

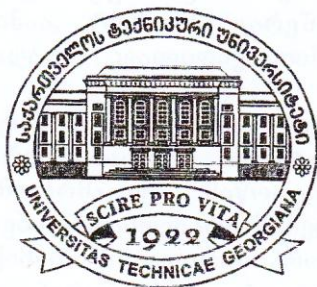
ირინა ბერკენიშვილი

ფიზიკური ქიმიის  
საფუძვლები

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ი. ბერძენიშვილი

# ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები



დამტკიცებულია სახელმძღვანელოდ  
სტუდენტების სარედაქციო-საკომპიუტერო  
საბჭოს მიერ. 19.05.2010, ოქმი №3

თბილისი  
2010

განხილულია ფიზიკური ქიმიის სრული სასწავლო პროგრამით გათვალისწინებული საკითხები: ნივთიერების აღნაგობა, ქიმიური თერმოდინამიკა და წონასწორობა, ფაზური წონასწორობა, ხსნარის თეორია, ელექტროქიმია, ქიმიური კინეტიკა და კატალიზი.

განკუთვნილია ძირითადად ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ბაკალავრებისათვის. აგრეთვე სასარგებლო იქნება მაგისტრატურის სტუდენტებისათვის და ამ დარგში მომუშავე სპეციალისტებისათვის.

რეცენზენტი: ქ.მ.დ., პროფესორი

შ. სიღამონიძე

© საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2010  
ISBN 978-991-14-837-8

<http://www.gtu.ge/publishinghouse/>



Verba voland  
scripta manent

ყველა უფლება დაცულია. ამ წიგნის არცერთი ნაწილი (იქნება ეს ტექსტი, ფოტო, ილუსტრაცია თუ სხვა) არანაირი ფორმით და საშუალებით (იქნება ეს ელექტრონული თუ მექანიკური), არ შეიძლება გამოყენებულ იქნეს გამომცემლის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

საავტორო უფლებების დარღვევა ისჯება კანონით.

## წ ი ნ ა ს ი ტ ყ ვ ა ო ბ ა

ქიმიურ დისციპლინათა შორის განსაკუთრებული ადგილი ფიზიკურ ქიმიას უჭირავს. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტზე, როგორც წესი, ფიზიკური ქიმია ბაკალავრიატის მეორე კურსზე იკითხება. მას წინ უძღვის არაორგანული ქიმიის კურსი, პარალელურად ანალიზური და ორგანული ქიმია ისწავლება, შემდგომ მოდის სხვადასხვა ტექნოლოგიური დისციპლინების თეორიული საფუძვლები. ყველა ამ დისციპლინას თეორიულ ბაზისს აძლევს ფიზიკური ქიმია, რომლის სიძლიერე მის უნივერსალობაშია.

მაშასადამე, ფიზიკური ქიმია ერთ-ერთი ფუნდამენტური დისციპლინაა, რომლის გარეშე ქიმიის დარგში შეუძლებელია მაღალი კვალიფიკაციის პროფესიონალის მომზადება.

ფიზიკური ქიმიის შემეცნება ბევრადაა დამოკიდებული ახალგაზრდებისათვის ნოვატორული სიახლით დახუნძლული ინფორმაციის მიწოდებაზე. სწორედ ამ მიზნებს ემსახურება წინამდებარე სახელმძღვანელო.

ფიზიკური ქიმიის სწავლების პროცესის ორსაფეხურ-რიანი სისტემის პირობებში აუცილებელი გახდა იმ ინფორმაციის გამიჯვნა, რომელიც უნდა მიეწოდოს სწავლების პირველ (ბაკალავრიატი) და მეორე (მაგისტრა-ტურა) საფეხურებზე ისე, რომ დისციპლინამ არ დაკარგოს მისთვის დამახასიათებელი სიმწკობრე და ლოგიკურობა.

ფიზიკური ქიმიის ეს სახელმძღვანელო შედგენილია ძირითადად ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ბაკალავრიატისთვის და ემყარება ფიზიკური ქიმიის სწავლების როგორც უცხოეთის წამყვანი უმაღლესი სასწავლებლების, ისე საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის კათედრის მრავალწლიან გამოცდილებას.

სახელმძღვანელოში “ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები” ექვსი ნაწილია. მასში საგნის სრული პროგრამის შესაბამისად

შემდეგი საკითხებია განხილული: ფიზიკური ქიმიის კურსის არსი და წყაროები, კვანტური ქიმიის ძირითადი დებულებები, ქიმიური ბმის ბუნება, კრისტალთა გეომეტრია, კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, ქიმიური თერმოდინამიკა და წონასწორობა, სტატისტიკური თერმოდინამიკის ელემენტები, ფაზური წონასწორობა, ხსნარის თეორია, ელექტროქიმია, ქიმიური კინეტიკა, კატალიზი და ფერმენტული კატალიზი.

სახელმძღვანელოს შედგენისას ავტორი ხელმძღვანელობდა უკანასკნელ წლებში წამყვანი სპეციალისტების მიერ გამოცემული შრომებით, სადაც ფიზიკური ქიმიის საკითხები ამ დარგში მიღწეული თანამედროვე დონის გათვალისწინებითაა გადმოცემული. ტექსტში გამოყენებულია თანამედროვე მოდელები და ნიმუშები.

ამ წიგნის მიზანია, ლექციების მოკრძალებული მოცულობის პირობებში, მისაწვდომ დონეზე შემოთავაზებულმა მასალამ ხელი შეუწყოს სტუდენტის დამოუკიდებელ მუშაობას, რათა სრულყოფილად დაეუფლოს ფიზიკური ქიმიის საკმაოდ რთულ, მაგრამ მეტად საჭირო საფუძვლებს.

ავტორი გამოსატავს დიდ მადლიერებას წიგნის რეცენზენტის, გამოჩენილი მეცნიერისა და პედაგოგის, პროფესორ შოთა სიღამონიძის მიმართ გამოთქმული რჩევებისა და სურვილებისათვის.

და, ბოლოს, ავტორი გულისყურით მოეკიდება და გაითვალისწინებს ნებისმიერ საქმიან შენიშვნას და სურვილს.

ავტორი

## PREFACE

Physical chemistry occupies a “middle” position in the cycle of chemical disciplines. At the Department of Chemical Technology and Metallurgy of the Georgian Technical University, the course of physical chemistry is lectured in the second year of studies for bachelor’s degree. It is preceded by the course of inorganic chemistry, whereas analytical and organic chemistry is studied concurrently. Then follow the courses of foundations of various technical disciplines. The physical chemistry provides some theoretical grounding for all those disciplines.

Present-day physical chemistry is a powerful tool for the study of the structure and chemical transformations of substances under different ambient conditions. The physical chemistry treats of chemical phenomena with the help of theoretical and experimental methods of chemistry and physics. A notable feature of physical chemistry is its versatility. The study of physical chemistry is of fundamental importance for training of a competent chemist.

The present textbook “The Basics of Physical Chemistry” has been written in Georgian. It is intended for university students and bachelors of chemistry. The foundation of this textbook is the successful experience of teaching the physical chemistry at leading universities of the world and at the Sub-Faculty of Physical and Colloid Chemistry of the Georgian Technical University alike.

The textbook comprises six sections. The basic propositions, which build up the foundation for understanding of physical chemistry, received primary emphasis.

The textbook, written in accordance with the effective syllabus, presents the basic concepts of quantum mechanics, the chemical bond theory, the issues of the geometry of crystals, physical and chemical methods of investigation, the basics of statistical thermodynamics, the phase equilibrium theory, the theory of solutions, electrochemistry,

chemical kinetics and catalysis. At the end of the textbook, some mathematical data essential for analyzing the basic material are given.

While working on the textbook, I was guided by the original literature reflecting the present advancement of science. Present-day models and samples were used in the text.

I am aware in full measure of the difficulties that emerge when studying the basics of physical chemistry, especially in the context of the reduction in auditorium forms of education and the intensification of students' independent work in recent years. Hence the complicated issues are described in an easily understood language with references to illustrative examples and well-known phenomena.

Taking into consideration widespread areas of application of physical chemistry, the present textbook should be of interest for holders of a master's degree, engineers and specialists in various fields.

I would like to thank DSc, Prof. **Sh. I. Sidamonidze** for his detailed review and helpful suggestions, which were taken into consideration while final editing.

All remarks and wishes concerning the perfection of the textbook will be taken with gratitude.

**Irine Berdzenishvili**

## ОТ АВТОРА

Физическая химия занимает «серединное» положение в цикле химических дисциплин. На факультете химической технологии и металлургии Грузинского технического университета она читается, как правило, на втором курсе бакалавриата. Ей предшествует курс неорганической химии, параллельно изучается аналитическая и органическая химия, а позднее идут курсы теоретических основ различных технологических дисциплин. Теоретический базис всем этим дисциплинам дает физическая химия.

Современная физическая химия является мощным инструментом исследования строения и химических превращений веществ при различных внешних условиях. Физическая химия исследует химические явления с помощью теоретических и экспериментальных методов химии и физики. Сильная сторона физической химии в ее универсальности. Изучение физической химии имеет фундаментальное значение для подготовки грамотного химика.

Настоящий учебник «Основы физической химии» написан на грузинском языке, предназначен для студентов и бакалавров химических специальностей университетов. В основу учебника положен позитивный опыт преподавания физической химии как в ведущих мировых университетских центрах, так и на кафедре физической и коллоидной химии Грузинского технического университета.

Учебник состоит из шести разделов. Особое внимание уделено основным положениям, которые создают необходимый фундамент для понимания физической химии.

В учебнике, написанном в соответствии с действующей учебной программой, изложены основные положения квантовой механики, учение о химической связи, вопросы геометрии кристаллов, физико-химические методы исследования, основы

химической термодинамики, учение о химическом равновесии, элементы статистической термодинамики, учение о фазовом равновесии, теория растворов, электрохимия, химическая кинетика и катализ. В конце учебника приведены некоторые сведения из математики, необходимые при разборе основного материала.

Работая над книгой, автор руководствовался оригинальной литературой, отражающей современный уровень развития науки. В тексте использованы современные модели и образцы.

Автор в полной мере осознает те трудности, которые возникают при восприятии основ физической химии, особенно в последние годы в связи с сокращением аудиторных форм обучения и усилением самостоятельной работы студентов. Поэтому сложные вопросы в тексте изложены доступным для понимания языком с обращением к наглядным иллюстрированным примерам и известным явлениям.

Учитывая обширную область применения физической химии, настоящее учебное пособие должно представлять интерес для магистров, инженеров и специалистов различного профиля.

Автор выражает глубокую благодарность профессору, доктору химических наук **Сидамонидзе Ш.И.** за обстоятельную рецензию и рекомендации, которые были учтены при окончательном редактировании книги.

Все замечания и пожелания по совершенствованию учебника будут восприняты с благодарностью.

**Ирина Бердзенишвили**

## შესავალი

ფიზიკური ქიმია არის მეცნიერება, რომელიც ხსნის ქიმიურ მოვლენას და ადგენს მის კანონზომიერებებს ფიზიკის პრინციპებისა და ფიზიკის ექსპერიმენტული მეთოდების გამოყენების საფუძველზე.

ფიზიკური ქიმიის თითქმის სრულყოფილი განმარტება პირველად მ. ლომონოსოვმა ჩამოაყალიბა 1752 წელს. ტერმინი “ფიზიკური ქიმიაც” მისი შემოღებულია. მანვე დაადგინა ის ფუნდამენტური პრინციპები, რომლებიც ფიზიკური ქიმიის განვითარების საფუძველბადაა მიჩნეული:

- ენერჯისა და მატერიის მუდმივობის კანონი;
- სითბოს კინეტიკური ბუნება და ცნება “სიცვიის უდიდესი და უკანასკნელი ხარისხის შესახებ”;
- სითბოს გადასვლის შეუძლებლობა უფრო ცივი სხეუ-ლიდან უფრო ცხელზე.

რუსეთში ფიზიკური ქიმიის სწავლებაც პირველად მ. ლომონოსოვმა შემოიღო, მაგრამ ფიზიკური ქიმიის პირველი კათედრა ჩამოაყალიბა ნ. ბეკეტოვმა 1860 წელს ხარკოვის უნივერსიტეტში.

1887 წელს ვ. ოსტვალდის ხელმძღვანელობით ფიზიკური ქიმიის კათედრა ლაიფციგის უნივერსიტეტშიც დაარსდა.

საქართველოში ფიზიკური ქიმიის სწავლების მამამთავრები აკადემიკოსი ლ. პისარუევსკი და ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორები, პროფესორები ბ. კანდელაკი და მ. შალამბერიძე იყვნენ. მათ ჩამოაყალიბეს ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის სასწავლო ცენტრები თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტსა და საქართველოს პოლიტექნიკურ ინსტიტუტში. მას შემდეგ ამ კურსის სწავლება უმაღლეს სასწავლებლებში არ შეწყვეტილა.

თანამედროვე ფიზიკური ქიმია შექმნილია მთელი მსოფლიოს მრავალი ნიჭიერი მეცნიერის ძალისხმევის შედეგად.

პირველი თერმოქიმიური გაზომვები XVIII საუკუნის მეორე ნახევარში ა. ლაუჟაზიემ და პ. ლაპლასმა (საფრანგეთი) ჩაატარეს. 1840 წელს გ. ჰესმა (რუსეთი) აღმოაჩინა ქიმიური რეაქციების სითბური ეფექტების ჯამის მუდმივობის კანონი. XIX საუკუნეში ჩატარდა ფუნდამენტური თერმოქიმიური კვლევები (მ. ბერთლო, ჰ. ტომსენი), რომელთა შედეგად საფუძველი ჩაეყარა თერმოდინამიკის ერთ-ერთ ქვედარგს – თერმოქიმიას.

კ. შეელემ (შვედეთი) და ფ. ფონტანამ (საფრანგეთი) აღმოაჩინეს აირის აღსორბცია მყარი სხეულის მიერ, ჰ. დევიმ (ინგლისი) და ლ. ტენარმა (საფრანგეთი) – კატალიზური რეაქციის არსებობა, ი. ბერცელიუსმა (შვედეთი) და ი. ლიბიხმა პირველად სცადეს აეხსნათ კატალიზის მოვლენა, ვ. იპატიევმა (რუსეთი) საფუძველი ჩაუყარა წარმოდგენას ჰეტეროგენული კატალიზისა და კატალიზში ქემოსორბციის როლის შესახებ, ნ. სემიონოვმა (რუსეთი) განავითარა ჯაჭვური რეაქციის თეორია.

ჟ. გეი-ლუსაკმა, ე. მარიოტმა, რ. ბოილმა, ბ. კლაპეირონმა (საფრანგეთი), ჯ. დალტონმა (ინგლისი), ა. ავოგადრომ (იტალია) დაადგინეს აირის კანონები და საფუძველი ჩაუყარეს მოლეკულურ-ატომისტურ წარმოდგენებს მატერიის შესახებ.

თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების ჩამოყალიბება ს. კარნოს (საფრანგეთი), რ. მაიერის, ჰ. ჰელმჰოლცის, რ. კლაუზიუსისა (გერმანია) და უ. ტომსონის (ინგლისი) დამსახურებაა, ჯ. ჯიბსის (აშშ), ი. ვანტ-ჰოფის (ნიდერლანდები), ვ. ნერსტის (გერმანია), დ. მენდელეევის (რუსეთი) შრომების საფუძველზე ვითარდებოდა ქიმიური თერმოდინამიკა. ამ შრომებთან ერთად დ. მენდელეევის პერიოდულობის კანონმა (1869 წელი) დიდი გავლენა მოახდინა ფიზიკური ქიმიის განვითარებაზე.

ქიმიური კინეტიკის თეორიის სათავეებთან იდგნენ ლ. ვილჰელმი, მ. ბერთლო და პიან დე სენ-ჟილი. ი. ვანტ-ჰოფმა ჩამოაყალიბა ფორმალური ქიმიური კინეტიკის ძირითადი კანონები, ვ. ოსტვალდმა განიხილა ავტოკატალიზის მოვლენა და შეუდგებულ ქიმიური რეაქციები, რაც შემდგომში ნ. შილოვმა განავითარა. ს. არენიუსმა შემოიტანა აქტიური მოლეკულებისა და აქტივაციის ენერჯის ცნება.

ვ. ოსტვალდმა და ი. ვანტ-ჰოფმა დაარსეს პირველი სამეცნიერო ჟურნალი “ფიზიკური ქიმიის ჟურნალი” (1887 წელი). ჟურნალის პირველ ნომერში გამოქვეყნდა ი. ვანტ-ჰოფის სტატიები ხსნარების ოსმოსური თეორიის შესახებ (№1 ნომერის პრემია ქიმიაში, 1901 წელი).

ელექტროქიმია, როგორც ფიზიკური ქიმიის ნაწილი, ჩამოყალიბდა XVIII საუკუნის ბოლოს. ამ დროს დაწყებული ელექტროქიმიური კვლევები (ლ. ჰალვანი, ა. ვოლტი, ვ. პეტროვი, კ. გროტგუსი, ჰ. დევი, მ. ფარადეი) დასრულდა ელექტროლიზის კანონების აღმოჩენით და გაღვანური ელემენტის შექმნით. ს. არენიუსმა (შვედეთი) შექმნა ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია, ს. სორენსონმა შემოიღო წყალხსნარების მუავიანობის რაოდენობითი მახასიათებლის – წყალბადის მაჩვენებლის ცნება. პ. დებაიმ და ე. ჰიუკელმა (1900 წ.) შექმნეს ძლიერი ელექტროლიტების ხსნარების თეორია. ელექტროქიმიური კინეტიკის განვითარება ა. ფრუმკინის დამსახურებაა.

XIX საუკუნის ბოლოსთვის ფიზიკური ქიმია მთლიანად ჩამოყალიბდა როგორც მეცნიერება, რომელიც სრულად შეისწავლის ქიმიურ თერმოდინამიკას (თერმოქიმია და სწავლება ქიმიური და ფაზური წონასწორობის შესახებ), ქიმიურ კინეტიკასა და ელექტროქიმიას.

ქიმიურ მოვლენათა ფიზიკური არსი სრულად მხოლოდ კვანტური მექანიკის შექმნის შემდეგ გამოვლინდა (XX საუკუნე). მისი შექმნისათვის ფუნდამენტური მნიშვნელობა ჰქონდა მ. პლანკის ოსცილატორის დაკვანტვის ჰიპოტეზას (1900 წ.), ა. აინშტაინის თეორიას სინათლის ორმაგი ბუნების (1905 წ.) და ლ. დე ბროილის ჰიპოტეზას მიკროობიექტების ტალღური ბუნების შესახებ (1924 წ.), ნ. ბორის ატომის ელემენტარულ კვანტურ თეორიას (1913 წ.), ვ. ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპს (1927 წ.), ვ. პაულის აკრძალვის პრინციპს (1925 წ.), პ. დირაკის კვანტური მექანიკის მატრიცულ ფორმულირებას (1925 წ.), ე. რეზერფორდის მიერ შემოთავაზებულ ატომის პლანეტარულ მოდელს, ე. შრედინგერის ფუძემდებლურ შრომებს.

კვანტური მექანიკის განვითარებისა და მრავალი ექსპერიმენტული მეთოდის გამოყენების შედეგად (მოლეკულური სპექტროსკოპია, რენტგენოგრაფია, ელექტრონოგრაფია და სხვა)

ამოიხსნა ქიმიური ბმის ბუნება და დიდ წარმატებებს მიაღწია მეცნიერებამ მოლეკულის აღნაგობის შესწავლაში (რ. მალიკენი, ლ. პოლინგი, პ. დებაი).

ამ ბაზაზე ინტენსიურად ვითარდებოდა ქიმიური რეაქციების კინეტიკა და შეიქმნა ფიზიკის ახალი დარგები (სწავლება ნივთიერების აღნაგობის შესახებ, ფოტოქიმია, რადიაციული ქიმია).

ინტენსიურად განვითარდა მოძღვრება ადსორბციისა და კატალიზის შესახებ. ვითარდება პოლიმერების ფიზიკური ქიმია და აირების ელექტროქიმია.

XX საუკუნის შუა პერიოდში სწრაფად დაიწყო განვითარება არაწონასწორული პროცესების თერმოდინამიკამ.

# 1. ნიშთიმეზის ალნაბობა

## 1.1. ატომის კვანტურ-მექანიკური მოდელო

ატომის აგებულების თანამედროვე თეორიის საფუძველი არის კვანტური (ტალღური) მექანიკის, ფიზიკის იმ დარგის კანონები და დებულებები, რომელიც შეისწავლის მიკრონაწილაკების (ელემენტარული ნაწილაკის, ატომის, მოლეკულის, ატომის ბირთვის) და მათი სისტემების აღწერის ხერხებსა და მოძრაობის კანონებს.

კვანტურ-მექანიკური წარმოდგენების შესაბამისად, მოძრავ მიკროობიექტს ორმაგი ბუნება ახასიათებს: იგი ნაწილა-კია და ამავე დროს აქვს მოძრაობის ტალღური მახასიათებლები ანუ მიკროობიექტს ერთდროულად აქვს კორპუსკულური და ტალღური თვისებები. მათემატიკურად ეს გამოისახება დე ბროილის განტოლებით, რომლის თანახმად,  $v$  სიჩქარით მოძრავი  $m$  მასის ნაწილაკს შეესაბამება  $\lambda$  სიგრძის ტალღა

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.1)$$

სადაც  $h$  პლანკის მუდმივაა.

მიკროსამყაროს ნაწილაკების ტალღური თვისებებიდან გამომდინარე, ჰაიზენბერგი მივიდა დასკვნამდე, რომელიც ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპის სახელწოდებითაა ცნობილი. ამ პრინციპის თანახმად,

მიკრონაწილაკის მდებარეობისა (კოორდინატის) და სიჩქარის (იმპულსის) ერთდროულად და ზუსტად განსაზღვრა შეუძლებელია.  $\Delta q$  მდებარეობისა და  $\Delta v$  სიჩქარის განუზღვრელობების ნამრავლი არ შეიძლება იყოს  $h/m$ -ზე ნაკლები

$$\Delta q \cdot \Delta v \geq h/m. \quad (1.2)$$

რაც უფრო ზუსტადაა განსაზღვრული ნაწილაკის მდებარეობა სივრცეში, მით უფრო განუზღვრელი ხდება მისი სიჩქარე და პირიქით, რაც უფრო ზუსტადაა განსაზღვრული ნაწილაკის სიჩქარე, მით უფრო განუზღვრელი ხდება მისი მდებარეობა. შედეგად, მიკრონაწილაკის მოძრაობის დასახასიათებლად იყენებენ ალბათურ მიდგომას ანუ განსაზღვრავენ არა მის ზუსტ მდებარეობას, არამედ სივრცის რაღაც მოცულობაში მისი მდებარეობის ალბათობას. “ელექტრონის მოძრაობის” ნაცვლად იყენებენ ტერმინ – “ელექტრონის მდგომარეობას”.

ატომში ელექტრონის მდგომარეობა აიწერება ელექტრონული ღრუბლის მეშვეობით, რომლის სიმკვრივე პროპორციულია ელექტრონის მდებარეობის ალბათობისა. რადგან ასეთი ალბათობა ბირთვიდან საკმაოდ დიდ მანძილზეც არსებობს, ელექტრონულ ღრუბელს არა აქვს მკაფიოდ განსაზღვრული საზღვრები.

**ელექტრონული ღრუბელი არის სივრცე ატომგულის გარშემო, სადაც ელექტრონის მდებარეობა (იგი  $\psi$  ტალღური ფუნქციით ხასიათდება) ყველაზე უფრო ალბათურია. სივრცის ამ ნაწილს ასევე *ორბიტალი* ეწოდება.**

$\psi$  ტალღური ფუნქცია არის სივრცის მოცემულ წერტილში ელექტრონის მდებარეობის ალბათობის ამპლიტუდა,  $\psi^2 \Delta V$  ნამრავლი – ელექტრონის მდებარეობის ალბათობა  $\Delta V$  სივრცის ელემენტარულ მოცულობაში, ხოლო  $\psi^2$  – ალბათობის სიმკვრივე ანუ ელექტრონული სიმკვრივე.

$\psi$  ტალღური ფუნქციისა და ელექტრონის  $U$  პოტენციური და  $E$  საერთო ენერგიების კავშირი გამოისახება *შრედინგერის განტოლებით*:

$$\nabla \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (13)$$

სადაც  $\nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  ლაპლასის ოპერატორია.

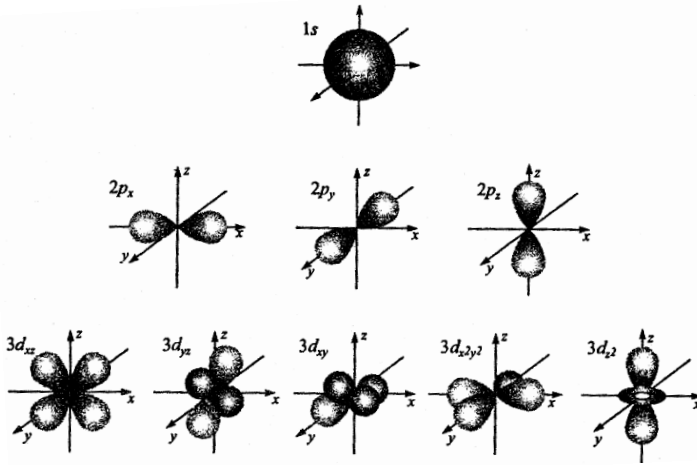
ამ განტოლების ამოხსნა ანუ ორბიტალის მათემატიკური აღწერა შესაძლებელია მხოლოდ მახასიათებლების საკმარის განსაზღვრული, დისკრეტული მნიშვნელობებისას ანუ ატომური ორბიტალი ხასიათდება კვანტური რიცხვებით.

$n$  მთავარი კვანტური რიცხვი განსაზღვრავს ელექტრონის ენერჯიის ძირითად მარაგს ანუ, სხვა სიტყვებით, ელექტრონული ღრუბლის ზომებს (ორბიტალს). იგი იღებს მთელ მნიშვნელობებს 1-დან  $\infty$ -მდე და ატომში ენერგეტიკული დონეების რიცხვს გვიჩვენებს. ელექტრონები, რომლებსაც  $n$ -ის ერთნაირი მნიშვნელობები აქვს, ქმნიან ელექტრონულ დონეებს, რომლებიც აღინიშნება 1, 2, 3, 4, 5... რიცხვებით ან შესაბამისი  $K, L, M, N, O...$  ასოებით.

$E$  ენერჯიის უმცირეს მნიშვნელობას  $n=1$  დონე შეესაბამება. სხვა კვანტურ მდგომარეობებს ენერჯიის უფრო მაღალი მნიშვნელობები შეესაბამება და ამ ენერგეტიკულ დონეებზე მყოფი ელექტრონები ბირთვთან უფრო სუსტად არიან დაკავშირებული.

$l$  ორბიტული (თანაური ან აზიმუტური) კვანტური რიცხვი განსაზღვრავს ელექტრონული ორბიტალის ფორმას (ნახ. 1.1). ორბიტული კვანტური რიცხვი დაკავშირებულია  $n$  მთავარ კვანტურ რიცხვთან, იღებს ნებისმიერ მთელ დადებით მნიშვნელობებს და იცვლება 0-დან  $(n-1)$ -მდე. თითოეულ  $n$ -ს შეესაბამება  $l$  მნიშვნელობების გარკვეული რაოდენობა ანუ ენერგეტიკული დონე ენერგეტიკული ქვედონეების ერთობლიობაა, რომლებიც ენერჯიით განსხვავდება. ქვედონეების რაოდენობა, რომელზეც ენერგეტიკული დონე იხლინება, დონის ნომრის ტოლია.  $l$ -ის რიცხვით მნიშვნელობას შეესაბამება ასოითი აღნიშვნა:

$l$ ორბიტული კვანტური რიცხვი	0	1	2	3
ქვედონე	s	p	d	f



ნახ. 1.1.  
*s*, *p* და  
*d*  
 ორბიტა  
 ლების  
 ფორმა  
 და  
 სივრცი  
 თი  
 ორიენტ  
 აცია

$m_l$

მაგნიტუ

რი კვანტური რიცხვი განსაზღვრავს ორბიტალის სივრცით ორიენტაციას. მან შეიძლება მიიღოს ყველა მთელი რიცხვიანი დადებითი და უარყოფითი მნიშვნელობა  $-l$ -დან  $+l$ -მდე, მათ შორის 0-იც. მაგალითად,  $l=0$ -სთვის,  $m=0$ ;  $l=1$   $m_l = -1; 0; +1$ ;  $l=2$ ,  $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$  ანუ  $l$ -ის ნებისმიერ მნიშვნელობას ელექტრონული ორბიტალის  $(2l+1)$  შესაძლო სივრცითი ორიენტაცია შეესაბამება.

ამრიგად, *s*-მდგომარეობას ერთი ორბიტალი შეესაბამება, *p*-მდგომარეობას – სამი, *d*-მდგომარეობას – ხუთი და ა.შ.

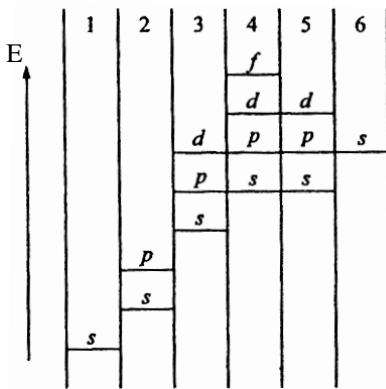
ატომური ელექტრონული ორბიტალი ელექტრონის მდგომარეობაა ატომში, რომელიც ხასიათდება კვანტური რიცხვების  $n$ ,  $l$  და  $m_l$  რაღაც მნიშვნელობებით, ელექტრონული ღრუბლის რაღაც ზომით, ფორმითა და სივრცეში ორიენტაციით.

$m_s$  სპინკვანტური რიცხვი (სპინი) აღწერს ელექტრონის ბრუნვას საკუთარი ღერძის გარშემო და იღებს მხოლოდ ორ მნიშვნელობას:  $+1/2$  და  $-1/2$ .

ელექტრონების განაწილება ატომში (მისი ელექტრონული კონფიგურაცია) შემდეგ წესებს ემორჩილება:

- *უმცირესი ენერჯიის პრინციპი.* ატომში ელექტრონის ყველაზე უფრო მდგრადი მდგომარეობა მისი ენერჯიის უმცირეს მნიშვნელობას შეესაბამება.
- *პაულის პრინციპი.* ატომში შეუძლებელია იყოს ორი ელექტრონი, რომელთაც ოთხივე კვანტური რიცხვი ტოლი ექნება.
- *ჰუნდის წესი.* მოცემულ ქვედონეზე სპინკვანტური რიცხვების ჯამი მაქსიმალურია.

ენერგეტიკული ქვედონეების შევსება მიმდინარეობს შემდეგი თანამიმდევრობით: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p (ნახ. 1.2).



ნახ. 1.2. მრავალელექტრონიან ატომში ენერგეტიკული დონეების განლაგება

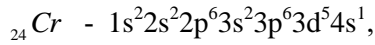
ამრიგად, ენერგეტიკული ქვედონის მაქსიმალური ტევა-დობაა  $2(2l+1)$  ელექტრონი, ხოლო დონისა –  $2n^2$  (ცხრილი 1.1).

ელექტრონების განაწილება ენერგეტიკულ დონეებზე

ელექტრონული გარსი	$n$ ენერგეტიკული დონე	$l$ ენერგეტიკული ქვედონე		ენერგეტიკული მდგომარეობა ქვედონეებზე		ენერგეტიკულ მდგომარეობათა ჯამური რიცხვი, $n^2$	ენერგეტიკულ ქვედონეებზე ელექტრონების მაქსიმალური რიცხვი, $2(2l + 1)$	ენერგეტიკულ დონეზე ელექტრონების მაქსიმალური რიცხვი, $2n^2$
		$l$ -ის მნიშვნელობა	აღნიშვნა	$m_l$ -ის მნიშვნელობა	ორბიტალე -ბის რიცხვი, $(2l + 1)$			
$K$	1	0	1s	0	1	1	2	2
$L$	2	0	2s	0	1	4	2	8
		1	2p	-1, 0, 1	3		6	
$M$	3	0	3s	0	1	9	2	18
		1	3p	-1, 0, 1	3		6	
		2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
$N$	4	0	4s	0	1	16	2	32
		1	4p	-1, 0, 1	3		6	
		2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
		3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7		14	

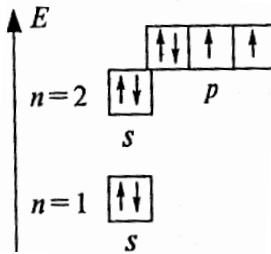
მიღებულია ატომში ელექტრონების განაწილების სქემის შედგენის ორი ხერხი:

- ელექტრონული კონფიგურაციების ფორმულების სახით, მაგალითად,



სადაც ზედა ინდექსური რიცხვი ქვედონეზე განლაგებულ ელექტრონთა რიცხვს აღნიშნავს;

- კვანტური უჯრედებისა და ისრების სახით, მაგ.,  ${}_8\text{O}$ :



## 12. ქიმიური ბმა

*ქიმიური ბმა* არის ატომთა ურთიერთქმედება, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ორ- ან მრავალატომიანი ნაერთები: მოლეკულები, რადიკალები, იონები, კრისტალები და სხვა.

თანამედროვე წარმოდგენების მიხედვით, ქიმიური ბმის ბუნება აიხსნება ატომთა ელექტრონებისა და ბირთვების მიერ წარმოქმნილი ელექტრული ველების ურთიერთქმედებით.

## 12.1. ქიმიური ბმის ენერგიების მახასიათებლები

ქიმიური ნომენკლატურის მიხედვით არსებობს კოვალენტური, იონური და ლითონური ბმები.

ქიმიური ბმის ძირითადი პარამეტრებია: სიგრძე, სიმტკიცე და სავალენტო კუთხეები.

**ბმის სიგრძე მანძილია ატომბირთვებს შორის.**

ქიმიური ბმის სიგრძის საზომი ერთეულია ნანომეტრი ( $1\text{ნმ} = 10^{-9}\text{ მ}$ ), პიკომეტრი ( $1\text{პმ} = 10^{-12}\text{ მ}$ ) ან ანგსტრემი ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ მ}$ ).

**ქიმიური ბმის სიმტკიცე განისაზღვრება მინიმალური ენერგიით, რომელიც საჭიროა მოცემული ბმის გასაწყვეტად.**

ქიმიური ბმის სიმტკიცის ერთეულია კჯ/მოლ. 12 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ბმის სიგრძე და ენერგია.

ცხრილი 12

### ზოგიერთი ბმის სიგრძე და ენერგია

ბმა	ბმის სიგრძე, $\text{Å}$	ენერგია, კჯ/მოლ	ბმა	ბმის სიგრძე, $\text{Å}$	ენერგია, კჯ/მოლ
C – C	1,54	348	H – N	1,03	393
C = C	1,35	620	H – O	0,96	460
C $\equiv$ C	1,20	811	H – S	1,34	368
C – O	1,43	360	H – Cl	1,27	431
C = O	1,17	724	N – N	1,45	160
C – N	1,47	276	N = N	1,10	418
C = N	1,34	615	N $\equiv$ N	1,01	947
C $\equiv$ N	1,16	761	N – O	1,46	176
C – S	1,81	255	O – O	1,45	146
C = S	1,55	477	S – S	2,05	226
H – C	1,09	374	P – O	1,62	502

ატომბირთვებზე გამავალ პირობით წრფეებს შორის კუთხეს სავალენტო კუთხე ეწოდება.

სავალენტო კუთხე იზომება გრადუსობით. მაგალითად, წყლის მოლეკულისთვის H – O ბმის სიგრძე 0,096 ნმ-ის ტოლია, ბმის ენერგია  $E = 460$  კჯ/მოლ, ხოლო HOH ბმის კუთხე არის 104,5°.

ბმის წარმოქმნისას არსებით როლს ელექტროუარყოფითობა ასრულებს.

**ელექტროუარყოფითობა ელემენტის ატომების ფარდობითი უნარია მიიზიდოს ელექტრონები ნებისმიერ გარემოცვაში.**

$I$  იონიზაციის ენერჯისა და  $E$  ელექტრონისადმი სწრაფვის ჯამის ნახევარს ელექტროუარყოფითობას ( $\chi$ ) უწოდებენ

$$\chi = \frac{I + E}{2}. \quad (14)$$

$I$  და  $E$  შესაბამისად ატომის მიერ ელექტრონების დაკარგვისა და შექმნისადმი მიდრეკილებას ახასიათებს.

ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობის მიხედვით ყველა ქიმიური ელემენტი პირობითად შეიძლება დაიყოს ლითონებად, არალითონებად და ამორფულ ელემენტებად.

მკაფიო ლითონურ თვისებებს ტუტე ლითონები ავლენს. ლითიუმის ელექტროუარყოფითობა 1-ის ტოლია. ტიპურ არალითონებად ითვლება VII ჯგუფის ელემენტები – ჰალოგენები; ელემენტებს შორის ყველაზე ელექტროუარყოფითია ფთორი, მისი ელექტროუარყოფითობა 4-ის ტოლია (ცხრილი 1.3).

ელემენტების ელექტროუარყოფითობა

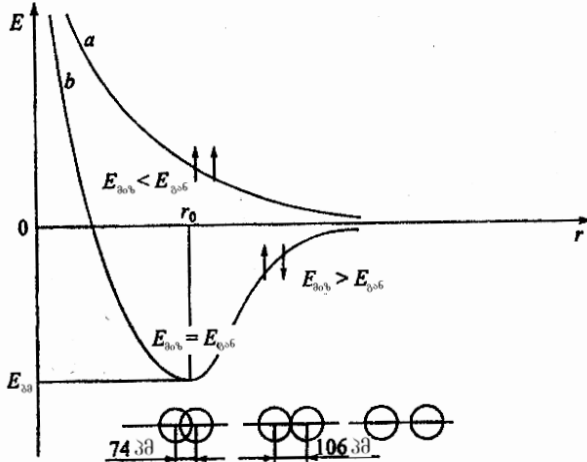
H	1																	2	He	
2,1																			—	
Li	3	Be	4	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne					
0,97		1,47	12	13	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10											
Na	11	Mg	12	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar					
1,01		1,23	1,47	1,74	1,74	2,06	2,6	2,9												
K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	
0,91		1,04	1,20	1,32	1,45	1,53	1,60	1,64	1,70	1,75										
29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr					
1,75		1,66	1,82	2,02	2,20	2,74														
Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	
0,89		0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,45	1,35										
47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe					
1,42		1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21													
Cs	55	Ba	56	La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	
0,86		0,97	1,08	1,23	1,33	1,40	1,46	1,52	1,44											
79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn					
1,42		1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,90													
Fr	87	Ra	88	Ac	89	Ku	104													
0,86		0,97	1,00	—																

## 1.2.2. კოვალენტური ბმა

საზიარო ელექტრონების ხარჯზე დამყარებულ ბმას, რომელიც გამოხატული ორიენტირებულობით ხასიათდება, კოვალენტური ბმა ეწოდება.

ცალკეული ატომებისგან  $H_2$  წყალბადის მოლეკულის წარმოქმნა კოვალენტური ბმის დამყარების ყველაზე მარტივი მაგალითია. წყალბადის ორი ატომის ერთმანეთთან მიახლოებისას მათ შორის მიზიდულობის ძალა წარმოიქმნება. შედეგად ორივე ატომის  $1s$  ორბიტალები გადაიფარება და საერთო მოლეკულურ ორბიტალს წარმოქმნის, რომლის მაქსიმალური სიმკვრივე ბირთვებს შორისაა.

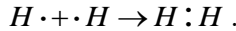
ატომბირთვების ურთიერთმიზიდვა გრძელდება მიზიდვისა და ბირთვებს შორის განზიდვის ძალების გაწონასწორებამდე.  $r_0$  მანძილზე ისინი წონასწორდებიან (ნახ. 1.3).



ნახ. 1.3. წყალბადის მოლეკულის პოტენციური ენერჯიის მრუდი

მინიმუმი  $b$  პოტენციურ მრუდზე (მას ხშირად მორზეს მრუდს უწოდებენ) შეესაბამება ბმის ენერგიას  $H_2$  მოლეკულაში და მინიმალურად შესაძლებელ მანძილს ბირთვებს შორის.  $r_0$  მანძილზე წარმოიქმნება ფიზიკურად მდგრადი სისტემა – მოლეკულა.

სქემატურად წყალბადის მოლეკულის წარმოქმნა შემდეგნაირად გამოისახება:



სქემაზე წერტილით  $(\cdot)$  აღნიშნულია გარე ელექტრონები,  $(:)$  კი – საზიარო ელექტრონული წყვილი. საზიარო ელექტრონულ წყვილს ასევე სავალენტო ბმის საზით აღნიშნავენ:



თუ ელექტრონების სპინები პარალელურია, ატომების მიახლოებას ახლავს ენერგიის უწყვეტი ზრდა – ქიმიური ბმა არ წარმოიქმნება.

შრედინგერის განტოლების ზუსტი ამოხსნა მრავალ-ელექტრონიანი სისტემისათვის, როგორცაა  $H_2$ -ზე უფრო რთული მოლეკულები, ვერ ხერხდება. ასეთ რთულ სისტემებში ბმის ბუნების ახსნა ორი მეთოდით ხდება:

- ვალენტური ბმის და
- მოლეკულური ორბიტალების მეთოდით.

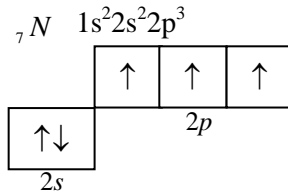
### 1.2.2.1. ვალენტური ბმის მეთოდი

ვალენტური ბმის მეთოდს საფუძვლად უდევს შემდეგი დებულებები:

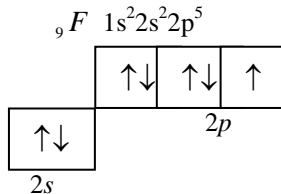
- 1) კოვალენტური ბმის წარმოქმნისათვის საჭიროა საპირისპირო სპინიანი ორი ელექტრონი და თითო ორბიტალი იმ ორი ატომისა, რომლებიც ერთმანეთს ებმის;
- 2) ბმა ხორციელდება ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვით მაქსიმალური ალბათობის მიმართულებით;

3) კოვალენტური ბმა მით უფრო მტკიცეა, რაც უფრო სრულია ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვა.

ორი ელექტრონის არსებობა ორი ბირთვის მოქმედების ველში ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე თითოეული ელექტრონისა – საკუთარი ბირთვის ველში, ამიტომ კოვალენტური ბმის წარმოქმნაში მონაწილეობს გარე ენერგეტიკული დონის ყველა ერთელექტრონიანი ორბიტალი. მაგალითად, აზოტის ატომს აქვს სამი გაუწყვილებელი გარე ელექტრონი:

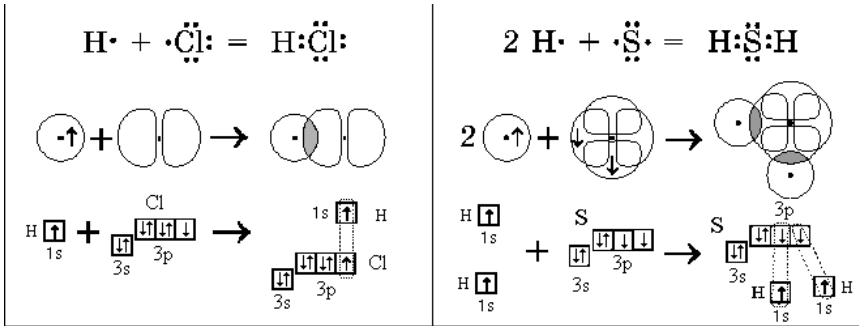


ფთორის ატომს კი – ერთი:

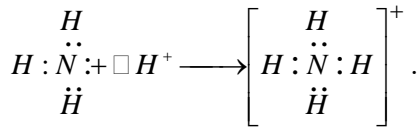


ამიტომ, ამ ატომებს შეუძლია წარმოქმნას შესაბამისად სამი და ერთი ბმა:  $N \equiv N$ ;  $F - F$ .

კოვალენტური ბმა ატომებს შორის შემდეგნაირად წარმოიქმნება:



კოვალენტური ბმის წარმოქმნა ასევე შესაძლებელია დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით. ამ შემთხვევაში ერთ ატომს წყვილი ელექტრონები აქვს (დონორი), ხოლო მეორეს – თავისუფალი ორბიტალი (აქცეპტორი). ამის კლასიკური მაგალითია  $\text{NH}_4^+$  ამონიუმის იონის წარმოქმნა



ამრიგად, ატომები კოვალენტურ ბმას წარმოქმნის სხვადასხვა ხერხით. ვალენტური ბმის მეთოდში ეს უნარი შეფასებულია ვალენტობის საშუალებით.

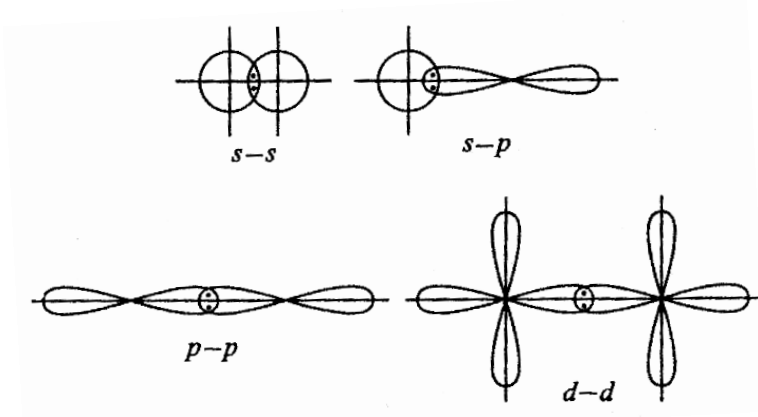
### 1.2.2.2. კოვალენტური ბმის თვისებები

კოვალენტური ბმის ძირითად თვისებებს მიეკუთვნება მისი ნაჯერობა, მიმართულება და პოლარიზებადობა.

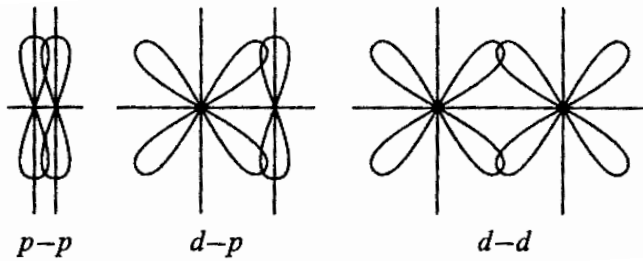
ატომის უნარი, წარმოქმნას კოვალენტური ბმების შეზღუდული რაოდენობა, განაპირობებს თვისებას, რომელსაც ნაჯერობა ეწოდება. ამის გამო, კოვალენტურ ნაერთს აქვს მკაფიოდ გამოხატული შედგენილობა.

ელექტრონული ორბიტალების სხვადასხვა ფორმისა და ორიენტაციის გამო, მათი გადაფარვის რამდენიმე სქემაა ცნობილი. არსებობს  $\sigma$ ,  $\pi$  და  $\delta$  ბმები.

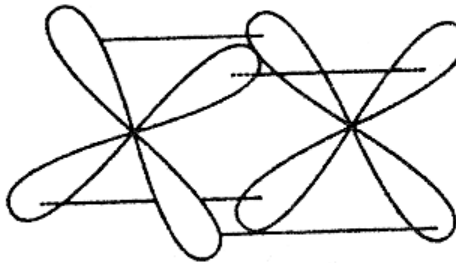
- $\sigma$  ბმა ელექტრონული ორბიტალების „შუბლებით“ გადაფარვის შედეგია (ბირთვების შემაერთებელი წრფის გასწვრივ) (ნახ. 14).
- $\pi$  ბმა წარმოიქმნება ელექტრონული ორბიტალების გადაფარვისას სივრცის ორ ნაწილში, ბმის ხაზის ორივე მხარეს (ნახ. 15).
- $\delta$  ბმა ხორციელდება  $d$  ელექტრონული ორბიტალების გადაფარვისას სივრცის ოთხ ნაწილში, რომლებიც ბმის ხაზის მიმართ სიმეტრიულად არიან განლაგებული (ნახ. 16).



ნახ. 14. ელექტრონული ორბიტალების გადაფარვის სქემა  $\sigma$  ბმის წარმოქმნისას



ნახ. 15. ორბიტალების გადაფარვის სქემა  $\pi$  ბმის წარმოქმნისას



ნახ. 16.  $d$  ორბიტალების გადაფარვის სქემა  $\delta$  ბმის წარმოქმნისას

$\pi$  და  $\delta$  ბმები ორ ატომს შორის წარმოიქმნება მხოლოდ მაშინ, როდესაც ისინი დაკავშირებულია  $\sigma$  ბმით. ასეთ შემთხვევებში ლაპარაკია ბმის ჯერადობაზე.

ბმის ჯერადობა იმ საზიარო ელექტრონული წყვილების რიცხვია, რომლებიც მონაწილეობენ კოვალენტური ბმის წარმოქმნაში.

მაგალითად, აზოტის მოლეკულა წარმოქმნილია ორი ატომით, რომლებიც დაკავშირებულია სამი კოვალენტური ბმით – ერთი  $\sigma$  ბმითა და ორი  $\pi$  ბმით

$$N \equiv \frac{\pi}{\pi} \sigma N.$$

ბმის ჯერადობის გაზრდა იწვევს ბირთვებშორისი მანძილის შემცირებას, და შესაბამისად, ბმის განმტკიცებას (ცხრილი 12).

თუ ბმას მოლეკულაში ქმნის ორი ერთნაირი ატომი, მაშინ საერთო ელექტრონული ღრუბელი ბირთვებს შორის სიმეტრიულადაა განლაგებული. ასეთ კოვალენტურ ბმას *არაპოლარული ბმა* ეწოდება.

თუ ბმის წარმოქმნაში მონაწილეობს ორი ელექტრონუარყოფითობით განსხვავებული ატომი, მაშინ ელექტრონული ღრუბელი წანაცვლებულია მეტად ელექტროუარყოფითი ატომისკენ. წარმოიქმნება ასიმეტრია – ატომებს შორის უარყოფითი და დადებითი მუხტები არასიმეტრიულად განაწილება და მივიღებთ *ელექტრულ დიპოლს*.

მაგალითად,  $HCl$ -ის მოლეკულაში საერთო ელექტრონული წყვილი წანაცვლებულია უფრო ელექტროუარყოფითი ატომის – ქლორის მხარეს, რაც იწვევს მასზე *ეფექტური უარყოფითი* მუხტის გაჩენას, წყალბადის ატომზე კი მივიღებთ *ეფექტურ დადებით* მუხტს. ბმა  $HCl$ -ის მოლეკულაში – კოვალენტური *პოლარულია*.

ეფექტური მუხტების ( $q^+$  და  $q^-$ ) სიმძიმის ცენტრებს შორის მანძილს *დიპოლის სიგრძე* ეწოდება.

ეფექტური მუხტების სიმძიმის ცენტრები არ ემთხვევა ურთიერთმოქმედი ატომების ბირთვების ცენტრებს, ამიტომ დიპოლის სიგრძე ცალკეული ბმისათვის ყოველთვის ნაკლებია ბმის სიგრძეზე.

