტენციალთა სხვაობის ისეთი მნიშვნელობისას, რომელიც აღემატება პოლარიზაციის შედეგად მიღებული გაღვანური ელემენტის წონასწორულ ემ ძალას~1.23ვ. ეს უმცირესი პოტენციალთა სხვაობა აუცილებელია ელექტროლიზის ჩასატარებლად და მას **დაშლის პოტენციალი** ეწოდება. მისი მნიშვნელობა ~ 1,7 ვოლტია. დაშლის პოტენციალსა და პოლარიზაციის ემ ძა-

ლას შორის სხვაობას **გადაძაბვა** ეწოდება. $E_{დაშლ} - E_{პოლარ}$.

გადაძაბვა ის ზედმეტი ძაბვაა, რომელიც უნდა დაემატოს წონასწორულ ემ ძალას რათა ჩატარდეს ელექტროლიზი. ელექტროლიზით Fe, Pb, Zn-ის მიღება შეიძლება იმიტომ, რომ მათ ნაკლები გადაძაბვა აქვთ ვიდრე წყალბადს, ამიტომ H_2 - ის გამოყოფის პოტენციალი მეტია ამ ლითონების გამოყოფის პოტენციალზე.

პოლარიზაციის მოვლენამ გამოყენება პოვა ანალიზის ფართოდ გავრცელებულ მეთოდში – პოლაროგრაფიაში, რომელიც რამდენიმე კათიონის შემცველი ხსნარის შესწავლის შესაძლებლობას იძლევა.

VII. ქიმიური კინეტიკა

VII.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე

ქიმიური თერმოდინამიკა განსაზღვრავს თავის-თავად და არათავისთავად მიმდინარე ქიმიური პროცესების მიმდინარეობის ალბათობას და თავისებურებას, ასევე ამ პროცესის წონასწორობის პირობებს, მაგრამ იგი არ გვაძლევს წარმოდგენას პროცესის ხანგრძლივობის დროსა და მექანიზმზე. პრაქტიკაში სულერთი არ არის პროცესი წავა წამის რაღაც ნაწილში, თუ ასეულობითი წლის განმავლობაში, რა დროში მიიღწევა წონასწორული პირობები. პროცესის სიჩქარეს, მექანიზმს, მის დამოკიდებულებას სხვადასხვა ფაქტორზე, რომელიც აჩქარებს ან ანელებს რეაქციას, სწავლობს ქიმიური კინეტიკა.

ქიმიური კინეტიკა ქიმიურ თერმოდინამიკასთან ერთად გვაძლევს საშუალებას ქიმიური პროცესები უფრო განზოგადებულად და მრავალმხრივ წარმოვაჩინოთ.

ქიმიური კინეტიკის განხილვა დავიწყეთ ე.წ. ფორმალური კინეტიკით. **ფორმალური** ეწოდება იმიტომ, რომ ქიმიური რეაქციის სიჩქარე გვევლინება, როგორც დამოკიდებულება მორეაგირე ნივთი-

ერებათა კონცენტრაციაზე. ფორმალურ კინეტიკაში მიღებული კანონზომიერებები საშუალებას გვაძლევს:

1. განვსაზღვროთ ქიმიური რეაქციის კინეტიკური პარამეტრები;
2. მიღებული კანონზომიერებები გავრცელდეს ტექნოლოგიური პროცესებისათვის დამახასიათებელ რთულ მრავალსაფეხურიან ქიმიურ რეაქციებზე;
3. მოვახდინოთ ქიმიური რეაქციების კლასიფიკაცია.

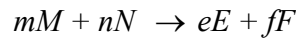
ქიმიური კინეტიკა არის მოძღვრება ქიმიური რეაქციის სიჩქარისა და მისი მიმდინარეობის მექანიზმის შესახებ. ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცოდნას არსებითი მნიშვნელობა აქვს ქიმიური პროცესის დასახასიათებლად. ამისათვის განსაზღვრავენ რაიმე კომპონენტის რაოდენობის ცვლილებას დროის ერთეულში. კონცენტრაციის გარდა შეიძლება სხვა სიდიდეების გამოყენებაც (P, f, a)

$$V = \pm \frac{dc}{dT}.$$

$\frac{dc}{dT}$ -ს ექნება (+) ნიშანი, თუ განისაზღვრება მიღებული ნივთიერების კონცენტრაცია, ხოლო (-) ნიშ-

ანი, თუ განისაზღვრება მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაცია.

გულდბერგისა და ვააგეს მოქმედ მასათა კანონის თანახმად, რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ნამრავლისა.



ამ რეაქციის სიჩქარე

$$V = K c_M^m c_N^n,$$

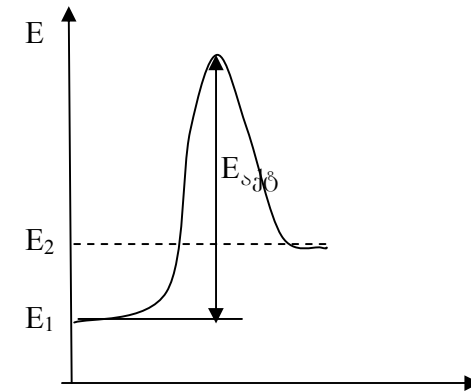
სადაც K პროპორციულობის კოეფიციენტი, იგი ტოლია ისეთი რეაქციის სიჩქარისა, როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები ან მათი ნამრავლი ერთის ტოლია, მას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას უწოდებენ.

რეაქციის V სიჩქარეზე გავლენას ახდენს რეაქციის გარემოს ტემპერატურა. თემპერატურის 10° -ით აწევსას რეაქციის სიჩქარე 2–4-ჯერ იზრდება. რიცხვს, რომელიც გვიჩვენებს, რამდენჯერ იზრდება რეაქციის სიჩქარე სარეაქციო არის ტემპერატურის 10° -ით აწევსას, ეწოდება რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი და აღინიშნება γ -ით

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T}, \quad V_{T+10} = V_T \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}.$$

ყოველ რეაქციას განსაზღვრული მნიშვნელობის ტემპერატურული კოეფიციენტი აქვს.

რეაქციის წარმართვისათვის აუცილებელი, მაგრამ არასაკმარისია მოლეკულათა ურთიერთშეჯახება. რეაქციაში შედიან მხოლოდ აქტიური მოლეკულები, რომლებიც სხეებისაგან ენერგიის მეტი მარაგით განსხვავდებიან. ამ ენერგიას აქტივაციის ენერგია ეწოდება.



დ რ ო

სურ.VII.1. აქტივაციის ენერგიის გამომსახველი წირი

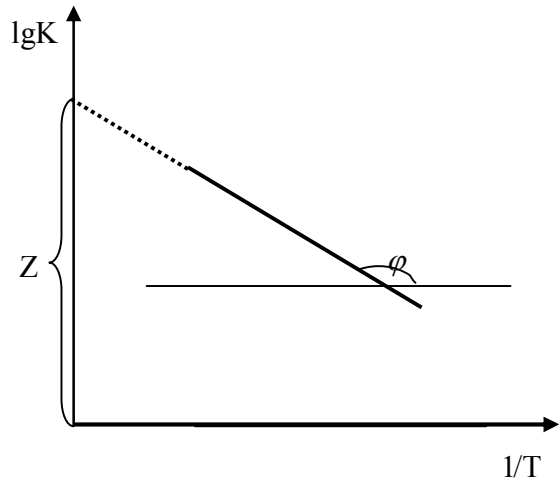
$E_2 - E_1 = \Delta H$ არის რეაქციის სითბური ეფექტი. ქტივაციის ენერგია გამოითვლება არენიუსის განტოლებით

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

სადაც K რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა; E - აქტივაციის ენერგია;

$$K = Z \cdot e^{-E/RT};$$

აქტივაციის ენერგიის გასაანგარიშებლად საჭიროა რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განსაზღვრა ორ სხვადასხვა ტემპერატურაზე.