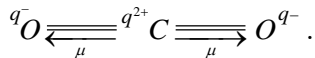
**ბმის პოლარობის საზომია დიპოლის ელექტრული მომენტი, რომელიც დიპოლის  $l$  სიგრძისა და  $q$  ეფექტური მუხტის ნამრავლის ტოლია:**

$$\mu = ql. \quad (15)$$

დიპოლის ელექტრული მომენტი გამოისახება დებაიებით ( $D$ ):

$$1D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ კ.მ.}$$

დიპოლის ელექტრული მომენტი ვექტორული სიდიდეა და მიმართულია დიპოლის დადებითი პოლუსიდან უარყოფითისკენ. ჯამური დიპოლური მომენტი მრავალატომიან მოლეკულაში ცალკეული ბმების დიპოლური მომენტების ვექტორული ჯამის ტოლია. ამიტომ, მოლეკულის პოლარობა ან არაპოლარობა დამოკიდებულია მუხტების განაწილების სიმეტრიულობაზე, რაც, თავის მხრივ, განპირობებულია მოლეკულის გეომეტრიით. მაგალითად,  $CO_2$ -ის მოლეკულა, წრფივი აგებულების გამო, არაპოლარულია, მიუხედავად ცალკეული ბმების პოლარობისა

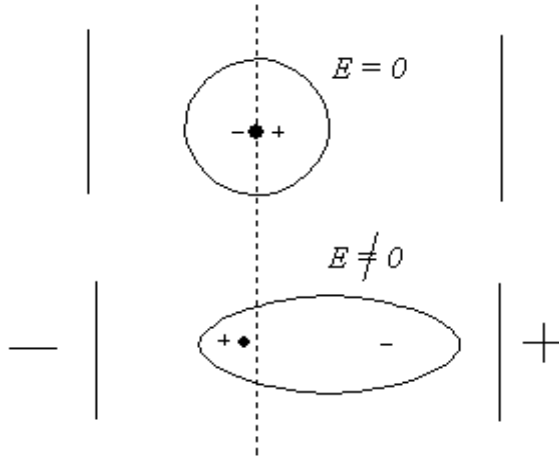


ნივთიერების მრავალი თვისება, როგორცაა: ხსნადობა, დისოციაციის უნარი და სხვა, მნიშვნელოვანწილადაა დამოკიდებული ნაერთში ბმების პოლარობაზე. მოლეკულის პოლარობა შეიძლება შეიცვალოს გარე ელექტრული ველის ზემოქმედებით.

ცვლილებას, რომელსაც მოლეკულაში გარე ელექტრული ველი იწვევს, *პოლარიზაცია* ეწოდება. პოლარიზაცია მუხტების სიმძიმის ცენტრების წანაცვლებაა რაღაც  $l$  მანძილზე. პოლარიზაციის შედეგად მოლეკულა იძენს დამატებით დიპოლურ მომენტს (ნახ. 1.7), რომელიც ელექტრული ველის  $E$  დაძაბულობის სიდიდის პირდაპირპროპორციულია

$$\mu = ql = \alpha E,$$

$\alpha$  პროპორციულობის კოეფიციენტია, რომელსაც *პოლარიზებადობა* ჰქვია.



ნახ. 1.7. ელექტრონული პოლარიზაცია  $E$  დაძაბულობის ელექტრულ ველში

პოლარიზებადობა იონის ელექტრული ელასტიკურობის საზომია.

### 1.2.2.3. პოლარიზაცია და რეფრაქცია

არსებობს პოლარიზაციის, როგორც პოლარიზებადობის, სამი ტიპი: ელექტრონული, ბირთვული და ორიენტაციული. ეს უკანასკნელი დამოკიდებულია ტემპერატურასა და მოლეკულის მუდმივ დიპოლურ მომენტზე:

$$\alpha_{\text{ორ}} = \frac{\mu_0^2}{3kT},$$

სადაც  $\mu_0$  არის მოლეკულის მუდმივი დიპოლური მომენტი,  $k$  – ბოლცმანის მუდმივა,  $T$  – აბსოლუტური ტემპერატურა.

მაღალი სიხშირის ელექტრულ ველში მხოლოდ ელექტრონული პოლარიზაცია წარმოიქმნება, ვინაიდან მაღალი სიხშირისას დიპოლი ველის გასწვრივ ორიენტაციას ვერ ასწრებს.

ნივთიერებაში ხილული სინათლის გავლისას აღძრულ ელექტრონულ პოლარიზაციას რეფრაქცია ( $R$ ) ეწოდება

$$R = 4/3\pi N_A \alpha. \quad (1.6)$$

მოლური რეფრაქცია გამოითვლება ლორენც-ლორენცის განტოლებით

$$R = \frac{n^2 + 2}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad \epsilon = n^2 \quad (1.7)$$

სადაც  $N_A$  არის ავოგადროს მუდმივა,  $M$  და  $\rho$  – ნივთიერების მოლეკულური მასა და სიმკვრივე,  $n$  – გარდატეხის მაჩვენებელი,  $\epsilon$  – დიელექტრიკული შეღწევადობა. მოლური რეფრაქციის ერთეულია  $\text{სმ}^3/\text{მოლ}$ . მოლური რეფრაქცია ნივთიერების 1 მოლში შემავალი მოლეკულების მოცულობათა ჯამის ტოლია. მოლური რეფრაქცია ადიტიურობის წესს ემორჩილება:  $R = \sum nR_{\text{ატ}} + \sum nR_{\text{ჯერ.ბმ}} + \sum nR_{\text{ციკლ.}}$

გარდა მოლური რეფრაქციისა, არსებობს კუთრი რეფრაქციაც

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (1.8)$$

კუთრი რეფრაქცია იზომება  $\text{სმ}^3/\text{გ}$ -ობით.

რეფრაქციის კავშირი ნივთიერების მაკროსკოპულ თვისებებთან მისი ექსპერიმენტული განსაზღვრის საშუალებას იძლევა. რეფრაქცია ნივთიერების სტრუქტურის კვლევის ერთ-ერთი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდია.

#### 1.2.2.4. ატომური ორბიტალების ჰიბრიდიზაცია

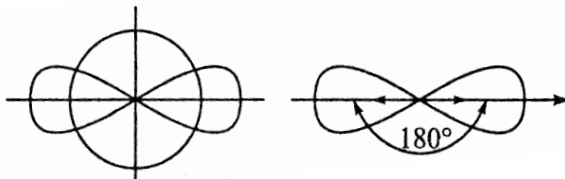
ვალენტური ბმის თეორიის ინტეგრალური ნაწილია ატომური ვალენტური ორბიტალების ჰიბრიდიზაციის კონცეფცია. ამ კონცეფციის თანახმად, კოვალენტური

ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობს არა “სუფთა”, არამედ ე.წ. *ჰიბრიდული*, ფორმითა და ზომებით (მაშასადამე, ენერგითაც) გასაშუალოებული ორბიტალები. ასეთი ორბიტალების რაოდენობა საწყისი ორბიტალების რაოდენობის ტოლია. ჰიბრიდული ორბიტალები უფრო წაგრძელებულია სივრცეში, რაც უზრუნველყოფს მათ სრულ გადაფარვას მეზობელი ატომების ორბიტალებთან.

მდგრადი ჰიბრიდიზაციის პირობები შემდეგია:

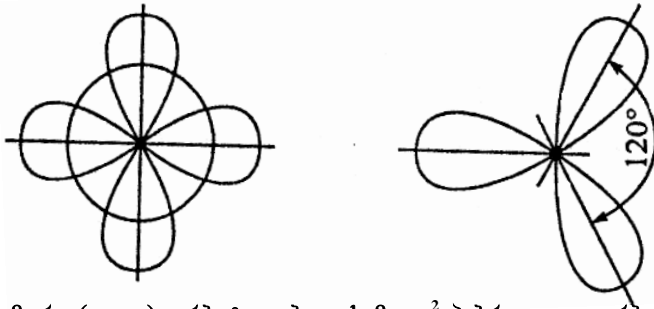
- 1) ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს ორბიტალები ენერჯის ახლო მნიშვნელობებით ანუ გარე ენერგეტიკული დონის  $s$  და  $p$  ორბიტალები და გარე ან ბოლოს წინა დონის  $d$  ორბიტალები;
- 2) ბმის წარმოქმნისას ჰიბრიდული ატომური ორბიტალი უფრო სრულად უნდა იქნეს გადაფარული მეორე ატომის ორბიტალთან;
- 3) ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს საკმაოდ დიდი ელექტრონული სიმკვრივის მქონე ორბიტალები (უმრავლეს შემთხვევაში, პირველი პერიოდების ელემენტების ორბიტალები);
- 4) ჰიბრიდული ორბიტალების სივრცითი ორიენტაცია მათი ერთმანეთისგან მაქსიმალურ დაშორებას უნდა უზრუნველყოფდეს. ამ შემთხვევაში მათი განზიდვის ენერგია (მაშასადამე, მთელი სისტემის ენერგია) მინიმალურია.

ჰიბრიდული ორბიტალების მიმართულება განსაზღვრავს მოლეკულის გეომეტრიულ სტრუქტურას (ნახ. 1.8 – 1.10).



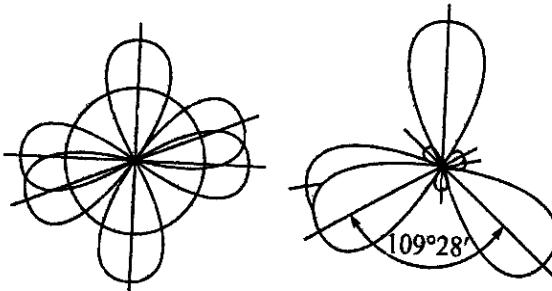
ატომური  $(s+p)$  ორბიტალები    ორი  $sp$  ჰიბრიდული ორბიტალი

ნახ. 1.8. ორი  $sp$  ჰიბრიდული ორბიტალის წარმოქმნის სქემა



ატომური ( $s+p+p$ ) ორბიტალები სამი  $sp^2$  ჰიბრიდული ორბიტალი

ნახ. 1.9. სამი  $sp^2$  ჰიბრიდული ორბიტალის წარმოქმნის სქემა



ატომური ( $s+p+p+p$ ) ორბიტალები ოთხი  $sp^3$  ჰიბრიდული ორბიტალი

ნახ. 1.10. ოთხი  $sp^3$  ჰიბრიდული ორბიტალის წარმოქმნის სქემა

მაგრამ, ხშირად, ბმების რეალური კუთხეები განსხვავდება ჰიბრიდიზაციის ტიპის შესაბამისი კუთხეებისგან.

### 1.2.2.5. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი

ელექტრონების ბუნება მოლეკულაში, მათი ურთიერთქმედება ბირთვებსა და ერთმანეთთან პრინციპში იგივეა, რაც ატომში. ამიტომ ლოგიკურია, მოლეკულისთვის

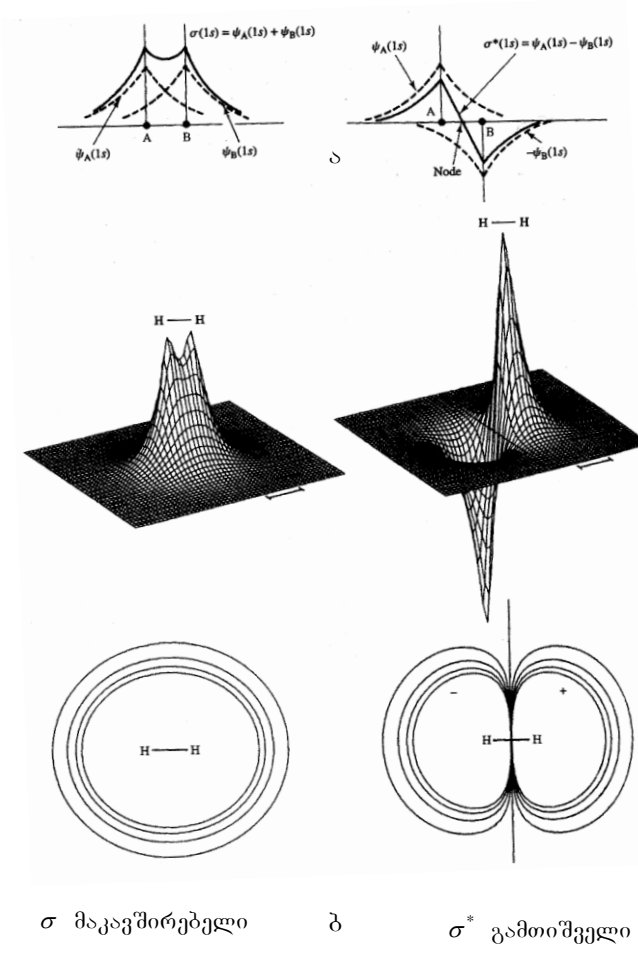
გამოვიყენოთ იგივე ფიზიკური მოდელი, რაც ატომისთვის – *ორბიტული მიახლოება*. მოლეკულური ორბიტალის (მ<sup>ო</sup>) მეთოდი ეფუძნება შემდეგ დებულებებს:

- მოლეკულა განიხილება, როგორც მთლიანი ნაწილაკი და არა როგორც გარკვეული ინდივიდუალობის მქონე ატომების ერთობლიობა;
- ელექტრონები მოლეკულაში მოლეკულურ ორბიტალებზეა;
- მოლეკულური ორბიტალი მიიღება ატომური ორბიტალების (ა<sup>ო</sup>) შეკრებით ან გამოკლებით;
- ორი ა<sup>ო</sup>-დან წარმოიქმნება ორი, ენერგიით განსხვავებული, მ<sup>ო</sup>;
- ორბიტალს, რომლის ენერგია უფრო დაბალია, *მაკავშირებელი* ეწოდება, ხოლო ორბიტალს, რომლის ენერგია უფრო მაღალია – *გამთიშველი*;
- წარმოიქმნება როგორც  $\sigma$ , ისე  $\pi$  მ<sup>ო</sup>;
- ელექტრონების განაწილება მ<sup>ო</sup>-ზე იმავე პრინციპების მიხედვით ხდება, როგორითაც ა<sup>ო</sup>-ზე: უმცირესი ენერგიის, პაულის და ჰუნდის პრინციპების საფუძველზე.

მ<sup>ო</sup>-ის სახელწოდება დამოკიდებულია მის თვისებებსა და სიმეტრიაზე. *სიგმა* – *მაკავშირებელი ორბიტალს* ( $\sigma$  ბმა) აქვს ცილინდრული სიმეტრია ბირთვების შემაკავშირებელი წრფის მიმართ და არა აქვს კვანძები ბირთვებს შორის. მას ეწოდება *მაკავშირებელი*, ვინაიდან ელექტრონული სიმკვრივე ორ ბირთვს შორის გროვდება, რაც იწვევს სტრუქტურის სტაბილიზაციას.

*სიგმა* – *გამთიშველი* ორბიტალსაც ( $\sigma^*$  ბმას) ახასიათებს ცილინდრული სიმეტრია ბირთვების შემაკავშირებელი წრფის მიმართ, თუმცა აქვს კვანძი ბირთვებს შორის, რაც ხელს უწყობს მათ განზიდვას.

$A$  და  $B$  ორი წყალბადის ატომის  $1s$  ატომური ორბიტალების  $\psi_A(1s)$  და  $\psi_B(1s)$  წრფივი კომბინაციით მიღებული  $\sigma$  და  $\sigma^*$  მოცემულია 1.11 ნახ-ზე. ეს არის  $\sigma$  და  $\sigma^*$  მ<sup>ო</sup>-ის უმარტივესი მაგალითი.



ა მაკავშირებელი

ბ

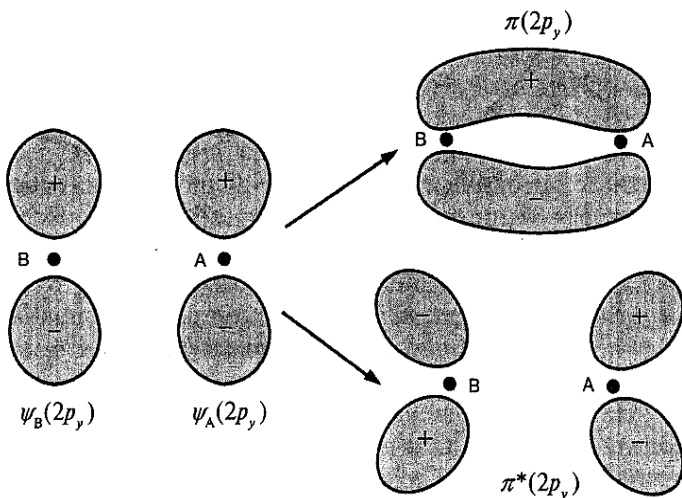
σ\* გამთიშველი

ნახ. 1.11. ა - ორი 1s ორბიტალის ჯამი [σ(1s)] და სხვაობა [σ\*(1s)]; ბ - წყალბადის მოლეკულის σ მაკავშირებელი და σ\* გამთიშველი ორბიტალები

σ ბმის ელექტრონული სიმკვრივე ხასიათდება ცილინდრული სიმეტრიით ბმის ირგვლივ და ბირთვებს შორის ელექტრონების ყოფნის მაღალი ალბათობით. σ\* ორბიტალისთვის ასევე დამახასიათებელია ცილინდრული

სიმეტრია ბმის ირგვლივ, მაგრამ ელექტრონების ბირთვებს შორის მდებარეობის ალბათობა მცირეა.  $\sigma$  მ $\sigma$ -ის ენერგია ნაკლებია, ვიდრე ორი ა $\sigma$ -ის ენერგიათა ჯამი ანუ ატომური ორბიტალიდან მაკავშირებელ მოლეკულურ ორბიტალზე გადასვლისას ენერგია მცირდება. გამთიშველ ორბიტალზე ელექტრონების განთავსებით ენერგია იზრდება ( $\sigma^*$  მ $\sigma$ -ის ენერგია მეტია, ვიდრე ორი ა $\sigma$ -ის ენერგიების ჯამი).

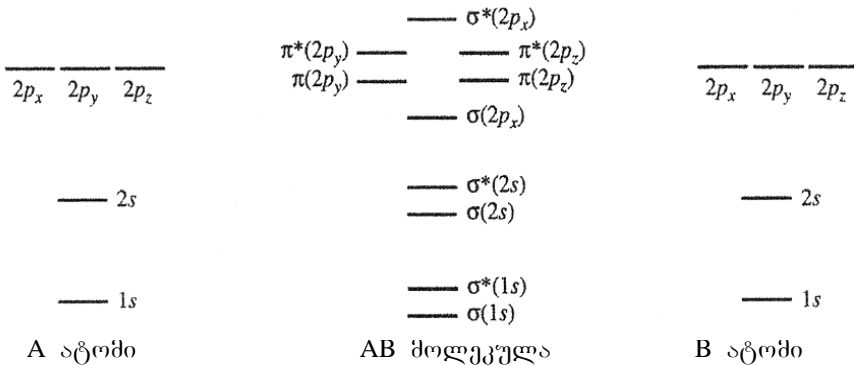
$\pi$  მაკავშირებელი მ $\sigma$  მიიღება ორი ატომური  $\pi$  ორბიტალის წრფივი კომბინაციით.  $\pi$  მაკავშირებელ ორბიტალს ასევე მივყავართ ელექტრონული სიმკვრივის აკუმულაციამდე ორ ბირთვს შორის, თუმცა, ამ შემთხვევაში, სიმკვრივე არ არის კონცენტრირებული ბირთვების შემაერთებელი წრფის გასწვრივ.  $\pi^*$  გამთიშველ მოლეკულურ ორბიტალს კი აქვს კვანძი ბირთვების შემაკავშირებელი წრფის გასწვრივ და სიბრტყე ორ ბირთვს შორის.  $\pi$  და  $\pi^*$  მ $\sigma$  გამოსახულია 1.12-ე ნახ.-ზე.



ნახ. 1.12.  $\pi$  მაკავშირებელი და  $\pi^*$  გამთიშველი მ $\sigma$ -ის წარმოქმნის სქემა  $2p_y$  ა $\sigma$ -ის კომბინაციით

ჩვენ განვიხილოთ  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  მ(ო)-ები; სხვა განსხვავებული სიმეტრიის მ(ო) გვხვდება ლითონთა კომპლექსებში. ელექტრონების განაწილება ამ ორბიტალებზე განსაზღვრავს მოლეკულების ბმულობას და სტაბილურობას.

მ(ო)-ის წარმოქმნის სქემა ატომური ორბიტალების კომბინაციით წარმოდგენილია 1.13-ე ნახ.-ზე. ორი იდენტური  $A$  და  $B$  ატომის საწყისი ა(ო)-ის ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება 10 მოლეკულური ორბიტალი. მოლეკულური ორბიტალები სურათზე განლაგებულია ენერჯის ზრდადობის (ქვემოდან ზემოთ) მიხედვით. შევნიშნოთ, რომ ზოგიერთი მოლეკულისთვის  $\sigma$  ( $2p_x$ ) ორბიტალები  $\pi$  ( $2p_y$ ) და  $\pi$  ( $2p_z$ ) ენერგეტიკულ დონეებზე ზემოთ შეიძლება იყოს განლაგებული.

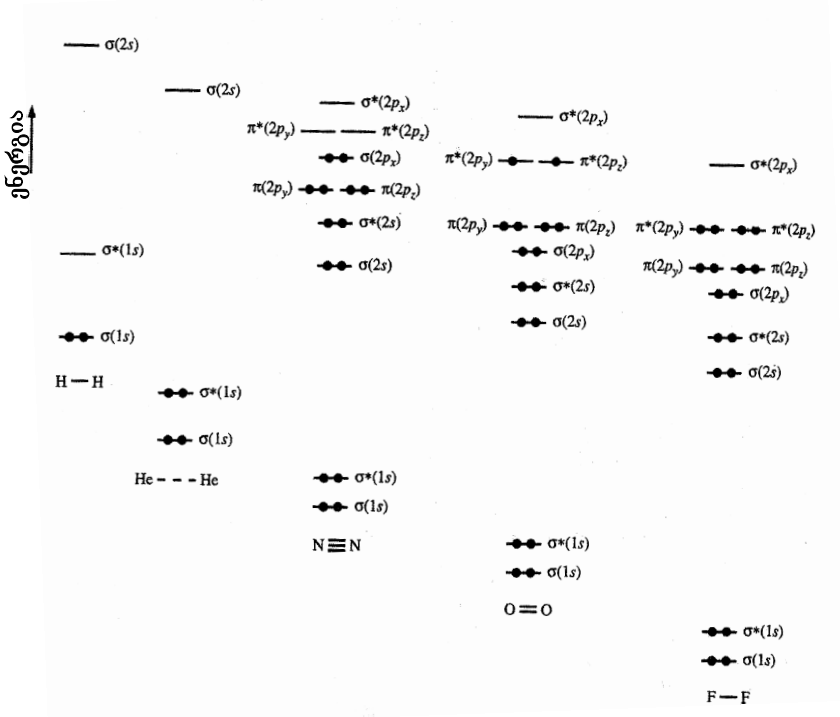


ნახ. 1.13. მ(ო)-ის წარმოქმნის ენერგეტიკული სქემა ორი ატომის ა(ო)-ის წრფივი კომბინაციით

ეს სურათი ძალზე გავრცელებული და სასარგებლოა ბმის ბუნების საილუსტრაციოდ მოლეკულათა უმრავლესობაში. ამ სურათის გამოყენებით, 1.14-ე ნახ.-ზე ნაჩვენებია ელექტრონების განაწილება მოლეკულურ ორბიტალებზე, შეფასებულია ბმის ტიპი და ბმის ფარდობითი ენერჯიები პერიოდული სისტემის I და II პერიოდების ელემენტებისათვის ( $H_2$ -დან  $Ne_2$ -მდე).

$He_2$ ,  $Be_2$  და  $Ne_2$  მოლეკულები არასტაბილურია;  $He_2$ -ის ჰიპოთეზურ მოლეკულაში ბმა არ წარმოიქმნება (ნახ.1.14), რადგან  $He_2$ -ის ოთხი ელექტრონიდან ორი იკავებს მაკავშირებელ ორბიტალს, ორი კი – გამთიშველს.  $\sigma(1s)$  და  $\sigma^*(1s)$  აბათილებს ერთმანეთს, ამიტომ ეს მოლეკულა მხოლოდ აგზნებულ მდგომარეობაში არსებობს.

$H_2$ ,  $Li_2$  და  $F_2$ -ში წარმოიქმნება ერთბაგვი ბმა,  $C_2$  და  $O_2$ -ში – ორბაგვი, ხოლო  $N_2$ -ში – სამბაგვი.



ნახ. 1.14. მ(ო)-ის შევსების ენერგეტიკული სქემა ორატომიან მოლეკულებში; მოლეკულები წარმოდგენილია ძირითად მდგომარეობაში (უმცირესი ენერგია)

უანგბადის მოლეკულაში მაკავშირებელი ელექტრონი ოთხით მეტია გამთიშველზე. შედეგად ბმის ჯერადობა ორის ტოლია.

$N_2$  მოლეკულა მდგრადია, რადგან მასში ექვსი მაკავშირებელი ელექტრონის სიჭარბე სამმაგ ბმას განაპირობებს (ნახ.1.14).

**ბმის რიგი განისაზღვრება მაკავშირებელ და გამთიშველ ორბიტალებზე მოთავსებულ ელექტრონთა ნახევარსხვაობით.**

მაშასადამე, მ $O$ -ის მეთოდი ქიმიური ბმის წარმოქმნას განიხილავს, როგორც ყველა ელექტრონის მოძრაობის შედეგს ჯამურ ველში, რომელიც წარმოქმნილია საწყისი ატომების ყველა ბირთვისა და ელექტრონისაგან.

### 1.2.3. იონური ბმა

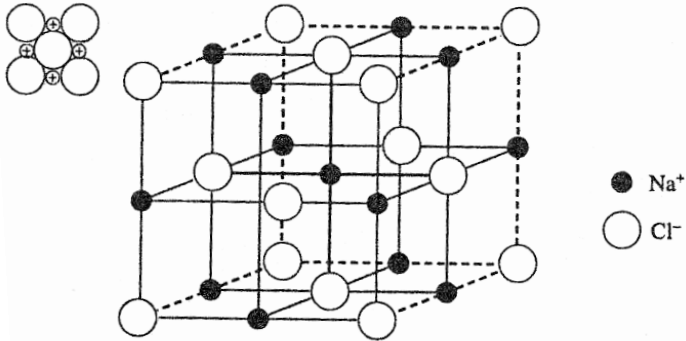
იონური ბმა არის ქიმიური ბმის ერთ-ერთი სახე, რომელიც წარმოიქმნება საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონებს შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების შედეგად.

იონური ბმა კოვალენტური პოლარული ბმის ზღვრული შემთხვევაა. იგი წარმოიქმნება, როდესაც ელექტრონული წყვილი თითქმის სრულად წაინაცვლებს ერთ-ერთი ატომისკენ. იონური ბმა ძირითადად ახასიათებს ტუტე ლითონის ჰალოგენიდს.

იონურ ნაერთში იონი სფერული სიმეტრიის ელექტრონული მუხტია. ასეთ მუხტს ნებისმიერი მიმართულებით შეუძლია თავისკენ მიიზიდოს საპირისპირო ნიშნის მუხტების (იონების) შეუზღუდავი რაოდენობა. ამიტომ, რომ იონურ ბმას მიმართულება და ნაჯერობა არ ახასიათებს.

მაგრამ, პრაქტიკულად თითოეული იონის ირგვლივ განლაგებულია (კოორდინირებულია) საწინააღმდეგო

ნიშნის იონების გარკვეული რაოდენობა (იხ. თავი 1.3.4). იონის საკოორდინაციო რიცხვი არ არის დამოკიდებული მის მუხტზე და განისაზღვრება იონთა რადიუსების ფარდობით (ნახ. 1.15).



ნახ. 1.15. ნატრიუმის ქლორიდის (გალიტის) კრისტალური მესერი

მთლიანობაში, იონური ნაერთი შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც საწინააღმდეგო ნიშნის იონთა გიგანტური ასოციაცია.

მიზიდულობის ენერგია იონურ ბმაში გამოითვლება ფორმულით

$$E_a = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon R} + (I^+ - I^-), \quad (1.9)$$

ხოლო ბმის სრული ენერგია

$$E_b = \frac{8e^2}{9r_0} + (I^+ - I^-), \quad (1.10)$$

სადაც  $q_1 = q_2 = e$  არის ელემენტარული მუხტი (ელექტროსტატიკური ერთეულებით  $4,8 \cdot 10^{-10}$ -ის ტოლია),  $\epsilon$  დიელექტრიკული შეღწევადობაა,  $R$  და  $r_0$  - ატომებს შორის

მანძილი,  $I^+$  და  $I^-$  – კატიონისა და ანიონის იონიზაციის ენერგიები.

ბუნებაში არსებულ შერეულ იონურ-კოვალენტურ ბმებში ბმის იონურობისა და კოვალენტურობის წილის დასადგენად ატომთა ელექტროუარყოფითობას იყენებენ (ცხრილი 1.3). დადგენილია, რომ თუ ურთიერთქმედ ატომთა ელექტროუარყოფითობების სხვაობა ( $\chi_1 - \chi_2$ ) 2,1-ზე მეტია, ბმა უპირატესად იონურია (იონური ბმის წილის 61%-ს შეესაბამება  $\Delta\chi=2,2$ ; 25%-ს კი –  $\Delta\chi=1,2$ ).  $\Delta\chi$ -ის შემცირებით, ბმის იონურობის წილი მცირდება.  $\Delta\chi=0$  დროს ბმა სუფთა კოვალენტურია (ცხრილი 1.4).

ცხრილი 1.4

### იონური ბმის წილის დადგენა შერეულ ბმაში

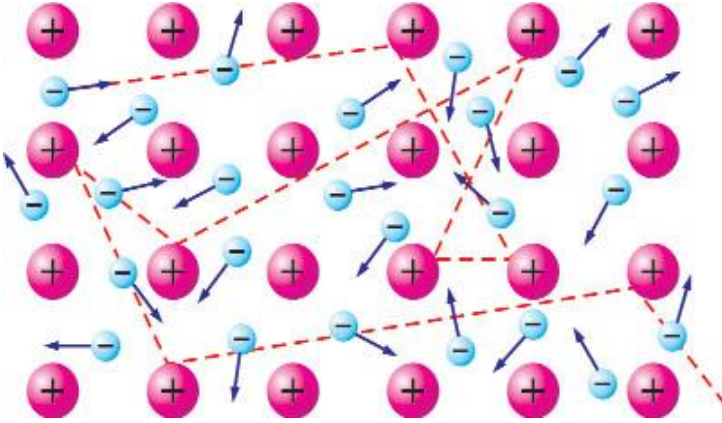
$\Delta\chi$	იონური ბმის წილი, %	$\Delta\chi$	იონური ბმის წილი, %
0,0	0	1,4	32
0,2	1	1,6	46
0,4	3	1,8	47
0,6	7	2,0	54
0,8	12	2,2	61
1,0	18	2,4	68
1,2	25	2,6	74

### 1.2.4. ლითონური ბმა

ჩვეულებრივ პირობებში, ლითონებს, ვერცხლისწყლის გარდა, კრისტალური აგებულება აქვს.

ლითონის კრისტალში ატომებს შორის ბმა ვალენტური ელექტრონებითაა განპირობებული.

ლითონის დაბალი იონიზაციის გამო, ელექტრონები ადვილად წყდება ატომებს და მეტ-ნაკლებად თავისუფლად მოძრაობს კრისტალის მოცულობაში (ნახ. 1.16).



ნახ. 1.16. ლითონის კრისტალური მესერი. ნაჩვენებია ერთ-ერთი თავისუფლად მოძრავი ელექტრონის ტრაექტორია

მაშასადამე, ლითონი წარმოადგენს დადებითი იონების წყობას, რომელიც “ელექტრონულ აირშია” ჩაძირული.

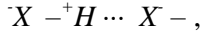
**კავშირს ყველა იონსა და უამრავ ელექტრონს შორის ლითონური ბმა ეწოდება.**

ლითონური ბმის ბუნება კოვალენტურის მსგავსია. ბმის ორივე ტიპი ხორციელდება ელექტრონების გაზიარებით.

კოვალენტურისგან განსხვავებით კი ბმის ეს ტიპი დედოკალიზებულია და არ არის მიმართული.

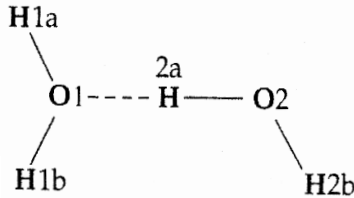
### 12.5. წყალბადური ბმა

წყალბადური ბმა არის მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების განსაკუთრებული სახე. იგი წარმოიქმნება წყალბადის ატომსა და ძლიერი ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომს შორის:



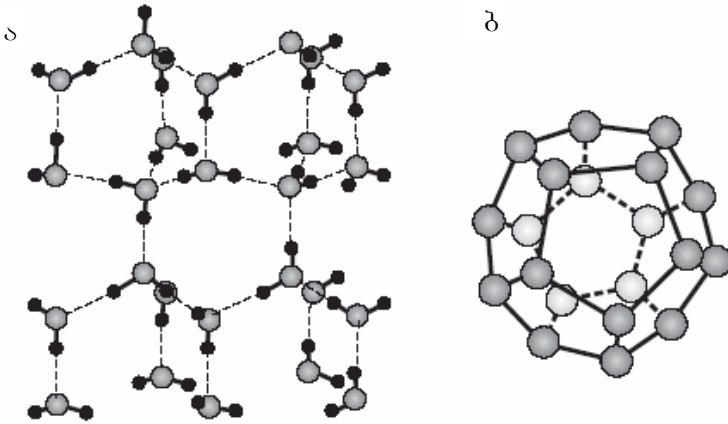
სადაც  $H$  წყალბადის ატომი მოლეკულაში კოვალენტური ბმით დაკავშირებულია ელექტროუარყოფით  $X$  ატომთან და დამატებით ბმას წარმოქმნის მეზობელი მოლეკულის  $X$  ატომთან, რომელსაც ამ ბმის გასწვრივ განუყოფელი ელექტრონული წყვილი აქვს.

ამრიგად, წყალბადური ბმა აღიძვრება წყალბადის ატომის ერთადერთი ელექტრონის ელექტროუარყოფითი ელემენტისაკენ ძლიერი მიზიდვისა და წანაცვლების შედეგად. მაგალითად, წყლის მოლეკულაში ჟანგბადის ატომი იძენს საკმაოდ დიდ ეფექტურ უარყოფით, ხოლო წყალბადის ატომი – ეფექტურ დადებით მუხტს, რომელიც, ელექტრონული შრეების არარსებობის გამო, სხვა ატომს “ნებას რთავს” მიუახლოვდეს მას ატომური ბმის სიგრძეების ტოლ მანძილზე.

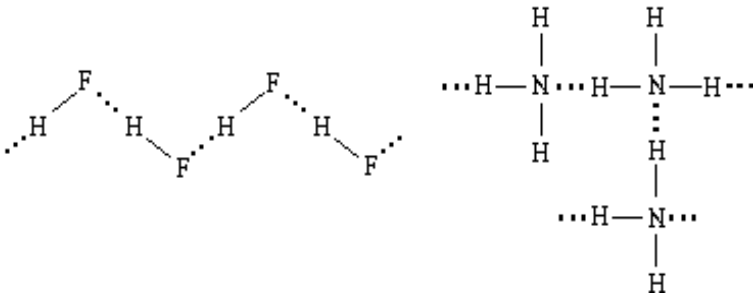


წყალბადური ბმის წარმოქმნა მნიშვნელოვანწილად განპირობებულია დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით, სადაც დონორი არის ერთი მოლეკულის ელექტროუარყოფითი ატომი, ხოლო აქცეპტორი – მეორის, წყალბადის ატომი. ამიტომ, წყალბადურ ბმას ახასიათებს ნაჯერობა და მიმართულება. ამის გამო, ბმის ეს ტიპი განსაზღვრავს ნივთიერების სტრუქტურას კონდენსირებულ მდგომარეობაში, მაგალითად, ყინულის კრისტალურ სტრუქტურას (ნახ. 1.17 ა,ბ).

წყალბადური ბმა ყველაზე ხშირად გვხვდება ფთორთან, აზოტსა და ჟანგბადთან ( $\chi$ -ის დიდი მნიშვნელობის გამო) (ნახ. 1.18).



ნახ. 1.17. წყალბადური ბმა (- - -) წყლის მოლეკულებს შორის ცინზულის კრისტალში



ნახ. 1.18. წყალბადური ბმა (...) ფთორწყალბადსა და ამიაკში

წყალბადური ბმის ენერგია 8-40 კჯ/მოლ შეადგენს, რაც კოვალენტურისაზე გაცილებით ნაკლებია.

წყალბადური ბმა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ნივთიერების ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებებზე. კერძოდ,  $H_2O$ -ს,  $HF$ -ის,  $NH_3$ -ის ანომალიურად მაღალი დუღილის

ტემპერატურა აიხსნება ასოციატების წარმოქმნით წყალბადური ბმის მეშვეობით.

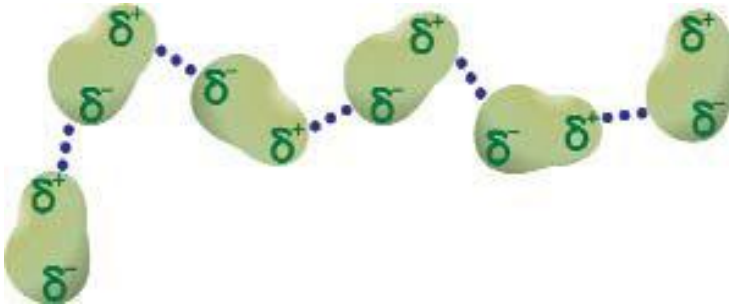
### 1.2.6. ვან-დერ-ვაალსის ძალები

მოლეკულათშორის წყალბადურ და დონორულ-აქცეპტორულ ბმებთან ერთად, ცალკეული ნაერთების მოლეკულებს შორის შეიძლება წარმოიქმნას შორს მოქმედი მოლეკულათშორისი მიზიდულობის ძალები, რომელთაც *ვან-დერ-ვაალსის ძალები* ეწოდება.

შესაძლებელია ვან-დერ-ვაალსის ურთიერთქმედების შემდეგი სამი ტიპი:

- პოლარულ მოლეკულებს შორის (ორიენტაციული);
- პოლარულ და არაპოლარულ მოლეკულებს შორის (ინდუქციური);
- არაპოლარულ მოლეკულებს შორის (დისპერსიული).

*ორიენტაციული ურთიერთქმედება* განპირობებულია მოლეკულების მუდმივი დიპოლების უშუალო ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით (ნახ. 1.19).



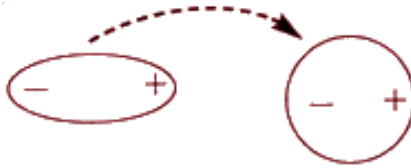
ნახ. 1.19. დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების სქემა

ორიენტაციული მიზიდვის ენერგია განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:

$$E_{\text{ორ}} = -\frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT}, \quad (1.11)$$

სადაც  $\mu_1$  და  $\mu_2$  არის ურთიერთმოქმედი პოლარული მოლეკულების დიპოლური მომენტები,  $r$  – მათ შორის მანძილი,  $k$  – ბოლცმანის მუდმივა,  $T$  – აბსოლუტური ტემპერატურა.

*ინდუქციური ურთიერთქმედება* აღიძვრება პოლარული მოლეკულის მუდმივი დიპოლის ურთიერთქმედებით მის მიერ არაპოლარულ მოლეკულაში ინდუცირებულ დიპოლთან.



ინდუქციური ურთიერთქმედების ენერგია ტოლია

$$E_{\text{ინდ}} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6}, \quad (1.12)$$

სადაც  $\mu$  პოლარული მოლეკულის მუდმივი დიპოლური მომენტი,  $\alpha$  – არაპოლარული მოლეკულის პოლარიზებადობა.

*დისპერსიულ ენერგიას* არა აქვს კლასიკური ანალოგი და განისაზღვრება ელექტრონული სიმკვრივის კვანტურ-მექანიკური ფლუქტუაციებით. ერთი არაპოლარული მოლეკულის ელექტრონული სიმკვრივის მექსეულ ფლუქტუაციას, რაც მეფი დიპოლური მომენტით ხასიათდება, შეუძლია გამოიწვიოს მეფი დიპოლის ინდუცირება მეზობელ მოლეკულაში. წარმოქმნილ მიზიდულობას დისპერსიული მიზიდულობა ეწოდება. მისი ენერგია შემდეგი ფორმულით გამოითვლება

$$E_{\text{ღობა}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2}{r^6} I_0, \quad (1.13)$$

სადაც  $I_0$  არის იონიზაციის პოტენციალზე დამოკიდებული სიდიდე.

დისპერსიული ურთიერთქმედების ენერგია, ისევე როგორც ორიენტაციული და ინდუქციური ურთიერთქმედებებისა მანძილის მეექვსე ხარისხის უკუპროპორციულია.

არაპოლარული მოლეკულებისთვის დისპერსიული ურთიერთქმედება ვან-დერ-ვაალსის ძალების მთავარი და პრაქტიკულად ერთადერთი წყაროა.

თხევადი და მყარი სხეულების არსებობა მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შედეგია, მრავალი რთული ნაერთის სტაბილურობაც ვან-დერ-ვაალსის ძალების მოქმედების შედეგია.

### 1.3. კრისტალური მყარი ნივთიერება

ბუნებრივი და ხელოვნური მყარი ნივთიერებების დიდი უმეტესობა კრისტალებია\* (ნახ. 1.20).

**კრისტალი ერთგვაროვანი მყარი სხეულია, რომელიც ბუნებრივად დაწახნაგებული. კრისტალები სიმეტრიითა და თვისებათა ანიზოტროპიით ხასიათდება.**

---

\* საინტერესოა სიტყვა “კრისტალის” წარმოშობა. იგი თითქმის ერთნაირად ჟღერს ყველა ევროპულ ენაზე. მრავალი საუკუნის წინ მარადიულ ალკებში, თანამედროვე შვეიცარიის ტერიტორიაზე, იპოვეს ძალიან ლამაზი სრულიად უფერული კრისტალები, რომლებიც ძალიან ჰგავდა სუფთა ყინულს. უძველესმა ნატურალისტებმა მას ასევე უწოდეს – “krystallos” (ბერძნ.), რაც თავდაპირველად ყინულს ნიშნავდა, შემდეგ – მთის ბროლი, კრისტალი.



ნახ. 120. კვარცის კრისტალები

კრისტალი ძირითადად წარმოიქმნება ხსნარიდან, მდნარი და აირადი ფაზიდან, აგრეთვე მყარი ნივთიერებების ფაზური გარდაქმნისას.

კრისტალის ფორმას, მის სიმეტრიას განსაზღვრავს კრისტალის ამგები ნაწილაკების კანონზომიერი განლაგება, სამგანზომილებიანი პერიოდული წყობა – *კრისტალური მესერი*.

კრისტალური მესრის ასაწერად, მისი პერიოდულობის გამო, საკმარისია იმის ცოდნა, თუ როგორაა ნაწილაკები განლაგებული მის უმარტივეს განმეორებად ელემენტში – *ელემენტარულ უჯრედში*, რომლის დისკრეტული გადა-ნაცვლებით, ტრანსლაციით სამგანზომილებიან სივრცეში მიიღება მთელი კრისტალური სტრუქტურა. ჩვეულებრივ, იდეალურ კრისტალურ სტრუქტურებს განიხილავენ.

მაშასადამე, კრისტალური მესერი შედგება სრულიად იდენტური ელემენტარული უჯრედებისაგან. ზოგად შემთხვევაში, ელემენტარულ უჯრედს ირიბკუთხა პარალელეპიპედის ფორმა აქვს. მასში განლაგებულ ყველა ატომს კრისტალის *ელემენტარული უჯრედის ბაზისს* უწოდებენ.

ელემენტარული უჯრედის და ბაზისის აგებულების კანონზომიერებანი, კერძოდ, მათი სიმეტრიულობის ხარისხი განსაზღვრავს კრისტალის მრავალ თვისებას, პირველ რიგში, ელექტრულ, მაგნიტურ და მექანიკურ თვისებებს.

ელემენტარული უჯრედი შეიძლება შეიცავდეს როგორც ერთ, ისე რამდენიმე ატომს. მაგალითად, რკინის, ქრომის, სპილენძის, ვერცხლის ელემენტარული უჯრედი შედგება ერთი ატომისაგან. იმ შემთხვევებში, როდესაც კრისტალი შედგება რამდენიმე ქიმიური ელემენტისგან, მაგალითად, ნატრიუმისა და ქლორისგან, ელემენტარული უჯრედი შეიცავს მინიმუმ ორ ატომს: ნატრიუმს და ქლორს. ფართოდაა გავრცელებული კრისტალები, რომელთა ელემენტარული უჯრედი შედგება რამდენიმე ერთმანეთთან მიერთებული მოლეკულური ჯგუფისაგან (ყინულის ან მრავალი მაგნიტური მასალის კრისტალები), ცილოვანი კრისტალების ელემენტარული უჯრედი კი ათასობით ატომის შემცველი მოლეკულებისგან შედგება.

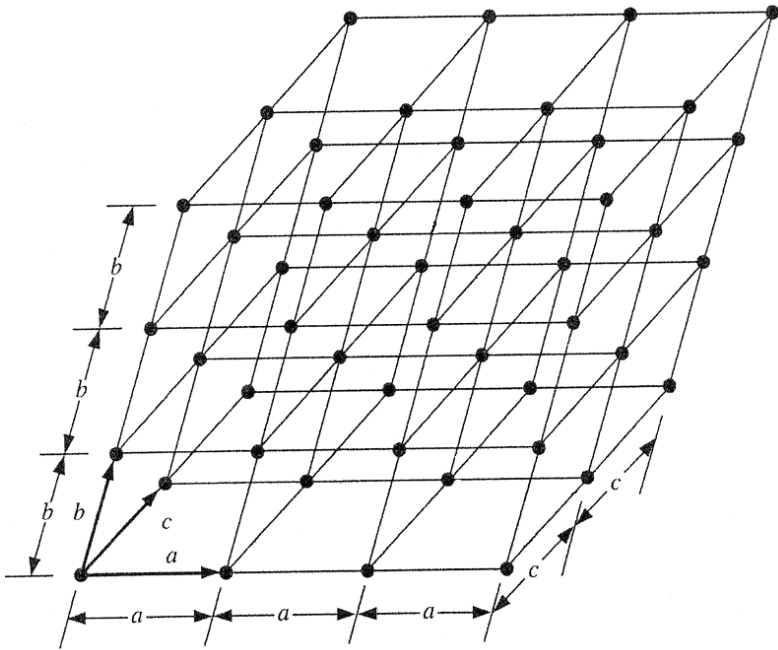
ჩვეულებრივ, სივრცით მესერს ძირითადი ტრანსლაციის სამი ვექტორით  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ახასიათებენ (ნახ. 1.21). ამ ვექტორებს *მესრის პერიოდები* ეწოდება.

ნაწილაკთა განლაგება ნებისმიერ  $\vec{r}$  და  $\vec{r}'$  მდგომარეობაში ერთმანეთთან დაკავშირებულია ტოლობით:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (1.14)$$

სადაც  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  ნებისმიერი მთელი რიცხვებია, ხოლო  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – ტრანსლაციური ვექტორები. მაშასადამე  $\vec{r}$  და  $\vec{r}'$  რადიუს-ვექტორების მქონე წერტილები აღწერს ბაზისის ერთსა და იმავე წერტილს, რომელიც კრისტალის სხვადასხვა ელემენტარულ უჯრედშია განლაგებული.

1.21 ნახ.-ზე მოცემული ვექტორები (1.14) ტოლობას აკმაყოფილებს. ისინი განსაზღვრავენ პარალელეპიპედს, რომელიც მესრის ელემენტარულ უჯრედს წარმოადგენს.

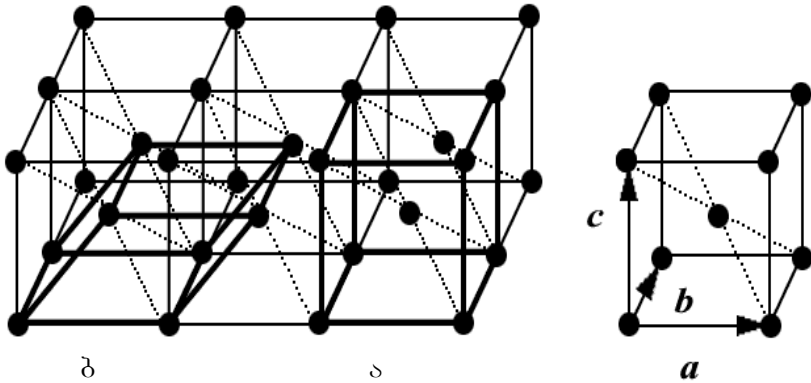


ნახ. 121. კრისტალური მესერი, რომლის ელემენტარული უჯრედი  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ვექტორებით ხასიათდება

ელემენტარულ უჯრედს ეწოდება *პრიმიტიული*, თუ ნაწილაკები მხოლოდ მის წვეროებშია ( $P$  სახესხვაობა) განლაგებული (“ცარიელი” უჯრედი). ნაწილაკების ფუძის, წახნაგებისა ან პარალელეპიპედის ცენტრში განლაგება, შესაბამისად, *ბაზადაცენტრებულ* ( $C$  სახესხვაობა), *წახნაგდაცენტრებულ* ( $F$  სახესხვაობა) და *მოცულობადაცენტრებულ* წყობას ( $I$  სახესხვაობა) იძლევა.

ელემენტარული უჯრედის შერჩევის პრინციპი  $\alpha$ -Fe კრისტალური მესრის მაგალითით განვიხილოთ (ნახ. 122). ამ მესრის სტრუქტურულ ერთეულად შეიძლება არჩეულ იქნეს როგორც ირიბკუთხა პარალელეპიპედი (ბ), ისე

ორჯერ უფრო დიდი მოცულობის მქონე კუბი (ა). კუბით ოპერირება, მისი ანალიზიც ბევრად მარტივია, ამიტომ  $\alpha-Fe$  კრისტალური მესრის ელემენტარულ უჯრედად მიზანშეწონილია მოცულობადაცენტრებული კუბის არჩევა (ნახ. 1.22, ა).

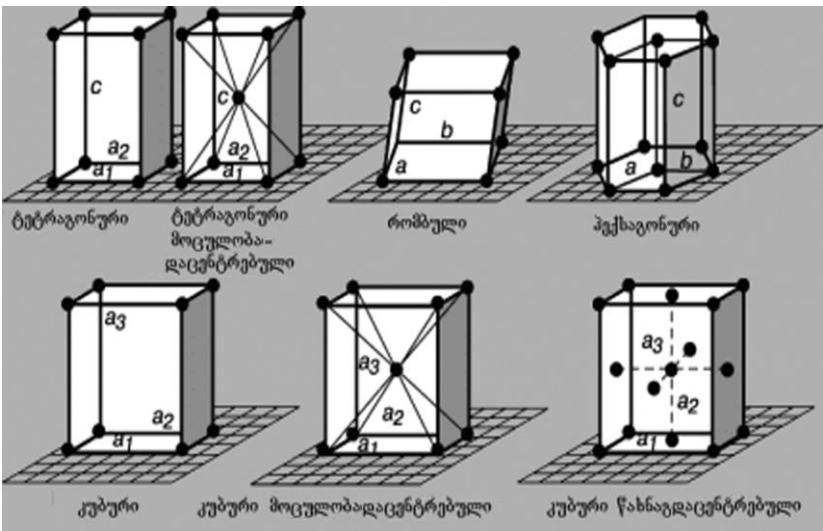


ნახ. 1.22. ელემენტარული უჯრედის შერჩევა

ელემენტარული უჯრედის დასახასიათებლად მესრის პერიოდების გარდა მათ შორის კუთხეებსაც იყენებენ. ამ ორი პარამეტრის მიხედვით, ბრავემ წარმოადგინა ერთმანეთისგან სიმეტრიით განსხვავებული 14 ტიპის სივრცითი მესერი (მესრის 7 ტიპი 1.23 ნახ.-ზეა მოცემული). მათ ბრავეს მესრები ეწოდება. მესრის ეს 14-ვე სახეობა შვიდ სინგონიად (კლასად) იყოფა (ცხრილი 1.5) ანუ თითოეული კლასი ერთი ან რამდენიმე სახესხვაობითაა ( $P, C, F, I$ ) წარმოდგენილი.

კრისტალოგრაფიული სისტემები და მათი პარამეტრები

№	სინგონია	ელემენტარული უჯრედის პარამეტრები	სახესხვაობათა რიცხვი
1	კუბური	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3
2	ტეტრაგონური	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2
3	რომბული	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
4	მონოკლინური	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2
5	ტრიკლინური	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
6	ტრიგონური	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1
7	ჰექსაგონური	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	1

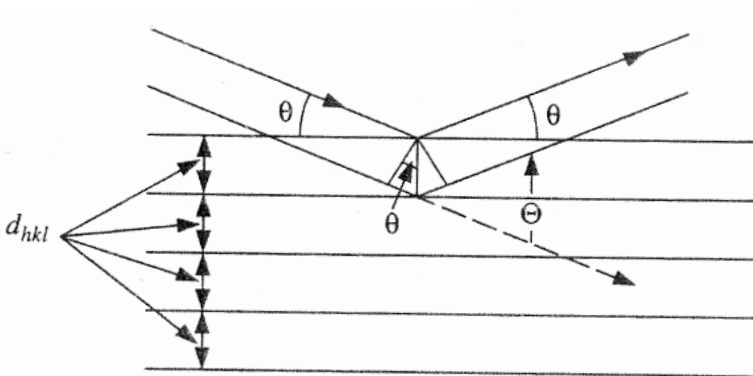


ნახ. 1.23. ბრავეს მესრები

### 1.3.1. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

კრისტალის სტრუქტურის კვლევა მხოლოდ მას შემდეგ გახდა შესაძლებელი, რაც გერმანელმა ფიზიკოსებმა მ. ლაუემ, ვ. ფრიდრიხმა და პ. კნიპინგმა აღმოაჩინეს რენტგენის სხივების დიფრაქცია კრისტალურ მესერში. 1913 წელს კი უ. ბრეგმა და გ. ვულფმა აჩვენეს, რომ ნებისმიერი დიფრაქირებული სხივი შეიძლება განხილულ იქნეს, როგორც დაცემული სხივის ანარეკლი რომელიმე კრისტალოგრაფიული სიბრტყიდან. მათ დაადგინეს მარტივი თანაფარდობა დიფრაქციის კუთხეს, რენტგენის სხივის ტალღის სიგრძესა და კრისტალის მეზობელ პარალელურ ატომურ სიბრტყეებს შორის მანძილთან. ეს თანაფარდობა საფუძვლად დაედო რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს.

ვულფ-ბრეგის კანონი ილუსტრირებულია 1.24 ნახ.-ზე.



ნახ. 1.24. კრისტალზე დაცემული სხივების დიფრაქცია. პარალელური წრფეები კრისტალის სიბრტყეებია. მათი სივრცითი მდებარეობა გამოსახულია სამი მცირე მთელი რიცხვით ე.წ.  $h, k, l$  მიღერის ინდექსებით.

ვულფ-ბრეგის პირობის თანახმად, თუ დაცემული სხივები  $\theta$  კუთხეს ქმნის კრისტალური სიბრტყეების ( $h, k, l$ ) ერთობლიობასთან ისე, რომ

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1.15)$$

მაშინ არეკვლილი სხივების გაძლიერება ანუ შეჯამება  $\theta$  კუთხის მიმართულებით ხდება.

(1.15) განტოლებაში  $d$  არის მანძილი სიბრტყეებს შორის,  $\lambda$  – დაცემული სხივის ტალღის სიგრძე,  $n$  – მთელი რიცხვი – 1, 2, 3,...

კრისტალოგრაფიული სიბრტყეებიდან არეკვლილი სხივის გაძლიერება ფოტოფირზე გეიგერის მთვლელობით ან სხვა საშუალებით რეგისტრირდება. მიიღება კრისტალის რენტგენოგრაფია (დიფრაქციონული რენტგენის სხივების სივრცითი განაწილების სურათი). მისი გაშიფვრა მესრის პერიოდების განსაზღვრისა და პრაქტიკულად ნებისმიერი კრისტალური სტრუქტურის კვლევის საშუალებას იძლევა.

ამ მეთოდით სარგებლობისას მონოქრომატული რენტგენული გამოსხივება გამოიყენება, ნიმუში ირხევა ან ბრუნავს იმ კრისტალოგრაფიული ღერძის გარშემო, რომლის მიმართულებითაც მესრის მუდმივას იკვლევენ.

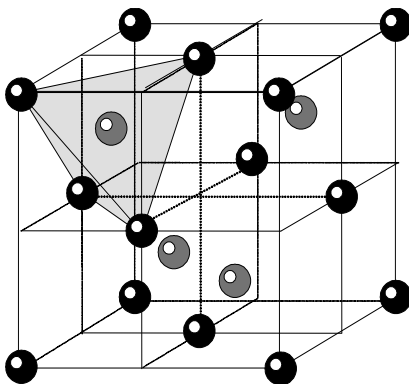
რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს ფართოდ იყენებენ მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალ დარგში.

### 13.2. კრისტალთა კლასიფიკაცია

ამგები ნაწილაკთა ბუნებისა და მათ შორის ბმის ხასიათის მიხედვით ასხვავებენ მოლეკულურ, ატომურ, იონურ და ლითონურ კრისტალებს.

მაგალითად, ალმასი, სილიციუმი,  $SiC$ ,  $SiO_2$ -ის სხვადასხვა მოდიფიკაცია მიეკუთვნება ატომურ კრისტალებს. მათში ატომები სივრცით კარკასში გაერთიანებულია მტკიცე კოვალენტური ბმების მეშვეობით. ალმასის

სტრუქტურა (ნახ. 1.25) აგებულია ბრავეს  $F$  მესრის (კუბური წახნაგდაცენტრებული) ბაზაზე.



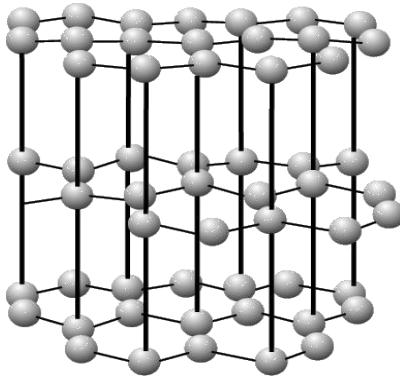
ნახ. 1.25. ალმასის სტრუქტურა

ალმასის მესერში ნახშირბადის თითოეული ატომი სხვა ოთხ ატომთან ტეტრაედრულადაა დაკავშირებული. მანძილი ატომებს შორის  $1,54 \text{ \AA}$ -ია. ატომურ კრისტალს, როგორც წესი, ახასიათებს დიდი სიმტკიცე და ძნელდნობადობა.

*მოლეკულური კრისტალები* (ყველაზე მრავალრიცხოვანი ჯგუფი) შედგება მოლეკულების ჯაჭვების ან ფენებისაგან, რომლებიც სუსტი ვან-დერ-ვაალსის ძალებითაა დაკავშირებული. ბმის ეს ტიპი აღინიშნება გრაფიტში, ფენებს შორის. გრაფიტი, როგორც ალმასი, ნახშირბადის კრისტალური მოდიფიკაციაა. ალმასისგან განსხვავებით, გრაფიტის სტრუქტურა ფენოვანია (ნახ. 1.26).

ნახშირბადის ატომები ცალკეულ ფენაში წესიერი ექვსკუთხედების წვეროებშია განლაგებული (მანძილი ატომებს შორის  $1,42 \text{ \AA}$ -ია) და შეკავშირებულია ძლიერი კოვალენტური ბმით (ეს ბმა უფრო ძლიერია, ვიდრე ალმასში), ხოლო ფენებს შორის სუსტი ვან-დერ-ვაალსის

ძალები მოქმედებს. მანძილი ფენებს შორის  $3,40 \text{ \AA}$ -ია. ამიტომ გრაფიტი ადვილად “იქერცლება” და მას საპოს მასალად იყენებენ.



ნახ. 126. გრაფიტის სტრუქტურა

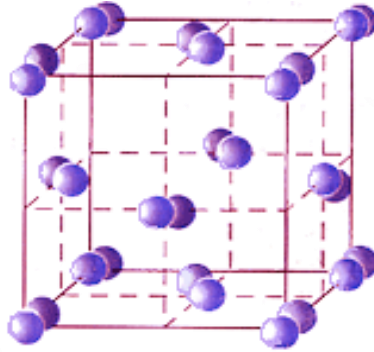
მოლეკულურ კრისტალს, სუსტი მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების გამო, მცირე სიმტკიცის გარდა ადვილდნობადობა და აქროლადობა ახასიათებს. როგორც წესი, მოლეკულურ კრისტალში ფაზური გარდაქმნა მოლეკულების დაშლის გარეშე მიმდინარეობს.

ტიპური მოლეკულური კრისტალია ნაფთალინი. მოლეკულურ კრისტალს წარმოქმნის აგრეთვე იოდი (ნახ. 1.27);  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O_4$ -ის ბინარული, ლითონორგანული და ზოგიერთი კომპლექსური ნაერთები.

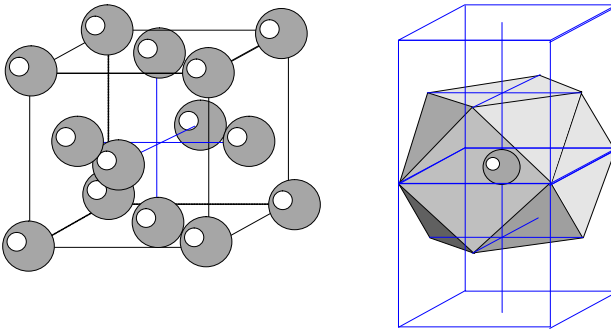
ლითონური მესრის კვანძებში ლითონთა იონებია (ატომები), რომლებსაც “ელექტრონული აირი” მყარ სხეულად აყალიბებს (იხ. 1.2.4 თავი).

თვითნაბადი ლითონების –  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$  სტრუქტურა აგებულია ბრავეს  $F$  მესრის ბაზაზე. ორი ელემენტარული უჯრედის შეთავსებით ნათლად ჩანს, რომ თითოეული ატომის ირგვლივ იგივე 12 ატომია. კოორდინაციული

პოლიედრი კუბოქტაედრია. ლითონის ატომის საკოორდინაციო რიცხვი (უახლოეს მეზობელთა რიცხვი) არის 12 (ნახ. 1.28).



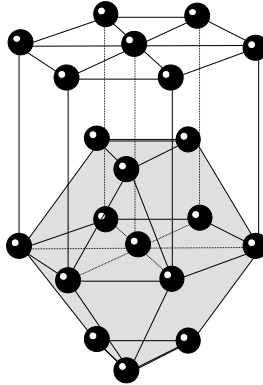
ნახ. 1.27. იოდის კრისტალური სტრუქტურა; მესრის კვანძებში ატომები წყვილ-წყვილადაა განლაგებული



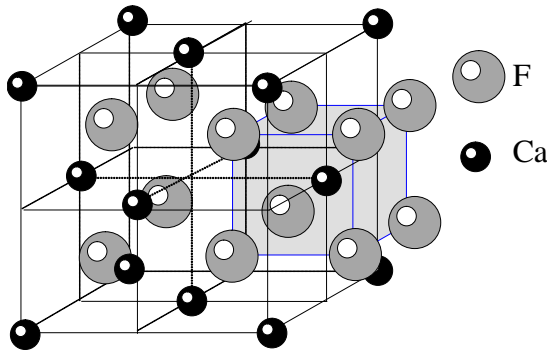
ნახ. 1.28. *Cu, Ag, Au, Pt*-ის სტრუქტურა

მაგნიუმის სტრუქტურა – ჰექსაგონური კუბოქტაედრია (ნახ. 1.29), *Mg*-თვის დამახასიათებელია მის ირგვლივ 12 ატომის არსებობა.

ნაერთებს, რომლებშიც იონური ბმაა და რომლებიც იონურ მესერს ქმნიან, მიეკუთვნება მარილების უმრავლესობა (ნახ. 1.15, 1.30) და ოქსიდების მცირე ჯგუფი.



ნახ. 1.29.  $Mg$  -ის სტრუქტურა



ნახ. 1.30. ფლუორიტის ( $CaF_2$ ) სტრუქტურა

ფლუორიტის, გალიტისა და ალმასის კრისტალური მესრები ერთსა და იმავე სივრცით ჯგუფს (კუბური წახნაგდაცენტრებული) მიეკუთვნება.

იონური ნაერთების დნობის ტემპერატურა შედარებით მაღალია, მათი აქროლადობა, უმრავლეს შემთხვევაში, დიდი არ არის.

ამ ჯგუფების მიხედვით კრისტალების კლასიფიკაცია პირობითია, ვინაიდან არ არის გამორიცხული ერთი ჯგუფიდან მეორეზე თანდათანობით გადასვლები, თუმცა, მნიშვნელოვანია, რომ სხვადასხვა ჯგუფის ტიპური წარმომადგენლები ძირეულად განსხვავდებიან სტრუქტურის ენერგიით. სტრუქტურული ენერგიის შემცირება კი ბმის სიმტკიცის შემცირებას განაპირობებს.

### 1.3.3. ნაწილაკთა მჭიდრო წყობის პრინციპი კრისტალში

კრისტალში ატომების სივრცით განლაგებას და მათ შორის ქიმიურ ბმას შეისწავლის *კრისტალთქიმია*. მეცნიერების ეს დარგი კრისტალური სტრუქტურის ინტერპრეტაციისას ფართოდ იყენებს გეომეტრიულ მოდელს – ნაწილაკთა *მჭიდრო წყობის პრინციპს*.

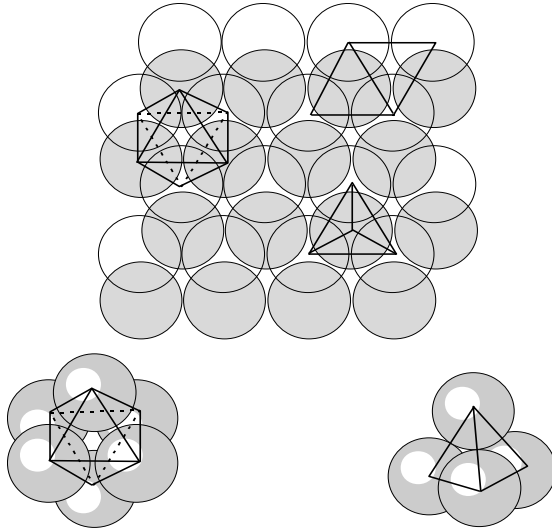
**ბირთვების მჭიდრო წყობას უწოდებენ თანაბარი რადიუსების მქონე ბირთვებით სივრცის შევსების ხერხს, რომლის დროსაც ატომთა შორის მანძილები უმცირესია.**

ამ სამოდელო ხერხის გამოყენებისას ატომები და იონები მიჩნეულია გარკვეული რადიუსების მქონე *ხისტ და არადრეკად ბირთვებად*. შევნიშნოთ, რომ მანძილი ორი მეზობელი ატომის ცენტრებს შორის ატომის გაორკეცებული რადიუსის ტოლია.

მიუხედავად იმისა, რომ ბირთვები მჭიდროდ ეხება ერთმანეთს, მათ შორის მაინც რჩება *სიცარიელე* (ნახ. 1.31). ამ სიცარიელეს *მრუდწირული სამკუთხედის ფორმა* აქვს.

მჭიდრო წყობის პრინციპის თანახმად, ყოველი მომდევნო ფენა წინა ფენის სიცარიელეებზე უნდა განლაგდეს. თუმცა მათი განთავსება ყველა სიცარიელეზე ვერ ხერხდება, რადგან სიცარიელეთა რაოდენობა ორჯერ აღემატება ბირთვების რაოდენობას. ახლა უკვე სხვადასხვა

შრის ბირთვებს შორის წარმოიშობა მოცულობითი სიცარიელები.



**ნახ. 1.31. მჭიდრო წყობის მოდელი; ქვემოთ – ოქტაედრული და ტეტრაედრული სიცარიელები**

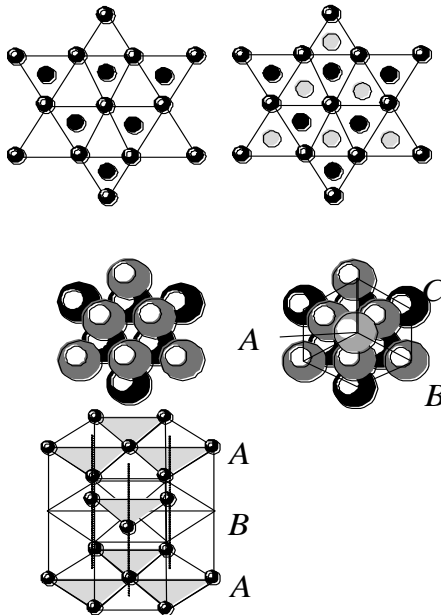
1.31 ნახ.-დან გამომდინარე, გამოიკვეთა სიცარიელის ორი ტიპი:

- *ოქტაედრული* (გამჭოლი) – მის ირგვლივ 6 ბირთვია;
- *ტეტრაედრული* (არაგამჭოლი) - მის ირგვლივ 4 ბირთვია.

### 1.3.3.1. მჭიდრო წყობის ტიპები

როგორც 1.31 ნახ.-ზე იყო ნაჩვენები, მჭიდრო წყობის ყოველი მომდევნო ფენა წინა ფენის სიცარიელებზე უნდა განლაგდეს. წყობის ტიპი დამოკიდებულია იმაზე თუ როგორ ივსება მესამე და მომდევნო ფენები. ბირთვების მესამე ფენის დალაგება ორნაირად შეიძლება:

1. მესამე ფენის ბირთვები თავსდება ტეტრაედრულ სიცარიელებზე, ამ დროს მესამე ფენა პირველის ეკვივალენტურია, მეოთხე კი – მეორისა და მთელი წყობა შედგენილია მხოლოდ ორი არაეკვივალენტური ტიპის ფენებისაგან. თუ შესაბამის ფენებს აღვნიშნავთ A და B ასოებით, მაშინ ამ წყობის ფორმულაა:  $|AB|AB|$  და ა.შ. (ნახ. 1.32). ასეთი ტიპის წყობას *მჭიდრო პექსაგონური წყობა* ჰქვია.
2. თუ მესამე ფენის ბირთვები განლაგებულია იმავე ტიპის სიცარიელებზე, რაზეც მეორე ფენისა, მაშინ მესამე ფენის პოზიცია უკვე პირველის არაეკვივალენტურია. ამ შემთხვევაში წყობა სამფენიანია  $|ABC|ABC|$  (ნახ. 1.32). მას *მჭიდრო კუბურ წყობას* უწოდებენ.

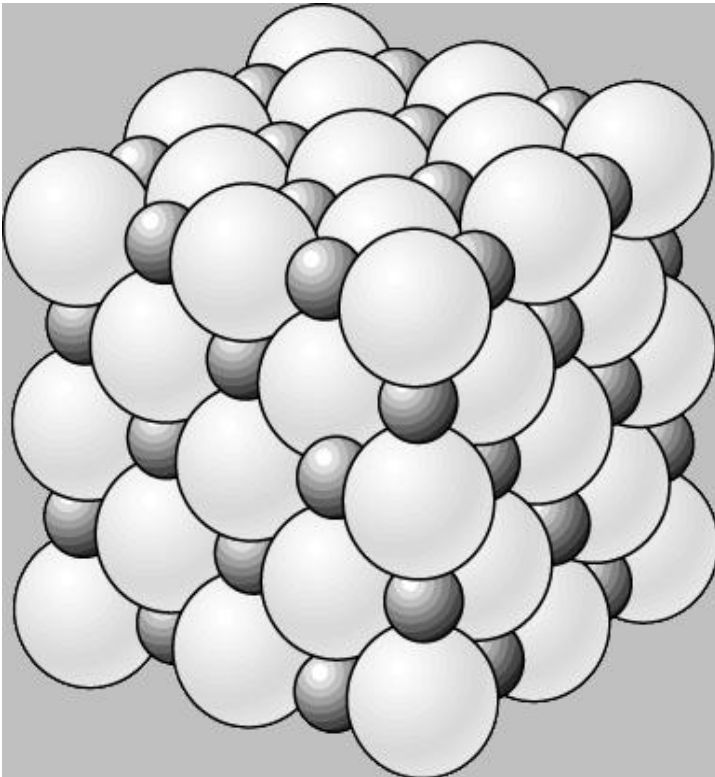


ნახ. 1.32. მჭიდრო წყობის ტიპები:  
 პექსაგონური  $|AB|AB|$ ; კუბური  $|ABC|$

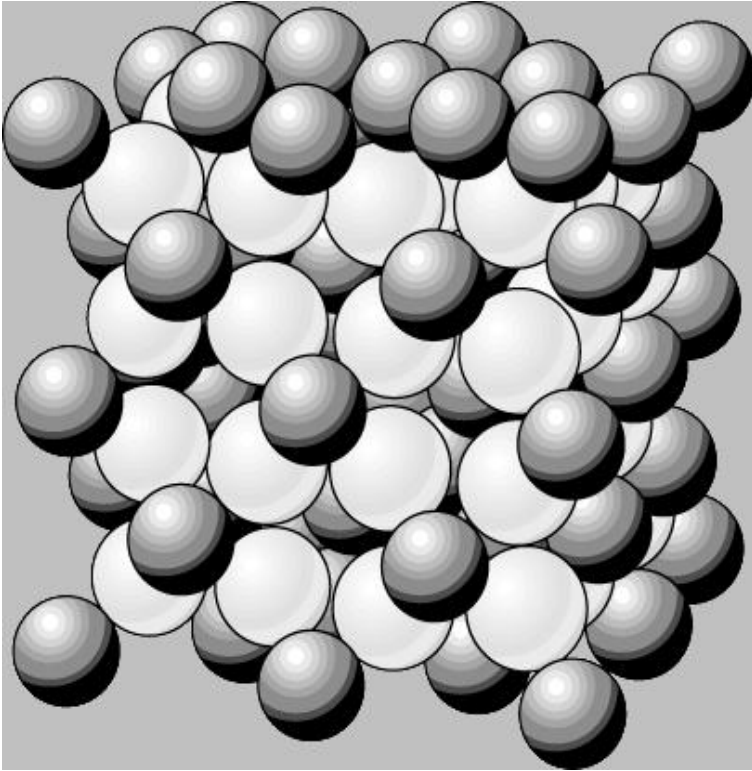
### 1.3.3.2. მინერალის სტრუქტურის გამოსახვის ხერხები

არსებობს კრისტალური სტრუქტურის გამოსახვის ორი ძირითადი ხერხი:

1. ბირთვებიანი მოდელი, სადაც თითოეული ნაწილაკი პირობითი ფერის ბირთვით არის გამოსახული (ნახ. 1.33, 1.34);



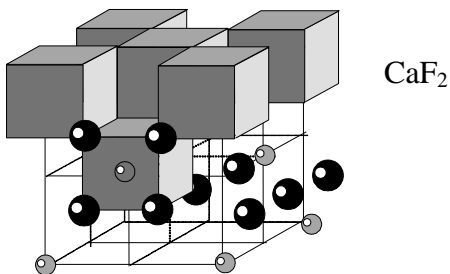
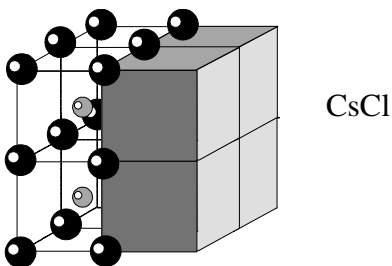
ნახ. 1.33. მინერალ გალიტის (NaCl) ბირთვებიანი მოდელი;  
Cl-ის იონები ნაცრისფერი ბირთვებითაა გამოსახული;  
Na-ის იონები – შავი ბირთვებით



ნახ. 134. მინერალ ფლუორიტის ( $\text{CaF}_2$ ) ბირთვებიანი მოდელი;  
 $\text{F}$ -ის იონები ნაცრისფერი ბირთვებია გამოსახული;  $\text{Ca}$ -  
 ის იონები – შავი ბირთვებით

2. ბელოუ-პოლინგის პოლიედრული მოდელი. ამ მეთოდის თანახმად, სტრუქტურა გამოისახება ანიონური პოლიედრების (კუბების) კომბინაციით (ნახ. 135).

ანიონური პოლიედრი კოორდინაციული მრავალწახნაგაა, რომლის წვეროებში ანიონებია განთავსებული.



ნახ. 135. CsCl-ის და CaF<sub>2</sub>-ის პოლიედრული მოდელები

პოლიედრულ მოდელებზე, ბელოვ-პოლინგის მეთოდის თანახმად, მხოლოდ კატიონები გამოისახება.

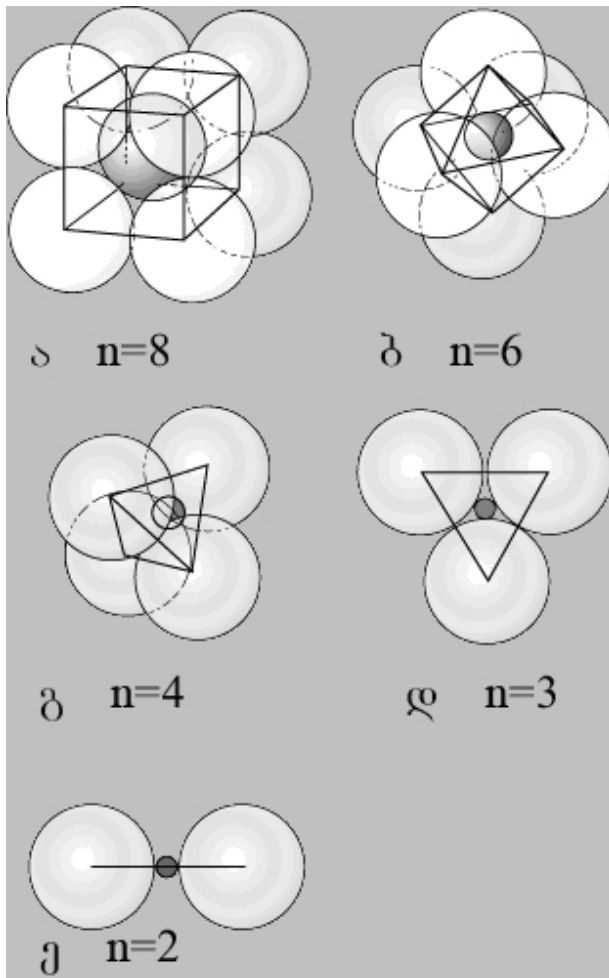
### 13.4. იონური კრისტალი. პოლინგის წესები

მრავალი ექსპერიმენტული მასალის განზოგადების საფუძველზე ლ. პოლინგმა 1928 წელს იონური კრისტალის აგების ხუთი წესი ჩამოაყალიბა, რომლებსაც იონური კრისტალის სტაბილური სტრუქტურა ემორჩილება:

- ✓ *პირველი წესი:* კოორდინაციულ პოლიედრში მანძილი კატიონ-ანიონი იონური რადიუსების ჯამით განისაზღვრება, ხოლო საკოორდინაციო რიცხვი – მათი ფარდობით;

პოლინგი ხუთი ტიპის პოლიედრს გვთავაზობს (ნახ. 1.36).

თუ კატიონის რადიუსის ფარდობა ანიონის რადიუსთან  $r_+/r_- = 1 \div 0,732$ , მაშინ კატიონის საკოორდინაციო რიცხვია 8 ( $n=8$ ) და მიიღება კუბური კოორდინაცია (ნახ. 1.36, ა);



ნახ. 1.36. კოორდინაციული პოლიედრის ტიპები

თუ  $r_3/r_s = 0,732 \div 0,414$ , ამ შემთხვევაში  $n=6$  და წყობის გეომეტრია ოქტაედრულია (ნახ. 1.36, ბ);

$r_3/r_s = 0,414 \div 0,225$ ,  $n=4$ ; ყველაზე ალბათურია კატიონის მოხვედრა ტეტრაედრულ სიცარიელეში (ნახ. 1.36, გ);

$r_3/r_s = 0,225 \div 0,155$ ,  $n=3$  - სამკუთხა კოორდინაცია (ნახ. 1.36, დ);

$r_3/r_s = 0,155 \div 0$ ,  $n=2$  - იონთა განლაგება წრფივია (ნახ. 1.36, ე).

მაშასადამე, საკოორდინაციო რიცხვი განსაზღვრავს არა მხოლოდ კატიონის ირგვლივ განლაგებულ ანიონთა რიცხვს, არამედ მას სივრცითი ინტერპრეტაციაც აქვს.

- ✓ *მეორე წესი:* ანიონებზე თავმოყრილი კატიონთა ვალენტური ძალების ჯამი რიცხობრივად ტოლი ან თითქმის ტოლი უნდა იყოს ანიონის ვალენტობისა;
- ✓ *მესამე წესი:* სტრუქტურის მდგრადობა მცირდება კოორდინაციული პოლიედრების საერთო წახნაგებისა და წიბოების არსებობისას;
- ✓ *მეოთხე წესი:* მაღალვალენტური და განსაკუთრებით ზომით პატარა კატიონები ცდილობენ არ ჰქონდეთ საერთო ანიონები;
- ✓ *მეხუთე წესი:* კონსტიტუციით განსხვავებული სტრუქტურული ფრაგმენტების რაოდენობა მინიმუმისკენ მიისწრაფვის.

პოლინგის წესებმა დღემდე შეინარჩუნა თავისი მნიშვნელობა, საწყისი რეცეპტების სახით, კრისტალური სტრუქტურის აგებისას.

## 1.4. სპექტროსკოპია

სპექტრული ანალიზი ნივთიერების ატომური და მოლეკულური შედგენილობის განსაზღვრის ფიზიკური მეთოდია, რომელიც ნივთიერების ელექტრომაგნიტური სპექტრის გამოკვლევას ემყარება.

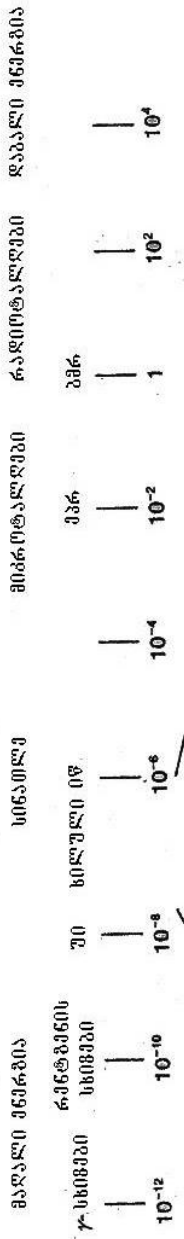
სპექტროსკოპიული მეთოდებით შეიძლება გამოკვლეულ იქნეს ატომების, მოლეკულებისა და მათგან შედგენილი მიკროსკოპული სისტემების ენერგეტიკული დონეები და ამ დონეებს შორის კვანტური გადასვლები, რაც მნიშვნელოვან ინფორმაციას იძლევა ნივთიერების აღნაგობასა და თვისებებზე.

ელექტრომაგნიტური ტალღის სიგრძის (ან სიხშირის) დიაპაზონის მიხედვით, სპექტროსკოპიაში გამოყოფენ: რადიოსპექტროსკოპიას, რომელიც მოიცავს რადიოტალღების უბანს; ოპტიკურ სპექტროსკოპიას, რომელიც შეისწავლის ოპტიკურ სპექტრს და მოიცავს ინფრაწითელ (იწ) სპექტროსკოპიას, ხილული გამოსხივების სპექტროსკოპიასა და ულტრაიისფერ სპექტროსკოპიას; რენტგენულ და გამა-სპექტროსკოპიას. სპექტროსკოპია სხვადასხვა სიხშირეზე სხვადასხვა მოლეკულურ პროცესს შეესაბამება, რომლებიც მკაცრად ემორჩილება კვანტური მექანიკის კანონებს.

კვლევის ობიექტისა და მიზნის მიხედვით განასხვავებენ ატომურ და მოლეკულურ სპექტრულ ანალიზს. ატომური სპექტრული ანალიზის მეშვეობით გამოსაკვლევი ნივთიერების ელემენტურ შედგენილობას განსაზღვრავენ გამოსხივებისა და შთანთქმის სპექტრების მიხედვით. მოლეკულური სპექტრული ანალიზით კი – მოლეკულურ შედგენილობას შთანთქმის, ლუმინისცენციისა და სინათლის კომბინაციური გაბნევის მოლეკულური სპექტრების მიხედვით.

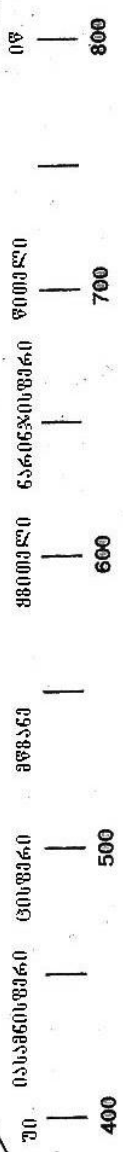
მოლეკულური სპექტრი არის ზოლების ერთობლიობა, ატომური კი ცალკეული ხაზებისაგან შედგება.

ელექტრომაგნიტური სპექტრი



ტალღის სიგრძე (მ) ლობაკიძის სკალით

ხილული სპექტრი



ტალღის სიგრძე (მ)

$163 \cdot 10^{-9}$

მოლეკულური სპექტრი მიიღება მოლეკულის ერთი ენერგეტიკული დონიდან ( $E_1$ ) მეორეზე ( $E_2$ ) გადასვლისას, რასაც თან სდევს  $h\nu$  კვანტის შთანთქმა ან გამოსხივება

$$E_1 - E_2 = h\nu, \quad (1.16)$$

სადაც  $h$  არის პლანკის მუდმივა,  $\nu$  – სინათლის ტალღის სიხშირე.

მოლეკულის  $E$  სრული ენერგია არის ელექტრონული, რხევითი და ბრუნვითი ენერგიების ჯამი:

$$E = E_{ელ} + E_{რხ} + E_{ბრ}. \quad (1.17)$$

$E$ -ს ცვლილება განაპირობებს სპექტრის წარმოქმნას.

**მოლეკულური სპექტრის გადაღება შემდეგ კანონს ეფუძნება:** მოლეკულა იმ ტალღის სიგრძის ელექტრომაგნიტურ სხივებს შთანთქავს, რომლის გამოსხივებაც მას შეუძლია.

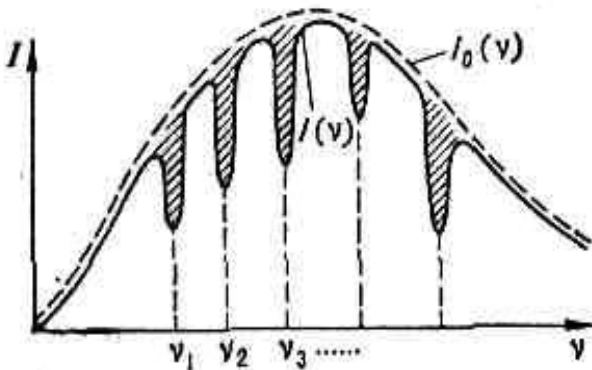
მოლეკულური სპექტრული ანალიზისას იყენებენ ინფრაწითელი შთანთქმისა და სინათლის კომბინაციური გაბნევის სპექტრებს, აგრეთვე ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში შთანთქმის სპექტრებს.

ყველაზე უნივერსალურია ინფრაწითელი და სინათლის კომბინაციური გაბნევის სპექტრები.

#### 14.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

როგორც აღინიშნა, ინფრაწითელი (0V) სპექტროსკოპია შეისწავლის მოლეკულურ სპექტრს, ვინაიდან მოლეკულების რხევითი და ბრუნვითი სპექტრების უმრავლესობა ინფრაწითელ უბანშია განლაგებული. ყველაზე ფართო გავრცელება შთანთქმის სპექტრის შესწავლამ პოვა,

რომელიც ნივთიერებაში ინფრაწითელი სხივების გასვლისას მიიღება. შთანთქმა სელექტიური ხასიათისაა და ხდება იმ სიხშირეზე, რომელიც მოლეკულაში ატომების რხევის ზოგიერთ საკუთარ სიხშირეს და მოლეკულის ბრუნვის სიხშირეს ემთხვევა, ხოლო კრისტალის შემთხვევაში ემთხვევა კრისტალური მესრის რხევის სიხშირეს. შედეგად, ინფრაწითელი გამოსხივების ინტენსივობა ამ სიხშირეებზე მკვეთრად ეცემა – წარმოიქმნება შთანთქმის ზოლები (ნახ. 137).



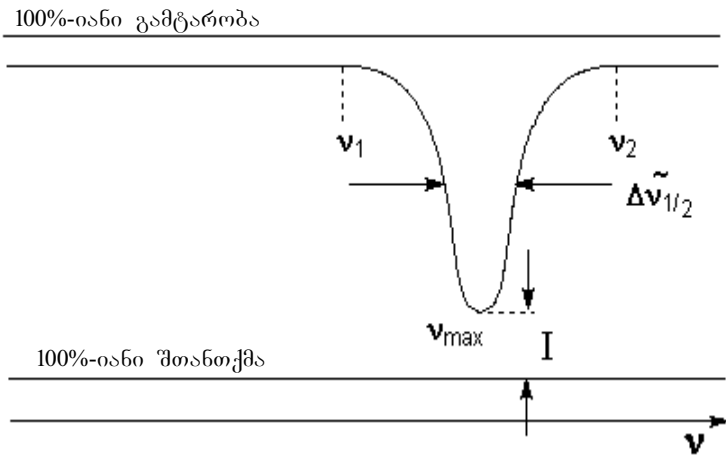
ნახ. 137. ნივთიერებაში გასული სხივის  $I$  ინტენსივობის დაცემული სხივის  $I_0$  ინტენსივობაზე დამოკიდებულება; ( $\nu_1 \nu_2 \nu_3$  არის ნივთიერების საკუთარი სიხშირეები, დაშტრიხული უბნები – შთანთქმის უბნები)

რაოდენობრივ თანაფარდობას ნივთიერებაში გასული სხივის  $I$  ინტენსივობას, დაცემული სხივის  $I_0$  ინტენსივობასა და ნივთიერების შთანთქმის უნარის დამახასიათებელ სიდიდეებს შორის, გამოსახავს ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონი

$$I = I_0 e^{-ac\varepsilon l} \quad (1.18)$$

სადაც  $I$  არის შრის სისქე,  $c$  – შთანთქმელი ნივთიერების კონცენტრაცია,  $\varepsilon$  – შთანთქმის მოლარული კოეფიციენტი.

შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრის ძირითადი მახასიათებლებია: შთანთქმის ზოლების რიცხვი სპექტრში; მათი მდებარეობა, რაც განისაზღვრება  $\nu$  სიხშირით (ან  $\lambda$  ტალღის სიგრძით); ზოლების სიგანე (ზოგჯერ ნახევარსიგანეს უწოდებენ) და ფორმა; რხევის სიხშირე (უფრო ზუსტად ტალღური რიცხვი) შთანთქმის მაქსიმუმში –  $\nu_{\max}$  (ნახ. 1.38). ეს პარამეტრები განისაზღვრება შტამნ-თქმელი ნივთიერების ბუნებით (სტრუქტურითა და ქიმიური შედგენილობით), აგრეთვე დამოკიდებულია ნივთიერების აგრეგატულ მდგომარეობაზე, ტემპერატურაზე, წნევაზე და სხვ.



ნახ. 1.38. შთანთქმის ზოლის ძირითადი მახასიათებლები

ბრუნვითი და რხევით-ბრუნვითი სპექტრების შესწავლით შესაძლებელია მოლეკულების სტრუქტურის, მათი ქიმიური შედგენილობის, ინერციის მომენტის, მოლეკულაში ატომებს შორის მოქმედი ძალების დადგენა.

0 $\nu$  სპექტრის პარამეტრების ცვლილება ნივთიერების ერთი აგრეგატული მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლი-

სას, გახსნისას, ტემპერატურისა და წნევის შეცვლისას საშუალებას იძლევა მივიღოთ ინფორმაცია მოლეკულებს შორის მოქმედი ძალების შესახებ.

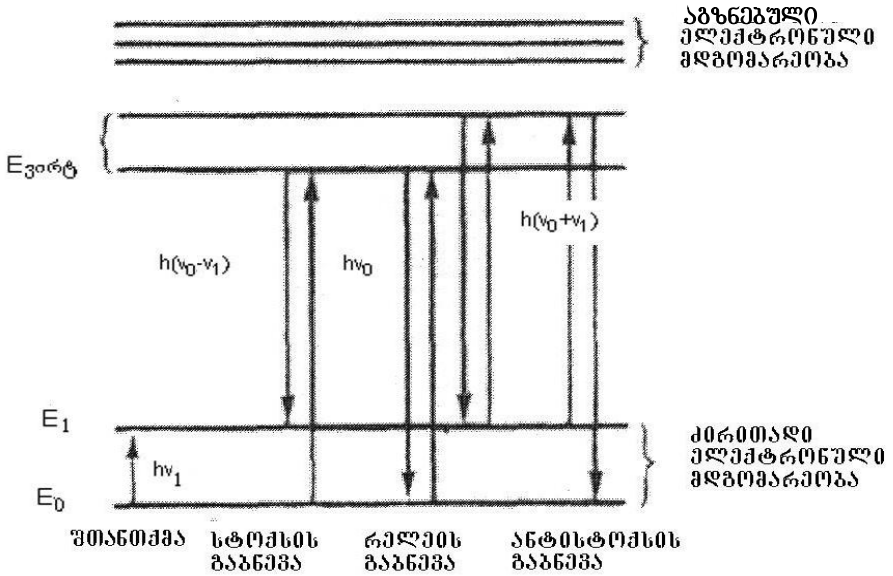
OV სპექტრი გამოიყენება ნახევარგამტარების, პოლიმერების, ბიოლოგიური ობიექტებისა და უშუალოდ ცოცხალი უჯრედების აგებულების შესწავლისას. სწრაფმოქმედი სპექტრომეტრები, რომლებიც შთანთქმის სპექტრების მიღებას წამის მეთაღებში უზრუნველყოფს, გამოიყენება ჩქარი ქიმიური რეაქციების შესწავლისას. სპეციალური სარკისებრი მიკრობლოკების მეშვეობით შეიძლება მივიღოთ ძალზე მცირე ობიექტების შთანთქმის სპექტრები, რაც საინტერესოა ბიოლოგიისა და მინერალოგიისთვის. OV სპექტროსკოპიის მეთოდებით უფრო ფართოდ გამოიკვლევა OV სპექტრის ახლო და საშუალო უბნები, რისთვისაც სხვადასხვა (ძირითადად, ორსხივიან) სპექტრომეტრს იყენებენ. შორეული ინფრაწითელი უბანი ნაკლებადაა ათვისებული, თუმცა ამ უბანში OV სპექტრების კვლევა ძალიან საინტერესოა, რადგან აქ მოლეკულის სუფთა ბრუნვით სპექტრთან ერთად განლაგებულია ნახევარგამტარების კრისტალური მესრის რხევის სიხშირეების სპექტრები, მოლეკულათშორისი რხევები და სხვა.

#### 14.2. კომბინაციური გაბნევის სპექტროსკოპია (რამან სპექტროსკოპია)

*კომბინაციური გაბნევის სპექტროსკოპია* ოპტიკური სპექტროსკოპიის ნაწილია, რომელიც შეისწავლის მონოქრომატული გამოსხივების ურთიერთქმედებას ნივთიერებასთან, რასაც თან ახლავს გაბნეული სინათლის მნიშვნელოვანი ცვლილება, ობიექტზე დაცემულ (ამგზნებ) ენერგიასთან შედარებით.

კომბინაციური გაბნევა (კბ) ფოტონებისა და მოლეკულების (ან იონების) არადრეკადი შეჯახებებითაა

განპირობებული, რის შედეგადაც ფოტონი ენერჯიის ნაწილს გამბნევი გარემოს მოლეკულებს გადასცემს. ფოტონის ენერჯიის გარდაქმნას ახლავს გამბნევი მოლეკულების გადასვლა სხვა მერხევე და მბრუნავ დონეებზე. სქემატურად ეს გადასვლები ნაჩვენებია 1.39-ე ნახ.-ზე.



ნახ. 1.39. ენერგეტიკული დონეების სქემა, რომელიც გამოსახავს კბ პირითად პრინციპებს

მოლეკულა, რომელიც არააგზნებულ მდგომარეობაშია  $E_0$  ენერჯიით,  $h\nu_0$  ენერჯიის მქონე კვანტის ზემოქმედებით ( $\nu_0$  - დაცემული კვანტის სისშირე) აღიგზნება შუალედურ (ვირტუალურ) მდგომარეობამდე  $E_{ვიორტ}$ . ენერჯიით, საიდანაც შეუძლია საწყის მდგომარეობაში დაბრუნება  $h\nu_0$  კვანტის გამოსხივებით (რელეის გაბნევა), ან ახალ  $E_1$  მდგომარეობაში გადასვლა  $h(\nu_0 - \nu_1)$  კვანტის გამოსხივებით.

შედგებად გაბნევის სპექტრში  $\nu_0 - \nu_1$  სიხშირის ახალი ხაზი მიიღება (სტოქსის ხაზი).

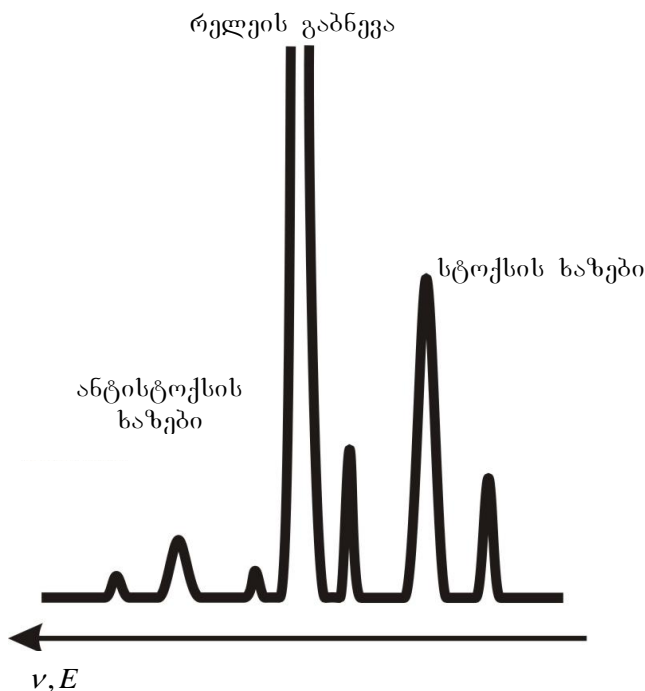
თუ ფოტონის შთანთქმამდე მოლეკულა იმყოფებოდა აგზნებულ მდგომარეობაში და მისი ენერგია იყო  $E_L$ , სინათლის გაბნევის შემდეგ იგი შეიძლება გადავიდეს როგორც საწყის, ისე ძირითად მდგომარეობაში  $E_0$ . ამ შემთხვევაში გაბნეული სინათლის ენერგია იზრდება და შეადგენს  $h(\nu_0 + \nu_1)$  -ს, რაც სპექტრში  $\nu_0 + \nu_1$  სიხშირის ხაზის გაჩენას იწვევს (ანტისტოქსის ხაზი).

ნივთიერების ენერგეტიკული მდგომარეობა ახასიათებს ამგზნები და გაბნეული ენერგიების სხვაობას ანუ კომბინაციური გაბნევის სპექტრების უმნიშვნელოვანესი მახასიათებელია არა საკუთარი სიხშირეები, არამედ მათი წანაცვლება რელეის ზოლის სიხშირის მიმართ. სტოქსისა და ანტისტოქსის ხაზები განლაგებულია სიმეტრიულად რელეის ზოლის მიმართ და ქმნის კომბინაციური გაბნევის სპექტრს (ნახ. 140). სტოქსის ხაზები ყოველთვის უფრო ინტენსიურია, ვიდრე ანტისტოქსის, ვინაიდან ჩვეულებრივ პირობებში, მოლეკულები ძირითადად არააგზნებულ მდგომარეობაშია.

**მაშასადამე,  $\nu_0 - \nu_1$  სიხშირის თითოეულ თანამგზავრს (სტოქსის ხაზი) შეესაბამება  $\nu_0 + \nu_1$  სიხშირის თანამგზავრი (ანტისტოქსის ხაზი).**

ამ დროს  $\nu_1$  სიხშირეების წანაცვლების მნიშვნელობაა  $10-4000 \text{ სმ}^{-1}$  და ემთხვევა მოლეკულების სიხშირეებს ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრში.

კბ-ის სპექტრი, როგორც წესი, რხევითი სპექტრია. მცირე სიხშირეების არეში შეიძლება გაჩნდეს გადასვლები ბრუნვით დონეებს შორის (კბ-ის ბრუნვითი სპექტრები), უფრო იშვიათად კი ელექტრონული გადასვლები (კბ-ის ელექტრონული სპექტრები).



ნახ. 140. კომბინაციური გაბნევის სპექტრი

ამრიგად, გაბნევის სპექტრში ახალი ხაზების სიხშირეები არის დაცემული სინათლის სიხშირეებისა და გამბნევი მოლეკულების რხევითი და ბრუნვითი გადასვლების სიხშირეების *კომბინაცია*. აქედანაა სახელწოდება “სინათლის კომბინაციური გაბნევა”.

მაშასადამე, კომბინაციური გაბნევის სპექტრის შესწავლით შეიძლება დავადგინოთ მოლეკულის საკუთარი რხევის სიხშირე. ანალოგიური კანონზომიერებები შეინიშნება ბრუნვითი სპექტრისთვისაც.