სურ. VII.2. აქტივაციის ენერგიის განსაზღვრა გრაფიკულად

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \text{ საიდანაც, } E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}.$$

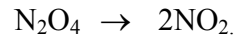
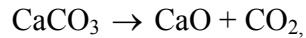
აქტივაციის ენერგიის განსაზღვრა შეიძლება გრაფიკულადაც (სურ.VII.2); თუ აბსცისთა ღერძზე

გადავზომავთ $\frac{1}{T}$ -ს, ხოლო ორდინატთა ღერძზე - $\lg K$ -ს, მივიღებთ არენიუსის განტოლების გრაფიკულ გამოსახულებას. წრფის აბსცისთა ღერძის მიმართ დახრის კუთხის ტანგენსი წარმოადგენს $\frac{E}{R}$ სიდიდეს ($\text{tg} \varphi = \frac{E}{R}$), საიდანაც შეიძლება აქტივაციის ენერგიის (E) განსაზღვრა, ხოლო წრფის ორდინატთან გადაკვეთა გვაძლევს Z -ის მნიშვნელობას ანუ ექსპონენტის წინ მდგომი მამრავლის (Z) სიდიდეს.

VII.2. რეაქციის მოლეკულურობა და რიგი

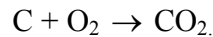
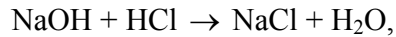
ყოველი რთული რეაქცია შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მარტივი რეაქციებისაგან შემდგარი პროცესი, სადაც თითოეულ ელემენტარულ რეაქციაში შედის ერთი, ორი ან სამი მოლეკულა. ქიმიური რეაქციის ელემენტარულ პროცესში მონაწილე მოლეკულების რიცხვის მიხედვით განასხვავებენ რეაქციების სხვადასხვა ტიპს - მონო, ბი და ტრიმოლეკულურ რეაქციებს. უფრო მაღალი მოლეკულურობის მქონე რეაქციები არ გვხვდება, რადგან 3-ზე მეტი მოლეკულის ერთდროული და-

ჯახების ალბათობა მცირეა. როდესაც ელემენტარული ქიმიური რეაქცია ერთი მოლეკულის გარდაქმნით მიმდინარეობს, ქიმიური რეაქცია **მონომოლეკულურია**.



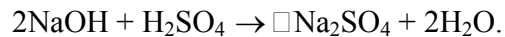
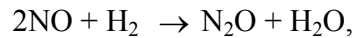
მონომოლეკულური რეაქციის სიჩქარე $V = Kc$.

ბიმოლეკულურია რეაქცია, როდესაც ელემენტარული აქტი ორი მოლეკულის ერთდროული გარდაქმნით მიმდინარეობს.



ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარე $V = Kc_1c_2$, როდესაც ორივე კომპონენტი ერთნაირი რაოდენობითაა აღებული $V = Kc^2$.

ტრიმოლეკულურია რეაქცია, როდესაც ხდება ერთდროულად სამი მოლეკულის ურთიერთქმედება



ტრიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარე $V = Kc_1c_2c_3$, როდესაც ორი კომპონენტი ერთნაირი რაოდენობითაა აღებული $V = Kc_1^2c_2$, ხოლო როდესაც

ერთნაირი რაოდენობით აღებულია სამივე კომპონენტი, $V = Kc^3$.

კომპონენტების **კონცენტრაციაზე** რეაქციის **სიჩქარის** დამოკიდებულების მიხედვით ასხვავებენ ნულოვან, პირველი მეორე, მესამე და წილადური რიგის რეაქციებს.

ნულოვანი რიგის რეაქციის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე. ნულოვანი რიგის რეაქციების რაოდენობა მცირეა. მაგალითად, ნულოვანი რიგისაა ხსნარში მიმდინარე ფსევდომონო- და ფსევდობიმოლეკულური რეაქციები, ასევე ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე ჰეტეროგენული პროცესები.

I რიგის რეაქციის განტოლებას შემდეგი სახე აქვს:

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x},$$

სადაც a ნივთიერების საწყისი კონცენტრაციაა; $(a-x) - a$ ნივთიერების კონცენტრაცია t დროის შემდეგ; x კი t დროში დახარჯული a ნივთიერების რაოდენობა, K - რეაქციის სიჩქარის მუდმივა;

II რიგის რეაქციებისათვის მართებულია განტოლება

$$K = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

სადაც K რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა; a და b – საწყისი ნივთიერებების კონცენტრაციები; $(a-x)$ და $(b-x)$ – მათი კონცენტრაციები t დროისათვის; $x - t$ დროში დახარჯული ნივთიერების რაოდენობა.

III რიგის რეაქციებისათვის გვაქვს განტოლება

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right].$$

ქიმიური რეაქციის რიგის დადგენა კინეტიკის ერთ-ერთი მთავარი ამოცანაა. რიგის დადგენის რამდენიმე ხერხი არსებობს.

1. რეაქციის სიჩქარის განსაზღვრის შედეგად მიღებულ ექსპერიმენტულ მონაცემებს ჩავსვამთ პირველი, მეორე ან მესამე რიგის რეაქციის განტოლებაში, თუ გამოთვლილი K მუდმივა (ცდომილების ფარგლებში), რეაქციის რიგის დასადგენი განტოლება სწორად ყოფილა შერჩეული.

2. ექსპერიმენტულად განსაზღვრავენ საწყისი ნივთიერების ნახევარგარდაქმნის პერიოდს და მიღებულ შედეგებს ჩავსვამენ პირველი, მეორე ან მესამე რიგის რეაქციების განტოლებაში

$$\tau_1 = \frac{\ln 2}{K}; \quad \tau_2 = \frac{1}{Ka}; \quad \tau_3 = \frac{3}{2Ka^2};$$

n - ური რიგის რეაქციისათვის $\tau_n = \frac{1}{a^{n-1}}$;

ნახევარგარდაქმნის პერიოდი არის დრო, რომლის განმავლობაშიც გარდაიქმნა საწყისი ნივთიერების ნახევარი.

3. გრაფიკული მეთოდი – აიგება კონცენტრაციის სხვადასხვა ფუნქციის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი და შეირჩევა წრფივი ფუნქცია, პირველი რიგის რეაქციისათვის წრფივ დამოკიდებულებას

იძლევა $\lg c - t$; მეორე რიგის რეაქციისათვის $\frac{1}{c} - t$;

ნულოვანი რიგის რეაქციისათვის კონცენტრაცია თვით აბსცისათა დერძის პარალელურია.

4. რეაგენტის სიჭარბის ან იზოლაციის მეთოდი. სწავლობენ ერთ-ერთი საწყისი ნივთიერების კონცენტრაციის ცვლილების გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე და მიღებული შედეგებით დაადგენენ რეაქციის რიგს.

VII.3. პარალელური, მიმდევრობითი, შეუღლებული და ჯაჭვური რეაქციები

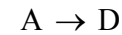
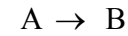
ქიმიური რეაქცია, როგორც წესი, რთულია, არ მიმდინარეობს ყველა საწყისი ნაწილაკის ერთდროული ურთიერთქმედებით, იგი შედგება რამდენიმე ელემენტარული სტადიისაგან. ელემენტარული სტადია მინიმალური სიჩქარით იქნება მალიმიტირებელი, მაშინ მთელი რთული ქიმიური პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება სწორედ ამ სტადიის კინეტიკური თავისებურებით.

შექცევადი, პარალელური, მიმდევრობითი შეუღლებული და ჯაჭვური რეაქციები რთულ რეაქციებს მიეკუთვნება.

შექცევადი რეაქცია, რომელიც ერსა და იმავე პირობებში ორივე მიმართულებით მიმდინარეობს – პირდაპირი და შექცევადი. რეაქციების უმეტესობა ამა თუ იმ ხარისხით შექცევადია, არ მიმდინარეობს ბოლომდე და დროის რაღაც მომენტში მყარდება წონასწორობა.



პარალელური რეაქცია, რომელშიც საწყისი ნივთიერება ერთდროულად ორი ან რამდენიმე მიმართულებით განიცდის გარდაქმნას.

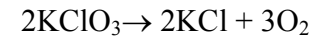


რეაქციის სიჩქარე A ნივთიერების მიმართ

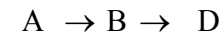
$$V = -\frac{dc_A}{dt} = (K_1 + K_2)c_A,$$

სადაც K_1 და K_2 პირველი და მეორე რეაქციებს სიჩქარეების მუდმივებია.