კომბინაციური გაბნევის სპექტროსკოპიას წარმატებით იყენებენ ქიმიური წონასწორობის შესასწავლად, ბიოლო-

გიური ობიექტების, ნავთობის ფრაქციების, ქიმიური რეაქციის პროდუქტების თვისებრივი და რაოდენობრივი მოლეკულური ანალიზისთვის. მეთოდი გამოიჩინა უფრო მაღალი სელექტიურობით, ვიდრე ინფრაწითელი სპექტროსკოპია. გარდა ამისა, კომბინაციური გაბნევის სპექტროსკოპია საშუალებას იძლევა შევისწავლოთ წყალხსნარი და სხვა ობიექტები, რომლებიც შთანთქავენ O<sub>2</sub> გამოსხივებას.

სინათლის კომბინაციური გაბნევა აღმოაჩინეს ინდოელმა ფიზიკოსებმა ჩ. რამანმა და კ. კრიშნანმა სითხეში სინათლის გაბნევის გამოკვლევისას. სინათლის კომბინაციურ გაბნევას ხშირად *რამანის ეფექტს* უწოდებენ.

ინფრაწითელი შთანთქმისა და სინათლის კომბინაციური გაბნევის სპექტრების საშუალებით შესაძლებელია მრავალი რთული ამოცანის გადაწყვეტა.

რადიოსპექტროსკოპიის მეთოდებიდან ქვემოთ განხილულია ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი და ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი. ორივე მეთოდი რადიოტალღების რეზონანსულ შთანთქმაზეა დაფუძნებული.

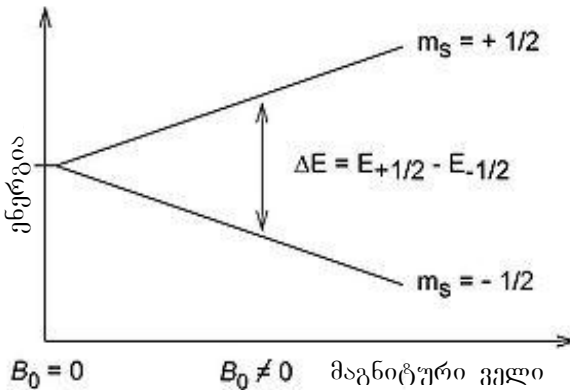
### 14.3. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი

**ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი (ბმრ)** არის რადიოსიხშირული ელექტრომაგნიტური ველის მაგნიტური კომპონენტის შერჩევითი ურთიერთქმედება ნივთიერების ბირთვული მაგნიტური მომენტების სისტემასთან.

ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი მოლეკულების ნაკადში პირველად განახორციელა ი. რაბიმ (1938 წ.). კონდენსირებულ ნივთიერებაში ეს მოვლენა ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად აღმოაჩინეს ე. პარსელმა და ფ. ბლოხმა თანამშრომლებთან ერთად 1946 წელს. ამ

აღმოჩენისათვის პარსელსა და ბლოსს ნობელის პრემია მიეკუთვნათ (1952 წ.).

ცნობილია, რომ ბირთვის, რომელიც შეიცავს პროტონებისა ან ნეიტრონების კენტ რიცხვს, აქვს ნულისგან განსხვავებული იმპულსის მომენტი (სპინი) და მასთან დაკავშირებული მაგნიტური დიპოლური მომენტი. დიამაგნიტური ნივთიერებისათვის, რომლის ბირთვის სპინი  $1/2$ -ის ტოლია ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$ ), მუდმივი  $B_0$  დაძაბულობის მაგნიტურ ველში დამახასიათებელია ორი სპინკვანტური რიცხვი:  $m_s = +1/2$  და  $m_s = -1/2$  ანუ მაგნიტური დიპოლური მომენტის ორი ორიენტაცია. მათ ორი სხვადასხვა ენერგეტიკული დონე შეესაბამება, რომელთა ენერგიებს შორის სხვაობა არის  $\Delta E$  (ნახ. 141).

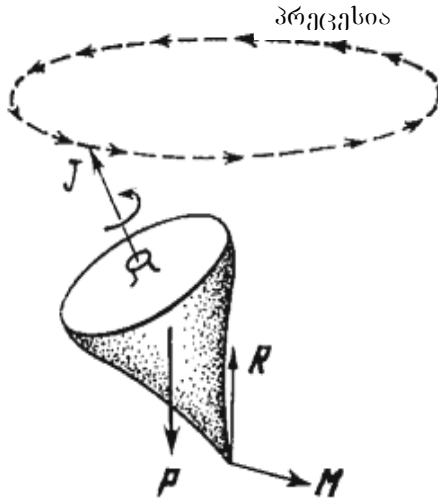


ნახ. 141. ენერგეტიკულ დონეთა სქემა ბმრ-ში

მუდმივ  $B_0$  მაგნიტურ ველში ბირთვის მოთავსებისას, მისი მაგნიტური მომენტი იწყებს პრეცესიას (ბრუნვას) (ლარმორის პრეცესია) მაგნიტური ველის მიმართულებას გარშემო, როგორც ამბობენ, ლარმორის სიხშირით ( $\omega$ ), რომელიც მაგნიტური ველის პროპორციულია  $\omega = \gamma B_0$ . ლარმორის სიხშირე მაგნიტური მომენტის პრეცესიის

კუთხური მომენტი,  $\gamma$  პროპორციულობის კოეფიციენტს კი გირომაგნიტური ფარდობა ეწოდება. მისი სიდიდე ბირთვის გვარობაზეა დამოკიდებული.  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  ნუკლიდებისათვის  $\gamma$  შესაბამისად არის 42,58; 10,68 და 17,24 მჰც/ტს.

თუ ბირთვების სისტემას მუდმივი  $B_0$  დაძაბულობის მაგნიტურ ველთან ერთად მის პერპენდიკულარულ სიბრტყეში რადიოსიხშირულ ცვლად მაგნიტურ ველსაც ( $B_1$ ) მოვდებთ, მაშინ ამ ველის სიხშირისა და ლარმორის სიხშირის ტოლობისას,  $B_1$  ველის ენერგია მკვეთრად შთანთქმება (რეზონანსული შთანთქმა). სწორედ ეს არის ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის მოვლენა. შთანთქმის ხაზის  $\Delta\omega$  სიგანე ძალზე მცირეა, განსაკუთრებით სითხის შემთხვევაში, მოლეკულების სწრაფი მოძრაობისა და ბრუნვის გამო. ლარმორის პრეცესიის მექანიკური ანალოგი ბზრიალაა (ნახ. 142).



ნახ. 142. ბზრიალას პრეცესია.

$J$  – იმპულსის მომენტი,  $M$  – მბრუნავი მომენტი,  $R$  – საყრდენის რეაქცია,  $P$  – სიმძიმის ძალა

ატომის კონტურზე დენით მუდმივი მაგნიტური ველის მოქმედება ანალოგიურია სიმძიმის ძალის მოქმედებისა ბზრიალაზე და აიწერება ანალოგიური განტოლებით.

ბმრ-ს ფართოდ იყენებენ მეცნიერებასა და ტექნიკაში. ბმრ-ის მეთოდი რთული ნარევის თვისებრივი და რაოდენობრივი ანალიზის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი მეთოდია. ბმრ-ის გამოყენებით იკვლევენ ნავთობის შედგენილობას, მოწმდება საკვები პროდუქტის ხარისხი, მარცვლეულის ტენიანობა, თესლის ცხიმოვანობა და ა. შ.

ბმრ-ის მეშვეობით დიდი სიზუსტით ზომავენ ბირთვის მაგნიტური მომენტის სიდიდეს; ადგენენ ნივთიერების სტრუქტურას. ბმრ-ს აგრეთვე იყენებენ მაგნიტური ველის ისეთი სიზუსტით გაზომვისა და სტაბილიზაციისათვის, რაც სხვა მეთოდებით მიუღწეველია.

#### **1.4.4. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი**

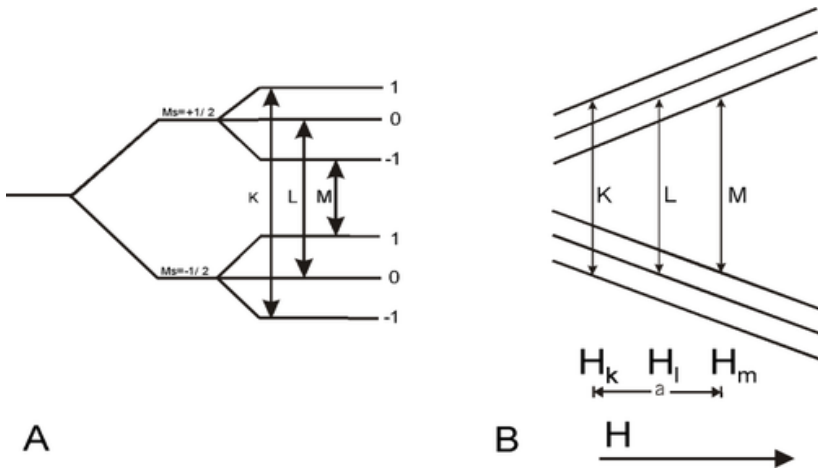
ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი (მპრ) – ნივთიერების სპექტროსკოპული კვლევის მეთოდი – 1944 წელს ე. ზავოისკიმ აღმოაჩინა.

*ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი არის რადიოსიხშირული ველის ენერგიის რეზონანსული შთანთქმა პარამაგნიტური ნაწილაკების (იონების, ატომების, თავისუფალი ელექტრონების) შემცველი ნივთიერებების მიერ მათზე სტატიკური მაგნიტური ველის მოდებისას.*

მპრ გამოწვეულია ცვლადი მაგნიტური ველით განპირობებული ელექტრონების კვანტური გადასვლებით ენერგიის ქვედონეებს შორის. მუდმივ მაგნიტურ ველში პარამაგნიტური ნაწილაკის გაუწყვილებელი ელექტრონი ველის მიმართ იღებს ისეთ ორიენტაციას, რომ მისი სპინის ვექტორი მიმართულია ან ველის გასწვრივ ან ველის

საპირიპიროდ, რასაც ნაწილაკის ორი ენერგეტიკული ქვედონე შეესაბამება. მეზობელ ქვედონეებს შორის ენერგიათა სხვაობა (ზეემანის გახლეჩის ენერგია) ველის  $H$  დაძაბულობის პროპორციულია და  $g\mu_B H$  უდრის, სადაც  $\mu_B$  – ბორის მაგნეტონი, ხოლო  $g$  სპექტროსკოპული გახლეჩის ფაქტორია (თავისუფალი ელექტრონისათვის  $g=2,0023$ ). თუ შემოვიღებთ ლარმორის სიხშირეს  $\nu_0 = g\mu_B H/h$  ( $h$  – პლანკის მუდმივა), მეზობელ დონეებს შორის ენერგიათა სხვაობა შეიძლება ჩაიწეროს ასე –  $h\nu_0$ .

თუ პარამაგნიტური იონების შემცველ ნიმუშს, რომელიც მუდმივ  $H$  დაძაბულობის მაგნიტურ ველშია, მოვდებთ  $H$ -ის მართობ ცვლად მაგნიტურ ველსაც, რომლის  $\nu$  სიხშირე ახლოსაა  $\nu_0$ -თან, დაიწყება ელექტრონების გადასვლა მეზობელ ზეემანის დონეებს შორის. ამ დროს შთაინთქმება და გამოსხივდება  $h\nu$  კვანტი (ნახ. 1.43).



ნახ. 1.43. ენერგეტიკული დონეები და ელექტრონების დაშვებული გადასვლები დონეებს შორის მუდმივ (A) და ცვლად (B) ველებში

ვინაიდან ელექტრონების რიცხვი ქვედა ენერგეტიკულ დონეზე მეტია ვიდრე ზედა ენერგეტიკულ დონეზე, გადასვლების რიცხვი ქვედა დონიდან აღემატება უკუგადასვლების რიცხვს და ნიმუში შთანთქავს ცვლადი რადიოსიხშირული მაგნიტური ველის ენერგიას. შთანთქმა მაქსიმალურია (რეზონანსული შთანთქმა), როდესაც  $\nu = \nu_0$ , რასაც რადიოსპექტრომეტრი არეგისტრირებს ეპრ-ის სპექტრის სახით ოსცილოგრაფის ეკრანსა ან თვითნამწერზე.

ეპრ-ის სპექტრის ძირითადი მახასიათებლებია: ხაზების რიცხვი, მათ შორის მანძილი, ხაზების ფარდობითი ინტენსივობა და სიგანე.

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი კონდენსირებული სხეულის შესწავლის ეფექტური მეთოდია.

ეპრ-ის ხაზები ფართოვდება და იხლიჩება ელექტრონების ურთიერთქმედების შედეგად კრისტალში შიგა ველთან, თავისუფალ რადიკალში – ელექტრონულ გარემოცვასთან, ლითონსა და ნახევარგამტარში – გამტარობის ელექტრონებთან.

ხელსაწყოს, რომლის მეშვეობითაც რეზონანსულ სპექტრს შეისწავლიან, *რადიოსპექტროსკოპი* ან *რადიოსპექტრომეტრი* ეწოდება.

რადიოსპექტროსკოპიის განვითარებაში მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანეს ქართველმა ფიზიკოსებმა (დ. ბუიშვილი, თ. სანაძე, გ. ხუციშვილი).

## 2. ქიმიური თერმოდინამიკა და წონასწორობა

*თერმოდინამიკა* არის მეცნიერება სითბოსა და სხვადასხვა სახის ენერგიების ურთიერთგარდაქმნის შესახებ.

ქიმიური თერმოდინამიკა ფიზიკური ქიმიის ერთ-ერთი ძირითადი ნაწილია, რომელიც ემსახურება ზოგადი თერმოდინამიკის დებულებებისა და მეთოდების გამოყენებას ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენების ანალიზისათვის.

ქიმიური თერმოდინამიკა ეფუძნება ბუნების *ოთხ ფუნდამენტურ კანონს*. ფუნდამენტური პრინციპები, რომლებიც კაცობრიობის საუკუნეობრივი გამოცდილების განზოგადებაა, ჩამოყალიბებულია XIX საუკუნის მეორე ნახევარში, თუმცა ბუნების კანონები, რომლებიც თერმოდინამიკის საწყისებს დაედო საფუძველად, უფრო ადრეა აღმოჩენილი.

ვიწრო გაგებით, ქიმიური თერმოდინამიკა არის *მეცნიერება ქიმიური წონასწორობის* შესახებ, რომლის ძირითადი ამოცანებია:

- რეაქციის მიმდინარეობის ენერგეტიკული შესაძლებლობისა და სითბური ბალანსის შეფასება;
- პროცესის მიმართულების დადგენა;
- რეაქციული ნარევის წონასწორობის კონცენტრაციისა და მაქსიმალური გამოსავლის განსაზღვრა;
- რეაქციის ჩატარების ოპტიმალური რეჟიმის შერჩევა.

თანამედროვე ქიმიური თერმოდინამიკა – დინამიკურად განვითარებადი მეცნიერებაა შემეცნების მძლავრი აპარატით და უნიკალური ინფორმაციული ფონდით.

ტრადიციულ გამოყენებასთან ერთად ფიზიკის, ფიზიკური ქიმიისა და ქიმიის კვლევებისას თერმოდინამიკური მიდგომა გამოიყენება ბიოლოგიაში, გეოლოგიაში, მასალათმცოდ-

ნეობაში, მეტალურგიაში, ასევე მეცნიერებისა და ტექნიკის სხვა დარგებში.

ქიმიური თერმოდინამიკის გამოყენების სიმარტივე იმით გამოიხატება, რომ თერმოდინამიკური გაანგარიშებებისათვის არ არის საჭირო ქიმიური პროცესების მექანიზმის ცოდნა. თუ ცნობილია სისტემის საწყისი პირობები, ადვილად შეიძლება თერმოდინამიკის დებულებების მეშვეობით სისტემის საბოლოო მდგომარეობის განსაზღვრა.

## 2.1. თერმოდინამიკის ძირითადი ცნებები

თერმოდინამიკის ერთ-ერთი ძირითადი ცნებაა თერმოდინამიკური სისტემა.

*თერმოდინამიკური სისტემა* არის ნივთიერი სხეული ან სხეულთა ერთობლიობა, რომელიც გარემომცველი არიდან რეალური ან წარმოსახვითი საზღვრებითაა გამოყოფილი.

თერმოდინამიკური სისტემა არის ნებისმიერი სისტემა, რომელიც შედგება მოლეკულების, ატომების, ელექტრონებისა და სხვა ნაწილაკების ძალიან დიდი რიცხვისაგან.

სისტემა *ჰომოგენურია* (ერთგვაროვანი), თუ მის შიგნით არ არის გამყოფი ზედაპირები (იგი ერთი ფაზისაგან შედგება). ასეთი ზედაპირების არსებობისას სისტემა *ჰეტეროგენულია* (არაერთგვაროვანი).

სისტემა *ღიაა*, თუ ის მასითა და ენერგიით გარემოსთან ურთიერთქმედებს. სისტემა *იზოლირებულია*, თუ ასეთი ურთიერთქმედება არ ხდება და მისი მოცულობა მუდმივია. *დახურული* სისტემა გარემოსთან მხოლოდ ენერჯის მიმოცვლით ხასიათდება, მისი მასა მუდმივია.

*ფაზა* ეწოდება გამყოფი ზედაპირით შემოსაზღვრული ჰეტეროგენული სისტემის ნაწილს, რომლის შედგენილობა,

ქიმიური და ფიზიკური თვისებები ყველა წერტილში ერთნაირია. ფაზა სისტემის შემადგენელი ნაწილია.

*კომპონენტიც* სისტემის შემადგენელია, მაგრამ მას, ფაზისაგან განსხვავებით, შეუძლია სისტემის გარეთაც არსებობა.

მაკროსკოპული სისტემის მდგომარეობას შემდეგი პარამეტრებით ახასიათებენ: წნევა ( $P$ ), მოცულობა ( $V$ ), ტემპერატურა ( $T$ ) და კონცენტრაცია ( $C$ ). ეს სიდიდეები უშუალოდ იზომება და მათ სისტემის *თერმოდინამიკური პარამეტრები* ეწოდება. პარამეტრები ურთიერთდამოკიდებულია, ამიტომ არ არის აუცილებელი ყველა პარამეტრის ცოდნა. ხშირად ერთიც საკმარისია სისტემის დასახასიათებლად.

ფიზიკურ პარამეტრებს (თვისებებს), რომელთა ცოდნა საკმარისია სისტემის დასახასიათებლად, *დამოუკიდებელი ცვლადები* ეწოდება. მათზე დამოკიდებული სხვა ფიზიკური სიდიდეები, რომელნიც ერთმნიშვნელოვნად განსაზღვრავენ სისტემის მდგომარეობას, *მდგომარეობის ფუნქციები*ა.

ასხვავებენ სისტემის *ექსტენსიურ* და *ინტენსიურ* პარამეტრებს. პირველი სისტემაში ნივთიერების რაოდენობის პროპორციულია – მოცულობა, შიგა ენერგია, ენტროპია, სითბოტევადობა. ინტენსიური პარამეტრები (წნევა, ტემპერატურა) სისტემაში ნივთიერების საერთო რაოდენობაზე არ არის დამოკიდებული. ორი ნებისმიერი ექსტენსიური პარამეტრის ფარდობაც ინტენსიური პარამეტრია, მაგალითად, პარციალური მოლური მოცულობა ან მოლური წილი.

სისტემა *წონასწორულია*, თუ მისი ენერგია მინიმალურია და პარამეტრები მუდმივ მნიშვნელობებს ინარჩუნებს თითოეული ფაზის ფარგლებში. რომელიმე თერმოდინამიკური პარამეტრის შეცვლა არღვევს წონასწორობას და წარმოქმნის *თერმოდინამიკურ პროცესს*. პროცესს, რომლის შედეგად სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას, *წრიული* პროცესი ანუ *ციკლი* ეწოდება. თუ საწყის მდგომარეობაში დაბრუნება ხდება ყველა იმ მდგომარე-

ობის გავლით, რომელიც იყო პირდაპირი პროცესის დროს, მაშინ პროცესი *შექცევადია*. პროცესი, რომელსაც შეუძლია თავისთავად მიმდინარეობა ერთი განსაზღვრული მიმართულებით, *შეუქცევია*.

სისტემაში მუდმივი წნევის დროს ( $P = const$ ) მიმდინარე პროცესი *იზობარულია*; მუდმივი მოცულობის დროს ( $V = const$ ) – *იზოქორულია*; მუდმივ ტემპერატურაზე ( $T = const$ ) მიმდინარე პროცესი კი – *იზოთერმულია*. თერმოდინამიკური პროცესი *ადიაბატურია* თუ არ ხდება სითბოს მიმცვლა სისტემასა და გარემოს შორის.

თუ პროცესი მიმდინარეობს  $P = const$  და  $T = const$  პირობებში, მას *იზობარულ-იზოთერმული* პროცესი ეწოდება.  $V = const$  და  $T = const$ -სას პროცესი *იზოქორულ-იზოთერმულია* და ა.შ.

სითბოს გამოყოფით მიმდინარე პროცესი *ეგზოთერმულია*, ხოლო შთანთქმით – *ენდოთერმულია*.

ქიმიურ თერმოდინამიკაში გამოიყენება აბსოლუტური ტემპერატურული სკალა ( $K$ , *კელვინის*). სკალის ათვლის წერტილი ნულია ( $OK$ ), რომელსაც აბსოლუტური ნული ეწოდება. იგი  $-273,15^{\circ}C$  შეესაბამება, მის ქვემოთ უარყოფითი ტემპერატურა არ არსებობს. თანაფარდობა ცელსიუსის სკალასა და აბსოლუტურ თერმოდინამიკურ ტემპერატურულ სკალაზე ათვლილ ტემპერატურებს შორის ასე გამოისახება:

$$T = t + 273,15.$$

ამრიგად, ერთეულის ზომა ამ ტემპერატურულ სკალაზე ერთნაირია.

## 2.2. შიგა ენერჯია, ენთალპია, სითბო, მუშაობა

ნებისმიერ სისტემას აქვს შიგა (შინაგანი) ენერჯია ( $U$ ), რომელიც დამოკიდებულია მის შინაგან მდგომარეობაზე.

შიგა ენერგია მოიცავს სისტემის ყველა მიკრონაწილაკის (მოლეკულების, ატომების, იონებისა და სხვა) ქაოსური (სითბური) და ამ ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერგიას. მაშასადამე, შიგა ენერგია სისტემაში შემაჯავლი ყველა მიკრონაწილაკის კინეტიკური და პოტენციური ენერგიების ჯამია. სისტემის (როგორც მთლიანის) მოძრაობის კინეტიკური ენერგია და მისი პოტენციური ენერგია გარე ძალურ ველში შიგა ენერგიაში არ შედის.

შიგა ენერგია ფიზიკური სისტემის მდგომარეობის განმსაზღვრელი დამოუკიდებელი ცვლადების ტემპერატურისა და მოცულობის ცალსახა ფუნქციაა

$$U = f(T, V).$$

ამ ენერგიის აბსოლუტური სიდიდე თერმოდინამიკისთვის უცნობი რჩება ( $U$ -ს აბსოლუტური მნიშვნელობის განსაზღვრის ხერხი არ გაგვანნია). ექსპერიმენტულად შეიძლება განისაზღვროს მხოლოდ შიგა ენერგიის ნამატი ან შემცირება. მაშასადამე, შიგა ენერგია განისაზღვრება შესაკრები მუდმივას სიზუსტით.

შიგა ენერგია მდგომარეობის ფუნქციაა და მისი ცვლილება განისაზღვრება მხოლოდ მისი  $U_1$  საწყისი და  $U_2$  ბოლო მნიშვნელობებით

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1,$$

$\Delta U$  შიგა ენერგიის ცვლილებაა;  $dU$  -  $U$  ფუნქციის დიფერენციალი.

დიფერენციალს, რომელიც არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობის გზაზე, მათემატიკაში ფუნქციის *სრული დიფერენციალი* ეწოდება. ამრიგად, შიგა ენერგიის დიფერენციალი სრულია

$$dU = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V dT + \left( \frac{dU}{dV} \right)_T dV,$$

$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ ,  $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T$  შიგა ენერგიის კერძო წარმოებულება

$V = const$  და  $T = const$ -ისას.

შიგა ენერგიის ცვლილება მუდმივი მოცულობისას ახასიათებს პროცესის სითბურ ეფექტს, ხოლო შიგა ენერგიის წარმოებული ტემპერატურით  $V = const$ -სას განსაზღვრავს სისტემის *თბოტევადობას*.

მეორე თერმოდინამიკური ფუნქცია  $H$  ენთალპია შიგა ენერგიასთან დაკავშირებულია განტოლებით:

$$H = U + pV.$$

ენტალპიაც სისტემის მდგომარეობის ფუნქციაა, ამიტომ შიგა ენერგიის მსგავსად მისი ცვლილება  $\Delta H = H_2 - H_1$  არ არის დამოკიდებული პროცესის მსვლელობის გზაზე და განისაზღვრება მხოლოდ მისი საწყისი და საბოლოო მდგომარეობით.

იზობარულ პროცესში ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისას სისტემის მიერ შთანთქმული ენერგია უდრის ენთალპიის ნაზარდს ანუ ენთალპიის ცვლილება ( $\Delta H$ ) მუდმივი წნევის დროს პროცესის სითბური ეფექტია.

$U$ -ს და  $H$ -ის განზომილებაა კალ/მოლ, ჯ/მოლ.

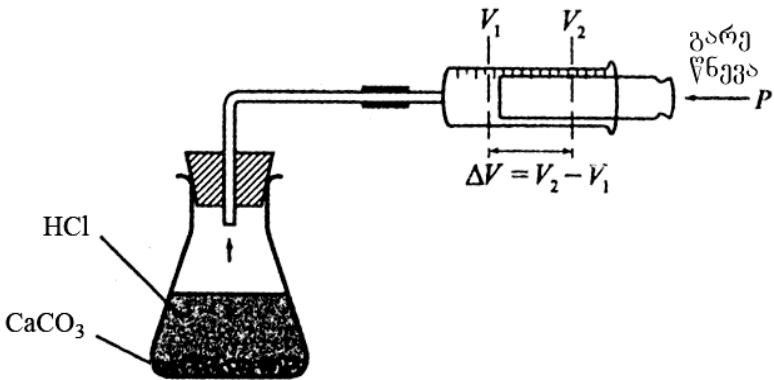
*სითბო და მუშაობა* სისტემიდან გარემოზე ან გარემოდან სისტემაზე ენერგიის გადაცემის ორი შესაძლებელი ფორმაა:

- სითბო ენერგიის გადაცემის მოლეკულურ-მიკროსკოპული ფორმაა, რომელიც სისტემის მოლეკულებისა და გარემომცველ სხეულთა მოლეკულების უშუალო ურთიერთქმედების (დაჯახების) შედეგია. თბოგადაცემის მიმართულება ტემპერატურით განისაზღვრება.
- გარე სხეულზე სისტემის მუშაობა ნიშნავს ამ სხეულის მდგომარეობის პარამეტრების (სივრცეში

მდებარეობა, მოცულობა, ელექტრული ველის დაძაბულობა და ა. შ.) ცვლილებას და სისტემის მიერ გარე სხეულზე გადაცემული ენერგიის რაოდენობით განისაზღვრება. მუშაობა ენერგიის გადაცემის მაკროსკოპული ფორმაა.

სითბო და მუშაობა ახასიათებს პროცესს, რომელშიც მონაწილეობს სისტემა და არა სისტემის მდგომარეობას. სითბოს რაოდენობა, ისევე როგორც მუშაობა, დამოკიდებულია იმაზე, თუ რა გზით გადადის სისტემა საწყისი მდგომარეობიდან საბოლოო მდგომარეობაში. ამიტომ ორივე პროცესის ფუნქციებია. მხოლოდ ორ შემთხვევაში – იზობარული და იზოქორული პროცესის დროს  $Q$  სითბო ( $-Q_p = \Delta H$  და  $-Q_v = \Delta U$ ) იქნის დიფერენციალის თვისებებს და არ არის დამოკიდებული პროცესის გზაზე.

თერმოდინამიკაში ძირითადად განიხილება  $W$  გაფართოების მუშაობა, რომელიც გარე წნევის წინააღმდეგ სრულდება (ნახ. 2.1).



ნახ. 2.1. სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობა  $p\Delta V$ -ს ტოლია

სისტემის გაფართოების მუშაობა  $V_1 \rightarrow V_2$  მოცულობამდე

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV .$$

მუშაობა დადებითია, თუ მას სისტემა ასრულებს. სითბო დადებითია, თუ იგი სისტემას მიეწოდება.

სითბოს და მუშაობის ერთეულებია: ჯ, კალ. 1 კალ = 4,1840 ჯ.

იდეალური აირისათვის (ოთხ ძირითად პროცესში) სითბოსა და მუშაობის დამოკიდებულება სისტემის  $P$ ,  $V$ ,  $T$  პარამეტრებზე მოცემულია 2.1. ცხრილში. ინდექსებით აღნიშნულია სისტემის საწყისი და საბოლოო მდგომარეობები.

ცხრილი 2.1

სითბოსა და მუშაობის დამოკიდებულება  $P$ ,  $V$ ,  $T$   
პარამეტრებზე ოთხ ძირითად პროცესში

პროცესი	მუშაობა	სითბო
იზოთერმული	$2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1}$	$2,3nRT \lg \frac{P_1}{P_2}$
იზოქორული	0	$nC_V(T_2 - T_1)$
იზობარული	$p(V_2 - V_1)$	$nC_P(T_2 - T_1)$
ადიაბატური	$nC_V(T_1 - T_2)$	0

$R$  – აირის უნივერსალური მუდმივა,  $R = 8,314$  ჯ/მოლ· $K$  ;  
 $C_P$  და  $C_V$  შესაბამისად იზობარული და იზოქორული სითბოტევადობებია (იხ. 2.4 თავი).

### 2.3. თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი

1931 წელს რ. ფაულერმა ჩამოაყალიბა *სითბური წონასწორობის ტრანზიტულობის პრინციპი*. ეს პრინციპი თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონის სახელწოდებითაც ცნობილია. ამ კანონის თანახმად,

**თუ A და B სისტემები სითბურ წონასწორობაშია C სისტემასთან, ისინი ერთმანეთთანაც სითბურ წონასწორობაში იქნებიან.**

ამ პრინციპზე დაფუძნებული მნიშვნელოვანი პარამეტრის – ტემპერატურის გაზომვა. ტემპერატურა არ არის ისეთი სიდიდე, რომელიც შეიძლება უშუალოდ გაიზომოს. მის მნიშვნელობას საზღვრავენ თერმომეტრული ნივთიერების ანუ, სხვა სისტემის, რომელიმე ფიზიკური თვისების ტემპერატურული ცვლილების მიხედვით, რომელიც შეიძლება ადვილად გაიზომოს. ერთ-ერთი ასეთი თვისებაა სითხეებისა და აირების სითბური გაფართოება. ამრიგად, თერმომეტრის მოქმედება ემყარება, მაგალითად, ვერცხლისწყლის სვეტის სითბურ გაფართოებას.

### 2.4. თერმოდინამიკის პირველი კანონი

*თერმოდინამიკის პირველი კანონი* ამტკიცებს, რომ სისტემის მიერ მიღებული სითბოს რაოდენობა იხარჯება შიგა ენერჯიის ზრდასა და სისტემის მიერ გარე ძალების წინააღმდეგ შესრულებულ მუშაობაზე.

პირველი კანონის მათემატიკური გამოსახულებაა

$$Q = \Delta U + W. \quad (2.1)$$

(2.1) განტოლებიდან

$$\Delta U = Q - W \quad (2.2)$$

ანუ სისტემის შიგა ენერჯიის ნაზარდი სისტემისადმი მიწოდებული  $Q$  სითბოსა და სისტემის მიერ შესრულებული  $W$  მუშაობის სხვაობის ტოლია.

თერმოდინამიკის პირველი კანონი ენერჯიის მუდმივობისა და გარდაქმნის კანონის შედეგია. ამ კანონს რამდენიმე ფორმულირება აქვს:

- ურთიერთგარდაქმნისას ენერჯია არც არაფრისაგან წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება, მას შეუძლია მხოლოდ ერთი სახის ენერჯიიდან სხვა სახის ენერჯიად გარდაქმნა;
- ერთი სახის ენერჯია სხვა სახის ენერჯიად ზუსტად ეკვივალენტური რაოდენობით გარდაიქმნება;
- იზოლირებული სისტემის ენერჯია უცვლელია;
- შეუძლებელია პირველი გვარის მუდმივი ძრავას შექმნა, რომელიც შეასრულებს მუშაობას გარემოდან ენერჯიის ხარჯის გარეშე.

სისტემის მდგომარეობის უსასრულოდ მცირე ცვლილებებისას:

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (2.3)$$

სადაც  $dU$  სისტემის შიგა ენერჯიის უსასრულოდ მცირე ნაზარდია, რომელიც ფუნქციის სრული დიფერენციალია,  $\delta Q$  – სისტემაზე გადაცემული სითბოს უსასრულოდ მცირე რაოდენობა და  $\delta W$  – შესრულებული მცირე მუშაობა და არა მისი ცვლილება.  $\delta Q$  და  $\delta W$  სრულ დიფერენციალს არ წარმოადგენს.

იზოქორული პროცესისთვის ( $V = const$ )

$$\delta Q = dU; \quad (2.4)$$

იზობარული პროცესის დროს ( $P = const$ )

$$\delta Q = dH ; \quad (2.5)$$

იზოთერმული პროცესის დროს ( $T = const$ )

$$q = W ; \quad (2.6)$$

ადიაბატური პროცესის დროს ( $q = const$ )

$$-\Delta U = W. \quad (2.7)$$

*სითბოტევადობა* ( $C$ ) იზომება სისტემისადმი გადაცემული სითბოს რაოდენობის ფარდობით ამ პროცესით გამოწვეულ ტემპერატურის ცვლილებასთან

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

განასხვავებენ *კუთრ* სითბოტევადობას – ნივთიერების ერთეული მასის სითბოტევადობას და *მოლურ სითბოტევადობას*, რომელიც ერთი მოლი ნივთიერების ერთი გრადუსით გათბობისას შთანთქმული სითბოს რაოდენობაა (კალ/მოლ·K, ჯ/მოლ·K).

იმის მიხედვით, გათბობის პროცესში მოცულობაა მუდმივი თუ *წნევა*, ფიზიკურ ქიმიის არსებობს სითბოტევადობა მუდმივი მოცულობის  $C_V = \frac{dU}{dT}$  და

მუდმივი *წნევის* დროს  $C_P = \frac{dH}{dT}$ . პირველ შემთხვევაში

მთელი სითბო იხარჯება მხოლოდ შიგა ენერჯიის გაზრდისათვის, მეორე შემთხვევაში კი სითბოს ნაწილი იხარჯება სხეულის გაფართოებისას მუშაობის შესრულებისათვის. ამიტომ ყოველთვის  $C_P > C_V$ .

იდეალური აირისათვის  $C_p$ -სა და  $C_v$ -ს შორის სხვაობა რიცხობრივად აირის უნივერსალურ მუდმივას უდრის (მაიერის ფორმულა):

$$C_p - C_v = R.$$

სითხისა და მყარი სხეულისათვის ეს სხვაობა შედარებით მცირეა.

## 2.4.1. თერმოდინამია. ჰესის კანონი

ნებისმიერი ქიმიური რეაქცია სითბოს გამოყოფით ან შთანთქმით მიმდინარეობს. ქიმიური რეაქციის თანმდევ სითბოს რეაქციის სითბური ეფექტი ეწოდება. რეაქციის, ფაზური გარდაქმნის, გახსნის და სხვა პროცესის სითბურ ეფექტებს თერმოდინამია შეისწავლის.

თერმოდინამია ეფუძნება ჰესის კანონს:

**ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი მუდმივი წნევისა და მოცულობისას არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობის გზაზე და განისაზღვრება მხოლოდ სისტემის საწყისი და საბოლოო მდგომარეობებით.**

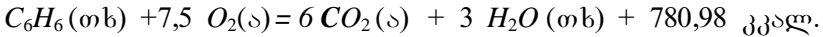
ჰესის კანონის ფორმულირება გამომდინარეობს თერმოდინამიკის პირველი კანონიდან:

$$-Q_v = \Delta U,$$

$$-Q_p = \Delta H.$$

ამრიგად, სითბური ეფექტი არის შიგა ენერჯიის ცვლილება მუდმივი მოცულობისას ან ენთალპიის ცვლილება მუდმივი წნევისას. ამიტომ ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი ( $Q_v$ ,  $Q_p$ ) არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობის გზაზე.

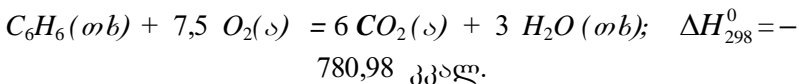
არსებობს რეაქციის სითბური ეფექტის ნიშანთა ორი სისტემა. ნიშანთა *თერმოქიმიურ სისტემაში* რეაქციის დროს გამოყოფილი სითბო ითვლება დადებითად, შთანთქმული სითბო კი – უარყოფითად. ნიშანთა ამ სისტემის გამოყენებისას, სითბური ეფექტი რეაქციის მარჯვენა მხარეს იწერება:



ქიმიურ განტოლებას, სადაც ნახვენებია რეაქციის სითბური ეფექტი, *თერმოქიმიური განტოლება* ეწოდება. თერმოქიმიურ განტოლებაში ნივთიერებების აგრეგატულ მდგომარეობასაც აღნიშნავენ: (ა) – აირადი, (თხ) – თხევადი და (მყ) – მყარი.

ნიშანთა *თერმოდინამიკურ სისტემაში* სითბური ეფექტის (-) ნიშანი გვიჩვენებს, რომ სისტემას აკლდება სითბო – პროცესი ეგზოთერმულია; (+) ნიშანი – სისტემა იღებს სითბოს – პროცესი ენდოთერმულია. მაშასადამე, რეაქციის ენთალპიის (ან შიგა ენერჯიის) ცვლილება  $-\Delta H$  ( $-\Delta U$ ) რეაქციის ეგზოთერმულობის, ხოლო  $+\Delta H$  ( $+\Delta U$ ) - ენდოთერმულობის მაჩვენებელია. სითბურ ეფექტს უფრო ხშირად  $\Delta H$ -ით ახასიათებენ.

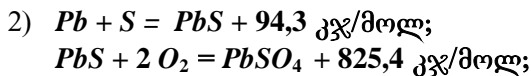
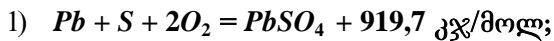
თერმოდინამიკურ სისტემაში სითბური ეფექტი რეაქციის განტოლების გვერდით იწერება:



(°) ნიშანი და ინდექსი 298 ნიშნავს, რომ  $\Delta H$  მოცემულია 298,15 K-სთვის.

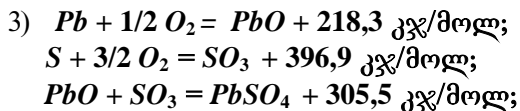
თერმოქიმიური გათვლები ეფუძნება ჰესის კანონს. განვიხილოთ ჰესის კანონი  $PbSO_4$ -ის მიღების კონკრეტული მაგალითით.

$PbSO_4$ -ის მიღების რამდენიმე გზა არსებობს:




---

+ 919,7 კჯ/მოლ;

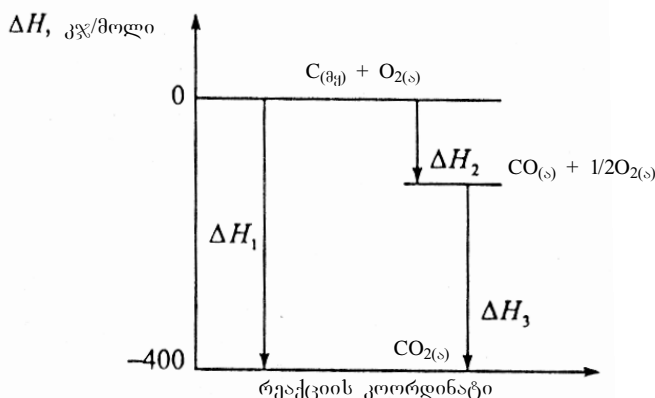



---

+ 919,7 კჯ/მოლ.

მაშასადამე, ჰესის კანონი რეაქციის სითბური ეფექტების ჯამის მუდმივობის კანონია.

თერმოქიმიის მრავალი ამოცანის გადაწყვეტა შესაძლებელია გრაფიკული გზით (ნახ. 2.2)



ნახ. 2.2. ნახშირორჟანგის მიღების ენერგეტიკული სქემა  
 $C(მყ) + O_2(ა) = CO_2(ა)$       $\Delta H_1$       $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ ;  
 $C(მყ) + 1/2O_2(ა) = CO(ა)$       $\Delta H_2$       $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$ ;  
 $CO(ა) + 1/2O_2(ა) = CO_2(ა)$       $\Delta H_3$       $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ .

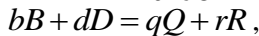
ჰესის კანონის საფუძველზე სითბური ეფექტის გაანგარიშებისას, განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ორ სითბურ ეფექტს – წარმოქმნის სითბოს და წვის სითბოს.

**წარმოქმნის სითბო (წარმოქმნის ენთალპია) მარტივი ნივთიერებებისგან ერთი მოლი ნაერთის წარმოქმნის რეაქციის სითბური ეფექტია.**

სითბური ეფექტი დამოკიდებულია რეაქციის პირობებზე. იმისათვის, რომ შეიძლებოდეს სხვადასხვა პროცესის ენერგეტიკის შედარება, აუცილებელია რეაქციის ჩატარების ერთნაირი პირობები. ამიტომ სარგებლობენ სტანდარტულ პირობებში განსაზღვრულ ნივთიერებათა ენთალპიებით. *სტანდარტული პირობები* გულისხმობს, რომ ნივთიერების წარმოქმნა მიმდინარეობს 298,15 K-ზე (25°C) და 1 ატმ (101,3 კპა) წნევაზე (°). ასეთ პირობებში განსაზღვრული ნივთიერების წარმოქმნის სითბოს *სტანდარტული მოლური ენთალპია* ეწოდება ( $\Delta H_{298}^0$ ).

მნიშვნელოვანია, რომ ნივთიერების წარმოქმნა ელემენტებისაგან უნდა ხდებოდეს. თერმოდინამიკაში მიღებულია, რომ ყველა მარტივი ნივთიერების ენთალპია ნულის ტოლია, მაგ.,  $H_2$ -ის  $\Delta H_{298}^0 = 0$ ,  $Si$ -ის  $\Delta H_{298}^0 = 0$ . ამ დროს ეს უმარტივესი წარმონაქმნები თავის ჩვეულ მდგომარეობაში უნდა იყოს ( $H_2$  – აირი,  $Si$  – მყარი).

განვიხილოთ პირობითი რეაქცია:



სადაც  $b, d, q, r$  სტექიომეტრიული კოეფიციენტებია,  $B$  და  $D$  – რეაგენტები,  $Q$  და  $R$  – პროდუქტები.

ჰესის კანონის თანახმად, ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი უდრის მიღებული ნივთიერებების წარმოქმნის სითბოთა ჯამს გამოკლებული რეაგენტების წარმოქმნის სითბოთა ჯამი

$$\Delta H_{298, \sigma}^0 = (q\Delta H_{298, Q}^0 + r\Delta H_{298, R}^0) - (b\Delta H_{298, B}^0 + d\Delta H_{298, D}^0)$$

ახ

$$\Delta H_{298, \sigma}^0 = \sum \Delta H_{298, პროდ}^0 - \sum \Delta H_{298, რეაგ}^0$$

ცნობილია 9000-მდე ნივთიერების წარმოქმნის ენთალპიები, რაც, გაანგარიშების გზით მრავალი ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტის დადგენის საშუალებას იძლევა. სტანდარტული მოლური ენთალპიები ტაბულირებულია (იხ. დანართი). ზოგიერთი მაგალითი მოცემულია 2.2 და 2.3 ცხრილებში.

ცხრილი 2.2

**წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიები, კკალ/მოლ**

ელემენტი ან მარტივი ნივთიერება	$\Delta H_{298}^0$	ნაერთი	$\Delta H_{298}^0$
<i>C (ალმასი)</i>	0,437	<i>CO (ა)</i>	-26,416
<i>C (გრაფიტი)</i>	0	<i>CO<sub>2</sub> (ა)</i>	-94,052
<i>H (ა)</i>	52,098	<i>D<sub>2</sub>O (ა)</i>	-59,561
<i>H<sub>2</sub> (ა)</i>	0	<i>D<sub>2</sub>O (თბ)</i>	-70,411
<i>I (ა)</i>	25,516	<i>HCl (ა)</i>	-22,06
<i>I<sub>2</sub> (მყ)</i>	0	<i>H<sub>2</sub>O (ა)</i>	-57,796
<i>I<sub>2</sub> (ა)</i>	14,922	<i>H<sub>2</sub>O (თბ)</i>	-68,315
<i>O<sub>2</sub> (ა)</i>	0	<i>CH<sub>4</sub> (ა)</i>	-17,88
<i>O<sub>3</sub> (ა)</i>	34,0	<i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (ა)</i>	54,021
<i>S (მყ) (მონოკლ.)</i>	0,071	<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	12,54
<i>S (მყ) (რომბ.)</i>	0	<i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	-20,25
<i>S (ა)</i>	65,222	<i>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (ა)</i>	19,82
		<i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (თბ)</i>	11,72
		<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (თბ)</i>	-66,19
		<i>H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H</i>	-126,33
		<i>(მყ)</i>	
		<i>(გლიცინი)</i>	

წყალხსნარში იონთა წარმოქმნის ენთალპიები, კკალ/მოლ

იონი	$\Delta H_{298}^0$	იონი	$\Delta H_{298}^0$
$H_3O^+$	0	$SO_4^{2-}$	-217,73
$OH$	-54,61	$Li^+$	-66,55
$F^-$	-79,79	$Na^+$	-57,46
$Cl^-$	-39,94	$K^+$	-60,29
$Br^-$	-29,02	$NH_4^+$	-31,63
$I^-$	-13,27	$Ca^{2+}$	-129,77

წარმოქმნის ენთალპიის განსაზღვრა სათითაოდ  $H^+$  და  $OH$  იონებისათვის შეუძლებელია. ამიტომ სარგებლობენ იონთა წარმოქმნის ფარდობითი ენთალპიებით. მიღებულია, რომ  $\Delta H_{298}^0 (H^+(aq)) = 0$ . აქედან გამომდინარე,  $\Delta H_{298}^0 (OH(aq)) = -54,61$  კკალ. შემდეგ ამ  $(\Delta H_{298}^0 (OH(aq))$  და  $\Delta H_{298}^0 (NaOH(aq))$ -ის მნიშვნელობიდან განსაზღვრავენ  $\Delta H_{298}^0 (Na^+(aq))$  და ა. შ. ამგვარად მიღებულ სიდიდეს იონთა წარმოქმნის ენთალპია ეწოდება.

რეაქციის სითბური ეფექტის დადგენა რეაგენტთა და პროდუქტთა წვის სითბოებიდან (ენთალპიებიდან) შეიძლება.

წვის სითბო ის სითბოს რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ნივთიერების სრული დაწვისას ჭარბ ჟანგბადში.

ამ შემთხვევაში რეაგენტთა წვის სითბოების ჯამს პროდუქტების იგივე ჯამი უნდა გამოაკლდეს

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{წვის, რეაგ.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{წვის, პროდ.}}^0$$

ზოგიერთი ორგანული ნივთიერების წვის სითბო მოცემულია დანართში.

#### 2.4.1.1. ნეიტრალიზაციის სითბო. გახსნის სითბო

ძლიერი მჟავას ტუტით განეიტრალეებისას ყოველთვის გამოიყოფა ერთი და იგივე სითბოს რაოდენობა – 13,7 კკალ ანუ 57,1 კჯ.

*ნეიტრალიზაციის სითბო* არის ის სითბოს რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ერთი გრამ-ეკვივალენტი მჟავას ერთი გრამ-ეკვივალენტი ტუტით განეიტრალეების დროს.

ამრიგად, ნეიტრალიზაციის სითბო არ არის დამოკიდებული მჟავასა და ტუტის ბუნებაზე.

სუსტი მჟავას ძლიერი ფუძით (ან პირიქით) განეიტრალეებისას გამოყოფილი სითბოს რაოდენობა 13,7 კკალ-ზე ნაკლებია.

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

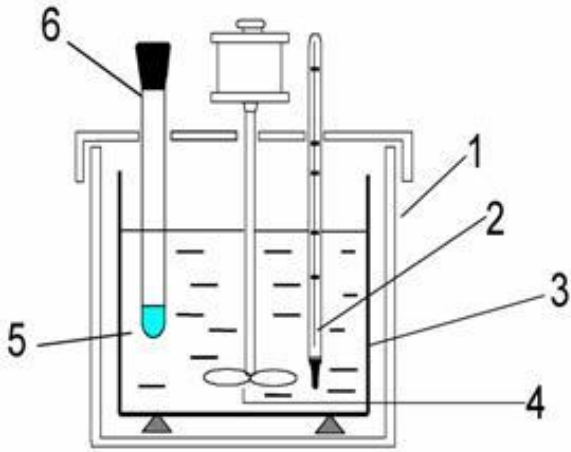
*გახსნის დიფერენციალური სითბო* ეწოდება იმ სითბოს რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა ან შთანთქმება 1 მოლი ნივთიერების გახსნისას ისეთი რაოდენობის გამხსნელში, რომ მიღებული ხსნარის შემდგომ განზაგებას აღარ მოჰყვეს შესამჩნევი სითბური ეფექტი.

*გახსნის ინტეგრალური სითბო* კი არის 1 მოლი სუფთა ნივთიერების  $n$  მოლ გამხსნელში გახსნისას გამოყოფილი ან შთანთქმული სითბო, როდესაც გარკვეული მოლარობის ხსნარი წარმოიქმნება.

სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის სითბურ ეფექტს ზომავენ კალორიმეტრის მეთოდებით. კალორი-

მეტრიული გაზომვისათვის იყენებენ კალორიმეტრს, რომლის კონსტრუქციას განსაზღვრავს გაზომვის პირობები (პირველ რიგში ტემპერატურული ინტერვალი 0,1–4000 K) და საჭირო სიზუსტე.

უმარტივესი კალორიმეტრის სქემა გამოსახულია 2.3 ნახ.-ზე.



ნახ. 2.3. კალორიმეტრის სქემა:

- 1 – ორმაგკედლიანი გარსაცმი, 2 – თერმომეტრი, 3 – კალორიმეტრიული ჭიქა, 4 – სარეველა, 5 – წყალი (ხსნარი), 6 – საკვლევიფითიერებიანი სინჯარა

კალორიმეტრიული ჭიქა ჩადგმულია ორმაგკედლიან გარსაცმში, რაც საშუალებას იძლევა მინიმუმამდე შემცირდეს გარემოსა და კალორიმეტრს შორის სითბოს მიმოცვლა. კალორიმეტრის სახურავში ჩამაგრებულია საკვლევიფითიერებიანი სინჯარა, სარევი და თერმომეტრი.

კალორიმეტრში მიმდინარე პროცესის სითბური ეფექტი გამოითვლება განტოლებით:

$$Q = [mC + K] \cdot \Delta T,$$

სადაც  $Q$  გამოყოფილი ან შთანთქმული სითბოს რაოდენობაა,  $m$  – მორეაგირე ნივთიერების მასა,  $C$  – ხსნარის

კუთრი სითბოტევადობა;  $K$  – კალორიმეტრის მუდმივა,  $\Delta T$  – ტემპერატურის ცვლილება პროცესის დროს.

ამრიგად, კალორიმეტრიული მეთოდით სითბური ეფექტის განსაზღვრისას საჭიროა გაიზომოს ტემპერატურის ცვლილება პროცესის დროს.

კალორიმეტრიული გაზომვების შედეგებს ფართოდ იყენებენ თბოტექნიკაში, მეტალურგიაში, ქიმიურ ტექნოლოგიაში.

## 2.4.2. კირხჰოფის კანონი

ცნობილია, რომ

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p \quad \text{და} \quad \frac{\partial \Delta U}{\partial T} = \Delta C_v. \quad (2.8)$$

ამ განტოლებებს ემყარება *კირხჰოფის კანონი*, რომლის თანახმად,

**პროცესის სითბური ეფექტის ტემპერატურული კოეფიციენტი სისტემის სითბოტევადობის ცვლილების ტოლია.**

სითბოტევადობა მდგომარეობის ფუნქციაა და მასზეც ვრცელდება ჰესის კანონი:

$$\Delta C_p = \sum (nC)_{\text{პროდ.}} - \sum (nC)_{\text{რეაგ.}}$$

კირხჰოფის (2.8) განტოლებების ინტეგრებით ვღებულობთ:

$$\Delta H_{T,\rho} = \Delta H_{298,\rho}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

$$\Delta U_{T,\rho} = \Delta U_{298,\rho}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v dT.$$

ამრიგად, რომელიმე  $T$  ტემპერატურაზე სითბური ეფექტის განსაზღვრისათვის, აუცილებელია, სტანდარტულ პირობებში, სითბური ეფექტისა  $\Delta H_{298}^0$  (ან  $\Delta U_{298}^0$ ) და სითბოტევადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების  $C = f(T)$  ცოდნა.

მაღალ ტემპერატურებზე  $C_p$  და  $C_v$ -ს ექსპერიმენტული განსაზღვრის სირთულის გამო, მიმართავენ ემპირიულ მწკრივს:

$C_p = a + bT + c'T^{-2}$  – არაორგანული ნივთიერებისათვის ან

$C_p = a + bT + cT^2$  – ორგანული ნივთიერებისათვის,  $a, b, c', c$  ტაბულირებული კოეფიციენტებია (იხ. დანართი). იოლად დასადგენია, რომ

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}$$

და

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

ხოლო

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT$$

და

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT.$$

ინტეგრების შემდეგ

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

და

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3).$$

## 2.5. თერმოდინამიკის მეორე კანონი

თერმოდინამიკის პირველ კანონში (ნებისმიერი გარდაქმნისას) ენერჯიის შენარჩუნების აუცილებლობა პოსტულატადაა მიჩნეული, იგი საზღვრავს პროცესის სითბურ ეფექტს, მაგრამ პროცესების შესაძლებლობასა და მიმართულებაზე წარმოდგენას არ იძლევა. რეაგენტებს შორის რეაქციის შესაძლებლობას, მიმართულებასა და მიმდინარეობის სიღრმეს თერმოდინამიკის მეორე კანონი ადგენს.

ამ ფიზიკური კანონის არსი ისაა, რომ ნებისმიერი სისტემა ნაკლებად ალბათური მდგომარეობიდან ბუნებრივად მეტი ალბათობის მქონე მდგომარეობისაკენ მიისწრაფვის, მაგალითად, სითბო ცხელი სხეულიდან ცივს გადაეცემა, რკინა თავისთავად აუცილებლად იჟანგება, ყინული დნება, ქვა მთიდან გორდება, წყალი მოედინება ზემოდან ქვემოთ, თავისთავად ხდება აირების დიფუზია და ა.შ.

ამ მოვლენებს, მიუხედავად მათი განსხვავებული ბუნებისა, ერთი საერთო ნიშან-თვისება აქვს: ყველა პროცესი შეუქცევადია და მიმდინარეობს წონასწორობის დამყარებამდე. მაშასადამე, ყველა სისტემა ბუნებრივად წონასწორობისაკენ ანუ მეტად ალბათური მდგომარეობისაკენ მიისწრაფვის.

თერმოდინამიკის მეორე კანონი ამ მოვლენის უნივერსალურ ხასიათს გამოხატავს და სისტემის ამ სწრაფვას, ამ თავისთავადობას ახასიათებს კრიტერიუმით, მდგომარეობის ალბათობის შემფასებელი ფუნქციით, რომელსაც *ენტროპია* ჰქვია. თერმოდინამიკის მეორე კანონით მტკიცდება, რომ არსებობს ენტროპია და იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე თავისთავად პროცესში ის აუცილებლად იზრდება, რის გამოც მეორე კანონს ხშირად ენტროპიის ზრდის კანონსაც უწოდებენ.

*მეორე კანონს* აქვს მრავალი, ერთმანეთის ეკვივალენტური ფორმულირება. რამდენიმე მოცემულია ქვემოთ:

- კლაუზიუსის პოსტულატი: სითბო თავისთავად, მუშაობის შესრულების გარეშე ვერ გადადის ცივი სხეულიდან ცხელ სხეულზე;
- ტომსონი: შეუძლებელია ცხელი სხეულიდან სითბოს წართმევა და მისი მთლიანად მუშაობად გარდაქმნა, მაციფრისათვის სითბოს ნაწილის გადაცემის გარეშე;
- კელვინ-პლანკი: შეუძლებელია პერიოდული პროცესი, რომლის ერთადერთი შედეგი სითბოს მუშაობად გარდაქმნაა. აქედან გამომდინარეობს, რომ შეუძლებელია სისტემის მიერ გარემოდან სითბოს შთანთქმა და ამ სითბოს (ენერჯიის) ეკვივალენტური მუშაობის გაცემა, სისტემაში რაიმე ცვლილების გარეშე.
- მეორე გვარის მუდმივი ძრავას შექმნა შეუძლებელია.

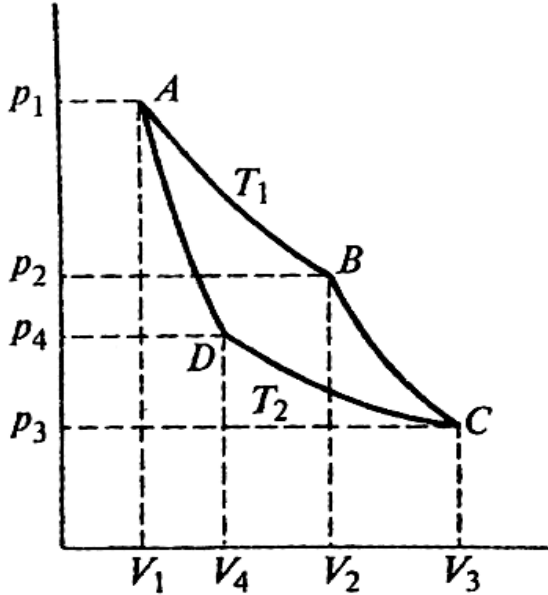
ამგვარი ძრავას შექმნის პრინციპი არ ეწინააღმდეგება ენერჯიის მუდმივობის კანონს. მისი განხორციელება საშუალებას მოგვცემდა მიგველო პრაქტიკულად დაუშრეტელი ენერჯიის წყარო, მაგალითად, ოკეანის წყლიდან სითბური ენერჯიის “ამოტუმბვით”, მაგრამ ასეთი ძრავას მუშაობის პრინციპი ეწინააღმდეგება თერმოდინამიკის მეორე კანონს.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის მათემატიკური გამოსახულება მიღებულია სითბური მანქანის მუშაობის ანალიზის შედეგად. ასეთ მანქანაში მიმდინარე ციკლური პროცესებისას სითბო მუშაობად გარდაიქმნება. განვიხილოთ **კარნოს ციკლის P-V დიაგრამა**. ციკლის შემადგენელი ყველა პროცესი შექცევადია (ნახ. 2.4).

ციკლის მიმდინარეობისას მუშა სხეული ღებლობს  $Q_1 - Q_2$  სითბოს და ასრულებს ციკლის ფართობის ტოლ  $W$  მუშაობას.

ამრიგად, სისტემაში რაიმე ცვლილების გარეშე იდეალურ მანქანაშიც კი შეუძლებელია გარემოდან სით-

ბოს შთანთქმა და ამ სითბოს (ენერჯიის) ეკვივალენტური მუშაობის გაცემა, ე.ი. ენერჯიების ურთიერთგარდაქმნისას მეორე კანონი გარკვეულ შეზღუდვებს აწესებს.



ნახ. 24. კარნოს ციკლის  $P$ - $V$  დიაგრამა

1.  $AB$  არის აირის იზოთერმული გაფართოების მრუდი  $V_1 \rightarrow V_2$  მოცულობამდე მუდმივ  $T_1$  ტემპერატურაზე. ამ დროს  $Q_1$  სითბოს რაოდენობა აირს მიეწოდება;
2.  $BC$  - ადიაბატური გაფართოების მრუდი  $V_2 \rightarrow V_3$  მოცულობამდე (ტემპერატურა მცირდება  $T_1$ -დან  $T_2$ -მდე);
3.  $CD$  -  $V_3 \rightarrow V_4$  მოცულობამდე იზოთერმული შეკუმშვის მრუდი მუდმივ  $T_2$  ტემპერატურაზე. ამ დროს აირი  $Q_2$  სითბოს კარგავს;
4.  $DA$  - აირის ადიაბატური შეკუმშვის მრუდი საწყის მდგომარეობამდე.

კარნოს ციკლმა მნიშვნელოვანი როლი შეასრულა თერმოდინამიკისა და თბოტექნიკის განვითარებაში. მან აჩვენა, რომ ამ ციკლის  $\eta$  მარგი ქმედების კოეფიციენტი არ არის დამოკიდებული მუშა სხეულის სახეობაზე.

კარნოს ციკლის მარგი ქმედების კოეფიციენტი ტოლია

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.9)$$

ეს განტოლება შეიძლება წარმოვადგინოთ სხვა სახითაც

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ან} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

ან

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.10)$$

კარნოს ელემენტარული ციკლისთვის (2.10) განტოლება ასე დაიწერება:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0,$$

$\frac{\delta Q}{T}$  ან  $\frac{Q}{T}$  სიდიდეს დაყვანილი სითბო ეწოდება.

კარნოს ციკლის დაყვანილ სითბოთა აღგებრული ჯამი:

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

ზღვრულ შემთხვევაში ეს ჯამი ინტეგრალად გარდაიქმნება. ამრიგად, გვექნება  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ . ინტეგრალთა თეორიიდან ცნობილია, რომ თუ ინტეგრალი ჩაკეტილ კონტურზე უდრის ნულს, მაშინ ინტეგრალქვეშა გამოსახულება

ფუნქციის სრული დიფერენციალია, ხოლო თვითონ ფუნქცია სისტემის მდგომარეობის ფუნქციაა. ფუნქცია განისაზღვრა კლაუზიუსის მიერ და მას ეწოდა *ენტროპია*

(S). ამრიგად, 
$$\frac{\delta Q}{T} = dS.$$

შექცევადი ციკლისათვის  $\frac{\delta Q}{T} < dS$ , ხოლო ნებისმიერი იზოთერმული პროცესისთვის ენტროპიის ცვლილება აკმაყოფილებს კლაუზიუსის უტოლობას:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.11)$$

კლაუზიუსის უტოლობა *თერმოდინამიკის მეორე კანონის მათემატიკური გამოსახულებაა*. მას იყენებენ როგორც შექცევადი, ისე შეუქცევი პროცესებისთვის. მაშასადამე,

**არსებობს სისტემის ენტროპიად წოდებული ექსტენსიური თვისება, რომლის კავშირი შთანთქმულ სითბოსა და სისტემის ტემპერატურასთან გამოსახება (2.11) განტოლებით.**

ენტროპია *სისტემის მდგომარეობის ფუნქციაა*, რადგან იგი სისტემის საწყისსა და საბოლოო მდგომარეობაზე დამოკიდებული და არა პროცესის გზაზე.

იზოლირებულ სისტემაში ენტროპიას პროცესის თავისთავადობის კრიტერიუმის როლი აკისრია. იზოლირებულ სისტემაში სითბოს გარემოსთან მიმოცვლა გამორიცხულია ანუ  $\delta Q = 0$  და  $dS \geq 0$ , ე.ი. ენტროპია იზრდება და წონასწორობის მდგომარეობაში მაქსიმუმს აღწევს.

**დასკვნა.** იზოლირებულ სისტემაში პროცესი თავისთავად მიმდინარეობს, თუ  $dS > 0$ . წონასწორობის დროს ენტროპია მაქსიმუმს აღწევს და  $dS = 0$ .

ენტროპიის ერთეულებია ჯ/მოლ·K ან კალ/მოლ·K.

გერმანელმა მეცნიერმა ლ. ბოლცმანმა დაადგინა ენტროპიის სტატისტიკური შინაარსი. მან დაამტკიცა, რომ სისტემის ენტროპია არის სისტემის უწყესრიგობის საზომი ანუ – მისი ქაოსურობის ხარისხის ზომა.

თუ სისტემაში სრული წესრიგია – ენტროპია მინიმალურია. სრულ ქაოსს შეესაბამება ენტროპიის მაქსიმუმი.

ზემოთ მოცემულ მაგალითებში პროცესების მამოძრავებელი ძალაა თერმოდინამიკური სისტემის გადასვლა უფრო მოწესრიგებუდიდან ნაკლებად მოწესრიგებულ მდგომარეობაში. ვინაიდან ენტროპია უწყესრიგობის საზომია, ყველა განხილული პროცესი ენტროპიის ზრდით მიმდინარეობს.

ამრიგად, ენტროპიის ზრდა გვიჩვენებს ნაწილაკთა სწრაფვას დეზინტეგრაციისკენ, ქაოსისკენ ანუ მეტად ალბათური მდგომარეობისაკენ. ბოლცმანის განტოლება ამყარებს კავშირს სისტემის  $S$  ენტროპიასა და მისი მდგომარეობის  $W$  თერმოდინამიკურ ალბათობას შორის:

$$S = k \ln W, \quad (2.12)$$

სადაც  $k$  ბოლცმანის მუდმივაა, რომელიც  $R$  აირის მუდმივასა და  $N_A$  ავოგადროს რიცხვის ფარდობის ტოლია:  $k=R/N_A$  (იხ. 2.10.1 თავი). ბოლცმანის ეს განტოლება თერმოდინამიკის ქვაკუთხელია.

ენტროპიის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე დგინდება გამოსახულებით:

$$dS = \frac{C_p dT}{T}.$$

ამ განტოლების ინტეგრებით მივიღებთ:

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1).$$

რეაქციის ენტროპიის ცვლილება გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალში

$$\Delta S_{T, \sigma}^{\circ} = \Delta S_{298, \sigma}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT . \quad (2.13)$$

იზოთერმული ფაზური გარდაქმნისას ენტროპია

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

სადაც  $L$  ფაზური გარდაქმნის სითბოა.

თუ თერმოდინამიკის პირველი კანონის  $dU = \delta Q - \delta W$  მათემატიკურ გამოსახულებაში  $\delta Q$ -ს ნაცვლად ჩავსვამთ  $TdS$ -ს, მივიღებთ *პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებულ განტოლებას* შექცევადი პროცესისათვის

$$dU = TdS - \delta W . \quad (2.14)$$

ეს არის *თერმოდინამიკის ფუნდამენტური განტოლება*.

### 2.5.1. თავისუფალი ენერჯია

ყველა რეალური სისტემა არაიზოლირებულია, მათი უმრავლესობა კი ღიაა. მსგავს სისტემებში ენტროპია ვერ განსაზღვრავს პროცესის მიმართულებას.

არაიზოლირებულ სისტემაში პროცესის მიმართულების განსაზღვრისას განიხილავენ არა მარტო სისტემას, არამედ მის გარემოსაც. დავუბრუნდეთ  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$  მეორე კანონის განტოლებას და განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც დახურული სისტემა ( $V = const$ ) სითბოს გარემოს გადასცემს. ამ პირობებში თუ  $\delta Q$ -ს ჩავანაცვლებთ  $dU$ -თი, მივიღებთ:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad TdS \geq dU . \quad (2.15)$$

იმავე მსჯელობით (როდესაც  $P = const$ ) მივიღებთ, რომ:

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0 \quad TdS \geq dH . \quad (2.16)$$

(2.15) და (2.16) პირობები ორი ახალი მდგომარეობის ფუნქციის  $A$  ჰელმჰოლცის ენერჯისა და  $G$  ჯიბის ენერჯის შემოღების საშუალებას იძლევა

$$dA = dU - TdS \quad ან \quad \Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (2.17)$$

$$dG = dH - TdS \quad ან \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.18)$$

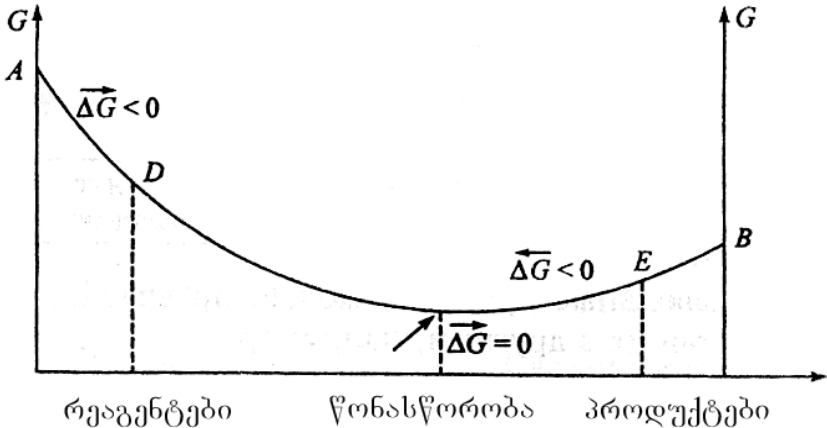
ჯიბის (ჰელმჰოლცის) ენერჯია შიგა ენერჯის ის ნაწილია, რომლის ხარჯზე სრულდება მუშაობა. იგი არც თუ იშვიათად “თავისუფალ” ენერჯიად ან იზობარულ პოტენციალად მოიხსენიება. შიგა ენერჯის დანარჩენი ნაწილი ე.წ. ბმული ენერჯია  $TdS$  ან  $T\Delta S$  სისტემაში რჩება. მას ენტროპია აკონტროლებს.

(2.17) და (2.18) განტოლებებს მეტად დიდი მნიშვნელობა ენიჭება, რადგან  $dG$  ( $\Delta G$ )-სა და  $dA$  ( $\Delta A$ )-თი სიდიდისა და ნიშნის დადგენით შესაძლებელია იზობარულ და იზოქორულ პირობებში მიმდინარე ნებისმიერი ქიმიური რეაქციის შესაძლებლობისა და თავისთავადობის შეფასება (2.4 ცხრილი). თუ  $dG$  ( $\Delta G$ ) და  $dA$  ( $\Delta A$ ) რეაქციის მსვლელობის შედეგად მინუს ნიშანს იღებს, პროცესი შესაძლებელია და თავისთავადი. დადებითი ნიშანი ამ პროცესის შეუძლებლობაზე მიგვითითებს. წონასწორობის მიღწევისას თავისუფალი ენერჯია მინიმალურია ( $dG = 0$ ,  $dA = 0$ ).

ენტროპიის, ჯიბსის და ჰელმჰოლცის ენერგიების ცვლილება  
სხვადასხვა პროცესში

სისტემა	მდგომარეობის თერმოდინამიკური ფუნქცია	ფუნქციების ცვლილება პროცესებში		
		თავისთავადში	წონასწორულში	არათავისთავადში
იზოლირებული	ენტროპია $S$	$dS > 0$ $(\Delta S > 0)$	$dS = 0$ $(\Delta S = 0)$ $d^2S < 0$	$dS < 0$ $(\Delta S < 0)$
არაიზოლირებული: იზობარულ-იზო- თერმული პროცესი	ჯიბსის ენერგია $G$	$dG < 0$ $(\Delta G < 0)$	$dG = 0$ $(\Delta G = 0)$ $d^2G > 0$	$dG > 0$ $(\Delta G > 0)$
იზოქორულ-იზო- თერმული პროცესი	ჰელმჰოლცის ენერგია $A$	$dA < 0$ $(\Delta A < 0)$	$dA = 0$ $(\Delta A = 0)$ $d^2A > 0$	$dA > 0$ $(\Delta A > 0)$

2.5 ნახ.-ზე ნახვენებია  $\Delta G$ -ს ცვლილება შექცევადი ქიმიური რეაქციისათვის



ნახ. 2.5. ჯიბსის ენერჯის ცვლილება ქიმიურ პროცესში

მაშასადამე, ჯიბსის თავისუფალი ენერჯია დახურულ და ღია სისტემებში პროცესის თავისთავადობის კრიტერიუმად შეიძლება გამოვიყენოთ, რაც ქიმიური პროცესების შეფასების ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდის საფუძველია (იხ. თავი 2.9)

## 2.5.2. თერმოდინამიკური პოტენციალი

*თერმოდინამიკურ პოტენციალს* მიეკუთვნება დამოუკიდებელი მაკროსკოპული პარამეტრების ზოგიერთი ფუნქცია, რომელიც სრულად ასახავს სისტემის თერმოდინამიკურ მდგომარეობას.

თუ ცნობილია თერმოდინამიკური პოტენციალი, როგორც პარამეტრთა რომელიმე სრული ნაკრების ფუნქცია,

დიფერენცირებითა და ინტეგრებით შესაძლებელია არა მარტო დანარჩენი პარამეტრების, არამედ სისტემის ნებისმიერი მაკროსკოპული მახასიათებლისა და მასში მიმდინარე თერმოდინამიკური პროცესის გაანგარიშება.

თერმოდინამიკური პოტენციალის გამოყენება თანამედროვე თერმოდინამიკაში ყველა გაანგარიშების საფუძველია; დამოუკიდებელი პარამეტრების ყოველი სრული ნაკრებისათვის არსებობს თავისი “ბუნებრივი” თერმოდინამიკური პოტენციალი, რომლის მეშვეობითაც გამოთვლები საგრძნობლად ადვილდება (ცხრილი 2.5).

დამოუკიდებელ ცვლადებად  $S$  ენტროპიისა და  $V$  მოცულობის შერჩევას შეესაბამება შიგა (შინაგან) ენერჯიად წოდებული თერმოდინამიკური პოტენციალი:  $dU \leq TdS - pdV$ . მიღებულია, რომ სისტემა მუდმივად ინარჩუნებს მასასა და შედგენილობას.

$S$  და  $p$  ცვლადებისას თერმოდინამიკური პოტენციალის ფუნქციას ასრულებს ენთალპია  $dH \leq TdS + Vdp$ .

$T$  ტემპერატურისა და  $V$  მოცულობის ცვლადების შერჩევას შეესაბამება  $A$  ჰელმჰოლცის თავისუფალი ენერჯია  $dA \leq -SdT - pdV$ .

$T$  ტემპერატურისა და  $p$  წნევის ცვლადების თერმოდინამიკურ პოტენციალს ეწოდება ჯიბსის თავისუფალი ენერჯია  $dG \leq -SdT + Vdp$ .

ცხრილი 2.5

**თერმოდინამიკური პოტენციალები**

ფიქსირებული პარამეტრები	თერმოდინამიკური პოტენციალები
$S, V, N$	შიგა ენერჯია
$S, p, N$	ენტალპია
$T, V, N$	ჰელმჰოლცის თავისუფალი ენერჯია
$T, p, N$	ჯიბსის თავისუფალი ენერჯია

## 2.6. ქიმიური წონასწორობის თერმოდინამიკა

რეაქცია არის ჰომოგენური ან ჰეტეროგენული. ერთი ფაზის ფარგლებში მიმდინარე რეაქცია ჰომოგენურია, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე – ჰეტეროგენული.

დაეუშვათ, რომ იდეალურ აირთა ნარევი ან იდეალურ თხევად ხსნარში მიმდინარე რეაქცია არის  $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$ . ეს რეაქცია შეიძლება წარიმართოს როგორც მარჯვნივ, ისე მარცხნივ.

**მარჯვნივ და მარცხნივ მიმდინარე პროცესების სიჩქარეების ( $V_1$  და  $V_2$ ) გათანაბრება სისტემაში ქიმიური წონასწორობის დამყარების ნიშანია:**

$$V_1 = k_1 C_A^a C_B^b = V_2 = k_2 C_E^e C_F^f.$$

ამ განტოლებაში  $C_A, C_B, C_E, C_F$  რეაქციებში მონაწილე კომპონენტთა კონცენტრაციებია,  $k_1$  და  $k_2$  – მარჯვნივ და მარცხნივ მიმდინარე რეაქციების სიჩქარეთა კონსტანტები.

**ქიმიური წონასწორობა სისტემის მდგომარეობაა, რომელშიც შექცევადად მიმდინარეობს ერთი ან რამდენიმე ქიმიური რეაქცია და მათი სიჩქარეები ტოლია.**

ქიმიური წონასწორობა რიცხობრივად წონასწორობის კონსტანტით განისაზღვრება. წონასწორობის კონსტანტა ( $K_C$ ) გამოითვლება ფორმულით:

$$K_C = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (2.19)$$

კვადრატული ფრჩხილები კონცენტრაციის გამოსახვისთვის გამოიყენება. წონასწორობა სისტემის პარციალური (წონასწორობის) წნევებითაც შეიძლება გამოისახოს:

$$K_p = (P_E^e \cdot P_F^f) / (P_A^a \cdot P_B^b).$$

სადაც  $P_E - E$  ნივთიერების პარციალური წნევა და ა.შ.

**მოცემულ ტემპერატურაზე წონასწორული კონცენტრაციების, ისევე, როგორც პარციალური წნევების ნამრავლის ფარდობა მუდმივი სიდიდეა.**

წონასწორობის კონსტანტა არაიდეალურ აირთა სისტემაში მიმდინარე რეაქციისათვის  $f$  ფუგიტიურობებით გამოისახება:

$$K_f = \frac{f_E^e \cdot f_F^f}{f_A^a \cdot f_B^b}.$$

რეალური ხსნარისთვის კონცენტრაციის ნაცვლად  $a$  აქტიურობით სარგებლობენ და (2.19) განტოლება იღებს შემდეგ სახეს:

$$K_a = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

ზემოთ მოყვანილი წონასწორობის კონსტანტის გამოსაანგარიშებელი შეფარდებები *მოქმედ მასათა კანონის* მათემატიკური გამოსახულებაა (იხ. 6.2 თავი).

### 2.6.1. რეაქციის იზოთერმისა და იზობარის განტოლებები. ლე შატელიე – ბრაუნის პრინციპი

როგორც აღინიშნა,  $\Delta G < 0$  უტოლობა რეაქციის თავისთავადობის კრიტერიუმია იზობარულ-იზოთერმულ პირობებში. თუ მორეაგირე აირები (ნივთიერებები) იდეალური აირის კანონებს ემორჩილება, მაშინ თერმოდინამიკური პოტენციალის ცვლილება გამოისახება შემდეგი განტოლებით (მოცემულია  $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$  პირობითი რეაქციისათვის):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_E^e P_F^f}{P_A^a P_B^b}, \quad (2.20)$$

სადაც  $\Delta G^\circ$  ჯიბსის ენერჯიის ცვლილებაა პროცესის მიმდინარეობისას სტანდარტულ პირობებში.

ქიმიური წონასწორობის დროს  $\Delta G = 0$ , ხოლო  $\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}$

შეფარდება არის წონასწორობის კონსტანტა, მაშასადამე

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (2.21)$$

$\Delta G^\circ$ -ის მნიშვნელობის ჩასმით (2.20) განტოლებაში მივიღებთ

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_E^e P_F^f}{P_A^a P_B^b}.$$

ამ განტოლებას რეაქციის იზოთერმის განტოლება ან, მისი ავტორის, ვანტ-ჰოფის განტოლება ეწოდება.

ზოგადად ვანტ-ჰოფის განტოლება შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

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

სადაც 
$$\Delta \ln P = \ln \frac{P_E^e P_F^f}{P_A^a P_B^b},$$

ხოლო  $\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}$  კომპონენტების საწყისი (არაწონასწორული)

პარციალური წნევების შეფარდებაა.

იმ შემთხვევაში, თუ

- $\Delta \ln P < \ln K_p$  და  $\Delta G < 0$  – რეაქცია თავისთავად მარცხნიდან მარჯვნივ მიმდინარეობს ( $E$  და  $F$  ნივთიერებების წარმოქმნით);

- $\Delta \ln P > \ln K_p$  და  $\Delta G > 0$  – რეაქცია საპირისპირო მიმართულებით მიმდინარეობს ( $A$  და  $B$  ნივთიერებების წარმოქმნით);
- $\Delta \ln P = \ln K_p$  და  $\Delta G = 0$  – სისტემაში დამყარებულია წონასწორობა.

$V = \text{const}$  და  $T = \text{const}$  პირობებში შეიძლება მივიღოთ ქიმიური რეაქციის იზოთერმის განტოლების სხვა ფორმა:

$$-\Delta A = RT(\ln K_c - \Delta \ln C),$$

სადაც  $\Delta A$  ჰელმჰოლცის თავისუფალი ენერჯის ცვლილებაა.

ამრიგად, თუ ცნობილია წონასწორობის კონსტანტა და კომპონენტების საწყისი პარციალური წნევები (კონცენტრაციები), რეაქციის იზოთერმის განტოლების საფუძველზე შესაძლებელია ნებისმიერი რეაქციის თავისთავადობისა და მიმართულების პროგნოზირება.

(2.21) განტოლებიდან გამომდინარეობს:

$$\ln K_p = -\Delta G^\circ / RT. \quad (2.22)$$

ეს განტოლება წონასწორობის კონსტანტას პირდაპირ აკავშირებს ჯიბის სტანდარტული თავისუფალი ენერჯის ცვლილებასთან.

(2.22) გამოსახულება საშუალებას იძლევა:

- $\Delta G^\circ$ -ის მიხედვით დადგინდეს წონასწორობის კონსტანტა ( $\Delta G^\circ$  იანგარიშება თერმოდინამიკური მონაცემების საფუძველზე);
- პირიქით,  $K_p$ -ს ექსპერიმენტული განსაზღვრით გაანგარიშდეს  $\Delta G^\circ$ .

წონასწორობის კონსტანტა ძალზე მნიშვნელოვანი პრაქტიკული პარამეტრია.  $K_p$  გვიჩვენებს, თუ რამდენად შესაძლებელია რეაქციის განხორციელება და რამდენად

დრმად მიმდინარეობს იგი ანუ როგორია ნივთიერებათა გარდაქმნის ხარისხი. თუ  $K_p \gg 1$ , პროცესი მიმართულია პროდუქტების მნიშვნელოვანი წარმოებისაკენ. თუ  $K_p \ll 1$ , ამ პროდუქტების რაოდენობა მცირეა და პროცესი არატექნოლოგიურად შეიძლება ჩაითვალოს.

ტექნოლოგიურ პრაქტიკაში რეაქცია, რომლის

- ▼  $K_p > 10^4$ , შეუქცევადია;
- ▼  $K_p < 10^{-4}$ , პრაქტიკულად განუხორციელებელია;
- ▼  $10^{-4} < K_p < 10^4$ , პრაქტიკულად შექცევადი რეაქციაა.

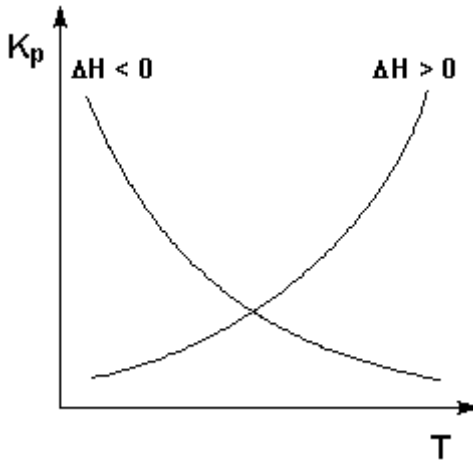
(2.22) განტოლების და ჯიბს-ჰელმჰოლცის გამოსახულების გამოყენებით მიიღება ე.წ. ქიმიური რეაქციის იზობარის განტოლება, რომელიც წონასწორობის კონსტანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას გამოხატავს. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება

$$\Delta G = \Delta H + \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P,$$

ხოლო იზობარის: 
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (2.23)$$

იზოქორული პროცესებისათვის  $\Delta A = \Delta A^\circ + RT \ln K$  (იზოთერმის განტოლება) და  $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$  (იზოქორის განტოლება). იზობარისა და იზოქორის განტოლებებიდან გამომდინარეობს, რომ ენდოთერმული რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა ტემპერატურის გაზრდით იზრდება (ვინაიდან ენდოთერმულ რეაქციაში  $\Delta H > 0$ , (2.23) განტოლების მარჯვენა მხარე დადებითია, შესაბამისად მისი მარცხენა მხარეც დადებითი უნდა იყოს. ეს კი

მიიღწევა  $K_p$ -ს გაზრდით). თუ რეაქცია ეგზოთერმულია ( $\Delta H < 0$ ), მაშინ  $K_p$  იზრდება ტემპერატურის შემცირებით (ნახ. 2.6). სხვაგვარად, ენდოთერმული რეაქციის სისრულე შესაძლებელია მაღალ ტემპერატურებზე, ხოლო ეგზოთერმულისა – დაბალზე.



ნახ. 2.6. წონასწორობის კონსტანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება

ქიმიური წონასწორობის თვისებრივი დამოკიდებულება გამოისახება ლე შატელიე – ბრაუნის პრინციპით, რომლის მიხედვით:

გარე ზემოქმედებით თერმოდინამიკური წონასწორობიდან გამოყვანილ სისტემაში ისეთი პროცესები აღიძვრება, რომელთა შედეგად სუსტდება ამ ზემოქმედებით გამოწვეული ეფექტი.

მაგალითად, სისტემის ტემპერატურის გაზრდისას მასში წარიმართება სითბოს შთანთქმით მიმდინარე პროცესები, ტემპერატურის დაწვევისას კი სითბოს გამოყოფით მიმდინარე

პროცესები. ლე შატელიე – ბრაუნის პრინციპი საშუალებას იძლევა წონასწორობის დეტალური ანალიზის გარეშე განისაზღვროს წონასწორობის წანაცვლების მიმართულება.

## 2.7. ქიმიური სწრაფვა

ნივთიერების მიდრეკილებას რეაქციისადმი ქიმიურ სწრაფვას უწოდებენ.

*ქიმიური სწრაფვა* (აღინიშნება  $M$ -ით) მდგომარეობის ფუნქციაა, რომელიც ახასიათებს მაკროსკოპული სისტემის ყოველი ნივთიერების ქიმიური ურთიერთქმედების უნარს. იგი განისაზღვრება, როგორც ჯიბსის ენერჯიის კერძო წარმოებული რეაქციის სისრულის ხარისხით ( $\xi$ ):

$$M = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} . \quad (2.24)$$

$$T = const \text{ და } P = const \text{ დროს } M \partial \xi = -\partial G .$$

*რეაქციის სისრულის ხარისხი* არის გარკვეულ დროში რეაქციის ნებისმიერი კომპონენტის ( $i$ ) მოლთა რიცხვის ( $n_i$ ) ფარდობა მის სტექიომეტრიულ კოეფიციენტთან ( $\nu_i$ ). დიფერენციალური სახით ეს სიდიდე შემდეგი ფარდობით ჩაიწერება:

$$d\xi = dn_i / \nu_i .$$

თუ  $M > 0$ , რეაქცია მარჯვნივ მიმდინარეობს, ხოლო თუ  $M < 0$  – საპირისპირო მიმართულებით. წონასწორობას განსაზღვრავს  $M = 0$  პირობა.  $M$ -ის ერთეულია ჯ/მოლ.

ქიმიური სწრაფვა სტანდარტულ პირობებში გამოისახება შემდეგნაირად:

$$M^o = -\Delta G^o = RT \ln K_p. \quad (2.25)$$

(2.25) განტოლებისა და იზობარულ-იზოთერმულ პროცესში მაქსიმალური მუშაობის გამოსახულების  $W_m = -\Delta G$  გამოყენებით მივიღებთ:

$$M^o = W_m = -\Delta G^o.$$

## 2.8. ნერნსტის სითბური თეორემა და კლანკის პოსტულატი (თერმოდინამიკის მესამე კანონი)

ნერნსტი სწავლობდა ჯიბს-ჰელმჰოლცის სახეცვლილი ფორმის  $(\Delta G - \Delta H = T(\partial \Delta G / \partial T)_p)$ -სა და  $\Delta A - \Delta U = T(\partial \Delta A / \partial T)_v$  განტოლებების  $T(\partial \Delta G / \partial T)_p$  და  $T(\partial \Delta A / \partial T)_v$  წევრებს და მივიდა დასკვნამდე, რომ აბსოლუტურ ნულთან მიახლოებისას ორივე სიდიდე ბევრად უფრო სწრაფად მცირდება, ვიდრე  $T$ -ს პროპორციულად ანუ როდესაც  $T \rightarrow 0$ , მაშინ  $-\partial \Delta G / \partial T = \Delta S \rightarrow 0$ .

აქედან გამომდინარეობს, რომ:

- 1)  $\partial \Delta G / \partial T = 0 (T \rightarrow 0)$  და
- 2)  $\Delta G = \Delta H (T \rightarrow 0)$ .

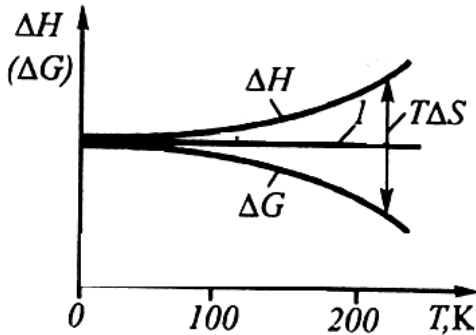
შესაბამისად,  $\Delta A = \Delta U (T \rightarrow 0)$ .

მაშასადამე, როდესაც  $T \rightarrow 0$ , იზოთერმული პროცესები ენტროპიის ცვლილების გარეშე მიმდინარეობს.

- დასკვნა. აბსოლუტურ ნულთან მიახლოებისას ჯიბსის თავისუფალი ენერჯისა  $(\Delta G)$  და ენთალპიის  $(\Delta H)$  ცვლილების მრუდებს აბსცისის ღერძის პარალელური საერთო მხები (1) აქვს (ნახ. 2.7). მოცემულ განტოლებებში ე.წ. თერმოდინამიკის

მესამე კანონის (საწყისის) არსია, რომელიც ტემპერატურათა აბსოლუტური ნულის მიუღწევლობის უფრო ზოგადი პრინციპის შედეგია.

- პლანკის პოსტულატი კი ადგენს, რომ აბსოლუტურ ნულზე არა მარტო  $\Delta S$ , არამედ სუფთა მყარი ფაზის ენტროპიაც ნულს უტოლდება ანუ  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ .



ნახ. 2.7. ენთალპიისა და თავისუფალი ენერჯის ცვლილება

წარმოდგენილმა სისტემამ თერმოდინამიკურ ფუნქციითა გაანგარიშება ბევრად გაამარტივა. მართლაც,  $S_0 = 0$  პოსტულატიდან გამომდინარე:

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT .$$

კვლავ დავუბრუნდეთ ნახაზს. მრუდების საერთო სახეა  $\Delta H = f(T)$  და  $\Delta G = f(T)$ . მოცემულ წერტილში  $\Delta H = f(T)$  მრუდის მხედის დახრა ახასიათებს  $\partial H / \partial T = C_p$ -ს, ხოლო  $\Delta G = f(T)$ -ს მრუდის მხედის დახრა

$\partial G / \partial T = -S$ . დაბალ ტემპერატურაზე  $T\Delta S$  სხვაობა მეტად მცირეა და ტემპერატურის მომატებით მნიშვნელოვნად იზრდება.

იმის გამო, რომ ფაზის ენტროპია ყოველთვის დადებითია,  $-T\Delta S$  წევრი  $= -T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$  ნებისმიერ ტემპერატურაზე

უარყოფითია და  $\Delta G < \Delta H$ .

არ უნდა დაგვაფიქვდეს, რომ ნერნსტის სითბური თეორემა და პლანკის პოსტულატი არ არის თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების შედეგი. ვინაიდან ნერნსტის თეორემას მრავალ მნიშვნელოვან თერმოდინამიკურ შედეგამდე მივყავართ, მას ხშირად თერმოდინამიკის მესამე კანონსაც უწოდებენ.

## 2.9. თავისუფალი ენერჯიის მინიმიზაციისა და ენტროპიის მაქსიმიზაციის მეთოდები

ქიმიური წონასწორობის გაანგარიშების თემოდინამიკური მეთოდები მრავალი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის პროგნოზირებისა და შეფასების საშუალებას იძლევა. ამას კი უდიდესი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, რადგან იმავე პარამეტრების მიღება ექსპერიმენტულად მოითხოვს დიდ დროს, შრომასა და მასალების დიდ რაოდენობას.

კვლევის თემოდინამიკური მეთოდები ემყარება ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიისა და წონასწორობის კონსტანტის განსაზღვრას ტაბულირებული თერმოქიმიური მონაცემების საფუძველზე.

განვიხილოთ ძირითადი კლასიკური და გამარტივებული მეთოდები:

- I. ქიმიური რეაქციის ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილების  $(\Delta G_{T,\theta}^o)$  განსაზღვრა  $\Delta G_{T,\theta}^o = \Delta H_{T,\theta}^o - T\Delta S_{T,\theta}^o$  გამოსახულების გამოყენებით (კლასიკური მეთოდი).

$\Delta G_{T,\sigma}^o$ -ის გამოთვლისას საჭიროა რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა სტანდარტული მოლური ენთალპიების ( $\Delta H_{298}^o$ ), სტანდარტული მოლური ენტროპიებისა ( $S_{298}^o$ ) და  $C_{P,T} = f(T)$  ფუნქციის ცოდნა.

გამოთვლის მიმდინარეობა:

1. რეაქციის სითბური ეფექტის (ენთალპიის ცვლილების) დადგენა სტანდარტულ პირობებში:

$$\Delta H_{298,\sigma}^o = \sum (n_i \Delta H_i^o)_{\text{პროდ.}} - \sum (n_i \Delta H_i^o)_{\text{რეაგ.}},$$

სადაც  $n_i$  რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა სტექიომეტრიული კოეფიციენტებია.

2. რეაქციის ენტროპიის ცვლილების დადგენა სტანდარტულ პირობებში:

$$\Delta S_{298,\sigma}^o = \sum (n_i S_i^o)_{\text{პროდ.}} - \sum (n_i S_i^o)_{\text{რეაგ.}}.$$

სადაც  $S_i^o$  რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა სტანდარტული აბსოლუტური ენტროპიაა.

3.  $C_{P,T} = f(T)$  ფუნქციის დადგენა. ყველაზე ხშირად  $C_{P,T} = a + bT + c'T^{-2} + cT^2$  გამოსახულება გამოიყენება.

მაშინ

$$\Delta C_{P,T} = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2} + \Delta cT^2,$$

სადაც  $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$  რეაქციის მიმდინარეობისას ამ კოეფიციენტთა ცვლილებაა

$$\Delta a = \sum (n_i a_i) = \sum (n_i a_i)_{\text{პროდ.}} - \sum (n_i a_i)_{\text{რეაგ.}},$$

$$\Delta b = \sum (n_i b_i) = \sum (n_i b_i)_{\text{პროდ.}} - \sum (n_i b_i)_{\text{რეაგ.}} \quad \text{და ა.შ.}$$

4.  $\Delta H_{T,\sigma}^0 = f(T)$  და  $\Delta S_{T,\sigma}^0 = f(T)$  ფუნქციების განსაზღვრა:

$$\begin{aligned} \Delta H_{T,\sigma}^0 &= \Delta H_{298,\sigma}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT = \\ &= \Delta H_{298,\sigma}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2} + \Delta cT^2) dT \quad (\text{კირსჰოვის კანონი}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{T,\sigma}^0 &= \Delta S_{298,\sigma}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT = \Delta S_{298,\sigma}^0 + \\ &+ \int_{298}^T \frac{(\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2} + \Delta cT^2)}{T} \cdot dT. \end{aligned}$$

5.  $\Delta G_{T,\sigma}^0 = \Delta H_{T,\sigma}^0 - T\Delta S_{T,\sigma}^0$  განტოლების ამოხსნა.

II. ქიმიური რეაქციის ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებების  $(\Delta G_{T,\sigma}^0)$  გამოთვლა  $\Delta G_{T,\sigma}^0 = \Delta H_{T,\sigma}^0 - T \left( \frac{\partial \Delta G_{T,\sigma}^0}{\partial T} \right)_P$  გამოსახულების გამოყენებით (კლასიკური მეთოდი).

$\Delta G_{T,\sigma}^0$ -ის დასადგენად საჭიროა  $\Delta H_{298}^0$ -ის, ნივთიერებათა წარმოქმნის სტანდარტული იზობარული პოტენციალებისა  $(\Delta G_{298}^0)$  და  $C_p = f(T)$  ფუნქციის განტოლების ცოდნა:

1. სითბური ეფექტის დადგენა სტანდარტულ პირობებში (იხ. წინა მეთოდი);

2. ქიმიური რეაქციის ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილების  $(\Delta G_{298}^0)$  დადგენა

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (n_i \Delta G_{i,298}^0) = \sum (n_i \Delta G_{i,298}^0)_{\text{პროდ.}} - \sum (n_i \Delta G_{i,298}^0)_{\text{რეაგ.}} ;$$

3.  $\Delta C_{p,T} = f(T)$  ფუნქციის დადგენა; მაგალითად:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2};$$

4. მიღებული განტოლების ინტეგრებით და მასში  $\Delta H_{298}^0$  -სა და  $T = 298K$  -ის ჩასმით,  $\Delta H_0$  ინტეგრების კონსტანტის განსაზღვრა:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298,\phi}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b (298)^2 + \Delta c' \cdot (298)^{-1};$$

5. ნებისმიერი ტემპერატურისათვის  $\Delta G_{T,\phi}^0$  -ის გამოსახვა განტოლებით

$$\Delta G_{T,\phi}^0 = \Delta H_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c' T^{-1} + yT \quad (2.26)$$

და ინტეგრების მეორე კონსტანტის ( $y$ ) დადგენა. მისი დადგენისთვის (2.26) განტოლებაში ჩავსვათ  $\Delta G_{298,\phi}^0$ ,  $T = 298 K$  და  $\Delta H_0$ -ის ზემოთ მიღებული მნიშვნელობა:

$$y = (\Delta G_{298,\phi}^0 - \Delta H_0) / 298 + \Delta a \cdot \ln 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot 298^{-2};$$

6. მიღებული ინტეგრების კონსტანტების ჩასმით (2.26) გამოსახულებაში განვსაზღვრავთ  $\Delta G_{T,\phi}^0$ .

III. ქიმიური რეაქციის ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის ( $\Delta G_{T,\phi}^0$ ) ცვლილების დადგენა შვარცმან-ტემკინის დაჩქარებული მეთოდით.

მეთოდის საფუძველი არის

$$\Delta G_{T,\phi}^0 = \Delta H_{T,\phi}^0 - T \Delta S_{T,\phi}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

გამოსახულება, რომელშიც  $\Delta C_p$  -ს ნაცვლად მისი ტემპერატურული ფუნქციაა ჩასმული ( $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}$ ).

ინტეგრებით მიიღება:

$$\Delta G_{T,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T \Delta S_{298,r}^0 - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_{-2}),$$

სადაც

$$M_0 = \frac{\ln T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1,$$

$$M_1 = \frac{(T - 298,15)^2}{2T},$$

$$M_{-2} = \frac{(T - 298,15)^2}{2(298,15)^2 T^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right)^2,$$

$M_0, M_1, M_{-2}$  ტაბულირებულია (იხ. დანართი).

$K_p$ -ზე გადასვლისათვის გამოიყენება შემდეგი განტოლება

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{T} + \Delta S_{298}^0 + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_{-2}. \quad (2.27)$$

IV. ქიმიური რეაქციის ჯიბის თავისუფალი ენერჯის ცვლილების ( $\Delta G_{T,r}^0$ ) დადგენა ულისის მიხედვით (გამარტივებული მეთოდი).

- ულისის პირველ მიახლოებაში დაშვებულია, რომ  $\Delta C_p = 0$ , ე.ი. რეაქციის მიმდინარეობისას სისტემის სითბოტევადობა არ იცვლება. ამრიგად  $\Delta G_{T,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T \Delta S_{298,r}^0$ .
- ულისის მეორე მიახლოებაში უგულებელყოფილია სითბოტევადობის ტემპერატურაზე

დამოკიდებულება ანუ მიჩნეულია, რომ  
 $\Delta C_p = \Delta C_{p,298} = const.$

ამ შემთხვევაში ულიხის მიერ შემოთავაზებულ განტოლებას შემდეგი სახე აქვს:

$$\Delta G_{T,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 - T\Delta S_{298,r}^0 - \Delta C_{p,298} TM_0;$$

- ანგარიში ულიხის მესამე მიახლოებით (კლასიკური მეთოდების მსგავსად) შრომატევადია და გამოსადეგია იმ შემთხვევაში, თუ ცნობილია გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალებში  $C_p = f(T)$  ფუნქციის მნიშვნელობები.

განხილული მეთოდები  $\Delta G_{T,r}^0$ -ს გაანგარიშების შედეგების სიზუსტის ზრდის მიმართულებით შემდეგნაირად განლაგდება: ულიხის პირველი მიახლოება  $\rightarrow$  ულიხის მეორე მიახლოება  $\rightarrow$  შვარცმან-ტემკინის მეთოდი  $\rightarrow$  კლასიკური მეთოდი.

კლასიკური მეთოდები დამყარებულია თერმოდინამიკის ძირითად დებულებებზე. გამარტივებული ხერხები იმავე დებულებებს ეფუძნება, მაგრამ მათში  $\Delta G_{T,r}^0$ -ს გაანგარიშების გასამარტივებლად მიიღება რიგი დაშვებები, რომლებიც მოქმედებს გაანგარიშების შედეგების სიზუსტეზე. მიუხედავად ამისა, მათი გამოყენება მიზანშეწონილია რეაქციის თერმოდინამიკური პარამეტრების თვისებრივი შეფასებისას.

## 2.10. სტატისტიკური თერმოდინამიკის ელემენტები

ძირითადი თერმოდინამიკური პარამეტრები – ტემპერატურა და წნევა, რომელთა მეშვეობითაც აიწერება საკვლევი სისტემის მაკროსკოპული მდგომარეობა,

სტატისტიკური ბუნებისაა (გამოსახავს ნივთიერების თვისებებს, რომლებიც ნაწილაკთა დიდი რიცხვითაა განპირობებული). მაგალითად, აირის ტემპერატურა განისაზღვრება მოლეკულების საშუალო კინეტიკური ენერგიით; აირის წნევა კი ჭურჭლის კედელთან მოლეკულების დიდი რიცხვის დაჯახების ჯამური ეფექტია.