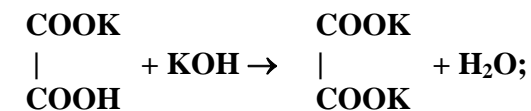
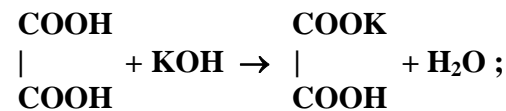
პარალელური რეაქციის მაგალითია:



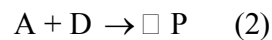
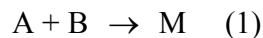
მიმდევრობითი ეწოდება რეაქციას, რომელსაც შუალედური სტადიები აქვს, ანუ ერთი რეაქციის პროდუქტი, მეორის საწყისი ნივთიერებაა.



მიმდევრობითი რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება ნელა მიმდინარე, მალიმიტირებელი სტადიის სიჩქარით.



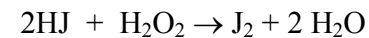
შეუღლებული რეაქციები მიმდინარეობს ერთ-სა და იმავე გარემოში ერთდროულად. ერთი თავისთავად მიმდინარე რეაქცია იწვევს მეორე რეაქციის წარმართვას, ან ერთი რეაქცია იწვევს მეორის ინიცირებას, რომელიც მის გარეშე არ მიმდინარეობს



პირველი რეაქცია დამოუკიდებლად მიმდინარეობს, მეორე კი მასთან შეუღლებულია ან ინიცირდება 1 რეაქციით. A ნივთიერებას, რომელიც ორივესათვის საერთოა ეწოდება **აქტორი**, D ნივთიერებას **აქცეპტორი**, ხოლო B-ს რომელიც აინდუცირებს მეორე რეაქციას **ინდუქტორი**. ფარდობას, რომლითაც გამოსახება აქტორის განაწილება ინდუქტორსა და აქცეპტორს შორის ეწოდება **ინდუქციის ფაქტორი**. შეუღლებული რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება A ნივთიერების ხარჯვის სიჩქარით.

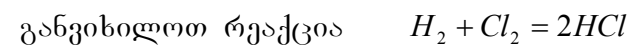
$$V = -\frac{dc_A}{dt} .$$

შეუღლებული რეაქციების მაგალითია:



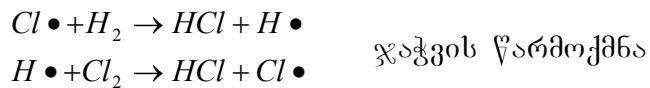
შეუღლებულ რეაქციებს განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს ბიოქიმიურ პროცესებში, ისინი მიმდინარეობენ კვების პროდუქტების დაუნაგვით, საკვების მონელების დროს. ამ რეაქციების დროს გამოყოფილი ენერგია იხარჯება ორგანიზმისათვის სასიცოცხლო მნიშვნელობის ნივთიერებების, მათ შორის ცილებისა და ნუკლეინის მუცხების სინთეზისათვის.

ჯაჭვური რეაქცია რთული რეაქციაა რომლის მიმდინარეობისას საწყისი ნივთიერება მონაწილეობს გარდაქმნათა ჯაჭვში, შუალედური აქტიური ნაწილაკების (ინტერმედიატორების) მონაწილეობით. ნებისმიერი ჯაჭვური რეაქცია შედგება სამი საფეხურისაგან: 1.ჯაჭვის ჩასახვა; 2.ჯაჭვის წარმოქმნა; 3.ჯაჭვის გაწყვეტა.

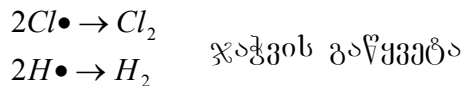


ბნელ კამერაში, სადაც მოთავსებულია წყალბადისა და ქლორის ნარევი, რეაქცია არ მიმდინარეობს, მაგრამ საკმარისია მცირე დროით ნარევე ვიმოქმედოთ სინათლის სხივით, მდგომარეობა მკვეთრად შეიცვლება, რეაქცია მყისიერად დიდი სიჩქარით წარიმართება. ჯაჭვის ჩასახვა შეიძლება

სინათლის სხივის, ან ტემპერატურის მოქმედების შედეგად. ჯაჭვური რეაქციების პროცესი ვითარდება არამდგრადი შუალედური ნივთიერებების წარმოქმნის ხარჯზე, რომლებსაც აქტიური ცენტრები ეწოდება. ჯაჭვურ რეაქციაში ელემენტარული აქტი იწვევს ერთ ან რამდენიმე მომდევნო აქტს. ჯაჭვის წარმოქმნა შეიძლება მიმდინარეობდეს მარტივად ან განშტოებულად. მარტივი ჯაჭვის წარმოქმნისას ერთი ახალი რადიკალი წარმოიქმნება. განშტოებული ჯაჭვის შემთხვევაში ერთი აქტიური ცენტრის ურთიერთქმედებით რამდენიმე ახალი აქტიური ცენტრი წარმოიქმნება. მესამე საფეხურზე ხდება ჯაჭვის გაწყვეტა, აქტიური ცენტრების მოსპობა.



და ა.შ.



ციკლების რიცხვი ჯაჭვის ჩასახვიდან მის გაწყვეტამდე არის ჯაჭვის სიგრძე. წარმოქმნილი მოლეკულის სტაბილიზაციისათვის აუცილებელია მესამე ნაწილაკის არსებობა, რომელიც აიღებს ჭარბი

ენერგიის ნაწილს. შეიძლება იყოს ჭურჭლის კედლები ან თვით აირის მოლეკულები. ნივთიერებას, რომლის დამატებაც იწვევს ჯაჭვის სიგრძის შემცირებას ინჰიბიტორი ეწოდება. ცნობილია რომ მრავალი ქიმიური რეაქცია მათ შორის პოლიმერიზაციის, მიმდინარეობს ჯაჭვური ან განშტოებული ჯაჭვური მექანიზმით. ჯაჭვური რეაქციის მექანიზმით მიმდინარეობს თბური აფეთქები და აირთა ნარევის წვა. ქიმიური რეაქციის დროს გამოყოფილი სითბო თუ ვერ ასწრებს სარეაქციო არიდან მოცილებას რეაქცია სრულდება აფეთქებით.

VII.4. კატალიზი

ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცვლილებას ისეთი ნივთიერების გავლენით, რომელიც რეაქციის დამთავრების შემდეგ უცვლელი რჩება, **კატალიზი** ეწოდება. ნივთიერებას, რომელიც იწვევს რეაქციის სიჩქარის ცვლილებას, ხოლო თვითონ უცვლელია, **კატალიზატორი** ეწოდება. ხშირად კატალიზატორის ფუნქციას ფერმენტი, ენზიმი ასრულებს, მათ **ფერმენტული კატალიზატორი** ეწოდება.

თუ კატალიზატორად რეაქციის ერთ-ერთი პროდუქტია ასეთ რეაქციას **ავტოკატალიზური** ეწო-

დება. სხვაგვარ დადებით კატალიზს, როდესაც რეაქციის სინქარე იზრდება და უარყოფით კატალიზს, როდესაც რეაქციის სინქარე მცირდება. უარყოფით კატალიზატორს **ინჰიბიტორს** უწოდებენ. ნივთიერებას, რომელიც აქვეითებს დადებითი კატალიზატორის აქტიურობას **კატალიზატორის შხამი** ეწოდება, ხოლო ნივთიერებას რომელიც ზრდის კატალიზატორის აქტიურობას – **პრომოტორს** უწოდებენ.

კატალიზატორს შერჩევითობა ახასიათებს. სხვადასხვა კატალიზატორის გამოყენებისას ერთი და იგივე რეაქცია შეიძლება სხვადასხვა მიმართულებით წავიდეს და სხვადასხვა პროდუქტი მოგვცეს. მაგალითად, ეთილის სპირტის ორთქლის ვოლფრამის ქანგზე დაშლა გვაძლევს ეთილენს, ხოლო იგივე რეაქცია სპილენძზე, რკინასა და ნიკელზე იძლევა ძმრის ალდეჰიდს.

კატალიზი ჰომოგენურია, როდესაც კატალიზატორი და მორეაგირე ნივთიერებები ერთ ფაზაში არიან და მათ შორის არ არის გამყოფი ზედაპირი. **ჰეტეროგენული კატალიზის** დროს, კატალიზატორი ცალკე ფაზას წარმოადგენს, იგი გამოყოფილ-

ია მორეაგირე ნივთიერებებისაგან ფაზათა გამყოფი ზედაპირით.