მოცულობა და აირის სიმკვრივე დამოკიდებულია ტემპერატურასა და წნევაზე ანუ სტატისტიკური ხასიათის სიდიდეებზე. უმთავრესი თერმოდინამიკური ფუნქციები – ენთალპია, ენტროპია, ჯიბსის ენერგია, ჰელმჰოლცის ენერგია დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, წნევაზე და მოცულობაზე ანუ ეს ფუნქციებიც დაკავშირებულია სტატისტიკური ხასიათის სიდიდეებთან.

თერმოდინამიკის მეორე კანონიც სტატისტიკურია. როგორც ვთქვით, ამ ფიზიკური კანონის არსი ისაა, რომ ნებისმიერი სისტემა ბუნებრივად ნაკლებად ალბათური მდგომარეობიდან მეტი ალბათობის მქონე მდგომარეობისაკენ მიისწრაფვის (იხ. 2.5 თავი). თერმოდინამიკის მეორე კანონი ამტკიცებს, რომ არსებობს ენტროპია და იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე თავისთავადი პროცესები აუცილებლად ენტროპიის ზრდით მიმდინარეობს. ენტროპიის სტატისტიკური შინაარსი დაადგინა გერმანელმა მეცნიერმა ლ. ბოლცმანმა (1872 წ.).

რეალური პროცესების შეუქცევადობისა და ენტროპიის ზრდის კანონის ღრმა ფიზიკური არსის გაგება *სტატისტიკური თერმოდინამიკის (სტატისტიკური ფიზიკის ნაწილი)* გარეშე შეუძლებელია.

ნებისმიერი სისტემის მდგომარეობა შეიძლება ორნაირად აიწეროს:

- ტემპერატურის, მოცულობისა და წნევის – სისტემის *მაკრომდგომარეობის მახასიათებლების* მეშვეობით;

- ნივთიერების თითოეული ნაწილაკის თვისებების – სივრცეში მდებარეობის, მასის, სიჩქარისა და მოძრაობის მიმართულების – სისტემის მიკრომდგომარეობის მახასიათებლების მეშვეობით.

განვიხილოთ აირის რაღაც რაოდენობა, რომელიც  $p$ ,  $V$ ,  $T$  თერმოდინამიკური პარამეტრებით ხასიათდება. უცვლელი გარე პირობების შემთხვევაში აირის მაკრომდგომარეობა არ იცვლება ( $p$ ,  $V$ ,  $T$  მუდმივია), თუმცა მოლეკულების ქაოსური მოძრაობის გამო, მათი სიჩქარეები და სივრცეში მდებარეობა სწრაფად ცვლადია.

**მოცემულ მაკრომდგომარეობას მიკრომდგომარეობათა დიდი რიცხვი შეესაბამება. ამ სიდიდეს  $W$  თერმოდინამიკური ალბათობა ეწოდება.**

**$W$  სიდიდე მოცემული მაკრომდგომარეობის ალბათობის საზომია. რაც უფრო მეტია  $W$ , მით უფრო ალბათურია მდგომარეობა.**

თერმოდინამიკური ალბათობა მთელი დადებითი რიცხვით გამოისახება. მოლეკულები ერთმანეთისგან სივრცეში მდებარეობითა და ენერჯით განსხვავდება. ამიტომ აირის მდგომარეობის აღსაწერად ცნობილი უნდა იყოს როგორც მოლეკულის სივრცეში მდებარეობა, ისე მისი  $p = mv$  იმპულსი ( $m$  მოლეკულის მასაა,  $v$  – მოლეკულის სიჩქარე).

მოცემული მაკრომდგომარეობის შესაბამისი მიკრომდგომარეობების რიცხვის განსაზღვრისათვის, სტატისტიკურ თერმოდინამიკაში შემოღებულია *ფაზური სივრცის* ცნება. მაგალითად, ერთატომიანი მოლეკულის მდგომარეობა ხასიათდება  $x$ ,  $y$ ,  $z$  სამი კოორდინატით და იმპულსის  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  სამი კომპონენტით.

ამრიგად, მოლეკულის მდგომარეობას დროის მოცემულ მომენტში შეესაბამება ექვსგანზომილებიანი ფაზური სივრცის რომელიღაც წერტილი.

თუ  $N_i$  მოლეკულისაგან შემდგარი ჯგუფის კოორდინატები  $(x, x + dx)$ ,  $(y, y + dy)$ ,  $(z, z + dz)$ , ხოლო იმპულსის კომპონენტები  $(p_x, p_x + d p_x)$ ,  $(p_y, p_y + d p_y)$ ,  $(p_z, p_z + d p_z)$  ინტერვალებში თავსდება, მაშინ მოლეკულები ფაზური სივრცის  $dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$  მოცულობას იკავებენ. ფაზურ სივრცეს ფაზურ უჯრედებად ყოფენ და თითოეულ უჯრედში მოლეკულების რიცხვს ითვლიან. მოცემულ მაკრომდგომარეობას სხვადასხვა უჯრედში  $N_1, N_2, \dots, N_k$  მოლეკულების რიცხვი შეესაბამება.

იდეალური აირის მოლეკულების განხილვისას სარგებლობენ ბოლცმანის სტატისტიკით, რომლის თანახმად:

- ფაზურ სივრცეში მოლეკულების ნებისმიერი განლაგება თანაბრად შესაძლებელია;
- ფაზურ უჯრედში მოლეკულების მოცემული განაწილება მოცემულ მაკრომდგომარეობას ქმნის;
- ფაზურ უჯრედში მოლეკულების გადაადგილება ახალ მიკრომდგომარეობას არ იძლევა;
- ორი მოლეკულის გადანაცვლება ორ ფაზურ უჯრედში ახალ მიკრომდგომარეობას შეესაბამება.

მიკრომდგომარეობათა რიცხვის განსაზღვრის ხერხი განვიხილოთ მარტივი სისტემის მაგალითით, რომელიც ფაზურ სივრცეში განლაგებული სამი ერთნაირი  $a, b, c$  მოლეკულისაგან შედგება. ფაზური სივრცე წარმოსახვით დაყოფილია სამ მოცულობით ტოლ ფაზურ უჯრედად. თითოეული მოლეკულა, მისი მოძრაობის ქაოსურობის

გამო, ნებისმიერ მომენტში შეიძლება ამ სამიდან ნებისმიერ უჯრედში იმყოფებოდეს ანუ მოლეკულების ნებისმიერი განლაგება თანაბრადაა შესაძლებელი.

განვსაზღვროთ უჯრედში მოლეკულების შესაძლო განაწილების თერმოდინამიკური ალბათობა ანუ მოცემული მაკრომდგომარეობის შესაბამისი მიკრომდგომარეობათა რიცხვი. თუ სამივე მოლეკულა ერთ უჯრედშია მოთავსებული, მაშინ თერმოდინამიკური ალბათობა 1-ის ტოლია ( $W=1$ ) (გადაადგილება თითოეული უჯრედის შიგნით  $W$ -ს არ ცვლის). ასეთი მაკრომდგომარეობა შეიძლება იყოს სამი:

უჯრედის ნომერი	1	2	3
ერთი მიკრომდგომარეობა, რომელიც მოცემულ მაკრომდგომარეობას შეესაბამება	$a \ b \ c$	–	–

როდესაც 1-ელ უჯრედში ორი მოლეკულაა, მეორეში – ერთი, ხოლო მესამეში – არც ერთი, მაშინ  $W=3$ , რადგან 1, 2, 3 უჯრედებს შორის  $a$ ,  $b$  და  $c$  მოლეკულების 3 გადაადგილებაა შესაძლებელი:

უჯრედის ნომერი	1	2	3
სამი მიკრომდგომარეობა, რომელიც მოცემულ მაკრომდგომარეობას შეესაბამება	$a \ b$	$c$	–
	$a \ c$	$b$	–
	$b \ c$	$a$	–

ამრიგად, თერმოდინამიკური ალბათობა  $W = 3$ : თითოეულ მაკრომდგომარეობას 3 მიკრომდგომარეობა შეესაბამება.

მოლეკულების თანაბარი განაწილებისას (თითო მოლეკულა თითოეულ უჯრედში)  $W = 6$ , ვინაიდან 1, 2, 3 ფაზურ უჯრედში  $a, b, c$  მოლეკულების ექვსი სხვადასხვა განლაგებაა შესაძლებელი:

უჯრედის ნომერი	1	2	3
ექვსი მიკრომდგომარეობა, რომელიც მოცემულ მაკრომდგომარეობას შეესაბამება	$a$	$b$	$c$
	$a$	$c$	$b$
	$b$	$c$	$a$
	$b$	$a$	$c$
	$c$	$b$	$a$
	$c$	$a$	$b$

მოცემულ მაკრომდგომარეობას ექვსი მიკრომდგომარეობა შეესაბამება.

**მაშასადამე, მაქსიმალური თერმოდინამიკური ალბათობა მიიღწევა მოლეკულების ფაზურ უჯრედებში თანაბარი განაწილებისას.**

თერმოდინამიკური ალბათობის განსაზღვრისათვის კომბინაციათა  $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$  საერთო რიცხვი უნდა გაიყოს გადაადგილებათა რიცხვზე თითოეულ უჯრედში:

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3;$$

$$W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

(ნულის ფაქტორიალი უდრის 1-ს).

ზოგად შემთხვევაში თერმოდინამიკური ალბათობა კომბინატორიკის ცნობილი ფორმულით გამოითვლება:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_n!}, \quad (2.28)$$

სადაც  $n$  უჯრედების საერთო რიცხვია; ხოლო  $N_1, N_2, \dots, N_n$  შესაბამისად მოლეკულების რიცხვი 1, 2, ...,  $n$  უჯრედებში.

$n$  უჯრედებს შორის  $N$  მოლეკულების თანაბარი განაწილებისას  $W_m$  მაქსიმალური თერმოდინამიკური ალბათობა უდრის

$$W_m = \frac{N!}{\left[ \left( \frac{N}{n} \right)! \right]^n}. \quad (2.29)$$

თუ  $n=15$  და  $n=3$ , მაშინ  $W_m = 7,6 \cdot 10^5$ ;

თუ  $n=20$  და  $n=4$ , მაშინ  $W_m = 1,173 \cdot 10^{10}$ .

მოკლეულების რიცხვის გაზრდით თანაბარი განაწილების ალბათობა ძალიან სწრაფად იზრდება, ამიტომ ჩვეულებრივი აირი, რომლის 1 მოლში  $6,022 \cdot 10^{23}$  ნაწილაკია, თანაბრად ნაწილდება მთელ მოცულობაში.

სტატისტიკურ თერმოდინამიკაში პოსტულირებულია, რომ ყველა იზოლირებული სისტემა მეტი ალბათობის მქონე მდგომარეობისაკენ მიისწრაფვის; ამ დროს იზოლირებული სისტემის თერმოდინამიკური ალბათობა მაქსიმუმს უახლოვდება. ამრიგად, თერმოდინამიკური ალბათობის მაქსიმუმს სისტემის წონასწორული მდგომარეობა შეესაბამება.

### 2.10.1. ენტროპია და ალბათობა

იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე ყველა შეუქცევო პროცესისათვის ენტროპია და თერმოდინამიკური ალბათობა იზრდება და წონასწორობის მდგომარეობაში მაქსიმუმს აღწევს.

სტატისტიკურ თერმოდინამიკაში მტკიცდება, რომ სისტემის  $S$  ენტროპია მისი მდგომარეობის  $W$  თერმოდინამიკური ალბათობის ფუნქციაა:

$$S = f(W). \quad (2.30)$$

განვიხილოთ ორი თერმოდინამიკური სისტემა, რომელთა ენტროპიებია  $S_1$  და  $S_2$ , თერმოდინამიკური ალბათობები – კი  $W_1$  და  $W_2$ . ამ სისტემებიდან შევადგინოთ ერთი სისტემა, რომლის ენტროპია და ალბათობა გამოისახება  $S$  და  $W$  სიდიდეებით.

ენტროპია ადიტიური სიდიდეა. წონასწორული სისტემის ენტროპია სისტემაში შემავალი ქვესისტემების ენტროპიათა ჯამის ტოლია:

$$S = S_1 + S_2. \quad (2.31)$$

რთული მოვლენის ალბათობა ამ მოვლენის შემადგენელ მოვლენათა ალბათობების ნამრავლის ტოლია:

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (2.32)$$

მთელი სისტემისათვის და მისი ორივე ნაწილისათვის (2.30) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ

$$S = f(W); \quad S_1 = f(W_1); \quad S_2 = f(W_2). \quad (2.33)$$

(2.31) – (2.33) განტოლებათა თანახმად, ენტროპია ალბათობასთან დაკავშირებულია თანაფარდობით:

$$S = f(W) = k \ln W, \quad (2.34)$$

სადაც  $k$  მუდმივა (ბოლცმანის მუდმივა) ყველა სისტემისთვის ერთნაირია.

მართლაც, (2.34)-ის მიხედვით,

$$S = k \ln W; \quad S_1 = k \ln W_1 \quad \text{და} \quad S_2 = k \ln W_2. \quad (2.35)$$

(2.32)-ის ჩასმით (2.35)-ის პირველ გამოსახულებაში, ვღებულობთ:

$$S = k \ln(W_1 W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2. \quad (2.36)$$

(2.35) გამოსახულებების გათვალისწინებით  $S_1$  და  $S_2$ -ისთვის ვღებულობთ (2.31) თანაფარდობას, რაც ამტკიცებს (2.34) განტოლების მართებულობას.

ბოლცმანის მიერ დადგენილი (2.34) თანაფარდობა სტატისტიკური თერმოდინამიკის ძირითად კანონს გამოსახავს. ეს განტოლება აკავშირებს კლასიკური თერმოდინამიკის მეორე კანონის ძირითად ფუნქციას – ენტროპიას სტატისტიკური თერმოდინამიკის ძირითად სიდიდესთან – თერმოდინამიკურ ალბათობასთან:

$$S = k \ln W.$$

მაშასადამე, სტატისტიკური თერმოდინამიკის ძირითადი განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ

**სისტემის ენტროპია მისი მდგომარეობის თერმოდინამიკური ალბათობის პროპორციულია.**

სტატისტიკური თერმოდინამიკის უმნიშვნელოვანესი შედეგია თერმოდინამიკური სიდიდეების სტატისტიკური არსის დადგენა. ეს საშუალებას გვაძლევს თერმოდინამიკის კანონები გამოვიყვანოთ სტატისტიკური თერმოდინამიკის ზოგადი წარმოდგენების საფუძველზე და თერმოდინამიკური სიდიდეები გამოვთვალოთ კონკრეტული სისტემებისათვის.

### 3. ხსნარი და თერმოდინამიკური ახტიურობა

*ხსნარი* ორი ან მეტი კომპონენტის მაკროსკოპულად ჰომოგენური ნარევი, რომელიც წარმოქმნის თერმოდინამიკურად წონასწორულ სისტემას.

არსებობს აირადი, თხევადი და მყარი ხსნარები. აირადი ხსნარი აირთა ნარევი, თხევადი ხსნარი სითხისა და მყარი ნივთიერების ან სითხისა და აირის ნარევი. მყარ ხსნარში ყველა კომპონენტი მყარია.

პრაქტიკულად ყველა სითხე, რომელიც ბუნებაში გვხვდება (ზღვის წყალი, ნავთობი და ა. შ.) ხსნარია. გვხვდება მყარი ხსნარებიც – ყველა კრისტალური ნივთიერება მყარი ხსნარია, ვინაიდან აბსოლუტურად სუფთა ნივთიერების მიღება შეუძლებელია.

ხსნარის დაყოფა *გამხსნელად* და *გახსნილ ნივთიერებებად* პირობითია. ჩვეულებრივ, გამხსნელი ის კომპონენტია, რომელიც რაოდენობრივად მეტია. ამ თვალსაზრისით, ჰაერი ჟანგბადის, ნახშირორჟანგის, ინერტული აირების, აგრეთვე წყალბადის, ოზონისა და სხვა აირთა ბუნებრივი ხსნარია აზოტში, ვინაიდან ჰაერის შედგენილობაში 78 % აზოტია.

ტერმინი “ხსნარი” ძირითადად თხევადი ხსნარის აღმნიშვნელია. თხევადი ხსნარის გამხსნელად ყველაზე ხშირად წყალი და ორგანული ნივთიერებები (სპირტი, მუავა, ეთერი და ა.შ.) გამოიყენება.

შემდგომ გამხსნელი აღინიშნება A-თი, ხოლო გახსნილი ნივთიერება – B, C, D-თი და ა.შ.

გამხსნელი და გახსნილი ნივთიერებები პოლარული ან არაპოლარული შეიძლება იყოს. ჯერჯერობით არა გვაქვს მათემატიკური ფორმულა, რომელიც ამა თუ იმ ნივთიერების წყალში ან სხვა გამხსნელში ხსნადობის პროგნოზირებისა და გაანგარიშების საშუალებას

მოვეცემდა. ამიტომ მიმართავენ ზოგად წესს: “მსგავსი იხსნება მსგავსში”. ეს იმას ნიშნავს, რომ იონური და პოლარული ნაერთები მეტწილად იხსნება პოლარულ გამხსნელებში (წყალი, სპირტები, ეთერები), არაპოლარული კი – არაპოლარულეებში ( $C_6H_6, CCl_4, CS_2$ ).

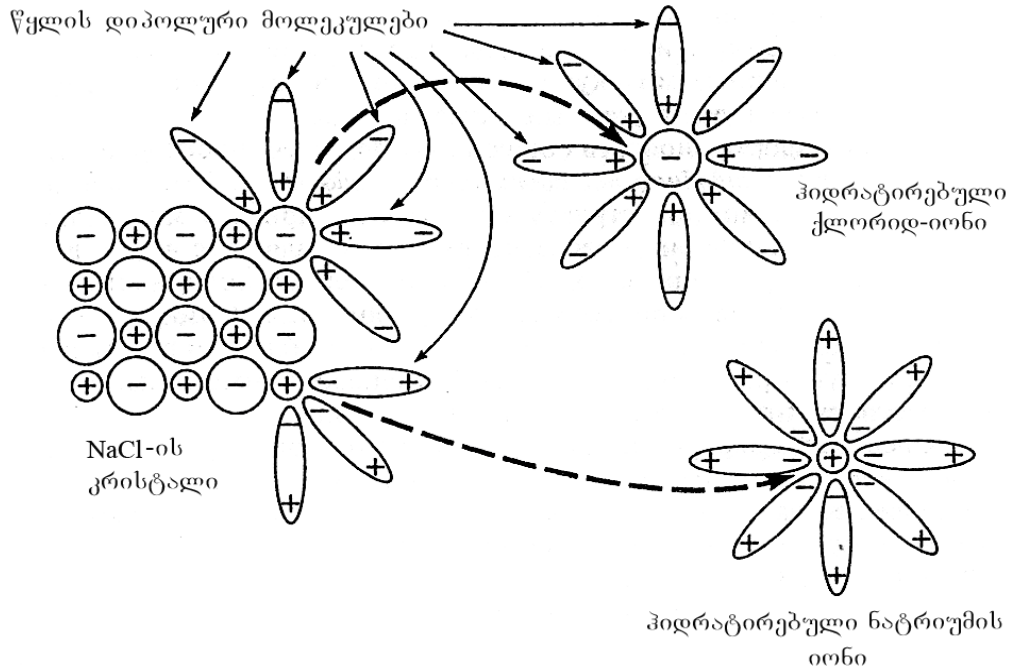
*ხსნარის თანამედროვე თეორია* ხსნადობის პროცესს იხილავს, როგორც სხვადასხვა პოლარობის მქონე ნაწილაკთა შორის ურთიერთქმედებას. მოლეკულათა პოლარობა დიპოლური მომენტით ხასიათდება. წყლის მაღალი პოლარობა მასში სხვადასხვა ნივთიერების გახსნის მიზეზია.

3.1 ნახ.-ზე ნაჩვენებია იონური კრისტალის წყალში გახსნის პროცესი.  $NaCl$ -ის ტიპის მარილის წყალში გახსნისას ჰიდრატაციის პროცესი იწყება წყლის დიპოლური მოლეკულების ორიენტაციით კრისტალის ყველა წახნაგისა და ამობურცულობის ირგვლივ. ჰიდრატირებული იონები კრისტალის ზედაპირიდან ხსნარში გადადიან, რის შემდეგ ჰიდრატაციის პროცესში მონაწილეობას იღებს უკვე კრისტალური მესრის ანიონებისა და კატიონების შემდეგი შრე. ამრიგად, გახსნის პროცესის ეფექტურობა ნატრიუმის და ქლორიდ-იონების ჰიდრატაციისა და მათი ხსნარის მოცულობაში დიფუზიის უნარის პროპორციულია.

ხსნარის უმთავრესი მახასიათებელია მისი შედგენილობა, რომელიც კომპონენტების *კონცენტრაციით* განისაზღვრება. ქიმიურ პრაქტიკაში ხსნარის შედგენილობა მოლეური, მოცულობითი და მასური წილებით გამოისახება:

- *მოლეური წილი* ( $N_i$ ) არის ხსნარში შემავალი ერთ-ერთი კომპონენტის მოლეების რაოდენობის ( $n_i$ ) ფარდობა ხსნარის ყველა კომპონენტის მოლეების ჯამთან:

$$N_i = n_i / \sum n_i; \quad N_i(\%) = 100 \cdot n_i / \sum n_i - \text{მოლეური პროცენტი};$$



ნახ.3.1. *NaCl*-ის კრისტალის წყალში გახსნის პროცესი

- მოცულობითი წილი ( $\varphi_i$ ) არის ხსნარში შემაგალი ერთ-ერთი კომპონენტის მოცულობის ( $V_i$ ) ფარდობა ხსნარის მთელ მოცულობასთან:

$$\varphi_i = V_i / \sum V_i; \quad \varphi_i (\%) = 100 \cdot V_i / \sum V_i - \text{მოცულობითი პროცენტი};$$

- კომპონენტის მასური წილი ( $w_i$ ) განისაზღვრება მისი მასის ( $g_i$ ) შეფარდებით ხსნარის საერთო მასასთან:

$$w_i = g_i / \sum g_i; \quad w_i (\%) = 100 \cdot g_i / \sum g_i - \text{მასური პროცენტი}.$$

*კონცენტრაციის გამოსახვის ხერხები:*

- *მოლური კონცენტრაცია* (მოლურობა) არის გახსნილი ნივთიერების მოლების რაოდენობა 1 მ<sup>3</sup> ანუ 1 ლიტრ ხსნარში

$$M_B = n_B / V \quad (\text{მოლ/მ}^3 \text{ ან მოლ/ლ}),$$

$V$  – ხსნარის მოცულობა, მ<sup>3</sup> ან ლ.

- *მოლალური კონცენტრაცია* (მოლალურობა) არის გახსნილი ნივთიერების მოლთა რაოდენობა 1 კგ ან 1000 გ გამხსნელში

$$m_B = n_B \cdot 1000 / g_A \quad (\text{მოლ/კგ ან მოლ/გ}),$$

$g_A$  – გამხსნელის მასა.

- *ნორმალური კონცენტრაცია* (ნორმალურობა) ერთ ლიტრ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების გრამ-ეკვივალენტის ტოლია.

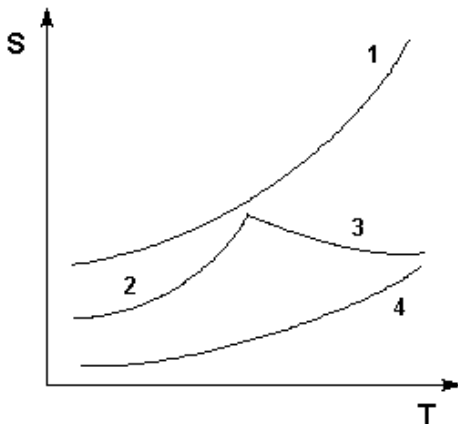
- ხსნარის *ტიტრი* არის გრამობით გამოსახული გახსნილი ნივთიერების რაოდენობა 1 მლ ხსნარში.

ხსნარს, რომელიც თერმოდინამიკურ წონასწორობაშია მის შემადგენელ ერთ-ერთ სუფთა კომპონენტთან, *ნაჯერი ეწოდება*, ხოლო მის კონცენტრაციას მოცემული კომპონენტის *ხსნადობა*.

ხსნადობის რაოდენობრივი მახასიათებელია ხსნადობის კოეფიციენტი.

გრამებით გამოსახულ ნივთიერების მაქსიმალურ რაოდენობას, რომელიც მოცემულ ტემპერატურაზე 100 გ გამხსნელში იხსნება *ხსნადობის კოეფიციენტი* ეწოდება. ხსნადობის ერთეულია გ/ლ.

თუ გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია მის ხსნადობაზე ნაკლებია, ხსნარი *უჯერია*. *ზენაჯერ* ხსნარში – გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია აჭარბებს მის ხსნადობას. ხსნადობის (S) ტემპერატურაზე დამოკიდებულება გრაფიკულად გამოისახება ხსნადობის მრუდების სახით (ნახ. 3.2).



ნახ. 3.2. ხსნადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება;

1 –  $\text{KNO}_3$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

ხსნარი ნაკლებად მოწესრიგებული სისტემაა, ვიდრე გამსხნელი და გახსნილი ნივთიერება ცალ-ცალკე. ამიტომ ერთი ნივთიერების მეორეში გახსნისას ენტროპია იზრდება ( $\Delta S > 0$ ), ხოლო ჯიბის თავისუფალი ენერგია მცირდება ( $\Delta G < 0$ ), რაც ხსნადობის პროცესის თავისთავადობაზე მიუთითებს.

თერმოდინამიკური თვისებების შესაბამისად ხსნარებს ყოფენ იდეალურ და არაიდეალურ ხსნარებად.

*იდეალურია* ხსნარი, რომელიც ერთნაირ აგრეგატულ მდგომარეობაში მყოფი კომპონენტებისაგან წარმოიქმნება და მისი მიღების დროს:

- მოცულობა უცვლელი რჩება,  $\Delta V = 0$ ;
- ენთალპია არ იცვლება,  $\Delta H = 0$ ;
- ენტროპიის ცვლილება კი იდეალური აირების შერევისას ენტროპიის ცვლილების ტოლია,  $\Delta S = \Delta S_{იდე}$ .

იდეალურ ხსნარს იმიტომ უწოდებენ იდეალურს, რომ იგი რეალურად არ არსებობს. თუმცა არსებობს იდეალურთან მიახლოებულ ხსნართა რაღაც რაოდენობა, რომლებსაც განზავებული ხსნარები განეკუთვნება.

ხსნარს, რომელსაც იდეალური ხსნარის თვისებები არ ახასიათებს *არაიდეალური* ეწოდება.

განზავებულ და არაიდეალურ ხსნარებს შემდგომ თავებში განვიხილავთ.

### 3.1. პარციალური მოლური სიდიდეები და ძიმიური კოტენციალი

სისტემას ახასიათებს ექსტენსიური და ინტენსიური თვისებები:

- *ექსტენსიური* თვისებები ნივთიერების რაოდენობის პროპორციულია,
- *ინტენსიური* თვისებები ნივთიერების რაოდენობაზე დამოკიდებული არ არის.

თუ ხსნარის ყველა კომპონენტის რაოდენობა  $n$ -ჯერ გაიზრდება, ინტენსიური თვისებები არ შეიცვლება, ხოლო ექსტენსიური – შეიცვლება.

ორ- და მეტკომპონენტიან სისტემაში აუცილებელია თითოეული კომპონენტის გავლენის წილის ცოდნა ხსნარის ექსტენსიურ თვისებებზე.

ხსნარის ყოველი შემადგენელი კომპონენტის წვლილს მის თვისებებში პარციალური მოლური სიდიდე აღწერს.

$i$ -ური კომპონენტის  $\bar{g}_i$  პარციალური მოლური სიდიდე წარმოადგენს ხსნარის ექსტენსიური თვისების ცვლილებას  $i$ -ური კომპონენტის ერთი მოლის დამატებისას, გარე ფაქტორებისა და დანარჩენი კომპონენტების მოლთა რიცხვის მუდმივობის პირობებში

$$\bar{g}_i = \left( \frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(j \neq i)}, \quad (3.1)$$

სადაც  $n_j (j \neq i)$  გვიჩვენებს სისტემის ყველა კომპონენტის შემცველობის მუდმივობას, გარდა ერთისა.

მაგალითად, თუ ხსნარის რომელიმე კომპონენტის რაოდენობა  $\partial n_i$ -ით გაიზრდება, ექსტენსიური თვისებაც  $\partial g$ -თი იცვლება.

თუ სისტემაში უსასრულო მცირედ იცვლება თითოეული კომპონენტი  $(dn_1, dn_2 \dots dn_i)$ , მაშინ  $d\bar{g} = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \dots + \bar{g}_i dn_i$ . ამ განტოლების ინტეგრებით განისაზღვრება ხსნარის ნებისმიერი ექსტენსიური  $g$  თვისება

$$g = \sum \bar{g}_i n_i$$

ან

$$g = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \dots + \bar{g}_i n_i,$$

ინტეგრების კონსტანტა უდრის ნულს, რადგან თუ  $n_1 = n_2 = \dots = 0$ ,  $g = 0$ .

ეს მიდგომა მართებულია ყველა ექსტენსიური თვისების მიმართ, მაგალითად, ხსნარის მოცულობა გამოითვლება პარციალური მოლური მოცულობების შეჯამებით:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \dots + \bar{V}_i n_i.$$

ხსნარის ყველა კომპონენტის პარციალური მოლური სიდიდეები დაკავშირებულია ჯიბს-დიუგემის განტოლებით

$$\sum n_i d\bar{g}_i = 0 \quad \text{ან} \quad \sum N_i d\bar{g}_i = 0,$$

სადაც  $N_i$  კომპონენტის მოლური წილია.

ამ განტოლებით მოწმდება გაზომილი პარციალური მოლური სიდიდეების თერმოდინამიკური შეთანხმებულობა.

პარციალურ მოლურ სიდიდეებს შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია პარციალური მოლური თავისუფალი ენერგია. მას ქიმიური პოტენციალი ( $\mu_i$ ) ეწოდება

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}. \quad (3.2)$$

*ქიმიური პოტენციალი* ჯიბსის ენერჯის ცვლილებაა  $T = const$  და  $P = const$ ,  $i$ -ური კომპონენტის ერთი მოლის დამატებისას ნივთიერებათა უსასრულოდ დიდი რაოდენობის შემცველ სისტემაში.

$i$ -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი განისაზღვრება როგორც ნებისმიერი თერმოდინამიკური პოტენციალის კერძო წარმოებული მოლელების რაოდენობით:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{V, u, n_j}.$$

ქიმიური პოტენციალი საშუალებას იძლევა მარტივად ჩამოყალიბდეს თერმოდინამიკური წონასწორობის პირობები. წონასწორობისას ნებისმიერი კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი ერთნაირია სხვადასხვა ფაზაში და ერთსა და იმავე ფაზის ყველა წერტილში.

ნებისმიერი თერმოდინამიკური პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის საერთო პირობაა:  $\sum(\mu_i dn_i) < 0$ , ხოლო წონასწორობის  $\sum(\mu_i dn_i) = 0$ .

იდეალური ხსნარის თითოეული კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს აქვს მარტივი ლოგარითმული დამოკიდებულება მის კონცენტრაციაზე:

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^O + RT \ln X_A \\ \mu_B &= \mu_B^O + RT \ln X_B,\end{aligned}\tag{3.3}$$

$\mu_A^O$  და  $\mu_B^O$  სტანდარტული ქიმიური პოტენციალებია, რომლებიც ახასიათებენ  $A$ -ს და  $B$ -ს ინდივიდუალურ მდგომარეობაში ( $X_A = 1$ ;  $X_B = 1$ ).

ქიმიური პოტენციალი არის ნებისმიერი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის, მათ შორის ფაზურის, ინტენსივობის ფაქტორი.  $i$  კომპონენტის გადასვლა  $\alpha$  ფაზიდან  $\beta$  ფაზაში შესაძლებელია, თუ  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ .

### 3.2. განზავებული ხსნარი

ხსნარის კომპონენტთა ურთიერთქმედება რთულია, ამიტომ ხსნარში მიმდინარე პროცესების ასახსნელად მიმართავენ იდეალიზებული მოდელის ორ ტიპს: უსასრულოდ განზავებულ და სრულყოფილ ხსნარებს.

*უსასრულოდ განზავებულ ხსნარში* გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაცია უსასრულოდ მცირეა, რის გამოც შესაძლებელია უგულებელვყოთ გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედება და ჩავთვალოთ, რომ ასეთ ხსნარში ადგილი აქვს მხოლოდ

გამსხნელისა და გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების ურთიერთქმედებას. განზავებული ხსნარის მაგალითებია აირის წყალხსნარი და ბუნებრივი ხსნარების უმრავლესობა.

ცნობილია ზოგადი კანონზომიერებანი განზავებული ხსნარისათვის. ხსნარის ამ თვისებებს *კოლიგატიური* ეწოდება (მათ შემდგომ თავებში განვიხილავთ). კოლიგატიური თვისებები განპირობებულია მხოლოდ გამსხნელის ბუნებით და გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების თვისებებზე.

### 3.2.1. აირის ხსნადობა სითხეში. ჰენრის კანონი

*ჰენრის კანონის* თანახმად, მუდმივი ტემპერატურის დროს სითხეში გახსნილი აირის რაოდენობა ხსნარზე მისი პარციალური წნევის პროპორციულია

$$C_B = K_B P_B,$$

სადაც  $C_B$  – გახსნილი აირის კონცენტრაცია,  $P_B$  მისი პარციალური წნევაა,  $K_B$  – ჰენრის მუდმივა.

ჰენრის კანონი ძალაშია, თუ გახსნისას აირის მოლეკულური მასა უცვლელია.

სითხეში აირის ხსნადობა იცვლება ფართო ზღვრებში და დამოკიდებულია წნევაზე, ტემპერატურასა და აირისა და გამსხნელის ბუნებაზე (ცხრილი 3.1). ტემპერატურის გაზრდით აირის ხსნადობა სითხეში მცირდება.

ცხრილი 3.1

აირის ხსნადობა წყალში ( $T = 18^\circ\text{C}$  და  $P = 1$  ატმ)

აირი	ხსნადობა, გ/100გ $H_2O$
აზოტი	0,00208
წყალბადი	0,000164
ჟანგბადი	0,00451
$CO_2$	0,1783
$SO_2$	12,13
$HCl$	73,41
$NH_3$	55,70

ჰენრის კანონიდან გადახრა აღინიშნება:

- აირის ქიმიური ურთიერთქმედებისას გამხსნელთან ( $NH_3$ ,  $HCl$  ხსნარები);
- მაღალი წნევის პირობებში.

დალტონმა შეისწავლა აირთა ნარევის თვისებები და დაადგინა შემდეგი კანონზომიერება:

**მულმივი ტემპერატურის დროს აირთა ნარევის ცალკეული კომპონენტის ხსნადობა მოცემულ სითხეში მისი პარციალური წნევის პროპორციულია.**

ამ კანონს ემორჩილება ყველა ის აირი, რომელიც თვისებებით ახლოს დგას იდეალურ აირთან.

ორატომიანი აირის ( $N_2, O_2$ ) გახსნისას თხევად ლითონში აირის ხსნადობა პროპორციულია არა პარციალური წნევისა, არამედ კვადრატული ფესვისა პარციალური წნევიდან (*სივერსის კანონი*)

$$C_N = K_{N_2}^1 \sqrt{P_{N_2}}, \text{ სადაც } K_{N_2}^1 = \sqrt{K_{N_2}}.$$

### 3.2.2. რაულის კანონი

ექსპერიმენტით დადგინდა, რომ ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის პარციალური წნევა ( $P_A$ ) ტოლია სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ( $P_A^0$ ) ნამრავლისა ხსნარში გამხსნელის მოლურ წილზე

$$P_A = P_A^0 N_A. \quad (3.4)$$

ორკომპონენტიან სისტემაში გამხსნელის  $N_A$  და გახსნილი ნივთიერების  $N_B$  მოლურ წილთა ჯამი ერთს უდრის,  $N_A + N_B = 1$ , აქედან  $N_A = 1 - N_B$ . ამის გათვალისწინებით, (3.4) გამოსახულება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B.$$

ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ფარდობითი შემცირება გახსნილი ნივთიერების მოლური წილის ტოლია (რაულის კანონი).

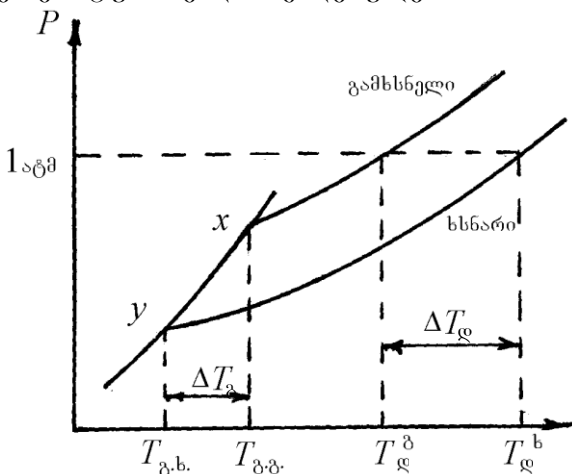
მაშასადამე, ორთქლის წნევის ფარდობითი შემცირება გახსნილი ნივთიერების თვისებებზე დამოკიდებული არ არის (ხსნარის კოლიგატიური თვისებაა).

ხსნარს, რომელიც რაულის კანონს ემორჩილება, იდეალური ხსნარი ეწოდება.

### 3.2.3. ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევა

რაულის კანონის პირველი შედეგის თანახმად, ხსნარი უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დუღს ვიდრე სუფთა გამხსნელი.

ამის საილუსტრაციოდ 3.3 ნახ.-ზე მოცემულია ხსნარისა და სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.



ნახ. 3.3. ხსნარისა და სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება

$P=1$  ატმ წნევაზე ხსნარის დუდილის ტემპერატურა  $\Delta T_{\text{ღ}}$ -თი აღემატება გამხსნელის დუდილის ტემპერატურას.

**ხსნარის დუდილის ტემპერატურის გაზრდა გახსნილი ნივთიერების მოლალური კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია**

$$\Delta T_{\text{ღ}} = K_{\text{გბ}} \cdot m_B, \quad (3.5)$$

სადაც  $K_{\text{გბ}}$  ებულისკოპიური მუდმივა ანუ დუდილის ტემპერატურის მოლური ზრდაა,  $m_B$  – გახსნილი ნივთიერების მოლალურობა.

$$K_{\text{გბ}} = \frac{RT_{\text{ღ}}^2}{l_{\text{ვ}} \cdot 1000},$$

$T_{\text{ღ}}$  სუფთა გამხსნელის დუდილის ტემპერატურაა,  $l_{\text{ვ}}$  – გამხსნელის აორთქლების კუთრი სითბო.

### 3.2.4. ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის შემცირება

სითხის გაყინვის ტემპერატურა ის ტემპერატურაა, როდესაც ნაჯერი ორთქლის წნევა ყინულის კრისტალებსა და სითხეზე ერთნაირია. 3.3 ნახ.-ზე  $xy$  მრუდი არის ყინულის ნაჯერი ორთქლის წნევის წირი. ამრიგად, ხსნარის გაყინვის ტემპერატურა ( $T_{\text{გ.ბ.}}$ ) უფრო დაბალია, ვიდრე სუფთა გამხსნელის ( $T_{\text{გ.გ.}}$ ) და  $\Delta T_{\text{გ}} = T_{\text{გ.გ.}} - T_{\text{გ.ბ.}}$  (რაულის კანონის მეორე შედეგი).

**ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის შემცირება გახსნილი ნივთიერების მოლალური კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია**

$$\Delta T_{\text{გ}} = K_{\text{გრ}} \cdot m_B, \quad (3.6)$$

სადაც  $K_{\text{კრ}} = \frac{RT_{\text{ბ}}^2}{l_{\text{კ}} \cdot 1000}$  კრიოსკოპიული მუდმივაა,  $T_{\text{ბ}}$  –

გამსნელების გაყინვის ტემპერატურა,  $l_{\text{კ}}$  – ლღობის სითბო.

მრავალი გამსნელების კრიოსკოპიული და ებულიოსკოპიური მუდმივები მოცემულია 3.2 ცხრილში.

ცხრილი 3.2

**ზოგიერთი გამსნელების  $K_{\text{კრ}}$  და  $K_{\text{ებ}}$**

გამსნელები	$K_{\text{კრ}}$	$K_{\text{ებ}}$
წყალი	1,86	0,52
ბენზოლი	5,12	2,53
ფენოლი	6,81	
ჰექსანი	20,2	
ქაფური	40,0	
$\text{CCl}_4$		5,0

ის ფაქტი, რომ  $\Delta T_{\text{ბ}}$  და  $\Delta T_{\text{გ}}$  არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების გვარობაზე და მხოლოდ ხსნარში ნაწილაკთა რიცხვით განისაზღვრება, გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასის დადგენის საშუალებას იძლევა:

$$M_2 = \frac{K_{\text{კრ}} \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{ბ}} \cdot g_1}, \quad M_2 = \frac{K_{\text{ებ}} \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{გ}} \cdot g_1},$$

სადაც  $g_1$  და  $g_2$  – შესაბამისად გამსნელებისა და გახსნილი ნივთიერების მასა.

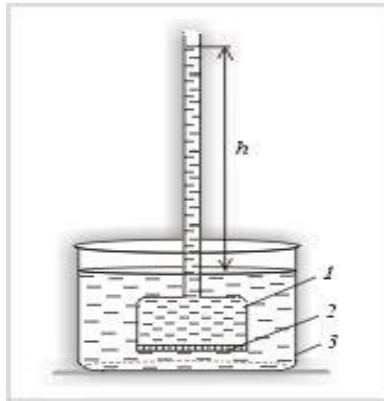
ამრიგად,  $\Delta T_{\text{ბ}}$  ან  $\Delta T_{\text{გ}}$  გაზომვით, მარტივად გამოფთვლით გახსნილი ნივთიერების  $M_2$  მოლეკულურ მასას.

მოლეკულური მასის განსაზღვრის ამ მეთოდებს ეწოდება *კრიოსკოპიული* და *ებულიოსკოპიური*. ხსნარის გამყარების ტემპერატურის დაწვევა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ბუნებასა და ტექნიკაში.

### 3.2.5. ოსმოსი. შანტ-ჰოზის კანონი

ოსმოსი (ბერძნ. *osmos* – ბიძგი, წნევა) – გამხსნელის ცალმხრივი დენა ან დიფუზია ხსნარისა და სუფთა გამხსნელის, ან სხვადასხვა კონცენტრაციის ორი ხსნარის გამყოფ ნახევრად შეღწევად მემბრანაში.

ნახევრად შეღწევადი მემბრანა ტიხარია, რომელიც ატარებს გამხსნელის მცირე მოლეკულებს, მაგრამ შეუღწევადია გახსნილი ნივთიერების უფრო მსხვილი მოლეკულებისათვის. თუ გამხსნელს ხსნარისაგან გამოვყოფთ ასეთი მემბრანით (პერგამენტი ან ცელოფანი), მაშინ შესაძლებელია გამხსნელის ცალმხრივი დიფუზია ანუ გამხსნელის შეწოვა ხსნარის მიერ (ნახ. 3.4).



ნახ. 3.4. ოსმომეტრი

- 1 – შაქრის ხსნარი, 2 – ნახევრად გამტარი მემბრანა,  
3 - წყალი

ბუნებაში ყველაფერი მიისწრაფვის წონასწორობისაკენ, ამ შემთხვევაში კი კონცენტრაციის გათანაბრებისაკენ. ამიტომ, როცა ასეთი მემბრანა ყოფს სხვადასხვა კონცენტრაციის ორ ხსნარს, გამხსნელის გადასვლა

ყოველთვის მიმდინარეობს განზავებული ხსნარიდან კონცენტრირებული საკენ.

ოსმოსური წნევა თერმოდინამიკური პარამეტრია. მას გახსნილი ნივთიერების არსებობისას განაპირობებს გამხსნელის ქიმიური პოტენციალის შემცირება. ქიმიური პოტენციალის გათანაბრებისა და უფრო დაბალი თავისუფალი ენერჯის მქონე მდგომარეობაში გადასვლის ტენდენცია იწვევს ნივთიერების ოსმოსურ გადატანას.

ოსმოსის შედეგად სითხის დონე ჭურჭელში აღწევს  $h$  სიმაღლეს (ნახ. 3.4). ოსმოსი მიმდინარეობს მანამ, სანამ სითხის სვეტის წნევა არ გაუტოლდება ოსმოსურ წნევას.

**მაშასადამე, ოსმოსური წნევა არის ძალა, რომელიც იწვევს ოსმოსს და ტოლია იმ ჭარბი წნევისა, რომელიც უნდა მოვლეთ ხსნარის მხრიდან, რათა ოსმოსი შეწყდეს.**

**$\pi$  წნევათა სხვაობას, რომლის დროსაც გამხსნელის ნაკადი წყდება, ოსმოსურ წნევას უწოდებენ.**

ვანტ-ჰოფმა დაადგინა, რომ განზავებულ ხსნარში ოსმოსური წნევა ხსნარის კონცენტრაციის პირდაპირ-პროპორციულია

$$\pi = cRT, \quad (3.7)$$

სადაც  $c$  ხსნარის მოლურობაა,  $R$  – აირის უნივერსალური მუდმივა,  $T$  – ტემპერატურა.

ოსმოსის ეფექტი ძალზედ მნიშვნელოვანია მცენარეებში. ოსმოსის გამო, მცენარე წყალს იწოვს ანუ სიმძიმის ძალის საწინააღმდეგოდ ხდება წყლისა და საკვები ხსნარის გადაადგილება ნიადაგიდან ზემოთ ხის წვეროსკენ.

ვინაიდან ცოცხალი უჯრედის გარსი ნახევარგამტარი მემბრანაა, ოსმოსური წნევა უჯრედს სიმტკიცესა და დრეკადობას ანიჭებს. ის აკავებს წყალში გახსნილი ნივთიერების მოლეკულებს, თუმცა განაპირობებს წყლის მიგრაციას უჯრედიდან უჯრედში. მაშასადამე, ყოველი ცოცხალი უჯრედი მიკროსკოპული ოსმოსური სისტემაა

და ოსმოსურ წნევას უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ბიოლოგიური პროცესებისათვის. მაგალითად, სისხლის ოსმოსური წნევის უმნიშვნელო ცვლილებაც კი დისკომფორტს იწვევს. მაღალორგანიზებული ორგანიზმის უჯრედის წვეთის ოსმოსური წნევა თითქმის ყველა ორგანოში ერთნაირია და უდრის 8 ატმ-ს, თევზებისა – 10–15 ატმ-ს; მინდვრის მცენარეებში ოსმოსური წნევა შეადგენს 5–10 ატმ-ს, უდაბნოს მცენარეებში კი – 60–100 ატმ-ს ანუ ყველა შემთხვევაში ოსმოსი მუშაობს.

ოსმოსური წნევის გაზომვა მრავალ სიძნელესთანაა დაკავშირებული. კერძოდ, ძნელია ნახევრად შეღწევადი მემბრანის შერჩევა, რომელიც მხოლოდ გამსხნელს ატარებს.

$\pi$  არის ხსნარის ერთ-ერთი კოლიგატიური თვისება.

თანაბარი ოსმოსური წნევის მქონე ხსნარებს, *იზოტონური ხსნარები* ეწოდება.

### 3.3. სრულყოფილი ხსნარი

მეტალურგიასა და ქიმიურ მრეწველობაში ხშირად გამოიყენება კონცენტრირებული ხსნარები. კონცენტრირებული ხსნარის ფიზიკური ბუნების განხილვისას მიმართავენ *სრულყოფილი ხსნარის* მოდელს.

სრულყოფილია ხსნარი, თუ ის მსგავსი ბუნების კომპონენტებისგანაა წარმოქმნილი. ასეთ ხსნარში ცალკეული და სხვადასხვა სახის მოლეკულებს შორის ( $A-A$ ,  $B-B$ ,  $A-B$ ) მიზიდულობის ერთნაირი ძალები მოქმედებს. სრულყოფილი ხსნარის წარმოქმნისას მოცულობა და ენთალპია არ იცვლება ( $\Delta V = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ).

განვიხილოთ  $A$  და  $B$  კომპონენტებისაგან შემდგარი ბინარული ხსნარი. სრულყოფილი ხსნარის თითოეული კომპონენტისთვის სრულდება რაულის კანონი

$$P_A = P_A^0 N_A \quad \text{და} \quad P_B = P_B^0 N_B.$$

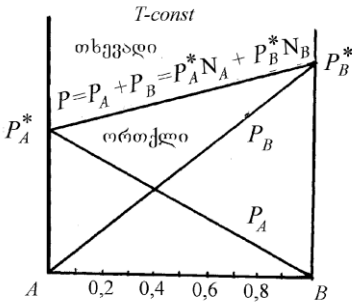
ხსნარის ნაჯერი ორთქლის საერთო წნევა ( $P$ ) კომპონენტთა პარციალური წნევების ჯამის ტოლია:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 N_A + P_B^0 N_B.$$

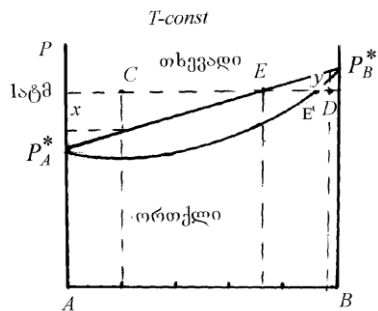
სრულყოფილი ხსნარისათვის “ორთქლის წნევა – შედგენილობა” დიაგრამა მოცემულია 3.5 ნახ.-ზე.

$P_A^* P_B^*$  წრფე – ორთქლის სრული წნევის დამოკიდებულება ხსნარის შედგენილობაზე.  $P_A^* P_B^*$  წრფეზე განლაგებული წერტილები ორფაზიან სისტემას შეესაბამება (წონასწორობაშია ორთქლი  $\rightleftharpoons$  სითხე).  $P_A^* P_B^*$  წრფის ზემოთ ისეთი პირობების (წნევებისა და შედგენილობების) არეა, რომ თხევადი ხსნარი არსებობს, წრფის ქვემოთ კი – ისეთი პირობების არე, რომ მხოლოდ ორთქლია.

3.6 ნახ.-ზე სამი შედგენილობის ხსნარია გამოსახული:  $C$  – თხევად მდგომარეობაში,  $E$  – წონასწორობაში (ორფაზიანი) და  $D$  – ერთფაზიანი, აირად მდგომარეობაში.



ნახ. 3.5. რაულის კანონის გრაფიკული გამოსახულება



ნახ. 3.6 ორთქლის საერთო წნევის დამოკიდებულება სითხისა და ორთქლის შედგენილობაზე

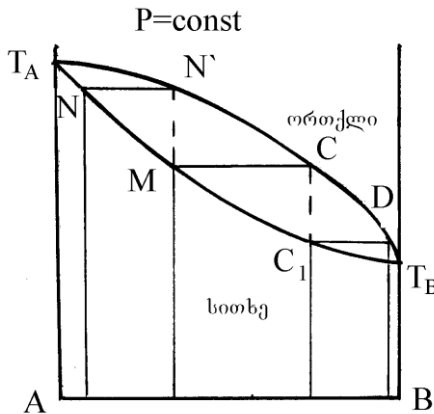
$C$  შედგენილობის თხევადი ნარევის ასადულებლად  $(1-x)$  ატმ წნევაა (წნევის შემცირება) საჭირო,  $D$  ორთქლის კონდენსაციისათვის კი –  $(1+y)$  ატმ (წნევის გაზრდა).

იმისათვის, რომ დადგინდეს, რა შედგენილობის ორთქლია წონასწორობაში  $E$  შედგენილობის სითხესთან, დიაგრამაზე აგებენ “ორთქლის წნევა – ორთქლის შედგენილობა” დამოკიდებულებას. იგი, როგორც წესი, მრუდწირულია.  $E$  შედგენილობის სითხესთან წონასწორობაშია  $E'$  შედგენილობის ორთქლი.  $E$ -სა და  $E'$ -ის შედგენილობებს ვადგენთ  $A-B$  დერძის მეშვეობით.

უფრო ხშირად, “დუღილის ტემპერატურა – შედგენილობა” დიაგრამებს მიმართავენ (ნახ. 3.7).

$T_A C T_B$  ორთქლის წირის ზემოთ ორთქლის არეა,  $T_A C_1 T_B$  სითხის წირის ქვემოთ – სითხის არე.  $T_A C T_B C_1 T_A$  არეში ორი ფაზა ერთდროულად არსებობს: თხევადი და ორთქლი.

წირების განლაგება დიაგრამაზე მიუთითებს, რომ ორთქლისა და სითხის შედგენილობა განსხვავებულია კონცენტრაციათა მთელ ინტერვალში.



ნახ. 3.7. სრულყოფილი ხსნარის “დუღილის ტემპერატურა–შედგენილობა” დიაგრამა

დიაგრამა გამოიყენება ორკომპონენტიანი ხსნარის ფრაქციული გამოხდის ძირითადი პარამეტრების დასადგენად.

ფრაქციული გამოხდა არის თხევადი ნარევის შემადგენელ ნაწილებად დაყოფის პროცესი, რაც მათი დუდილის სხვადასხვა ტემპერატურაზე დამყარებული.

*კონოვალოვის პირველი კანონის* თანახმად, ორთქლში იმ კომპონენტის სიჭარბეა, რომლის დუდილის ტემპერატურა ნაკლებია ან რომლის დამატება ზრდის ორთქლის საერთო წნევას (ან ამცირებს ხსნარის დუდილის ტემპერატურას).

დიაგრამაზე  $C_1$  შედგენილობის თხევადი ნარევია გამოსახული. ამ ნარევთან წონასწორობაში მყოფი  $D$  შედგენილობის ორთქლი დაბალმდულარე  $B$  კომპონენტს უფრო ჭარბად შეიცავს, ვიდრე სითხე. სისტემიდან თხევადი ნარევის გამოყოფით და მისი ნაწილობრივი აორთქლებით ანუ პირველი გამოხდის შედეგად მიიღება  $M$  შედგენილობის სითხე (ტემპერატურა იზრდება  $C_1 \rightarrow C$  მიმართულებით), რომელიც, საწყისთან ( $C_1$ ) შედარებით, უფრო გამდიდრებულია მაღალმდულარე  $A$  კომპონენტით; მასთან  $C$  შედგენილობის ორთქლია წონასწორობაში. ამ ორთქლის მოცილებით და  $M$  შედგენილობის თხევადი ნარევის თავიდან აორთქლებით მიიღება  $N$  სითხე, რომელიც  $M$ -ზე მეტად გამდიდრებულია  $A$  კომპონენტით. ამგვარი ოპერაციების განმეორებით მიიღება პრაქტიკულად სუფთა ნაკლებად აქროლებადი  $A$  კომპონენტი.

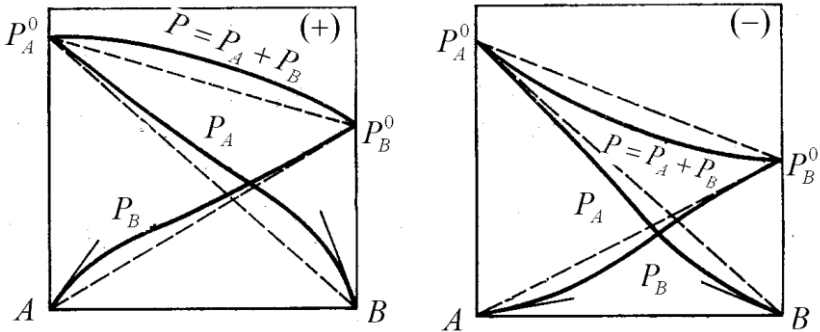
ანალოგიურად, ორთქლის ნაწილობრივი კონდენსირებით და სისტემიდან ნარჩენი სითხის მოცილებით (მრავალჯერადად) შესაძლებელია პრაქტიკულად სუფთა მეტად აქროლადი ( $B$ ) კომპონენტის მიღება.

### 3.4. არაიდეალური ხსნარი. აქტიურობა

არაიდეალურ ხსნარში შეიმჩნევა გადახრა რაულის კანონიდან. გადახრა შეიძლება იყოს დადებითი ან უარყოფითი. ეს გამოწვეულია ხსნარის შემადგენელი კომპონენტების ( $A$  და  $B$ ) მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების განსხვავებული ენერგიით.

თუ ერთგვაროვან  $A-A$  და  $B-B$  მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე  $A-B$  ურთიერთქმედება, მაშინ ასეთი ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევა მეტია იდეალური ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევასთან შედარებით. ეს იძლევა დადებით გადახრას რაულის კანონიდან (ნახ. 3.8). დადებით გადახრისას ხსნარის წარმოქმნა გაძნელებულია და პროცესის მიმდინარეობისას სითბო შთაინთქმება ( $\Delta H_{\text{გერ.}} > 0$ ).

უარყოფითი გადახრა (ნახ. 3.8) იმის შედეგია, რომ სხვადასხვაგვარ მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება უფრო ინტენსიურია, ვიდრე ერთგვაროვან მოლეკულებს შორის. ამ შემთხვევაში ხსნარის მიღების ტენდენცია ძლიერია და  $\Delta H_{\text{გერ.}} < 0$ . პროცესი ეგზოთერმულია.



ნახ. 3.8. დადებითი და უარყოფითი გადახრები რაულის კანონიდან

არაიდეალურ ხსნარში კონცენტრაცია აღეკვაბურად ვერ ასახავს სისტემის მდგომარეობას. ამიტომ რეალური ხსნარისათვის კონცენტრაციის ნაცვლად შემოღებულია (ნ. ლიუისის მიერ) ახალი დამხმარე სიდიდე – თერმოდინამიკური აქტიურობა ( $a$ ).

*თერმოდინამიკური აქტიურობა (აქტივობა) პირობითი ეფექტური კონცენტრაციაა, რომელიც რეალური ხსნარისათვის თერმოდინამიკურ განტოლებათა მათემატიკური ფორმის შენარჩუნების საშუალებას იძლევა.*

აქტიურობა განისაზღვრება კომპონენტთა ბუნებით და კონცენტრაციით

$$a = \gamma c, \quad (3.8)$$

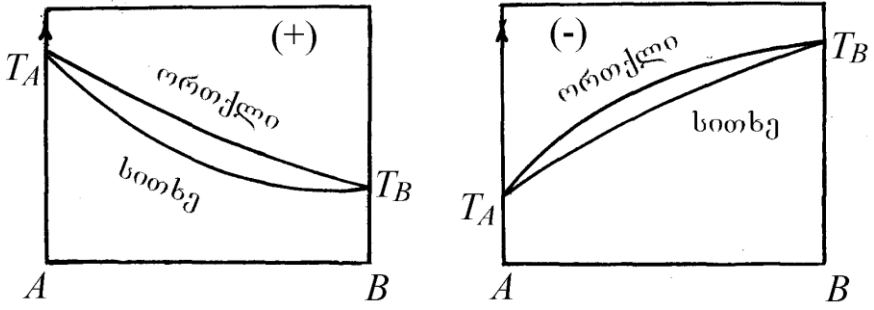
სადაც  $\gamma$  აქტიურობის კოეფიციენტი.

აქტიურობის კოეფიციენტი ისე უნდა შეირჩეს, რომ იდეალურ ხსნარში ნივთიერების აქტიურობა მის კონცენტრაციას უდრიდეს. აქტიურობის კოეფიციენტის ფიზიკურ არსს შემდგენაირად აღგენენ. (3.8)-ის გათვალისწინებით რეალური ხსნარის კომპონენტების ქიმიური პოტენციალები ტოლია:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^O + RT \ln a_A = \mu_A^O + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A \\ \mu_B &= \mu_B^O + RT \ln a_B = \mu_B^O + RT \ln X_B + RT \ln \gamma_B. \end{aligned} \quad (3.9)$$

(3.3) და (3.9) განტოლებების შედარებით ჩანს, რომ რეალური და იდეალური ხსნარის კომპონენტების ქიმიური პოტენციალები განსხვავდება მხოლოდ მესამე შესაკრებით ანუ  $RT \ln \gamma$  სიდიდით, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ *აქტიურობის კოეფიციენტი* რეალური ხსნარის თვისებების იდეალურობიდან გადახრის მაჩვენებელია.

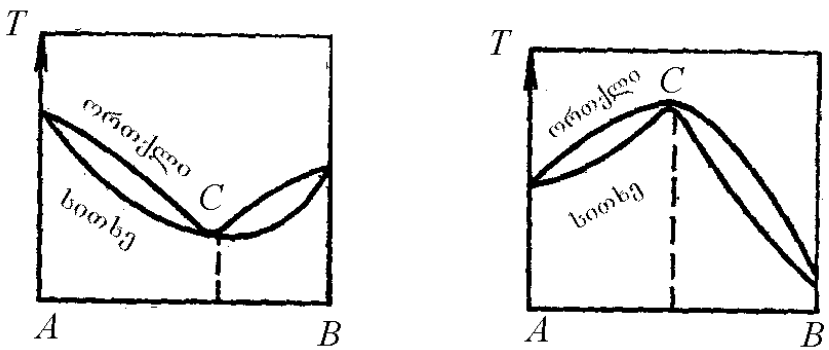
რაულის კანონიდან გადახრები “დუდილის ტემპერატურა – შედგენილობა” დიაგრამაზე გამოისახება შემდეგი სახით (ნახ. 3.9):



ნახ. 3.9. რეალური ხსნარების “დუღილის ტემპერატურა – შედგენილობა” დიაგრამები

დუღილის ტემპერატურის წირებზე გადახრები შეიძლება გამოისახოს მაქსიმუმითა და მინიმუმით (ნახ. 3.10). მაქსიმუმი იშვიათობაა.

ორთქლისა და სითხის წირებს ერთი საერთო  $C$  წერტილი აქვთ ანუ ამ წერტილში ორთქლისა და სითხის შედგენილობა ერთნაირია (კონოვალოვის მეორე კანონი). ეს არის აზეოტროპული წერტილი.



ნახ. 3.10. დუღილის დიაგრამები აზეოტროპული წერტილით

**ხსნარს, რომელიც წარმოქმნის თხევადი ფაზის შესაბამისი შედგენილობის ორთქლს აზეოტროპული ნარევი ეწოდება.**

ასეთი ნარევების არსებობა აღმოაჩინა ინგლისელმა მეცნიერმა ჯ. დალტონმა (1810 წ.).

**აზეოტროპული ნარევი განუყოფლად მდულარე ნარევია.**

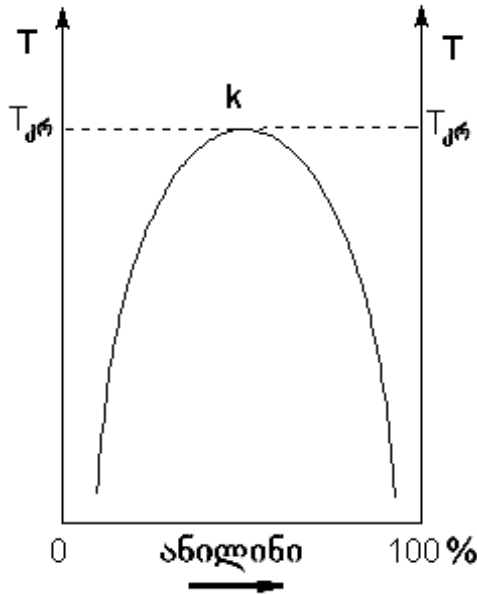
C წერტილში ხსნარი დუღს მუდმივ ტემპერატურაზე (ნახ. 3.10). ზოგ აზეოტროპულ ნარევს თავის ცალკეულ კომპონენტზე უფრო მაღალი დუღილის ტემპერატურა აქვს, ზოგს კი – დაბალი. მაგალითად, ნარევი, რომელიც შედგება 95,57% ეთილის სპირტისა ( $T_{დუღ} = 78,5^{\circ}\text{C}$ ) და 4,43% წყლისაგან ( $T_{დუღ} = 100^{\circ}\text{C}$ )  $78,15^{\circ}\text{C}$ -ზე დუღს, 69,2% აზოტმჟავასა ( $T_{დუღ} = 84^{\circ}\text{C}$ ) და 30,8% წყლის შემცველი ნარევი კი –  $121,8^{\circ}\text{C}$ -ზე. ამის გამო აბსოლუტური სპირტი და სუფთა აზოტმჟავა მათი წყალხსნარების გამოხდით არ მიიღება.

აზეოტროპული ნარევის სუფთა კომპონენტებად და ფრაქციებად დაყოფა ჩვეულებრივი გამოხდით შეუძლებელია.

### **3.5. სითხეთა განშრევა**

ორი სითხის შეზღუდული ურთიერთხსნადობა განვიხილოთ “ანილინი–წყალი” სისტემის მაგალითზე. ანილინისა და წყლის მიახლოებით ტოლი რაოდენობით შერევისას, მიიღება ორი ფენისაგან შემდგარი სისტემა; ზედა ფენა არის ანილინის ნაჯერი ხსნარი წყალში, ქვედა კი – წყლის ნაჯერი ხსნარი ანილინში. თითოეულ ტემპერატურაზე ორივე ხსნარს ზუსტად განსაზღვრული წონასწორული შედგენილობა აქვს.

ხსნართა კონცენტრაციის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება გრაფიკულად ურთიერთხსნადობის დიაგრამების მეშვეობით გამოისახება. “ანილინი-წყალი” სისტემისთვის ეს დიაგრამა 3.11 ნახ.-ზეა მოცემული. წირის შიგნით მოთავსებული ნებისმიერი წერტილი სითხეთა განშრევების არეს მიეკუთვნება და აღწერს ჰეტეროგენულ ნარევს.



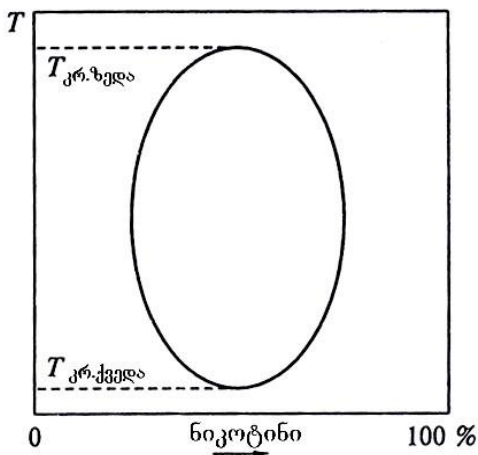
ნახ. 3.11 “ანილინი-წყალი” სისტემის ხსნადობის დიაგრამა

ტემპერატურის გაზრდით ანილინისა და წყლის ურთიერთხსნადობა იზრდება და  $T_{кр}$  ტემპერატურაზე ( $k$  წერტილი) ანილინი და წყალი ნებისმიერი თანაფარდობით იხსნება. ეს არის ორი სითხის ხსნადობის ზედა კრიტიკული წერტილი.  $T_{кр}$  ტემპერატურას კრიტიკულს უწოდებენ. “ანილინი-წყალი”

სისტემის  $T_{კრ} = 168^{\circ}\text{C}$ .  $T_{კრ}$  კრიტიკული ტემპერატურის ზემოთ სისტემა ერთფაზიანია.

ზოგ შემთხვევაში შეინიშნება ხსნადობის *ქვედა კრიტიკული ტემპერატურაც*. მაგალითად, “დიეთილ-ამინი-წყალი” სისტემაში ტემპერატურის შემცირებით კომპონენტების ურთიერთხსნადობა იზრდება.

ნიკოტინისა და წყლის ნარევის ხსნადობის ორივე კრიტიკული ტემპერატურა აქვს (ნახ. 3.12).



ნახ. 3.12. “ნიკოტინი-წყალი” სისტემის ხსნადობის დიაგრამა

“ნიკოტინი-წყალი” სისტემის ზედა  $T_{კრ} = 210^{\circ}\text{C}$ , ხოლო ქვედა  $T_{კრ} = 60,8^{\circ}\text{C}$ . ხსნადობის წირის გარეთ სისტემა ჰომოგენურია (ერთფაზიანი), შიგნით კი – ჰეტეროგენული (ორფაზიანი) ანუ ყოველი წერტილი შეკრულ არეში ორ ნაჯერ ხსნარს შეესაბამება.

შეზღუდული ხსნადობა პირველად ვ. ალექსევემა შეისწავლა (1875 წ.).

### 3.6. ბანაწილების კანონი

თუ ორ ერთმანეთში უხსნად  $A$  და  $B$  სითხეებში შევიტანთ მესამე  $D$  კომპონენტს, რომელიც ორივე ფაზაში იხსნება, წონასწორობის დამყარების შემდეგ იგი ორივე სითხეში გარკვეული თანაფარდობით განაწილდება:

$$C_A^D / C_B^D = K, \quad (3.10)$$

სადაც  $C_A^D$ ,  $C_B^D$  არის  $D$  კომპონენტის კონცენტრაცია  $A$  და  $B$  სითხეებში.

ეს განტოლება გამოხატავს *ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონს*:

**ყოველ მოცემულ ტემპერატურაზე ორ წონასწორულ თხევად ფაზაში განაწილებული მესამე კომპონენტის კონცენტრაციათა ფარდობა მუდმივი სიდიდეა.**

$K$  მუდმივას *განაწილების კოეფიციენტი* ეწოდება. ეს განტოლება მართებულია იმ შემთხვევაში, თუ გახსნილი ნივთიერება არც დისოცირდება და არც ასოცირდება.

დისოციაციის ან ასოციაციისას ნაწილაკთა ზომები სხვადასხვა გამხსნელში განსხვავდება. ასეთ შემთხვევაში აღნიშნული განტოლება კარგავს აზრს და მიმართავენ მის უფრო ზოგად ფორმას:

$$(C_A^D)^n / C_B^D = K,$$

სადაც  $n$  მოცემული სისტემის მუდმივაა.

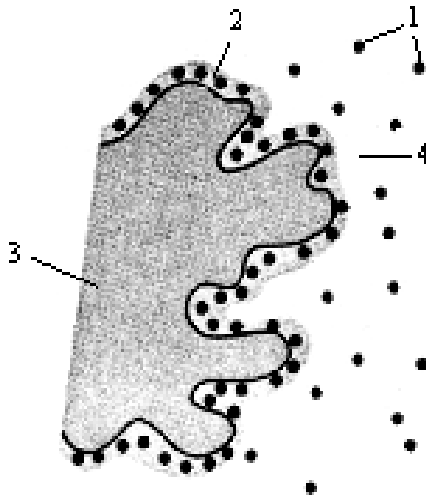
ორ ფაზას შორის რამდენიმე ნივთიერების განაწილებაც ემორჩილება განაწილების კანონს:

**თითოეული ნივთიერება ნაწილდება ორივე ფაზაში თავისი ინდივიდუალური განაწილების კოეფიციენტის შესაბამისად.**

განაწილების კანონი მარტო სითხეებს შორის გახსნილი ნივთიერების განაწილებას კი არ ასახავს, იგი უფრო ზოგადია.

ვ. ხლოპინმა (1924 წ.) აჩვენა, რომ განაწილების კანონი მართებულია კრისტალებსა და მათ ნაჯერ ხსნარებს შორის რადიოაქტიურ მიკროკომპონენტთა განაწილებისთვისაც.

ორ ფაზას შორის დასაყოფი კომპონენტების განაწილებაზე დაფუძნებულია *განაწილებითი ქრომატოგრაფია* (ა. მარტინი, ჯ. სინჯი, 1941წ.). ქრომატოგრაფიული დაყოფის საფუძველია ნარევის კომპონენტების 1 განსხვავებული ხსნადობა უძრავ ფაზასა (არააქროლადი სითხე 2 დაფენილი მყარ მაკროფოროვან სარჩულზე 3) და ელუენტს 4 (მოძრავი თხევადი ფაზა) შორის (ნახ. 3.13).



ნახ.3.13. ნივთიერების განაწილება ორ ფაზას შორის

ორ თხევად ფაზას შორის ნარევის კომპონენტების განაწილება მათი განაწილების კოეფიციენტების შესაბამისად მიმდინარეობს.

ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესი ხორციელდება სპეციალური ხელსაწყოების – ქრომატოგრაფების საშუალებით. ამ მეთოდს ფართოდ იყენებენ ორგანული და არაორგანული წარმოშობის ნაერთთა რთული ნარევების დასაყოფად და საანალიზოდ.

განაწილების კანონს დიდი მნიშვნელობა აქვს მეტალურგიული პროცესებისათვის. თუჯი და წიდა, ფოლადი და წიდა ერთმანეთში უხსნადი სითხეების წყვილებია, რომელთა შორის სხვადასხვა ელემენტი ნაწილდება (გოგირდი, ფოსფორი და სხვ.).

### 3.7. ექსტრაქცია

ქლოროფორმსა და წყალს შორის იოდის განაწილების კოეფიციენტი  $\gamma=130$ . თუ იოდის წყალხსნარს დაუმატებთ ქლოროფორმს და ნარევის შევანჯღრევთ, წონასწორობის დამყარების შემდეგ იოდის კონცენტრაცია ქლოროფორმში 130-ჯერ მეტი იქნება, ვიდრე წყლის ფენაში. ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონის თანახმად, ქლოროფორმსა და წყალში გახსნილი იოდის წონასწორულ კონცენტრაციათა ფარდობა ყოველთვის 130-ის ტოლია და არ არის დამოკიდებული გახსნილი იოდის საერთო რაოდენობაზე.

განაწილების კანონზეა დამყარებული ნივთიერების *ექსტრაქცია*. იოდი უფრო კარგად იხსნება ქლოროფორმში, ვიდრე წყალში. ამიტომ ქლოროფორმის გამოყენებით შეიძლება იოდის მნიშვნელოვანი ნაწილის გამოყოფა წყალხსნარიდან.

**ექსტრაქცია, ექსტრაქცია (ლათ. *extraho* – ამოვიღებ)**  
არის მყარი ან თხევადი ნარევიდან, გამხსნელებით მათი დამუშავებისას, ცალკეული კომპონენტის ამოღება, როცა

მათში ნარევის შემადგენელი ნაწილები სხვადასხვანაირად იხსნება.

გამხსნელს, რომლითაც ექსტრაქციას ატარებენ, *ექსტრაქტნი* ეწოდება.

ექსტრაქციება შეიძლება იყოს როგორც ერთჯერადი, ისე მრავალჯერადი და უწყვეტი (პერკოლაცია).

მყარი ნარევის შემთხვევაში ექსტრაქციების ეფექტიანობას ძირითადად განაპირობებს ექსტრაქტში საწყისი ნარევის კომპონენტთა სხვადასხვა ხსნადობა, მყარი ნარევის დაქუცმაცების ხასიათი და გამხსნელით მისი განმეორებითი დამუშავების ხანგრძლივობა. ამოღების სისრულე მიიღწევა ოპერაციის (ფაზების დაყოფა და ხსნარში ახალი ექსტრაქტის დამატება) განმეორებით.

თუ ნარევი თხევადია, ექსტრაქციების ეფექტიანობა დამოკიდებულია ორ ერთმანეთში უხსნად გამხსნელში ნივთიერების განაწილებაზე. ექსტრაქციებისათვის გამოყენებული გამხსნელი უნდა ხასიათდებოდეს რეგენერირების უნარით, ქიმიური ინერტულობით და საწყისი გამხსნელისაგან განსხვავებული სიმკვრივითა და დაბალი სიბლანტით.

ექსტრაქტებად ძირითადად გამოიყენება ორგანული გამხსნელები – ბენზოლი, ოთხქლოროანი ნახშირბადი, მეთილისა და ეთილის სპირტები, აცეტონი და სხვ. ექსტრაქტების ეკონომიის მიზნით (ორგანული გამხსნელის სიძვირის გამო), მიზანშეწონილია ექსტრაქციის ჩატარება მცირე მოცულობის ექსტრაქტით, მაგრამ დამუშავების პროცესის მრავალჯერ გამეორებით.

მრავალსაფეხურიანი ექსტრაქცია ორგანულ და წყლის ფაზებს შორის წონასწორობის მრავალჯერ დამყარებისას მიმდინარეობს.

ვინაიდან ექსტრაქციებისას  $B$  კომპონენტის კონცენტრაცია საწყის ხსნარში  $x_1$ -დან  $x_2$ -მდე მცირდება, ხოლო ექსტრაქტის ფაზაში  $0$ -დან  $y_1$  –მდე იზრდება,

ექსტრაქციის პროცესის მატერიალური ბალანსი გამოისახება განტოლებით:

$$Dy_1 = W(x_1 - x_2), \quad (3.11)$$

სადაც  $D$  და  $W$  სუფთა ექსტრაქტისა და საწყისი გამსხნელების რაოდენობებია.

ექსტრაქციისათვის საჭირო ექსტრაქტის რაოდენობას ანგარიშობენ შემდეგი ფორმულით:

$$D = \frac{W(x_1 - x_2)}{y_1}$$

ექსტრაქციას იყენებენ სუფთა ფარმაცევტული პრეპარატების, ძვირფასი ლითონებისა და ქიმიური პროდუქტების მიღებისას, შაქრისა და ცხიმების წარმოებისას და ა. შ.

ექსტრაქციის უმარტივეს სახეს გამოტუტვა ეწოდება.

**გამოტუტვა არის მყარი მასალის ერთი ან რამდენიმე კომპონენტის ხსნარში (ჩვეულებრივ წყალხსნარში) გადაყვანა წყლით ან ორგანული გამსხნელით.**

გამოტუტვაში ხშირად მონაწილეობს მჟანგავი ან აღმდგენი აირი. გამოტუტვა გამოიყენება ჰიდრომეტალურგიის წესით მადნებიდან ლითონის ამოსაღებად, ფხენილთა მეტალურგიაში და სხვ.

გამოტუტვის წინ მყარ ნივთიერებას საჭიროებისამებრ ამუშავებენ მექანიკურად (მსხრევა, დაქუცმაცება) და ქიმიურად – გახსნა (პულპაში დაჟანგვა ან აღდგენა, გამოწვა, შეცხობა, სულფატიზაცია და სხვ).

მრეწველობაში გავრცელებული გამსხნელებია: წყალი, მჟავების (ძირითადად  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ), ტუტეების ( $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ) წყალხსნარები, მარილები ( $Na_2CO_3$ ,  $Al_2(CO_3)_3$ ).

გამოტუტვის პროცესი ტარდება წვრილი მყარი მასალისა და აირადი რეაგენტის (მაგ., ჰაერის) თხევად გამსხნელებში არევით (ოქროს, ურანის მადნებისა და სულფიდური კონცენტრატების გამოტუტვისას); თხევადი რეაგენტების გაუონვით უძრავ მყარ შრეში (სპილენძის გამოტუტვა დაუანგული მადნიდან, ალუმინატებისა – შემცხვარი ბოქსიტებიდან).

გამოტუტვის სიჩქარეს განაპირობებს მყარი ნივთიერებისა და სითხის კუთრი ზედაპირი, გამსხნელებისა და ქიმიური რეაგენტის კონცენტრაციების სხვაობა, გამსხნელების სიბლანტე, დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე, არევის ინტენსიურობა და სხვ. ზოგჯერ გამოტუტვას ახორციელებენ “მდულარე შრის” რეჟიმით, ვიბროარევით, ულტრაბგერითი კავიტაციით.

გამოტუტვის ეფექტურობას განსაზღვრავს ძვირფასი კომპონენტის ამოღების სისრულე, ამოსაღები კომპონენტისა და მინარევების კონცენტრაცია ხსნარში, აგრეთვე მასალის, ელექტროენერგიისა და ორთქლის ხარჯი, პროცესის სიჩქარე და სხვ.

#### 4. ფ ა ზ უ რ ი   ვ ო ნ ა ს წ ო რ ო ბ ა

ჰეტეროგენულ სისტემაში ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესწავლა მჭიდროდაა დაკავშირებული ფაზური წონასწორობის სწავლებასთან.

**ფაზური წონასწორობა ნიშნავს თერმოდინამიკურად წონასწორული ფაზების თანაარსებობას მრავალფაზიან სისტემაში.**

ფაზური წონასწორობის მარტივი მაგალითებია სითხის წონასწორობა თავის ნაჯერ ორთქლთან (სისტემა თხევადი – ორთქლი), წყლისა და ყინულის წონასწორობა (სისტემა თხევადი – მყარი) დნობის ტემპერატურაზე და სხვა; წონასწორობაში შეიძლება იყოს ლითონის ნორმალური და ზეგამტარი ფაზები გარე მაგნიტურ ველში და ა.შ. წონასწორობისას თითოეული კომპონენტის ქიმიური პოტენციალები სხვადასხვა ფაზაში ერთნაირია.

სისტემის გარე პარამეტრებისა და შედგენილობის გაგენას ფაზურ წონასწორობაზე განსაზღვრავს *ჯიბსის ფაზათა წესი*.

ფაზათა წესი ჯ. ჯიბსმა 1876 წელს გამოიყვანა მრავალკომპონენტიანი სისტემის თერმოდინამიკური წონასწორობის პირობიდან. მას დიდი მნიშვნელობა აქვს ჰეტეროგენული სისტემის კვლევისას.

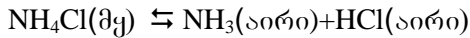
ფაზათა წესი ვრცელდება მხოლოდ ერთ-, ორ-, და სამკომპონენტიან სისტემებზე.

ჯიბსის ფაზათა წესის განხილვამდე აუცილებელია თერმოდინამიკაში და ზოგადად ფიზიკურ ქიმიაში მიღებული ცნებებს დაუვმატოთ “სისტემის შემადგენელი ნაწილის” და “კომპონენტთა რიცხვის” ცნება.

#### 4.1. სისტემის შემადგენელი ნაწილი და კომპონენტთა რიცხვი

ინდივიდუალურ ნივთიერებას, რომელიც შეიძლება გამოიყოს სისტემიდან და შეუძლია დამოუკიდებლად არსებობა, *სისტემის შემადგენელი ნაწილი* ეწოდება.

განვიხილოთ სისტემა, რომელიც შემდეგ ქიმიურ რეაქციას შეესაბამება:



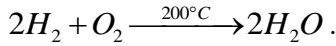
ამ შემთხვევაში სისტემაში სამი შემადგენელი ნაწილია, რადგან თითოეულ ნივთიერებას დამოუკიდებლად შეუძლია არსებობა. ინდივიდუალურ ნივთიერებათა იმ უმცირეს რიცხვს, რომელიც აუცილებელია და საკმარისი მოცემული სისტემის ყველა ფაზის წარმოქმნისათვის კომპონენტები ეწოდება.

თუ სისტემაში მის შემადგენელ ნივთიერებებს შორის ქიმიური ურთიერთქმედება არ ხდება, მაშინ კომპონენტთა რიცხვი შემადგენელი ნაწილების რიცხვის ტოლია.

**ქიმიური ურთიერთქმედებისას კომპონენტთა რიცხვი განისაზღვრება, როგორც სხვაობა სისტემაში შემავალი შემადგენელი ნაწილების რიცხვსა და იმ განტოლებათა რიცხვს შორის, რომლებიც ერთმანეთთან აკავშირებს ამ კომპონენტთა კონცენტრაციებს წონასწორულ მდგომარეობაში.**

განვიხილოთ ეს ფორმულირება ზემომოყვანილი მაგალითისათვის. ამ სისტემაში სამი შემადგენელი ნაწილია. წონასწორობის მომენტში  $K_C = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$  – სისტემა ორკომპონენტიანია, რადგან კომპონენტთა კონცენტრაციები დაკავშირებულია ერთი განტოლებით:  $3-1=2$ .

ამ რეაქციისათვის შეიძლება კიდევ ერთი განტოლების ჩაწერა  $[NH_3]=[HCl]$ . მაშინ სისტემა ხდება ერთ-კომპონენტური:  $3-2=1$ . ამ შემთხვევაში ერთი კომპონენტის კონცენტრაცია მთლიანად საზღვრავს მთელ სისტემას. კიდევ ერთი მაგალითი:



სისტემაში სამი შემადგენელი ნაწილია:  $H_2, O_2$  და  $H_2O$ . რადგან სისტემაში მხოლოდ ერთი რეაქცია მიმდინარეობს, სისტემა ორკომპონენტურია:  $3-1=2$ .

## 4.2 ჯიბის ფაზათა წესი

$f = K + 2 - F$  მარტივი თანაფარდობა არის *ჯიბის ფაზათა წესი*.

წესის ფორმულირება: თერმოდინამიკური სისტემის თავისუფლების ხარისხის რიცხვი ( $f$ ) უდრის კომპონენტთა რიცხვს ( $K$ ) პლუს 2 (გარე ფაქტორები  $- T$  და  $P$ ) და მინუს ფაზათა რიცხვი ( $F$ ).

თუ გარე ფაქტორებიდან მოქმედებს ერთი, მაშინ ფაზათა წესი ასე ჩაიწერება:  $f = K + 1 - F$ . თუ  $P = const$  და  $T = const$ , მაშინ  $f = K - F$ . ჯიბის ფაზათა წესი მართებულია იმ შემთხვევაში თუ:

- ფაზებს აქვს იმდენად დიდი ზომები, რომ შესაძლებელია ზედაპირული მოვლენების უგულებელყოფა;
- სისტემის თითოეულ კომპონენტს შეუძლია შეუზღუდავად გავლა ფაზათა გამყოფ ზედაპირში.

### 4.3. სისტემის მდგომარეობის დიაგრამები

ფაზური წონასწორობის შესწავლისას გამოიყენება სისტემის *მდგომარეობის დიაგრამები*.

სისტემის მდგომარეობის დიაგრამები არის, მდგომარეობის ძირითადი პარამეტრების ( $T, P, V$ , შედგენილობა) სივრცეში, თერმოდინამიკური სისტემის ყველა შესაძლო ფაზური მდგომარეობის გრაფიკული გამოსახულება.

სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება და მისი გეომეტრიული ანალიზი *ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის* ძირითადი მეთოდია.

სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა მრავალი სახის ინფორმაციის მატარებელია. სისტემის თითოეულ რეალურად არსებულ მდგომარეობას დიაგრამაზე გარკვეული ფიგურატიული წერტილი შეესაბამება, ხოლო თითოეულ ფაზას – საკუთარი არსებობის არე.

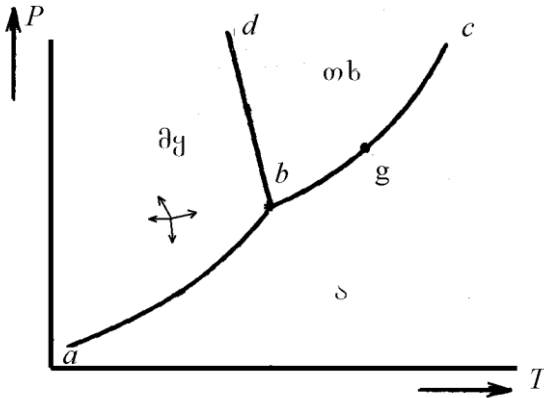
მდგომარეობის დიაგრამების “წაკითხვა” დამყარებულია მხაზველობითი გეომეტრიისა და ქიმიური თერმოდინამიკის დებულებებზე, ამიტომ სწავლებას ფაზურ წონასწორობაზე ხშირად *გეომეტრიულ თერმოდინამიკას* უწოდებენ.

#### 4.3.1. ერთკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

განვიხილოთ ფაზური წონასწორობა მარტივ *ერთკომპონენტთან სისტემაში*, წყლის მაგალითზე. ერთკომპონენტიანი სისტემისათვის აგებენ როგორც სრულ მოცულობით  $T-P-V$ , ისე სამ სიბრტყით  $P-T (V = const)$ ,  $P-V (T = const)$  ან  $V-T (P = const)$  დიაგრამას.

ყველაზე ხშირად  $P-T$  დიაგრამა გამოიყენება (ნახ. 4.1). გვაქვს ნივთიერება, რომელიც  $P$  და  $T$  სხვადასხვა მნიშვნელობისას არსებობს აირად, თხევად და მყარ მდგომარეობაში.

$abc$  მრუდის ქვემოთ განლაგებულია აირადი ფაზის არე,  $abd$  მრუდით შემოფარგლულია არე, სადაც მყარი ფაზა არსებობს, ხოლო  $cbd$ -ით – თხევადი, ე.ი. აღნიშნულ არეებში თითო ფაზაა.



ნახ. 4.1. ერთკომპონენტური სისტემის  $P-T$  დიაგრამა

ჯიბსის ფაზათა წესის თანახმად, თავისუფლების ხარისხი თითოეული ფაზის არსებობის არეში  $f = 1 + 2 - 1 = 2$ . ეს იმას ნიშნავს, რომ არეების ნებისმიერ წერტილში შესაძლებელია ორი პარამეტრის ( $P, T$ ) გარკვეულ ფარგლებში დამოუკიდებლად ცვლილება ისე, რომ ფაზათა რაოდენობა არ შეიცვალა.

მაშასადამე,  $f$  თავისუფლების ხარისხი არის წონასწორობაში არსებული სისტემის პარამეტრების რიცხვი, რომლებიც შეიძლება ვცვალოთ ისე, რომ უცვლელი რჩებოდეს არსებულ ფაზათა რიცხვი.

## თავისუფლების ხარისხს ხშირად ვარიანტულობა ეწოდება.

აღნიშნულ არეებში სისტემა ბივარიანტულია.

$ab, bc$  და  $bd$  მოსაზღვრე მრუდებია, რომლებიც გამოყოფენ მყარ – აირად, თხევად – აირად და მყარ – თხევად არეებს. ამ მრუდებზე განლაგებულ წერტილებში წონასწორობაშია ორ-ორი ფაზა. მაგალითად,  $g$  წერტილში წონასწორობაშია აირადი და თხევადი ფაზები. სამივე მრუდზე  $f = 1 + 2 - 2 = 1$ , სისტემა მონოვარიანტულია. ეს ნიშნავს, რომ ფაზური წონასწორობის დაურღვეველად შესაძლებელია მხოლოდ ერთი პარამეტრის ცვლილება (ან  $P$ , ან  $T$ ), რადგან მეორე პარამეტრი ფიქსირებული ხდება. ვინაიდან  $ab$  მრუდი ყოფს მყარ და აირად არეებს, მას სუბლიმაციის მრუდი ეწოდება.  $bc$  აორთქლების მრუდია, ხოლო  $bd$  – დნობის მრუდი (წრფე).

$ab, bc$  და  $bd$  მრუდებს ერთი საერთო  $b$  წერტილი აქვს. ამ ე.წ. სამმაგ წერტილში წონასწორობაშია სამივე ფაზა. თავისუფლების ხარისხი  $f = 1 + 2 - 3 = 0$ . ეს უვარიანტო ანუ ნონვარიანტული წერტილია, ე.ი. არ არის ვარიანტი პარამეტრების შეცვლისა და სამი ფაზის თანაარსებობა მხოლოდ ამ წერტილშია შესაძლებელი.

ამრიგად, წონასწორობა მყარდება წნევისა და ტემპერატურის სრულიად განსაზღვრული მნიშვნელობისას  $T = 273,16K (0,01^{\circ}C)$  და  $P = 610,48$  კა ანუ ფაზები თანაარსებობს ტემპერატურისა და წნევის მხოლოდ ერთადერთი მნიშვნელობისას.

ტემპერატურის ან წნევის თუნდაც უმნიშვნელო ცვლილებისას სამფაზიანი სისტემა გარდაიქმნება ორ- ან ერთფაზიანად.

ფაზური გარდაქმნებისას სითბო ან გამოიყოფა, ან შთაინთქმება.

$$\text{კლასიკური-კლასიკური განტოლება} \quad \Delta H_{\text{გა.}} = T \frac{dP}{dT} \Delta V$$

პროცესის სითბურ ეფექტს აკავშირებს ტემპერატურასთან, მოცულობისა და ნაჯერი ორთქლის წნევის ცვლილებასთან.

აორთქლებისა და სუბლიმაციის პროცესები მიმდინარეობს  $\Delta V$ -სა და  $\frac{dP}{dT}$ -ს მნიშვნელოვანი ცვლილებით.

დნობისას კი პირიქით –  $\Delta V$ -სა და  $\frac{dP}{dT}$  სიდიდეთა ცვლილება უმნიშვნელოა.

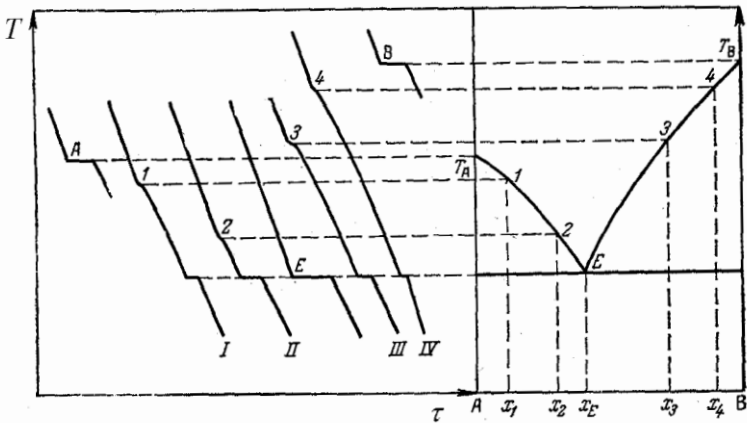
### 4.3.2. ორკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

ორკომპონენტიანი სისტემისთვისაც შეიძლება აიგოს როგორც მოცულობითი, ისე სიბრტყითი დიაგრამები. სრული დიაგრამით იშვიათად სარგებლობენ. უფრო იხილავენ სიბრტყით დიაგრამებს. ამ შემთხვევაში ადრე აღნიშნულ  $T$  და  $P$  პარამეტრებს ემატება კიდევ ერთი პარამეტრი – შედგენილობა. სამი ცვლადისას დიაგრამის აგება რთულია, ამიტომ მიმართავენ ორი პარამეტრიდან ერთის მუდმივად მიღების ხერხს. სხვადასხვა პროცესის დროს წნევა პრაქტიკულად უცვლელია, ამიტომ ჯიბის ფაზათა წესი  $f = K + 1 - F$  სახეს დებულობს. დიაგრამას აგებენ “ $T$  – შედგენილობა” კოორდინატებით. აბსცისათა ღერძზე განლაგებულია შედგენილობა. ღერძის სიგრძე არის 100%.

ითვლება, რომ ღერძის თავსა ( $A$ ) და ბოლოში ( $B$ ) სუფთა კომპონენტებია. ამ ღერძის ნებისმიერი წერტილი გამოსახავს ორკომპონენტიანი სისტემის შედგენილობას (ორივე კომპონენტის კონცენტრაციას ნარევიში). ორდინატთა ღერძზე განლაგებულია ტემპერატურა.

ორკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამას აგებენ ექსპერიმენტის საფუძველზე. მაგალითად, მყარი  $A$  და  $B$  კომპონენტების შემთხვევაში გამოიყენება წრთობის მეთოდი. ამ მეთოდის თანახმად,  $A$  და  $B$  სუფთა კომპონენტები ცალ-ცალკე და მათი ნარევეები სწრაფად გადაჰყავთ თხევად მდგომარეობაში და შემდეგ თანდათანობით აცივებენ. გაცივების პროცესის გრაფიკულ გამოსახულებაზე  $T-\tau$  (დრო) კოორდინატებით – გაცივების მრუდებზე (I, II, III, IV) შეიმჩნევა გაცივების სიჩქარის შენელება. მიღებული გარდატეხების ( $A, 1, 2, E, 3, 4, B$ ) მიხედვით აიკება დიაგრამა (ნახ. 42).

42 ნახ.-ზე მოცემულ მაგალითში  $A$  და  $B$  კომპონენტები არც ქიმიურ ნაერთს და არც მყარ ხსნარს წარმოქმნიან.



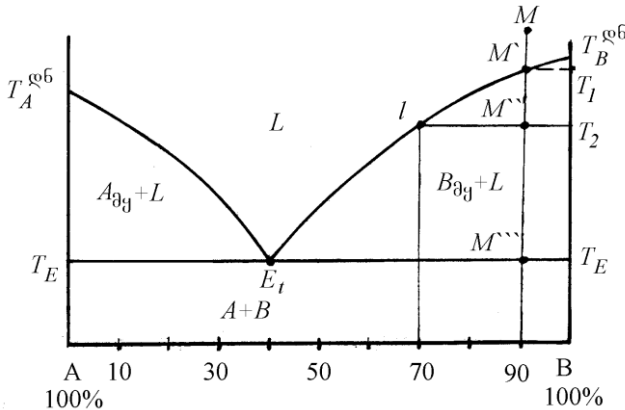
ნახ. 42. მდგომარეობის დიაგრამის აგება.

$x_1, x_2, x_E, x_3, x_4$  – ნარევათა შედგენილობები

წრთობის მეთოდით აიკება ნებისმიერი ორკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა.

მიღებულ დიაგრამაზე (ნახ. 4.3)  $T_A^{\text{ღ6}}$  და  $T_B^{\text{ღ6}}$  A და B კომპონენტების დნობის ტემპერატურებია,  $T_A^{\text{ღ6}}E_T T_B^{\text{ღ6}}$  არის მოსაზღვრე ხაზი. მის ზემოთ მხოლოდ თხევადი ფაზაა ( $L$ ). თავისუფლების ხარისხი ამ არეში  $f = 2 + 1 - 1 = 2$ .

$T_A^{\text{ღ6}}E_T T_E$  და  $T_B^{\text{ღ6}}E_T T_E$  არეები გამოსახავს ორფაზიან მდგომარეობას. პირველ არეში წონასწორობაშია A მყარი და ცვალებადი შედგენილობის  $L$  თხევადი ფაზები, ხოლო მეორეში – B მყარი ფაზა და  $L$  ნადნობი. ამ არეებში მოთავსებული ფიგურატიული წერტილები მონოვარიანტულია  $f = 2 + 1 - 2 = 1$ .



ნახ. 4.3. ორკომპონენტური სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

ასევე მონოვარიანტულია  $T_E E_T T_E$  წრფის ქვემოთ განლაგებული მყარი ორფაზიანი არე ( $A+B$ ).

$T_A^{\text{ღ6}} E_T T_B^{\text{ღ6}}$  მრუდს *ლიკვიდუსის მრუდი* ეწოდება. იგი წარმოადგენს საზღვარს ერთ და ორფაზიან არეებს შორის და გვიჩვენებს თხევადი ფაზიდან კრისტალური ნივთიერების გამოყოფის დასაწყისს.

$T_E E_T T_E$  წრფე დიაგრამის *სოლიდუსია*. სოლიდუსის ხაზი ამ დიაგრამაზე ევტექტიკური ჰორიზონტალის როლს ასრულებს.

$E_T$  ევტექტიკური წერტილია. ამ წერტილში წონასწორობაშია სამი ფაზა – ორი მყარი ( $A$  და  $B$ ) და თხევადი:  $f = 2 + 1 - 3 = 0$ . წარმოიქმნება ნონვარიანტული სამფაზიანი სისტემა, სადაც ტემპერატურისა და შედგენილობის შეცვლა დაუშვებელია.

დიაგრამაზე მოცემული ინფორმაციის „წაკითხვის“ მიზნით მივმართოთ გარკვეული შედგენილობის თხევადი ფაზის გაცივებას, რომელსაც  $M$  ფიგურატიული წერტილის შედგენილობა აქვს –  $10A + 90B$ .

$M$  წერტილი დივარიანტულია, რადგან მისი ადგილმდებარეობის დასადგენად საჭიროა ორი პარამეტრის ცოდნა – ტემპერატურისა და შედგენილობის. ორივე პარამეტრის შეცვლით ფაზათა რაოდენობა ლიკვიდუსის მრუდამდე არ იცვლება.  $M$  შედგენილობის თხევადი ფაზის გაცივება ნიშნავს მის ვერტიკალურად გადაადგილებას  $M'$  წერტილამდე.  $M \rightarrow M'$  გზაზე ფაზის შედგენილობა და რაოდენობა არ იცვლება.  $M'$  წერტილში, რომელიც ლიკვიდუსის მრუდზე მდებარეობს, იწყებს გამოყოფას  $B_{\text{ყ}}$ .

$M''$  წერტილში წონასწორობაშია ორი ფაზა. ამ ფაზათა შედგენილობის დასადგენად  $M''$  წერტილზე უნდა გავატაროთ კონცენტრაციათა ღერძის პარალელური  $T_2 M''$  წრფე ლიკვიდუსის მრუდის გადაკვეთამდე. ამ წრფეს *კონოდა* ან *ნოდა* ეწოდება. კონოდის ერთი ბოლო ( $T_2$ ) გვიჩვენებს მყარი ფაზის შედგენილობას –  $100\% B$ , ხოლო მეორე ( $L$ ) – თხევადი ფაზისა. ჩვენ შემთხვევაში თხევადი ფაზის შედგენილობა არის  $30A + 70B$ . მაშასადამე, თხევადი ფაზის შედგენილობა  $B$  მყარი ფაზის გამოყოფის შედეგად შეიცვალა.

$M''$  წერტილში წონასწორობაში მყოფი ფაზების რაოდენობის დასადგენად გამოიყენება ბერკეტის წესი. ამ წესის თანახმად,

წონასწორობაში მყოფი ფაზების რაოდენობები ისე შეეფარდება ერთმანეთს, როგორც მათი შედგენილობის გამომსახველი წერტილების საპირისპიროდ განლაგებული მონაკვეთები კონოდაზე:

$$\frac{l - \text{თხევადი ფაზის რაოდენობა}}{B - \text{მყარი ფაზის რაოდენობა}} = \frac{M''T_2}{lM''},$$

$$\frac{l - \text{თხევადი ფაზის რაოდენობა}}{B \text{ მყარი ფაზის რაოდენობა} + l \text{ თხევადი ფაზის რაოდენობა}} =$$

$$= \frac{M''T_2}{lM'' + M''T_2},$$

$$B - \text{მყარი ფაზის რაოდენობა} +$$

$$+ l \text{ თხევადი ფაზის რაოდენობა} = 100\%,$$

ამიტომ

$$l - \text{თხევადი ფაზის რაოდენობა} = 100 \cdot \frac{M''T_2}{lM'' + M''T_2},$$

$$B - \text{მყარი ფაზის რაოდენობა} = 100 - \left( 100 \cdot \frac{M''T_2}{lT_2} \right).$$

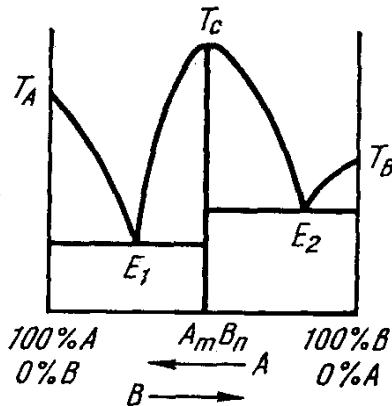
ანალოგიური მსჯელობით ამ არის ნებისმიერ წერტილში შეიძლება დადგინდეს წონასწორობაში მყოფი ფაზების შედგენილობა და რაოდენობა.