კატალიზატორის მეშვეობით შესაძლებელია მხოლოდ თერმოდინამიკურად ნებადართული რეაქციების დაჩქარება, ე.ი. რეაქციებისა, რომელთა მიმდინარეობა დაკავშირებულია სისტემის თავისუფალი ენერგიის შემცირებასთან. შექცევადი რეაქციის წონასწორობაზე კატალიზატორი გავლენას არ ახდენს, იგი თანაბრად ზრდის პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სინქარეებს, ამცირებს რა აქტივაციის ენერგიას, ამ დროს წონასწორობის მუდმივა უცვლელია. კატალიზატორი აჩქარებს წონასწორობის დამყარებას.

კატალიზს დიდი მნიშვნელობა აქვს წარმოებაში. ხშირად საჭიროა რეაქციის დაჩქარება, ანუ იმ დროის შემცირება, რომელიც აუცილებელია მზა პროდუქციის გამოსაშვებად, ან პირიქით რეაქციის სინქარის შემცირება, მაგალითად კოროზიული პროცესების მიმდინარეობის დროს. წარმოების ბევრ დარგში განსაკუთრებით კი კვების მრეწველობაში (პურის და საკონდიტრო საცხობებისათვის) მნიშვნელოვანი როლი ეკისრება ფერმენტულ კატალიზს.

კატალიზატორის მოქმედების მექანიზმი აიხსნება აქტივაციის ენერჯის, ენერგეტიკული ბარიერის შემცირებით და შუალედური არამდგრადი ნაერთის წარმოქმნით ერთ-ერთ მორეაგირე ნივთიერებასთან. მაგალითად:

$$A + K = AK,$$

$$AK + B = AB + K.$$

ამ პროცესების აქტივაციის ენერჯია მცირეა და რეაქცია მიმდინარეობს ჩქარა.

ამრიგად, კატალიზატორის მოქმედების მექანიზმია:

1. სარეაქციო სისტემაში აქტიური ნაწილაკების კონცენტრაციის გაზრდა;
2. შუალედური პროდუქტების წარმოქმნა რეაგენტებთან;
3. ქიმიური აქტივაცია.

ტერმინოლოგიური ლექსიკონი

ავტოკატალიზური ეწოდება რეაქციას, თუ კატალიზატორი არის რეაქციის ერთერთი პროდუქტი.

აზეოტროპულს ან **განუყოფლად** მდულარეს ეწოდებენ ორთქლის და სითხის ერთნაირი წონასწორული შედგენილობის მქონე ხსნარებს.

აქტივაციის ენერჯია $E_{აქტ}$ ეწოდება იმ საშუალოზე მეტ ენერჯიას, რომელიც გააჩნია აქტიურ მოლეკულას.

აქტორი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც ორი რეაქციისათვის საერთოა.

ბმის ენერჯია ის ენერჯიაა რომელიც საჭიროა ბმის გასაწყვეტად

ბმის რიგი განისაზღვრება მაკავშირებელი და გამთიშველი ელექტრონების რიცხვის ნახევარსხვაობით.

გამტარობით ან **წინააღობით** ახასიათებენ ნივთიერების მიერ დენის გატარების უნარს.

გალვანური ელემენტი ეწოდება ელემენტს, რომელშიც ქიმიური პროცესების მიმდინარეობის

შედგებად ელექტროდებზე აღიძვრება პოტენციალ-
თა სხვაობა.

გარემო არის₂ სისტემისაგან პირობით ან რეა-
ლურად გამოყოფილი მატერიალური სამყაროს
დანარჩენი ნაწილი, რომელიც მოიცავს დანარჩენ
ობიექტებს, რომელთაც შეუძლია გავლენა იქონი-
ონ საკვლევ სისტემაზე.

გახსნის დიფერენციალური სითბო არის 1 მო-
ლი ნივთიერების გახსნისას გამოყოფილი სითბო
გამხსნელის ისეთ რაოდენობაში, რომ მიღებული
ხსნარის შემდგომ განზაგებას აღარ მოჰყვება შესა-
მჩნევი სითბური ეფექტი.

გახსნის ინტეგრალური სითბო არის 1 მოლი
სუფთა ნივთიერების n მოლ გამხსნელში გახსნის-
ას გამოყოფილი სითბო, როდესაც გარკვეული მო-
ლარობის ხსნარი წარმოიქმნება.

დადებითი კატალიზი არის რეაქციის სიჩქარის
ზრდის მოვლენა.

დახურული ეწოდება სისტემას, თუ იგი გარე-
მოსთან არ ახდენს ნივთიერებათა მიმოცვლას, მა-
გრამ შეუძლია მასთან ენერგიის გაცვლა.

დებრილის განტოლება, მიკრონაწილაკს, კორ-
პუსკულურ თვისებებთან ერთად, აქვს ტალღური

თვისებაც. მიკრონაწილაკის თვისებების დუალი-
ზმი გამოისახება თანაფარდობით $\lambda = \frac{h}{mV}$.

დიპოლი – როდესაც მოლეკულაში დადებითი
და უარყოფითი მუხტების „სიმძიმის ცენტრები“
დაშორებულია ერთმანეთისაგან (l) მანძილით მო-
ლეკულა პოლარულია (b), მას ასევე დიპოლსაც
უწოდებენ.

დიპოლური მომენტი პოლარობის საზომია, რო-
მელიც მუხტების სიდიდისა და მათ შორის მანძი-
ლის ნამრავლის ტოლია $\mu = e \cdot l$.

დისოციაციის ხარისხი α არის დისოცირებუ-
ლი მოლეკულების რიცხვის (n) ფარდობა ხსნარში
არსებული მოლეკულების საერთო რიცხვთან (N):

დისოციაციის მუდმივა K არის დისოცირებუ-
ლი მოლეკულების რიცხვის ფარდობა ხსნარში
არსებული არადისოცირებული მოლეკულების რი-
ცხვთან

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა λ ისეთი
ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც შეიცავს
ერთ გრამ-ეკვივალენტ გახსნილ ნივთიერებას და
მოთავსებულია 1სმ^2 განივკვეთის ფართობის და 1
სანტიმეტრით დაშორებულ ელექტროდებს შორის.

ელექტროქიმია არის ფიზიკური ქიმიის ნაწილი, რომელიც შეისწავლის ქიმიური და ელექტრული მოვლენების ურთიერთკავშირს, მათ ურთიერთგარდაქმნას.

ენერგეტიკული დონე – ელექტრონები, რომლებიც ერთსა და იმავე ორბიტალებზე მოძრაობენ, წარმოქმნიან ელექტრონულ შრეებს, რომელთაც ენერგეტიკული დონეები ეწოდება.

ენტალპია H არის სისტემის შიგა ენერგია მუდმივი წნევის პირობებში.

ენტროპია S თერმოდინამიკური ფუნქციაა, რომელიც განსაზღვრავს პროცესის მიმართულებას, ენტროპია ბერძნულად გარდაქმნას ნიშნავს.

ექსტენსიური თვისებები დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე.

ელექტროლიზი არის ჟანგვა-აღდგენითი პროცესი, რომელიც ელექტროლიტში დენის გატარებისას ელექტროდებზე მიმდინარეობს.

ელექტროლიტი ეწოდება ნივთიერებას, რომლის ხსნარი ან ნაღნობი ატარებს ელექტრულ დენს.

ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის თანახმად:

1. ელექტროლიტი წყალში გახსნისას იშლება დადებით და უარყოფით იონებად, რომლებიც ეკვივალენტური რაოდენობით წარმოიქმნება, ამიტომ ელექტროლიტის ხსნარი ელექტრონეიტრალურია;
2. ხსნარში ელექტრული დენის გავლისას დადებითი იონები უარყოფითი ელექტროდის – კათოდისაკენ მიემართება, ხოლო უარყოფითი იონები – დადებითი ელექტროდის – ანოდისაკენ. ელექტროდებთან შეხებისას იონები განიშუხტებიან;
3. ელექტროლიტური დისოციაცია შექცევადი პროცესია. მოლეკულის იონებად დაშლასთან ერთად მიმდინარეობს იონების მილეკულებად შეერთების პროცესი.

ელექტრომამოძრავებელი ძალა (E) არის გაღვანური ელემენტის მუშაობის ეფექტურობის რაოდენობრივი მახასიათებელი, იგი გვიჩვენებს რამდენად სრულად ხორციელდება ქიმიური ენერგიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერგიად.

თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი S ეწოდება სისტემის თერმოდინამიკური მდგომარეობის განმსაზღვრელი დამოუკიდებელი ცვლადების რიცხვს, რომელთა ცვლილება არ იწვევს ფაზათა რიცხვის ცვლილებას.

თანაური კვანტური რიცხვი (l) განსაზღვრავს ორბიტალის ფორმას სივრცეში, იღებს n -ის ტოლ მნიშვნელობას და იცვლება 0 - დან $(n-1)$ -მდე.

თერმოდინამიკა შეისწავლის ერთი სახის ენერჯის მეორე სახის ენერჯიად გარდაქმნას, ენერჯის ეფექტურ გამოყენებას მისი სასარგებლო მუშაობად გარდაქმნის მიზნით.

თერმოდინამიკური პროცესი ეწოდება სისტემის ერთი ან რამდენიმე პარამეტრის ნებისმიერ ცვლილებას.

თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი: თუ a სისტემა იმყოფება სითბურ წონასწორობაში b სისტემასთან, ხოლო ეს უკანასკნელი, თავის მხრივ, წონასწორობაშია მესამე c სისტემასთან, a და c სისტემები იქნებიან ერთმანეთთან თერმოდინამიკურ წონასწორობაში და კონტაქტის დროს, მათ შორის სითბოცვლა არ მოხდება.

თერმოდინამიკის პირველი კანონის ფორმულირებები:

1. ენერჯია არაფრისაგან არ წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება, ერთი სახის ენერჯია გარდაიქმნება სხვა სახის ენერჯიად – ეს ბუნების ფუნდამენტური კანონია (ენერჯის შენახვისა და გარდაქმნის კანონი - მაიერი);

2. ერთი სახის ენერჯია სხვა სახის ენერჯიად გარდაიქმნება ზუსტად ეკვივალენტური რაოდენობით (ჯოული, მაიერი);

3. შეუძლებელია ისეთი მანქანის შექმნა, რომელიც იმუშავებს ენერჯის მიწოდების გარეშე და შეასრულებს სასარგებლო მუშაობას;

4. პირველი გვარის მუდმივი ძრავას არსებობა შეუძლებელია (ოსტვალდი).

5. იზოლირებული სისტემის ენერჯია მუდმივია (ჯოული).

თერმოდინამიკის მეორე კანონის ფორმულირებები:

1. იზოლირებული სისტემის მდგომარეობა მდგრადია, როდესაც მისი ენტროპია მაქსიმალურია (ფერმი).

2. ბუნებაში ყოველი ფიზიკური ან ქიმიური პროცესი ისე მიმდინარეობს, რომ ამ პროცესში მონაწილე ყველა სხეულის ენტროპია იზრდება (პლანკი).

3. სითბო ცივი სხეულიდან ცხელ სხეულს თავის- თავად მუშაობის შესრულების გარეშე ვერ გადაეცემა (კლაუზიუსი).

4. შეუძლებელია ისეთი პერიოდულად მოქმედი მანქანის არსებობა, რომელიც გამახურებლიდან მიღებულ მთელ სითბოს მუშაობად გარდაქმნის მაცივრისათვის სითბოს ნაწილის გადაცემის გარე- შე (პლანკი).

5. თერმოდინამიკური სისტემის ნებისმიერი მდგო- მარეობის უშუალო სიახლოვეს ისეთი მდგომარეო- ბები არსებობს, რომლებიც ძალზე მცირედ განსხ- ვავდება, მაგრამ მათი მიღწევა სითბოცვლის გარე- შე შეუძლებელია (კარათეოდორი).

6. მეორე გვარის მუდმივი ძრავას არარსებობის პრინციპი (ოსტვალდი).

თერმოდინამიკის მესამე კანონის ფორმულირე- ბები:

1. ნებისმიერი თერმოდინამიკურად წონასწორული პროცესის ენტროპია აბსოლუტურ ნულზე ნულის ტოლია (პლანკის პოსტულატი).

2. აბსოლუტური ნული მიუღწეველია.

3. აბსოლუტურ ნულთან მიახლოებისას ენთალპის (ΔH) და ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის (ΔG) მნი-

შენელობები ერთმანეთს უახლოვდება (ნერნსტის სითბური თეორემა).

თერმოქიმია ეწოდება ქიმიური თერმოდინამიკის ნაწილს, რომელიც ქიმიური რეაქციების, ფაზური გარდაქმნების, გახსნის და სხვათა სითბურ ეფექტ-ებს შეისწავლის.

სისტემა არის მატერიალური სამყაროს ნაწილი, რომელიც ჩვენი დაკვირვების ან კვლევის ობიექტ-ია.

იზოლირებულია სისტემა, თუ არ ხდება გარემომცველ სამყაროსთან მისი არც ნივთიერე-ბის და არც ენერჯიის მიმოცვლა.

იდეალურია აირი, თუ მისი მოლეკულების ზო-მები უსასრულოდ მცირეა და მათ შორის ურთი-ერთქმედება უმნიშვნელოა; მისი შიგა ენერჯია და-მოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე და არ არის დამოკიდებული წნევაზე და მოცულობაზე. იდეალური აირი ემორჩილება კლაპეირონ-მენდელე-ევის კანონს $PV=RT$.

იდეალურია ხსნარი, თუ მისი შემადგენელი კო-მპონენტების შერევისას არ აღიძვრება ურთიერთ-ქმედების ძალები და მოცულობა და შიგა ენერჯია უცვლელია.

ინდუქტორი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც აინდუცირებს მეორე რეაქციას.

ინდუქციის ფაქტორი ეწოდება ფარდობას, რომლითაც გამოისახება აქტორის განაწილება ინდუქტორსა და აქცეპტორს შორის.

იონური ბმა იონთა ურთიერთქმედებით დამყარებული ბმაა; იონური ბმა წარმოიქმნება ისეთი ელემენტების ატომებს შორის რომელთა ელექტროუარყოფითობები ძლიერ განსხვავდება.

ინტენსიურია თვისებები, რომლებიც არ არის დამოკიდებული ნივთიერების რაოდენობაზე

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდია, რომელიც შეისწავლის ინფრაწითელი სხივების მოქმედებას ნივთიერებებთან.

კატალიზი ეწოდება ქიმიური რეაქციის სინქარის ცვლილებას ისეთი ნივთიერებების გავლენით, რომელიც რეაქციის დამთავრების შემდეგ უცვლელი რჩება.

კატალიზატორი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც იწვევს რეაქციის სინქარის ცვლილებას, ხოლო თვითონ უცვლელია.

კატალიზატორის შხამი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც აქვეითებს დადებითი კატალიზატორის აქტიურობას.

კირსპოფის კანონის თანახმად, ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტის ტემპერატურული კოეფიციენტი (ΔC) რეაქციის შედეგად მიღებული და აღებული ნივთიერებების სითბოტევადობების სხვაობის ტოლია.

კოვალენტური ბმა ეწოდება ელექტრონული წყვილებით დამყარებულ ბმას.

კოლიგატიური თვისებები ეწოდება ხსნართა ზოგად თვისებებს, რომლებიც განპირობებულია გამხსნელის ბუნებით და გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების თვისებებზე.

კომპონენტი (K) არის ქიმიურად ერთგვაროვანი ნივთიერება, სისტემის შემადგენელი ნაწილი, რომელიც შეიძლება სისტემიდან გამოვეყოს და რომელსაც დამოუკიდებლად არსებობა შეუძლია.

კონოვალოვის მეორე კანონის თანახმად, მაქსიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე შეესაბამება მინიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე, ხოლო მინი-

მუშს ნაჯერი ორთქლის წირზე – მაქსიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე.

კონოვალოვის პირველი კანონის თანახმად, ორთქლში იმ კომპონენტის სიჭარბეა, რომლის დუდილის ტემპერატურაც ნაკლებია ან რომლის დამატებაც ამცირებს ხსნარის დუდილის ტემპერატურას.

კრისტალჰიდრატის წარმოქმნის სითბო ტოლია უწყლო მარილის გახსნის სითბოსა და ცრისტალჰიდრატის გახსნის სითბოთა სხვაობისა.

კუთრი ელექტროგამტარობა (χ) $\square\square\square\square$ არის 1 სმ სიგრძის და 1სმ² განივკვეთის ფართობის ჭურჭელში მოთავსებულია ხსნარის ელექტროგამტარობა, როცა პოტენციალთა სხვაობა მის ბოლოებზე 1 ვოლტია.

კუთრი სითბოტევადობა სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც საჭიროა 1გ ნიუთიერების 1⁰-ით გასათბობად, მისი განზომილებაა ჯ/გრად.გ. კალ/გრად.გ.

ლითონური ბმა წარმოიქმნება ლითონის იონების მიერ განზოგადებული ელექტორნების მიზიდვის შედეგად.

მაგნიტური კვანტური რიცხვი (m) განსაზღვრავს ორბიტალის ორიენტაციას სივრცეში და იღებს მნიშვნელობებს $-l$ -დან $+l$ -მდე.

მასური (მოცულობითი) წილი (W) ეწოდება – გახსნილი ნიუთიერების მასის (მოცულობის) ფარდობას ხსნარის საერთო მასასთან (მოცულობასთან), მას გამოსახავენ მთელის ნაწილებით ან პროცენტებით.

მეორე გვარისაა ელექტროდი თუ ლითონი დაფარულია თავისივე ძნელად ხსნადი მარილით, ჩაშვებულია იმავე ანიონის შემცველ ადვილად ხსნადი მარილის ხსნარში და შექცევადია ანიონის მიმართ.

მესამე გვარის ელექტროდები შედგება ლითონისაგან, რომელიც დაფარულია თავისივე ძნელად ხსნადი მარილით, რომელიც შეხებაშია იმავე ანიონის შემცველ სხვა ძნელად ხსნად მარილთან და ჩაშვებულია უკანასკნელის კათიონის შემცველ ადვილად ხსნად მარილში .

მთავარი კვანტური რიცხვი (n) ახასიათებს ელექტრონის ენერგიას, გვიჩვენებს ატომში ენერგეტიკული დონეების რიცხვს, იღებს მნიშვნელობას 1-დან ∞ -მდე.

მიმდევრობითი ეწოდება ისეთ რეაქციებს, რომელთაც შუალედური სტადიები აქვს, ანუ ერთი რეაქციის პროდუქტი, მეორის საწყისი ნივთიერებაა.

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

მოლექულორობა არის ქიმიური რეაქციის ელემენტარულ აქტში მონაწილე მოლექულების რიცხვი.

მოლური სითბოტევადობა არის 1 მოლი ნივთიერების 1° -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. მისი განზომილებაა ჯ/გრად.მოლი, კალ/გრად.მოლი.

მოლური წილი (N_i) ეწოდება გახსნილი ნივთიერების მოლთა რიცხვის ფარდობას ხსნარში არსებული მოლების საერთო რიცხვთან.

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

მუშაობა (W) ერთი სისტემიდან მეორეზე ან სისტემიდან მის გარემომცველ სამყაროზე ენერჯის გადაცემის ფორმაა.

ნაჯერი ორთქლი ეწოდება სითხესთან წონასწორობაში მყოფ ორთქლს ხოლო მის წნევას – **ნაჯერი ორთქლის წნევა**.

ნაჯერი ეწოდება ხსნარს, რომელშიც აღებული ნივთიერება მოცემულ ტემპერატურაზე მეტად აღარ იხსნება.

ნახევარგარდაქმნის პერიოდი არის დრო, რომლის განმავლობაშიც საწყისი ნივთიერების ნახევარმა განიცადა გარდაქმნა.

ნეიტრალიზაციის სითბო – სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ერთი გრამ-ეკვივალენტი მუავას ერთ გრამ-ეკვივალენტი ტუტით განეიტრალების დროს.

ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი: თუ ნივთიერება გახსნილია ორ ურთიერთუხსნად (I და II) სითხეში, წონასწორობის დამყარების შემდეგ, ეს ნივთიერება განაწილდება ორივე სითხეში გარკვეული თანაფარდობით.

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

ომის კანონის თანახმად დენის ძალა I პირდაპირპროპორციულია გამტარის ბოლოებზე პოტენციალთა სხვაობისა U და უკუპროპორციულია გამტარის R წინაღობისა

ორბიტალი არის სივრცე ატომგულის გარშემო, სადაც ელექტრონის ყოფნის ალბათობა მაქსიმალურია.

ოსმოსური წნევა ისეთი წნევაა, რომლითაც უნდა ვიმოქმედოთ ხსნარზე, რათა მისი ორთქლის წნევა გაუტოლდეს სუფთა გამხსნელის ორთქლის წნევას.

პარალელურია რეაქცია, რომლის დროსაც საწყისი ნივთიერება ერთდროულად ორი ან რამდენიმე მიმართულებით განიცდის გარდაქმნას.

პარციალური მოლური სიდიდე ეწოდება 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.

პაულის პრინციპი ატომში არ შეიძლება იყოს ორი ელექტრონი, რომელთაც ოთხივე კვანტური რიცხვი ერთნაირი ექნება.

პირველი გვარისაა ელექტროდები როდესაც ლითონი ჩაშვებულია თავისივე იონების შემცველ ხსნარში და შექცევადობას იჩენენ კათიონის მიმართ.

პლანკის პოსტულატი სხივური ენერგია გამოსხივდება არა უწყვეტად, როგორც ითვლებოდა კლასიკურ მექანიკაში, არამედ დისკრეტულად, კვანტების სახით.

პოლარიზაცია ეწოდება ცვლილებას, რომელსაც მოლეკულაში გარე ელექტრული ველი იწვევს. ელექტრონების ან ატომების წანაცვლებას, ასევე მოლეკულების ორიენტაციას, გამოწვეულს გარე ელექტრული ველის მოქმედებით.

პრომოტორებს უწოდებენ ნივთიერებებს რომლებიც ზრდიან კატალიზატორის აქტიურობას.

რაულის კანონის თანახმად, გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა (P_1) ხსნარის ზემოთ ნაკლებია სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის (P_1^0) წნევაზე, $P_1 < P_1^0$.

რეაქცია შექცევადია, თუ რეაქციის საწყის და საბოლოო პროდუქტებს ერთსა და იმავე პირობებში შეუძლია ურთიერთგარდაქმნა.

რეაქციის სითბური ეფექტი არის სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ან შთანთქმდება რეაქციის დროს, როდესაც სისტემაში არავითარი მუშაობა არ სრულდება, გარდა გაფართოების მუშაობისა და რეაქციის პროდუქტების ტემპერატურა ისეთივეა, როგორც საწყისი ნივთიერებების.

რეაქციის სინქარე პროპორციულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ნამრავლისა.

რეაქციის სინქარის მუდმივა ტოლია ისეთი რეაქციის სინქარისა, როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები ან მათი ნამრავლი ერთის ტოლია.

რეაქციის სინქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი γ ეწოდება რიცხვს, რომელიც გვიჩვენებს რამდენჯერ იზრდება რეაქციის სინქარე სარეაქციო არის 10^0 -ით გადიდებისას.

რეაქციის რიგი არის რეაქციის სინქარის დამოკიდებულება მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციაზე.

რეგულარულია ხსნარი რომლის მიღებას თანსდევს სითბური ეფექტი, ხოლო ენტროპიის

ცვლილება ამ დროს ისეთივეა, როგორც სრულყოფილ ხსნარებში.

რეფრაქცია ეწოდება ნივთიერებაში ხილული სინათლის გავლისას აღძრულ პოლარიზაციას. მისი განზომილებაა $\text{სმ}^3/\text{გ}$ ან $\text{სმ}^3/\text{მოლი}$.

სითბოტევადობა არის სისტემის მიერ შთანთქმული სითბოს რაოდენობის ფარდობა იმ პერიოდში მიღებულ ტემპერატურის ნამატთან, როდესაც არავითარი გარდაქმნა და მუშაობა არ სრულდება. სითბოტევადობა არის ნივთიერების 1°C -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. ჯ/გრად.მოლი , კალ/გრად.მოლი

სრულყოფილია (იდეალიზებული) ხსნარი რომელიც მსგავსი კომპონენტებისაგან წარმოიქმნება და მისი მიღებისას არ იცვლება სითბური ეფექტი და მოცულობა, ხოლო ენტროპია იზრდება.

სპექტრი ეწოდება ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ენერჯიის განაწილებას ტალღის სიგრძის ან სიხშირის მიხედვით.

სპექტრომეტრია კვლევისა და ანალიზის მეთოდია, რომელიც ემყარება მატერიასა და ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას შორის ურთიერთქმედებას.

სპინკვანტური რიცხვი (s) აღწერს ელექტრონის ბრუნვას საკუთარი ღერძის გარშემო და იღებს მნიშვნელობებს $-1/2, +1/2$.

სტანდარტულ პოტენციალად მიღებულია ის პოტენციალი, რომელიც აქვს მეტალს ჩაშვებულს ერთის ტოლი აქტიურობის მქონე თავისივე იონების შემცველ ხსნარში.

სტანდარტული პირობებია ტემპერატურა 298K, წნევა 101,3 კპა ან ტემპერატურა 25°C, წნევა 1 ატ.

ტემპერატურა (T) სხეულის სითბური მდგომარეობის პირობითი საზომია, იგი სისტემის ყველა ნაწილაკის საშუალო კინეტიკური ენერჯიის გამომსახველია, იგი იზომება K-ებით °C-ებით ან ფარენგეიტებით.

ტიტრი ეწოდება ერთ მილილიტრ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას, გამოსახულს გრამებით (T).

უარყოფითია კატალიზი, როდესაც რეაქციის სიჩქარე მცირდება.

უარყოფითი კატალიზატორი რომელიც ამცირებს რეაქციის სიჩქარეს, ინჰიბიტორებს უწოდებენ.

უმცირესი ენერჯიების პრინციპი – ატომში ელექტრონები ისეა განაწილებული, რომ მათი ენე-

რჯია მინიმალურია ანუ ჯერ ხდება უფრო დაბალი ენერგეტიკული დონის შევსება, შემდეგ შედარებით მაღალი ენერგეტიკული დონის.

ფაზა არის სისტემის ჰომოგენური ნაწილების ერთობლიობაა, რომლებიც ერთნაირია შედგენილობით, ქიმიური და ფიზიკური თვისებებით და სისტემის დანარჩენი ნაწილებისაგან გამოყოფილია გამყოფი ზედაპირით.

ფარადეის კანონები

1. ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა პროპორციულია ელექტროლიტში გავლილი ელექტროობის რაოდენობისა.

2. ელექტროობის ტოლი რაოდენობები ელექტროლიზის დროს სხვადასხვა ქიმიური ნაერთიდან გამოყოფენ ნივთიერებათა ეკვივალენტურ რაოდენობებს.

ღია ეწოდება სისტემას, რომელიც გარემოსთან ცვლის ნივთიერებებს და ენერჯიას.

ქიმიური პოტენციალია (μ) იზობარული პოტენციალის კერძო წარმოებული i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვის მიმართ.

ქიმიური კინეტიკა სწავლობს პროცესის სიჩქარეს, მექანიზმს, მის დამოკიდებულებას სხვადასხვა ფაქტორზე, რომელიც აჩქარებს ან ანელებს რეაქციას.

შექცევადია რეაქცია, რომელიც ერთნაირ პირობებში ორივე – პირდაპირი და შებრუნებული – მიმართულებით მიმდინარეობს.

შექცევადს უწოდებენ პროცესს თერმოდინამიკაში, თუ სისტემა ისე უბრუნდება საწყის მდგომარეობას, რომ გადის პირდაპირი პროცესის დროს გავლილ ყველა მდგომარეობას.

შეუღლებული რეაქციები მიმდინარეობენ ერთსა და იმავე გარემოში ერთდროულად, ერთი თავისთავად მიმდინარე რეაქცია იწვევს მეორე რეაქციის წარმართვას, ან ერთი რეაქცია იწვევს მეორის ინიცირებას, რომელიც მის გარეშე არ მიმდინარეობს.

შიგა ენერგია (U) არის მოცემული სისტემის შემადგენელი ყველა ნაწილაკის პოტენციური და კინეტიკური ენერგიების ჯამი, არ მოიცავს მთელი სისტემის პოტენციურ და კინეტიკურ ენერგიებს.

ძირითადი ეწოდება პარამეტრებს, რომელთა განსაზღვრა ცდით შეიძლება.

წარმოქმნის სიბო - სიბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება 1 მოლი ნაერთის მიღებისას მარტივი ნივთიერებებისგან სტანდარტულ პირობებში (101,3 კპა და 298 K).

წვის სიბო სიბოს რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა 1 მოლი ნაერთის სრული წვისას ჭარბ ჟანგბადში.

წრიული პროცესი ან **ციკლი** ეწოდება პროცესს, როდესაც სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას.

წყალბადური ბმა აღიქვრება წყალბადის პროტონსა და ძლიერი ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომს შორის.

ხსნარი ორი ან მეტი ნივთიერებისაგან შემდგარი ცვლადი შედგენილობის ერთგვაროვანი სისტემაა.

ხსნადობა ეწოდება ნივთიერების გახსნის უნარს ამა თუ იმ გამხსნელში, ხსნადობის რაოდენობრივ მახასიათებელს კი – ხსნადობის კოეფიციენტი.

ხსნადობის კოეფიციენტი ეწოდება გრამებით გამოსახულ ნივთიერების მაქსიმალურ რაოდენ-

ნობას, რომელიც მოცემულ ტემპერატურაზე 100 გ გამსხნელში იხსნება.

ხსნარის კონცენტრაცია გამოსახავს გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას ხსნარის ან გამსხნელის გარკვეულ მოცულობაში ან წონაში.

ჯიბსის ფაზათა წესის თანახმად, თუ წონასწორულ სისტემაზე გარე ფაქტორებიდან გაველენას ახდენს მხოლოდ წნევა და ტემპერატურა, მაშინ მისი თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი უდრის კომპონენტების რიცხვს, მინუს ფაზათა რიცხვი და პლიუს ორი $S=K-F+2$.

ჰაიზენბერგის პრინციპი - ელექტრონი არ შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ნაწილაკი, რომელიც წერტილიდან წერტილამდე ინაცვლებს განსაზღვრული იმპულსით, უნდა ვიმსჯელოთ ელექტრონის ყოფნის ალბათობაზე სივრცის მოცემულ წერტილში. შეუძლებელია ერთდროულად გაიზომოს მიკრონაწილაკის სიჩქარე ΔV (ან იმპულსი) და მდებარეობა (კოორდინატები).

ჰეტეროგენული კატალიზის დროს, კატალიზატორი ცალკე ფაზას წარმოადგენს, იგი გამოყოფი-

ლია მორეაგირე ნივთიერებებისაგან ფაზათა გამყოფი ზედაპირით.

ჰეტეროგენულს უწოდებენ სისტემას, რომელშიც არსებობს ფაზათა გამყოფი ზედაპირი.

ჰესის კანონის თანახმად, რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებზე და არა რეაქციის მიმდინარეობის გზაზე.

ჰენრის კანონის თანახმად, მუდმივი ტემპერატურის პირობებში სითხის მოცულობაში გახსნილი აირის რაოდენობა მისი პარციალური წნევის პროპორციულია.

ჰომოგენურია კატალიზი, როდესაც კატალიზატორი და მორეაგირე ნივთიერებები ერთ ფაზაშია.

ჰომოგენურია სისტემა, თუ მის შიგნით არ არის თვისებებით და შედგენილობით განსხვავებული ნაწილაკების გამყოფი ზედაპირები.

ჰუნდის წესი: მოცემულ ქვედონეზე სპინკვანტური რიცხვების ჯამი მაქსიმალურია.

ლიტერატურა

1. ლ.ბერეჟიანი, ფიზიკური ქიმიის კურსი. მეორე გადამუშავებული გამოცემა. თბილისი: 1997წ., 539 გვ.
2. ვ.კოკონაშვილი, ფიზიკური ქიმია, I. მეორე გადამუშავებული გამოცემა. თბილისი: თსუ, 1976წ., 376 გვ.
3. ვ.კოკონაშვილი, ფიზიკური ქიმია, II. მეორე გადამუშავებული გამოცემა. თბილისი: თსუ 1972წ., 424 გვ.
4. ლ.ბერეჟიანი, დ.ბიბილეიშვილი, ნივთიერების აღნაგობა დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი: სტუ, 1990წ., 94გვ.
5. ლ.ბერეჟიანი, დ.ბიბილეიშვილი, ხსნარები, დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი: „ტექნიკური უნივერსიტეტი“ , 2006წ., 64 გვ.
6. დ.ბიბილეიშვილი, ფიზიკური ქიმია, I ნაწილი. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი: „ტექნიკური უნივერსიტეტი“ 2006 წ., 77გვ.
7. დ.ბიბილეიშვილი, ნ.ბოკუჩავა ფიზიკური ქიმიის მოკლე კურსი დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი, „ტექნიკური უნივერსიტეტი“ 2009წ 92 გვ.

8. დ.ბიბილეიშვილი, ი.ბერძენიშვილი, ნ.ბოკუჩავა ტესტები ფიზიკურ და კოლოიდურ ქიმიაში I ნაწილი, თბილისი, „ტექნიკური უნივერსიტეტი“ 2009წ 94 გვ.
9. ა.სარუხანიშვილი, ვ.მინდინი. ქიმიური თერმოდინამიკა. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი: 1990წ., 96 გვ.
10. ა.სარუხანიშვილი, დ.ბიბილეიშვილი, მ.მშვილდაძე, მ.კაპანაძე, ენიკოლეიშვილი პოპულარული ფიზიკური ქიმიის კურსი, დისციპლინის წარმოშობის და განვითარების მოკლე ისტორია, ქიმიური თერმოდინამიკა, თბილისი, „ტექნიკური უნივერსიტეტი“ 2014წ 120გვ.
11. Салем Р. Р. Физическая химия, термодинамика. Москва: Физматлит. 2004. _ 312с.
12. Ипполитов Е.Г. Физическая химия. Москва: Академия, 2005г.
13. Жуховитский А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. Учебник для вузов. Москва: Металлургия, 2001. - 688с.
14. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. Учебник для хим. и хим. техн. спец. вузов. Москва: Высшая школа, 1991. - 319с.

15. Паперно Е.Я. и др. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. Учеб.пособие для студентов пед.ин-тов. М., »просвещение», 1977. -176 с.
16. Краснов К. С., Воробьев Н. К. и др. Физическая химия, учебник для вузов. Москва: Высшая школа, 1995. - 512с.
17. Зимон А. Д. Физическая химия. Учебник для вузов. Москва: Агра, 2003. - 320с.
18. Полинг Л. Общая химия. Москва: Мир, 1964. - 583с.
19. Паперно Т. Я., Поздняков В. П. и др. Физико химические методы исследования в органической и биологической химии. Учеб. пособие для студентов пед.институты. Москва: Просвещение, 1977.- 176с.
20. П.Эткинс Физическая химия, 1, Москва: Мир, 1980. - 580с.
21. П.Эткинс Физическая химия, 2, Москва: Мир, 1980. - 584с.

შ ი ბ ა ა რ ს ი

შესავალი.....3

I.ნივთიერების აღნაგობა6

I.1.კვანტური მექანიკის ძირითადი დებულებები6

I.2.ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპი9

I.3.შრედინგერის ტალღური განტოლება10

I.4.ატომური ორბიტალები, კვანტური რიცხვები12

I.5. მოლეკულის პოტენციური ენერჯის წირო ქიმიური ბმის ბუნება.....16

I.6. მოლეკულური ორბიტალების თეორია23

I.7. მოლეკულის ელექტრული თვისებები..... 30

I.8. პოლარიზაცია, რეფრაქცია.....32

I.9. ვან-დერ-ვაალსის ძალები36

I.10. გამოსხივების და შთანთქმის სპექტრები.....39

I.11. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია 45

I.12. კომბინაციური გაბნევის სპექტრი..... 52

I.13.ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი 56

I.14.კრისტალის აგებულების შესწავლა რენტგენო სტრუქტურული ანალიზით61

II. ქიმიური თერმოდინამიკა..... 64

II.1. თერმოდინამიკური ტერმინოლოგია..... 66

II.2. შიგა ენერჯია, ენთალპია, სითბო და მუშაობა 70

II.3. სითბოტევადობა..... 75

II.4. თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი.....	78
II.5. თერმოდინამიკის პირველი კანონი.....	79
II.6. თერმოქიმია.....	81
II.7. რეაქციის სითბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე - კირხჰოფის კანონი	86
II.8. თერმოდინამიკის მეორე კანონი.....	89
II.9. კარნოს ციკლი, ენტროპია.....	90
II.10. ენტროპიის ცვლილების გამოთვლა სხვადასხვა პროცესისათვის.....	97
II.11. თერმოდინამიკის მეორე კანონის ფორმულირებები	99
II.12. თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება.....	102
II.13. ჯიბსისა და ჰელმჰოლცის ენერგიები (თერმოდინამიკური პოტენციალები).....	103
II.14. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება.....	107
II.15. ქიმიური პოტენციალი.....	108
III. ქიმიური წონასწორობა.....	112
III.1. ჰომოგენური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა.....	112
III.2. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება...	114

III.3. წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ვანტ-ჰოფის იზობარისა და იზოქორის განტოლებები	115
III.4. თერმოდინამიკის მესამე კანონი (ნერნსტის სითბური თეორემა).....	117
IV. წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში.....	119
IV.1. ჯიბსის ფაზათა წესი	119
IV.2. კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება	121
IV.3. ერთკომპონენტიანი სისტემის წონასწორობის დიაგრამა.....	122
IV.4. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი	124
IV.5. ევტექტიკური წერტილის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება კოორდინა- ტებით: შედგენილობა-კრისტალიზაციის ტემპე- რატურა	125
IV.6. თხევად და მყარ მდგომარეობაში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა	129
IV.7. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა	131
IV.8. ქიმიური ნაერთების წარმომქმნელი კომპონე- ნტებისაგან აგებული სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა.....	133

IV.9. სამკომპონენტო სისტემები	135
V. ხსნარები	138
V.1. ხსნარების ზოგადი დახასიათება	138
V.2. ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი	139
V.3. სითბური მოვლენები გახსნის დროს	142
V.4. ხსნარების კონცენტრაცია	144
V.5. პარციალური მოლური სიდიდეები	147
V.6. აირების ნარევი	150
V.7. განზავებული ხსნარები	154
V.8. განზავებული ხსნარების კოლიგატიური თვისებები	157
V.9. რაულის კანონი	157
V.10. ჰენრის კანონი	159
V.11. განზავებული ხსნარების დუღილის და გამყარების ტემპერატურები	161
V.12. ოსმოსური წნევა	166
V.13. ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი	169
V.14. სითხეების ურთიერთხსნადობა	171
V.15. ურთიერთარახსნადი სითხეები	172
V.16. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები	174
V.17. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები	177
V.18. კონოვალოვის კანონები	182

V.19. ორკომპონენტო თხევადი ხსნარების გამოხდა	187
V.20. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საფუძვლები	190
V.21. ელექტროლიტების ხსნარის გადახრა განზავებული ხსნარის კანონებიდან	194
V.22. წყლის დისოციაცია. წყალბადის მაჩვენებელი (pH)	196
V.23. დემენდელევის ხსნართა ქიმიური თეორიის საფუძვლები	199
VI. ელექტროქიმია	203
VI.1. კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა	205
VI.2. გადატანის რიცხვი	212
VI.3. ორმაგი ელექტრული შერ	214
VI.4. გალვანური ელემენტი და მისი ელექტრომაგ- ნოძრავებელი ძალა	217
VI.5. გალვანური ელემენტის თერმოდინამიკა	220
VI.6. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები	222
VI.7. დიფუზიური პოტენციალი	224
VI.8. ელექტროდების ტიპები	227
VI.9. გალვანური ელემენტების ტიპები	228

VI.10. ელექტროლიზი და პოლარიზაცია.....	230
VII. ქიმიური კინეტიკა.....	235
VII.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე	235
VII.2. რეაქციის მოლეკულურობა და რიგი	240
VII.3. პარალელური, მიმდევრობითი შეუღლებული და ჯაჭვური რეაქციები.....	245
VII.4. კატალიზი.....	250
ტერმინოლოგიური ლექსიკონი.....	254
ლიტერატურა.....	279

redaqtori i. megrel iSvil i

gadaeca warmoebas 30.06.2016. xel moweril ia dasabeWdad
03.10.2016. qaRal dis zoma 60X84 1/16. pirobiTi nabeWdi Tabaxi 18.

sagamoceml o saxl i `teqnikuri universiteti-, Tbil isi,
kostavas 77



Verba volant,
scripta manent