$M'''$  მდებარეობს ევტექტიკურ ჰორიზონტალზე. აქ წონასწორობაშია  $E_T$  შედგენილობის ( $60A + 40B$ ) თხევადი და ორი  $A$  და  $B$  მყარი ფაზა.

შემდგომი გაცივებისას  $M'''$ -ის ქვემოთ თხევადი ფაზა არ არსებობს.

### 4.3.3. ორკომპონენტური სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა ერთი ორმაგი კონგრუენტულად დნობადი ნაერთით

დიაგრამის ეს ტიპი ახასიათებს სისტემას, სადაც  $A$  და  $B$  კომპონენტები წარმოქმნის ქიმიურ ნაერთს. თუ ამ ნაერთს აქვს დნობის ტემპერატურა, მას მიაკუთვნებენ კონგრუენტულად დნობად ნაერთებს.



ნახ. 4.4. ორკომპონენტური სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა კონგრუენტულად დნობადი ნაერთით

ასეთი სისტემის დიაგრამა მოცემულია 4.4 ნახ.-ზე.  $T_C$  არის  $A_mB_n$  ქიმიური ნაერთის დნობის ტემპერატურა. დიაგრამა იყოფა ორ მარტივ  $A-A_mB_n$  და  $A_mB_n-B$  დიაგრამებად, რომლებზეც არის  $E_1$  და  $E_2$  ევტექტიკური წერტილები.  $A$  და  $B$  სუფთა კომპონენტების კრისტალი-

ზაცია აიწერება  $T_A E_1$  და  $T_B E_2$  მრუდებით, ხოლო ქიმიური ნაერთის – ლიკვიდუსის ორი მრუდით  $T_C E_1$  და  $T_C E_2$ .

დიაგრამის ეს ტიპი სრულად ემორჩილება ადრე განხილულ კანონზომიერებებს.

#### 4.3.4. მღვთმარეობის დიაგრამა მყარი ხსნარის წარმოქმნით

*მყარი ხსნარი* ცვლადი შედგენილობის მყარი ფაზაა, რომელიც შეიძლება წარმოიქმნას ნებისმიერი რაოდენობის კომპონენტებისაგან. მათთვის დამახასიათებელია ერთფაზიანობა, ერთი სახის კრისტალური მესერი. ამასთან, გამოსავალ კომპონენტებთან შედარებით მაღალია მათი მექანიკური თვისებები. მყარ ხსნარში, ისევე, როგორც თხევადში, კონცენტრაციის შესაბამისად არჩევენ გამხსნელ და გახსნილ ნივთიერებებს.

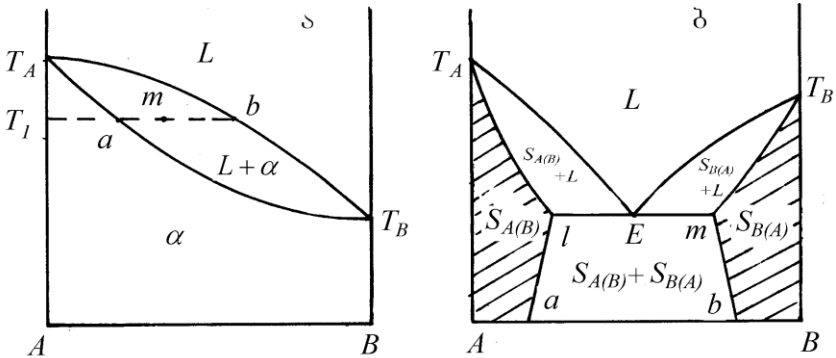
მყარი ხსნარები იყოფა:

- *ჩანერგვის* მყარ ხსნარად, სადაც გახსნილი ნივთიერების ატომები ან მოლეკულები ჩანერგილია გამხსნელის კრისტალური მესრის სიცარიელებში (კვანძთაშორისებში). ამ შემთხვევაში გახსნილი ნივთიერების ატომებს უნდა ჰქონდეს მცირე ზომები  $r_{\text{გახსნილის}} \leq 0,6 \cdot r_{\text{გამხსნელის}}$ . ეს არის შეზღუდული ხსნადობა. ასეთი ტიპის მყარი ხსნარის მაგალითია ლითონში არალითონური ელემენტის ( $B, O, N, C$ ) გახსნის შემთხვევები;
- *ჩანაცვლების* მყარ ხსნარად. ამ შემთხვევაში გახსნილი ნივთიერების ატომები ლაგდება გამხსნელის მესრის კვანძებში. ჩანაცვლება ითხოვს, რომ გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების ატომები კრისტალოგრაფიულად იყოს მსგავსი. ეს არის შეუზღუ-

ღუდავი ხსნადობა. მაგალითები:  $Au - Ag$ ,  $Au - Pd$ ,  
 $Cu - Ni$ ,  $Cu - Au$  და სხვა სისტემები.

სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა, რომლის კომპონენტები გამყარებისას წარმოქმნის მყარი ხსნარების უწყვეტ რიგს, მოცემულია 4.5, ა ნახ.-ზე. დიაგრამაზე  $T_A b T_B$  ლიკვიდუსის მრუდია, ვინაიდან მის ზემოთ თხევადი ფაზის არეა.  $T_A a T_B$  მრუდი კი სოლიდუსია. ლიკვიდუსის და სოლიდუსის მრუდებს შორის მოთავსებულ არეში წონასწორობაშია ორი ცვალებადი შედგენილობის ფაზა –  $L$  თხევადი და  $\alpha$  მყარი. კონოდა აქ, როგორც სხვა ორკომპონენტიანი “ $T -$  შედგენილობა” მდგომარეობის დიაგრამაზე, გვიჩვენებს წონასწორობაში მყოფი ფაზების შედგენილობებს, ხოლო ბერკეტის წესი, ამ ფაზათა თანაფარდობას. მაგალითად,  $T_1$  ტემპერატურაზე  $m$  წერტილში წონასწორობაშია  $b$  შედგენილობის სითხე და  $a$  შედგენილობის კრისტალები

$$\frac{b_{\text{თხევადი ფაზის რაოდენობა}}}{a_{\text{მყარი ფაზის რაოდენობა}}} = \frac{ma}{mb}$$



ნახ. 4.5. მდგომარეობის დიაგრამები მყარი ხსნარების წარმოქმნით: ა – კომპონენტების შეუზღუდავი ხსნადობა, ბ – კომპონენტების შეზღუდული ხსნადობა

კომპონენტების შეზღუდული ხსნადობის შემთხვევაში სოლიდუსის მრუდს ახასიათებს წყვეტა (ნახ. 4.5, ბ), ვინაიდან  $A$  და  $B$  კომპონენტების გარკვეული თანაფარდობისას მყარი ხსნარის წარმოქმნა შეუძლებელია.

დიაგრამაზე სოლიდუსის ორი მრუდია:  $T_A Ia$  და  $T_B mb$ . პირველი შეესაბამება ცვალებადი შედგენილობის მყარ ხსნარებს, რომლებიც გამდიდრებულია  $A$  კომპონენტით ( $S_{A(B)}$ ), ხოლო მეორე –  $B$  კომპონენტით გამდიდრებულ მყარ ხსნარებს ( $S_{B(A)}$ ). დაშტრისული უბნები გვიჩვენებს ერთფაზიან დივარიანტულ  $S_{A(B)}$  და  $S_{B(A)}$  არეებს.

$almb$  ორფაზიანი მონოვარიანტული არეა, სადაც წონასწორობაშია სხვადასხვა შედგენილობის  $S_{A(B)}$  და  $S_{B(A)}$  მყარი ფაზები.  $IT_A E$  და  $mT_B E$  არეები აგრეთვე ორფაზიანი და მონოვარიანტულია, მაგრამ აქ ლიკვიდუსით გამოსახული თხევადი ფაზა წონასწორობაშია შესაბამის სოლიდუსით გამოსახულ მყარ ფაზასთან.

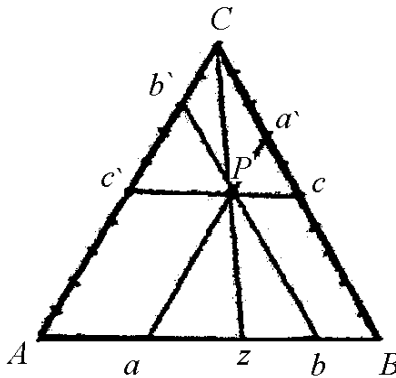
$IEm$  ევტექტიკურ ჰორიზონტალზე ევტექტიკური შედგენილობის თხევად ფაზასთან წონასწორობაშია  $S_{A(B)}$  და  $S_{B(A)}$  მყარი ფაზები.

#### 4.3.5. სამკომპონენტო სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

სამკომპონენტო სისტემის მდგომარეობის სრულად დასახასიათებლად საჭიროა აიგოს კოორდინატთა სისტემა ხუთი ურთიერთპერპენდიკულარული დერძით, რადგან

ცვლადების რაოდენობა ხუთს აღწევს:  $T, P$  და სამი კომპონენტის კონცენტრაცია.

ცხადია, რომ ასეთი დიაგრამის აგება შეუძლებელია და, ამიტომ, მიმართავენ გამარტივებებს. თუ ერთ-ერთ ცვლადს ( $T$ -ს ან  $P$ -ს) მუდმივად ჩავთვლით, შესაძლებელი ხდება ავანოტ მოცულობითი დიაგრამა, რომლის ფუძე ჯიბსის სამკუთხედიანია. ამ ტოლგვერდა სამკუთხედის საშუალებით გამოისახება სამკომპონენტიანი სისტემის შედგენილობა (ნახ. 4.6).



ნახ. 4.6. სამკომპონენტიანი სისტემის შედგენილობის გრაფიკული გამოსახულება

სამკუთხედის წვეროები შეესაბამება  $A, B$  და  $C$  სუფთა კომპონენტებს (თითოეულის კონცენტრაცია 100%-ის ტოლია).

სამკუთხედის გვერდები სამი ორკომპონენტიანი სისტემის ( $A-B$ ,  $A-C$  და  $B-C$ ) შედგენილობას გამოისახავენ (გვერდებს 10 ან 100 ტოლ ნაწილად ყოფენ).

კონცენტრაციული სამკუთხედის შიგნით აღებული წერტილები ახასიათებს სამკომპონენტიანი სისტემის შედგენილობას. ნებისმიერი შედგენილობის დასადგენად წერტილზე, რომელიც გამოისახავს ნარევს, უნდა გავატა-

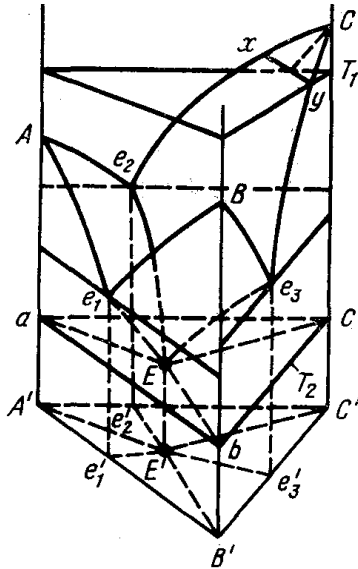
როტ სამივე გვერდის პარალელური წრფეები ( $a'Pa$ ,  $c'Pc$  და  $b'Pb$ ). წრფეები წერტილთა ერთობლიობაა, სადაც ერთ-ერთი კომპონენტის შემცველობა მუდმივია. მაგალითად,  $c'Pc$ -ზე მუდმივია  $C$  კომპონენტის შემცველობა ნარევეში (50%), იცვლება  $B$ -სა და  $A$ -ს რაოდენობა.

წრფეების გვერდთან (მაგ.,  $AB$ ) გადაკვეთით მიღებული მონაკვეთების ( $Aa$ ,  $ab$ ,  $bB$ ) სიგრძეთა ჯამი გვერდის სიგრძის ტოლია. შევნიშნოთ, რომ, ვინაიდან გვერდის სიგრძე ორკომპონენტიანი ნარევის წონითი რაოდენობის 100%-ს შეესაბამება, წრფეების ( $a'Pa$ ,  $c'Pc$  და  $b'Pb$ ) გვერდებთან გადაკვეთა იძლევა თითოეული კომპონენტის შემცველობას ნარევეში (წონ. %):  $a$  და  $a'$  წერტილები –  $B$  კომპონენტის (30%),  $b$  და  $b'$  –  $A$  კომპონენტისა (20%), ხოლო  $c$  და  $c'$  წერტილები –  $C$  კომპონენტის (50%).

წვეროდან მოპირდაპირე გვერდის გადაკვეთამდე გატარებული წრფე არის წერტილთა ერთობლიობა, სადაც ორი კომპონენტის კონცენტრაციების ფარდობა ნარევეში მუდმივია. მაგალითად, განვიხილოთ  $Cz$  წრფე.  $z$  წერტილში ნარევის შედგენილობაა  $A=40\%$ ,  $B=60\%$  და  $C=0\%$ ;  $P$  წერტილში კი –  $A=20\%$ ,  $B=30\%$  და  $C=50\%$  ანუ  $A$  და  $B$  კომპონენტების კონცენტრაციების ფარდობა  $z$  და  $P$  წერტილებში ერთი და იგივეა და არის 2:3.

ამრიგად, სამკომპონენტიანი სისტემის სივრცითი დიაგრამის აგებისას სამკომპონენტიანი სისტემის შედგენილობა გამოისახება სიბრტყეზე (კონცენტრაციული სამკუთხედი), ტემპერატურა (ორდინატა) კი  $A$ ,  $B$ ,  $C$  წერტილებში აღმართულ მართობებზე გადაიზომება.

4.7 ნახ.-ზე მოცემულია უმარტივესი სამკომპონენტიანი სისტემის მოცულობითი დიაგრამა. სისტემის კომპონენტები თხევად მდგომარეობაში შეუზღუდავად იხსნება, მყარ მდგომარეობაში კი უხსნადია.



ნახ. 4.7. სამკომპონენტური სისტემის მოცულობითი დიაგრამა

სამკომპონენტური სისტემის დიაგრამა სამწახნაგა პრიზმას წარმოადგენს. მის წახნაგებზე ორკომპონენტური სისტემების  $A-B$ ,  $A-C$  და  $B-C$  მდგომარეობის დიაგრამებია გამოსახული.

მოცულობით დიაგრამაზე ლიკვიდუსის მრუდების ნაცვლად მიიღება  $Ae_1Ee_2$ ,  $Be_1Ee_3$  და  $Ce_2Ee_3$  ლიკვიდუსის ზედაპირები. ამ ზედაპირებზე მოთავსებული ფიგურატიული წერტილები გამოსახავს თხევადი ფაზის შედგენილობას, რომლიდანაც ერთ-ერთი კომპონენტი იწყებს გამოკრისტალებას. აღნიშნული ზედაპირების ქვემოთ განლაგებულ არეებში ცვალებადი შედგენილობის თხევად ფაზასთან ერთ-ერთი მყარია წონასწორობაში. სისტემა დივარიანტულია.

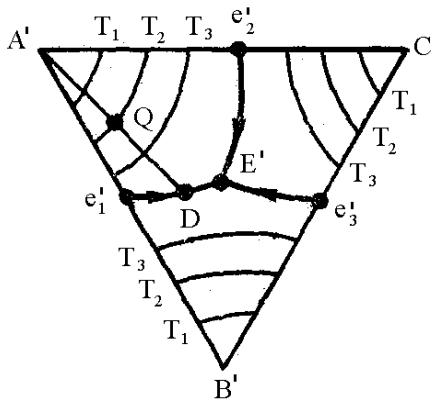
$e_1E$ ,  $e_2E$  და  $e_3E$  მრუდები ერთდროულად მიეკუთვნება ლიკვიდუსის ორ ზედაპირს. ეს მოსაზღვრე მრუდებია. ამ მრუდებზე გაცივებისას ერთდროულად ხდება ორი კომპონენტის კრისტალიზაცია.  $f = 3 + 1 - 3 = 1$  - სისტემა მონოვარიანტულია.

$e_1E$ ,  $e_2E$  და  $e_3E$  სამივე მრუდი ერთმანეთს კვეთს სამმაგი ევტექტიკის  $E$  წერტილში, სადაც წონასწორობაშია სამი მყარი  $A, B, C$  ფაზა და ნაღნობი. სამმაგ ევტექტიკაში სისტემა ნონვარიანტულია  $f = 3 + 1 - 4 = 0$ .

სამკომპონენტიანი სისტემის მოცულობითი დიაგრამა შეიძლება გამოვსახოთ პროექციის სახით კონცენტრაციული სამკუთხედის სიბრტყეზე (ნახ. 4.8).

$e'_1E'$ ,  $e'_2E'$  და  $e'_3E'$  მრუდები  $e_1E$ ,  $e_2E$  და  $e_3E$  მოსაზღვრე მრუდების პროექციებია, ხოლო  $A'e'_1E'e'_2A'$ ,  $B'e'_1E'e'_3B'$  და  $C'e'_3E'e'_2C'$  არეები - ლიკვიდუსის ზედაპირების პროექციები.

მოცულობითი დიაგრამის პროექციაზე ასევე გამოსახულია  $T_1$ ,  $T_2$  და  $T_3$  იზოთერმები.



ნახ. 4.8. მოცულობითი დიაგრამის პროექცია კონცენტრაციული სამკუთხედის სიბრტყეზე

ამგვარი პროექცია ისეთივე სრულ წარმოდგენას იძლევა სისტემაზე, როგორც მოცულობითი დიაგრამა. მაგალითად, განვიხილოთ ნაღობის გაცივების პროცესი, რომელსაც პროექციაზე  $Q$  ფიგურატიული წერტილის შედგენილობა აქვს.  $T_2$  ტემპერატურაზე ნაღობიდან იწყებს გამოყოფას  $A$  მყარი ფაზა.

ნაღობის შემდგომი გაცივებისას ( $T_2$ -ის ქვემოთ)  $Q$  წერტილი გადაადგილდება  $QD$  წრფეზე ( $A'Q$ -ს გაგრძელება). ნაღობის შედგენილობაც იცვლება  $QD$  წრფით.  $D$  წერტილში  $A$  მყარ ფაზასთან ერთად  $B$  მყარი ფაზაც იწყებს გამოყოფას, რის გამოც ნაღობი მდიდრდება  $C$  კომპონენტით.  $D$  წერტილიდან „გაცივების გზა“  $DE'$  მრუდით მიემართება  $E'$ -მდე, სადაც კრისტალდება  $A+B+C$  სამმაგი ევტექტიკა.

მდგომარეობის დიაგრამის აგება და მისი გეომეტრიული ანალიზი მრავალი ლითონური შენაღობის, ხსნარის, ორგანული ნაერთის, ნახევრად გამტარული მასალებისა და სხვ. გამოკვლევის ერთ-ერთი ძირითადი მეთოდია.

ფაზური წონასწორობის აღმწერი ანალიზური გამოსახულებები, რომელთა მეშვეობითაც აიწერება ფაზების არსებობის არეები, რთულია და მხოლოდ მიახლოებით განსაზღვრავს ფაზათა არსებობის არეებს, დიაგრამების გეომეტრიული ანალიზი კი ყველაზე ზოგადი მეთოდია.

დიაგრამა საშუალებას გვაძლევს ვიმსჯელოთ სისტემის შედგენილობაზე, ფაზათა რიცხვზე, მათი არსებობის ზღვრებსა და თანაარსებობის პირობებზე. ამან განაპირობა ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის ფართო გამოყენება მეტალურგიაში, სილიკატების ტექნოლოგიაში, თხევადი ნარევების გამოხდისას, მინერალოგიაში, მეცნიერებისა და ტექნიკის სხვა დარგებში.

## 5. ელექტროქიმია

*ელექტროქიმია* ფიზიკური ქიმიის ნაწილია, რომელიც ელექტრულ და ქიმიურ პროცესებს შორის კავშირს შეისწავლის. ელექტროქიმიაში იკვლევენ იონების შემცველ სისტემებს და იმ პროცესებს, რომლებიც ამ სისტემების ლითონთან შესვების საზღვარზე მიმდინარეობს.

თანამედროვე თეორიული ელექტროქიმია შეიძლება დაიყოს სამ ძირითად ნაწილად. პირველი ნაწილი შეისწავლის ელექტროლიტის აგებულებასა და მის ხსნარში მიმდინარე პროცესებს, მეორე – ქიმიური წონასწორობის საკითხებს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, ხოლო მესამე – ელექტროქიმიურ კინეტიკას.

### 5.1. ელექტროლიტის ხსნარი

*ელექტროლიტი* არის ნივთიერება, რომელიც გახსნისას თვითნებურად იშლება (დისოცირდება) იონებად, რაც ხსნარს ელექტრული დენის გატარების უნარს ანიჭებს.

ელექტროლიტის ხსნარი *მეორე გვარის გამტარია*. მეორე გვარის გამტარში ელექტრული დენის გავლა იონების გადაადგილების შედეგია. ამიტომ მეორე გვარის გამტარს *იონური გამტარი* ეწოდება.

იონური ელექტროგამტარობა ახასიათებს მჟავების, ფუძეებისა და მარილების ხსნარებს (გამხსნელი არის წყალი, სპირტი და ა.შ.), ზოგიერთი მარილისა და ფუძის ღლიობილებს (მაგ.,  $NaCl$ ,  $NaOH$ ), მარილს მყარ მდგომარეობაში (მაგ.,  $AgI$ ).

*მჟავა* ნივთიერებაა, რომელიც დისოციაციის შედეგად იშლება წყალბადის (ჰიდროქსონიუმი) იონად და ანიონად.

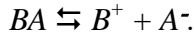
ფუძის დისოციაციის შედეგად მიიღება ჰიდროქსიდ-იონი და კატიონი, მარილის დისოციაციის შედეგად კი – კატიონი და ანიონი.

თითოეული ნიშნის იონთა რაოდენობა ელექტროლიტის ფორმულაში სტექიომეტრიული კოეფიციენტებით განისაზღვრება ელექტრონეიტრალურობის კანონის დაცვით. თუ დისოციაციისას ერთმუხტიანი იონები მიიღება, ელექტროლიტს 1,1-ვალენტური (მაგ.,  $NaCl$ ,  $HCl$  და სხვ.) ეწოდება, ორმუხტიანი იონების მიღების შემთხვევაში კი – 2,2-ვალენტური (მაგ.,  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$  და სხვ.).  $K_2SO_4$  1,2-ვალენტურობის ტიპს მიეკუთვნება,  $MgCl_2$  კი – 2,1-ვალენტურობის.

## 5.2. ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია

*ელექტროლიტური დისოციაცია* – ელექტროლიტების ნაწილობრივი ან სრული დაშლა იონებად მათი გახსნისას.

ელექტროლიტური დისოციაცია შექცევადი პროცესია, რომელიც ბინარული სისტემისათვის ჩაიწერება ასე:



ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის ძირითადი დებულებები ჩამოაყალიბა ს. არენიუსმა (1883–1887 წწ.). ამ თეორიის თანახმად,

- ყველა ელექტროლიტი პოლარულ გამხსნელში ურთიერთსაპირისპიროდ დამუხტულ იონებად იშლება;
- ხსნარის თვისებები იონთა თვისებებით განისაზღვრება;

- ელექტროლიტის დისოციაციის პროცესი შექცევადია ანუ ხსნარში დისოციაციასთან ერთად მიმდინარეობს იონების მოლექულებად შეერთების პროცესი;
- ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესი მოქმედ მასათა კანონს ექვემდებარება.

დისოციაციის პროცესი რაოდენობრივად დისოციაციის ხარისხით ( $\alpha$ ) ფასდება.

დისოციაციის ხარისხი იონებად დისოცირებული მოლექულების რაოდენობის ( $n$ ) ფარდობაა მოლექულების საერთო რიცხვთან ( $N$ )

$$\alpha = n / N .$$

მაგალითად, ძმარმუჟავას დისოციაცია შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:



ამ რეაქციისათვის

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_{CH_3COOH}}, \quad \alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{C_{CH_3COOH}},$$

იგი დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე (ხსნარის განზავებისას  $\alpha$  იზრდება), ელექტროლიტის გვარობასა და გამხსნელის ბუნებაზე, რომელიც დიელექტრიკულ შეღწევადობასთანაა ( $\epsilon$ ) დაკავშირებული.  $\epsilon$  გვიჩვენებს, რამდენჯერ მცირდება მოცემულ გამხსნელში იონებს შორის მიზიდულობა ვაკუუმთან შედარებით.

რაც უფრო მეტია გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობა, მით უფრო დიდია ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხი (კაბლუკოფ-ნერნსტ-ტომსონის მიახლოებითი წესი).

აქვე აღსანიშნავია, რომ ერთსახელიან იონთა დამატებით დისოციაციის ხარისხი მცირდება.

იონები და დაშლელი მოლეკულები თერმოდინამიკურ წონასწორობაშია ერთმანეთთან. თერმოდინამიკური წონასწორობა განისაზღვრება წონასწორობის (დისოციაციის) კონსტანტით

$$K_c = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

დისოციაციის უნარის მიხედვით არსებობს ძლიერი, სუსტი და საშუალო ძალის ელექტროლიტები:

- ძლიერ ელექტროლიტში  $\alpha > 0,3$ ;
- სუსტში  $\alpha < 0,03$ ;
- საშუალო სიძლიერის ელექტროლიტში  $0,03 < \alpha < 0,3$ .

მრავალი არაორგანული მჟავას, ფუძისა და მარილის წყალხსნარი ძლიერი ელექტროლიტია (მაგ.,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$  და სხვ.), რომლებიც სუსტი ელექტროლიტებისაგან განსხვავებით, კონცენტრირებულ ხსნარშიც კი თითქმის სრულად იშლებიან იონებად.

ორგანულ მჟავათა უმრავლესობის (მაგ.,  $CH_3COOH$ ,  $C_6H_5COOH$  და სხვ.), ამინების ( $C_6H_5NH_2$  – ანილინი და სხვ.), ზოგიერთი არაორგანული მჟავასა და ფუძის (მაგ.,  $HCN$ ,  $H_2CO_3$ ,  $NH_4OH$ ), ზოგიერთი მარილის (მაგ.,  $HgCl_2$ ) წყალხსნარი სუსტი ელექტროლიტია. ერთი და იგივე ნივთიერება ერთ გამხსნელში შეიძლება იყოს ძლიერი ელექტროლიტი, ხოლო მეორეში – სუსტი.

არენიუსის თეორიაში გამოყენებულია *ოსტვალდის განზავეების კანონი*, რომელიც ადგენს თანაფარდობას დისოციაციის კონსტანტასა და დისოციაციის ხარისხს შორის

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (5.1)$$

სადაც  $c$  ელექტროლიტის კონცენტრაციაა.

როგორც ნებისმიერი წონასწორობის მუდმივა, დისოციაციის კონსტანტაც ტემპერატურაზეა დამოკიდებული. ამიტომ ტემპერატურის ცვლილებით ელექტროლიტის ძალა იცვლება.

სუსტი ელექტროლიტის შემთხვევაში  $1 - \alpha \approx 1$  და (5.1) განტოლება მარტივდება:

$$K_c = \alpha^2 c,$$

შესაბამისად

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}}.$$

ამრიგად, დისოციაციის ხარისხი უკუპროპორციულია კვადრატული ფესვისა ელექტროლიტის კონცენტრაციიდან, რაც იმას ნიშნავს, რომ ელექტროლიტის კონცენტრაციის, მაგალითად, 100-ჯერ შემცირებით დისოციაციის ხარისხი 10-ჯერ იზრდება. ელექტროლიტის სრული დაშლა უსასრულოდ დიდი განზავეებისას ხდება.

უნდა აღინიშნოს, რომ (5.1) განტოლება მართებულია *სიმეტრიული ბინარული* ელექტროლიტის ხსნარისათვის ანუ იმ შემთხვევაში, როდესაც მოლეკულა ერთ კატიონად და ერთ ანიონად დისოცირდება. არასიმეტრიული ელექტროლიტისათვის (5.1) განტოლება რთულდება (მაგრამ იმავე  $\alpha$  და  $c$  ცვლადებს აკავშირებს).

$K_c$  დამოკიდებულია გამხსნელის ბუნებასა და ტემპერატურაზე. დისოციაციის კონსტანტა ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე ხსნარში დამოკიდებული არ არის.

$K_c$ -ს ტემპერატურული დამოკიდებულება იზობარის (2.23) განტოლებით გამოისახება. ეს დამოკიდებულება მრავალ შემთხვევაში მაქსიმუმით ხასიათდება, მაგ., ძმარმჟავას დისოციაციის კონსტანტა  $22,5^{\circ}\text{C}$ -ზეა მაქსიმალური, ჭიანჭველმჟავასი კი –  $24,4^{\circ}\text{C}$ -ზე.

5.1 ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ორგანული მჟავას დისოციაციის კონსტანტები.

ცხრილი 5.1

**მჟავების დისოციაციის კონსტანტები  $25^{\circ}\text{C}$ -ზე**

მჟავები	$K \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	1,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1,4
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	1,5
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	1,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6,3
$\text{CH}_2\text{ICOOH}$	75
$\text{CH}_2\text{BrCOOH}$	138
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	155
$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	5140
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	20000

ძლიერი ელექტროლიტის ხსნარში აღინიშნება მნიშვნელოვანი გადახრები ოსტვალდის განზავების კანონიდან. თავიდან ეს ანომალიად ითვლებოდა. მაგრამ საკითხის შესწავლამ აჩვენა, რომ გადახრის მიზეზია ძლიერი ელექტროლიტის სრული დისოციაცია.

და, ბოლოს, უნდა ითქვას, რომ არენიუსი არ იხილავდა ელექტროლიტური დისოციაციის მიზეზებს. მისი თეორია არ ითვალისწინებდა იონთა ურთიერთქმედებას გამხსნელის მოლეკულებთან (იონ-დიპოლური ურთიერთქმედება) და ერთმანეთთან (იონ-იონური ურთიერთქმედება).

მიუხედავად ამ ხარვეზებისა, არენიუსის თეორიამ მნიშვნელოვანი როლი შეასრულა ელექტროლიტის

ხსნარში მიმდინარე პროცესების აღსაქმელად და იგი დღესაც წარმატებით გამოიყენება სუსტი ელექტროლიტის წონასწორობის აღწერისას ანალიზურ ქიმიაში.

### 5.3. ელექტროლიტის ხსნარის კოლიგატიური თვისებები

ელექტროლიტური დისოციაციის შედეგად ხსნარში ნაწილაკთა რაოდენობა იზრდება, რაც გამოიხატება ვანტ-ჰოფის იზოტონური კოეფიციენტის ( $i$ ) მეშვეობით:

$i$  ვანტ-ჰოფის იზოტონური კოეფიციენტი გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ გაიზარდა გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა რაოდენობა ხსნარში ელექტროლიტის მოლეკულების იონებად დისოციაციის შედეგად.

$NaCl$ -ისთვის  $i \approx 2$ ,  $CuCl_2$ -ისთვის  $i \approx 3$ . თუ  $c$  კონცენტრაციის (მოლ/დმ<sup>3</sup>) ხსნარში ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხია  $\alpha$  და მისი ერთი მოლეკულის დაშლით  $\nu$  რაოდენობის იონი წარმოიქმნება, მაშინ იზოტონურ კოეფიციენტს საზღვრავენ შემდეგი ფორმულით:

$$i = \frac{\text{ნაწილაკთა რაოდენობა 1დმ}^3\text{-ში}}{c(\alpha = 0 - \text{სახ})} = \frac{(c - c\alpha) + \nu c\alpha}{c(\alpha = 0 - \text{სახ})} = 1 + \alpha(\nu - 1).$$

როდესაც  $\alpha = 0$  (არაელექტროლიტის ხსნარი), მაშინ  $i = 1$ , ხოლო როდესაც  $\alpha = 1$  (სრულად დისოცირებული ელექტროლიტი), მაშინ  $i = \nu$ . თუ  $\nu = 2$ , მაშინ  $i = 1 + \alpha$ .

აქედან გამომდინარე, ელექტროლიტის ხსნარს უნდა ჰქონდეს ანომალური კოლიგატიური თვისებები. თუმცა გაანგარიშებულ და ექსპერიმენტულად განსაზღვრულ სიდიდეთა დამთხვევა შესაძლებელია არაელექტროლიტის

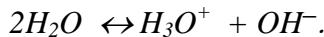
ხსნარის აღმწერ განტოლებაში იზოტონური კოეფიციენტის შეყვანით, მაგალითად:

$$\pi = cRT \cdot i, \quad \Delta T_{\text{ვ}} = K_{\text{ვ}} \cdot m_B \cdot i,$$

$$\Delta T_{\text{ფ}} = K_{\text{ფ}} \cdot m_B \cdot i.$$

#### 5.4. წყლის იონური ნამრავლი და წყალბადის მაჩვენებელი

წყლის ელექტროგამტარობა, მის ყველაზე სუფთა ნიმუშშიც კი, ნულს არ აღწევს, რაც მიუთითებს მის თვითიონიზაციაზე (ავტოპროტოლიზზე), რაც შეიძლება შემდეგი წონასწორული რეაქციით გამოვსახოთ:



ამ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა

$$K_w = ([H_3O^+][OH^-])_{\text{წონ.}}$$

$K_w$ -ს წყლის იონური ნამრავლი ეწოდება. მისი ერთეულია მოლ<sup>2</sup>/ლ<sup>2</sup> ან მოლ<sup>2</sup>/დმ<sup>6</sup>.

$K_w$  დამოკიდებულია ტემპერატურაზე (ცხრილი 5.2), 298 K-ზე იგი 10<sup>-14</sup>-ის ტოლია ან, როგორც მიღებულია,

$$pK_w = -\lg K_w = 14.$$

ხსნარში ჰიდროქსონიუმის იონთა ( $H_3O^+$ ) კონცენტრაციის მითითებისათვის გამოიყენება *pH წყალბადის მაჩვენებელი*, რომელიც ხსნარში ჰიდროქსონიუმის იონთა კონცენტრაციის უარყოფითი ათობითი ლოგარითმის ტოლია:

$$pH = \lg(1/[H_3O^+]) = -\lg[H_3O^+]. \quad (5.2)$$

წყლის იონური ნამრავლის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

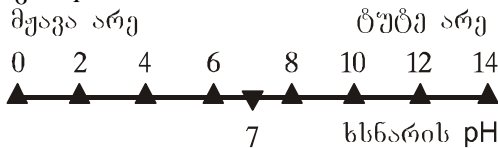
ტემპერატურა, °C	წყლის იონური ნამრავლი, $K_w$	ნეიტრალური არის $pH$
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	7,48
10	$0,30 \cdot 10^{-14}$	7,27
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	7,00
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$	6,92
40	$2,95 \cdot 10^{-14}$	6,77
50	$5,50 \cdot 10^{-14}$	6,63
60	$9,55 \cdot 10^{-14}$	6,51
70	$15,8 \cdot 10^{-14}$	6,40
80	$25,1 \cdot 10^{-14}$	6,30
90	$38,0 \cdot 10^{-14}$	6,21

ნეიტრალური არის  $pH$  იანგარიშება წყლის იონური ნამრავლიდან (ცხრილი 5.2).

ვინაიდან 298 K-ზე  $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$  მოლ<sup>2</sup>/ლ<sup>2</sup>, ხოლო  $[H_3O^+] = [OH^-]$  და  $[H_3O^+] = 10^{-7}$

მოლ/ლ, ნეიტრალური არის  $pH$  ამ ტემპერატურაზე 7-ის ტოლია.  $pH$ -ის მნიშვნელობით განისაზღვრება ხსნარის ტუტე-მჟავურობა (იხ. ცხრილი 5.3):

- მჟავა არეში  $pH < 7$ ,
- ტუტე არეში  $pH > 7$ .



ცხრილი 5.3

*pH*-ის მნიშვნელობათა სკალა.

<i>pH</i>	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$
0	$10^0$	$10^{-14}$
1	$10^{-1}$	$10^{-13}$
2	$10^{-2}$	$10^{-12}$
3	$10^{-3}$	$10^{-11}$
4	$10^{-4}$	$10^{-10}$
5	$10^{-5}$	$10^{-9}$
6	$10^{-6}$	$10^{-8}$
7	$10^{-7}$	$10^{-7}$
8	$10^{-8}$	$10^{-6}$
9	$10^{-9}$	$10^{-5}$
10	$10^{-10}$	$10^{-4}$
11	$10^{-11}$	$10^{-3}$
12	$10^{-12}$	$10^{-2}$
13	$10^{-13}$	$10^{-1}$
14	$10^{-14}$	$10^0$

↑  
მუავიანობის  
ზრდა

ნეიტრალური

↓  
ტუტინობის  
ზრდა

$OH^-$  იონთა კონცენტრაციის ნაცვლად ასევე სარგებლობენ  $pOH$ -ის სიდიდით, რომელიც გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

თუ  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ , მაშინ  $\lg K_w = \lg[H_3O^+] + \lg[OH^-]$  და

$$-pK_w = -pH - pOH.$$

აქედან

$$pH + pOH = pK_w = 14.$$

ეს ტოლობა ხსნის  $pOH$ -ის აღნიშვნის აუცილებლობას ანუ თუ ცნობილია  $pOH$  მარტივად გამოითვლება  $pH$  და პირიქით.

*pH*-ის განსაზღვრა შეიძლება პოტენციომეტრიულად და ქიმიური ინდიკატორებით. თანამედროვე ლაბორატორიებში იყენებენ ინდიკატორულ ქაღალდს – “უნივერსალურ ინდიკატორს”.

ცოცხალი ორგანიზმის უმნიშვნელოვანესი თვისებაა ფუძე-მჟავური *ჰომეოსტაზი* – ბიოლოგიური სითხის *pH*-ის მუდმივობა (ცხრილი 5.4).

ცხრილი 5.4

**ზოგიერთი ბიოლოგიური სითხის *pH*-ის მნიშვნელობა**

ბიოლოგიური სითხე	<i>pH</i>
1. სისხლი	7,40 ± 0,05
2. ნერწყვი	6,35-6,85
3. კუჭის წვენი (სუფთა)	0,9-1,1
4. შარდი	4,8-7,5
5. ზურგის ტვინის სითხე	7,40 ± 0,05
6. კუჭქვეშა ჯირკვლის წვენი	7,5-8
7. ნაღველი	5,4-6,9
8. რძე	6,6-6,9
9. ცრემლი	7,4±0,1
10. კანი (შიგაუჯრედული სითხე, სხვადასხვა შრე)	6,2-7,5

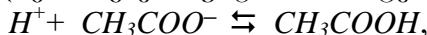
*pH*-ის მუდმივობის შენარჩუნება ორგანიზმში ხდება როგორც ფიზიოლოგიური მექანიზმით, ისე ბუფერული სისტემით.

**5.5. ბუფერული სისტემა**

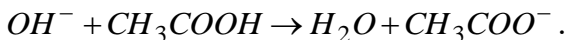
*ბუფერული სისტემა* (ბუფერული ხსნარი) არის ნარევი, რომელიც ინარჩუნებს წყალბადიონთა გარკვეულ კონცენტრაციას, ე.ი. ხსნარის გარკვეულ მჟავიანობას.

ბუფერული ხსნარი შეიცავს სუსტი მჟავასა და მისი მარილის (მაგ.,  $CH_3COONa/CH_3COOH$ ) ნარევს ან სუსტი ფუძისა და მისი მარილის (მაგ.  $NH_3H_2O/NH_4Cl$ ) ნარევს.

ბუფერული სისტემების ბუფერული მოქმედების მექანიზმი განვიხილოთ აცეტატური ბუფერის  $CH_3COONa/CH_3COOH$  მაგალითზე. მარილი, როგორც ძლიერი ელექტროლიტი, მთლიანადაა დისოცირებული  $Na^+$  და  $CH_3COO^-$  იონებად. ბუფერულ სისტემაზე ძლიერი მჟავას დამატებისას  $CH_3COO^-$  იონები უკავშირდება  $H^+$  იონებს და წარმოქმნის სუსტ, მცირედ დისოცირებულ ძმარმჟავას (ძლიერი მჟავა სუსტით ჩაინაცვლება):



და პირიქით, ბუფერულ სისტემაზე ძლიერი ფუძის (მაგ.,  $NaOH$ ) დამატების დროს ძმარმჟავა ანეიტრალებს  $OH^-$  იონებს, რის შედეგადაც მიიღება ძლიერ სუსტი ელექტროლიტი – წყალი:



$OH^-$  იონების შებმის გამო,  $H^+$  იონთა რაოდენობა სისტემაში მცირდება, რაც იწვევს  $CH_3COOH$  ახალახალი მოლეკულების დისოციაციას. შედეგად  $H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$  წონასწორობა ინაცვლებს მარცხნივ.

ამრიგად, როგორც  $OH^-$ , ისე  $H^+$  იონების დამატების შემთხვევაში ხდება მათი შებმა და ხსნარის მჟავიანობა პრაქტიკულად არ იცვლება.

$H^+$  იონების კონცენტრაცია ადვილად გამოიანგარიშება ძმარმჟავას დისოციაციის კონსტანტის განტოლებიდან:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} .$$

აქედან  $H^+$  იონების კონცენტრაცია ტოლია:

$$[H^+] = K \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

ამ განტოლების გალოგარიტმებით მიიღება *გენდერსონ-გასელბახის განტოლება*:

$$pH = pK - \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$$

სადაც  $pK$  მჟავას ( $HA$ ) დისოციაციის კონსტანტას უარყოფითი ათობითი ლოგარიტმია, კვადრატულ ფრჩხილებში – ბუფერული ხსნარის კომპონენტების კონცენტრაციები.

მაშასადამე, ბუფერულ ხსნარში  $H^+$  იონთა კონცენტრაცია დამოკიდებულია მხოლოდ მჟავასა და მარილის კონცენტრაციათა ფარდობაზე. ამიტომ ბუფერული ხსნარის  $pH$  თითქმის არ იცვლება მისი განზავებისას ან მასზე მცირე რაოდენობის მჟავას ან ტუტის დამატებით.

ბუფერული ნარევის უნარი შეინარჩუნოს  $pH$ -ის მუდმივობა უსაზღვრო არ არის.

**ბუფერული სისტემის უნარი შეინარჩუნოს  $pH$ -ის მუდმივობა ფასდება *ბუფერული ტევადობით* ანუ მჟავასა ან ფუძის იმ რაოდენობით, რომელიც 1ლ ხსნარს უნდა დაემატოს, რომ მისი  $pH$ -ის სიდიდე ერთით შეიცვალოს.**

ბუფერული ტევადობა ბუფერული ხსნარის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია:

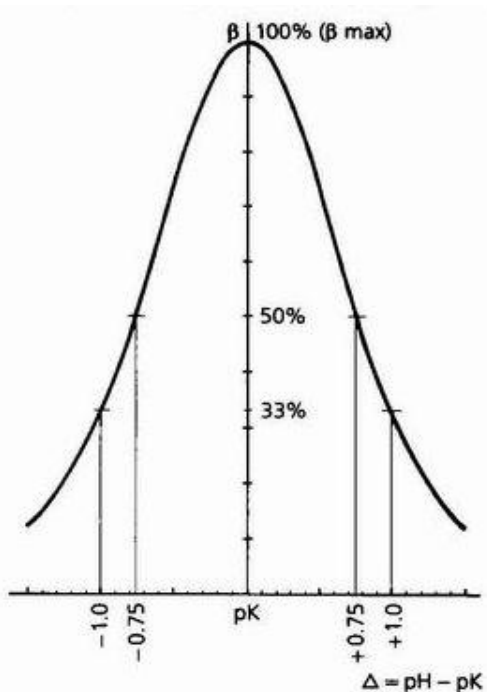
**რაც უფრო მეტად კონცენტრირებულია ხსნარი, მით უფრო დიდია მისი ბუფერული ტევადობა.**

მაქსიმალური ბუფერული ტევადობა ( $\beta_{max}$ ) მიიღწევა იმ შემთხვევაში, თუ ბუფერული ნარევის კომპონენტების (სუსტი მჟავას და მისი მარილის ან სუსტი ფუძის და მისი

მარილის) კონცენტრაციები ერთნაირია, მაშინ  $pH = pK$  (ნახ. 5.1). ამიტომ ნებისმიერი ბუფერული ნარევის გამოყენება  $pH$ -ის განსაზღვრული ინტერვალით იზღუდება, სასელობრ:

$$pH = pK \pm 1.$$

$pK \pm 1$  ინტერვალს ბუფერული მოქმედების არე ეწოდება.



ნახ. 5.1. ბუფერული სისტემის ბუფერული მოქმედების არე

$CH_3COONa/CH_3COOH$	აცეტატური	სისტემის
ბუფერული მოქმედების არე	არის	3,8–5,8,
$NH_3H_2O/NH_4Cl$	ამონიუმისა	კი – 8,2–10,2.

ბუფერული ტევადობის ამოწურვის შემთხვევაში, მუავას ან ტუტის დამატებისას ბუფერული სისტემის  $pH$  მკვეთრად იცვლება და ბუფერი ვეღარ ბუფერობს.

ბუფერულ სისტემას ფართოდ იყენებენ ანალიზურ პრაქტიკასა და ქიმიურ წარმოებაში, რადგან მრავალი ქიმიური რეაქცია საჭირო მიმართულებით და სასურველი სინქარით მხოლოდ  $pH$ -ის ვიწრო ზღვრებში მიმდინარეობს.

ბუფერულ სისტემას დიდი მნიშვნელობა აქვს ორგანიზმის ცხოველმყოფელობის პროცესისათვის. იგი განსაზღვრავს სხვადასხვა ბიოლოგიური სითხის (სისხლის, ლიმფისა და ა.შ.) მუავიანობის მუდმივობას.

ადამიანისა და ცხოველის ორგანიზმის ძირითადი ბუფერული სისტემებია ბიკარბონატები (ნახშირმუავა და მისი მარილები –  $NaHCO_3 / H_2CO_3$ ,  $pH=6,2-8,2$ ), ფოსფატები (ნატრიუმის დიჰიდრო- და ჰიდროფოსფატი –  $Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4$   $pH=8,2-10,2$ ) და ცილები (მათი ბუფერული თვისებები განისაზღვრება მოლეკულაში ფუძე და მუავური ჯგუფების არსებობით). სისხლის ცილები (უპირველეს ყოვლისა ჰემოგლობინი  $\sim 75$  %-ით განაპირობებს სისხლის ბუფერულ უნარს) უზრუნველყოფენ სისხლის  $pH$ -ის შედარებით მდგრადობას.

მოსავლიანობის შესანარჩუნებლად დიდი მნიშვნელობა აქვს ნიადაგის ბუნებრივ ბუფერულ სისტემებს.

## 5.6. აქტიურობა, აქტიურობის კოეფიციენტი, ხსნარის იონური ძალა

ელექტროლიტის კონცენტრაციის მნიშვნელოვანი გაზრდით ( $c > 0,2$  მოლ/ლ), ხსნარში არსებულ იონთა რიცხვი იზრდება, იზრდება მათ შორის და გამხსნელთან ურთიერთქმედება, რაც იონთა მოძრაობის შეზღუდვისა და ხსნარის თვისებების ცვლილების მიზეზი ხდება. იქმნება შთაბეჭდილება, თითქოს იონთა რაოდენობა (დისოციაცია)

შემცირებულია. ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდით ეს ეფექტები ძლიერდება. ამიტომ აქაც, არაელექტროლიტის ხსნარის მსგავსად, რეალური კონცენტრაციის ნაცვლად მიმართავენ ხსნარის ეფექტურ კონცენტრაციას – აქტიურობას:

$$a = \gamma c,$$

სადაც  $\gamma$  – აქტიურობის კოეფიციენტი (უგანზომილებოა). რეალური სისტემისათვის აქტიურობის კოეფიციენტი ყოველთვის ერთზე ნაკლებია (ცხრილი 5.5).

ცხრილი 5.5

**წყალხსნარებში ზოგიერთი ელექტროლიტის აქტიურობის კოეფიციენტები (25°C)**

ხსნარის კონცენტრაცია (m)	აქტიურობის კოეფიციენტი			
	HCl	NaOH	NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,0	0,811	0,656	0,667	0,131
0,1	0,798	0,778	0,759	0,266
0,01	0,906	0,903	0,899	0,545
0,005	0,930	0,928	0,929	0,643
----	---	---	---	---
0	1	1	1	1

ძლიერი ელექტროლიტის აქტიურობის კოეფიციენტად იღებენ ამ ელექტროლიტის იონების აქტიურობათა კოეფიციენტების საშუალო გეომეტრიულ სიდიდეს. ბინარული ელექტროლიტისათვის

$$\gamma_{\text{საშ}} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} .$$

არაელექტროლიტის მსგავსად, იონთა აქტიურობის კოეფიციენტები არის აქტიურობის შეფარდება კონცენტრაციასთან.

ძლიერი ელექტროლიტის ხსნარში იდეალურობისაგან გადახრა ძირითადად გამოწვეულია იონთა შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით. ამაზე დამყარებული ასეთ ხსნარში აქტიურობის კოეფიციენტის თეორიული გათვლები.

დადგენილია, რომ იონის აქტიურობის კოეფიციენტი ნაკლებადაა დამოკიდებული იონის ბუნებაზე და განისაზღვრება მხოლოდ მისი მუხტით და ხსნარის *I* იონური ძალით (ცხრილი 5.6).

*ლიუისისა და რენდალის* მიხედვით,

თანაბარი იონური ძალის მქონე ყველა განზავებულ ხსნარში ელექტროლიტის ან მისი იონების აქტიურობის კოეფიციენტები ერთნაირია (*იონური ძალის კანონი*).

*ხსნარის იონური ძალა* არის ელექტროლიტის ხსნარში იონთა ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების გამომსახველი სიდიდე. იგი არ არის დამოკიდებული ელექტროლიტის ბუნებაზე და განისაზღვრება იონთა კონცენტრაციით და მათი მუხტით:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2) \quad (5.3)$$

სადაც  $C_1, C_2, \dots, C_i$  არის იონთა კონცენტრაცია ხსნარში;  $Z_1, Z_2, \dots, Z_i$  კი შესაბამისად – მათი მუხტი.

მაგალითად, თუ 1000 გ წყალში გახსნილია 0,01 მოლი  $K_2SO_4$  და 0,1 მოლი  $MgCl_2$ , მაშინ

$$I = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,33.$$

**იონის აქტიურობის კოეფიციენტის  
I-ზე დამოკიდებულება**

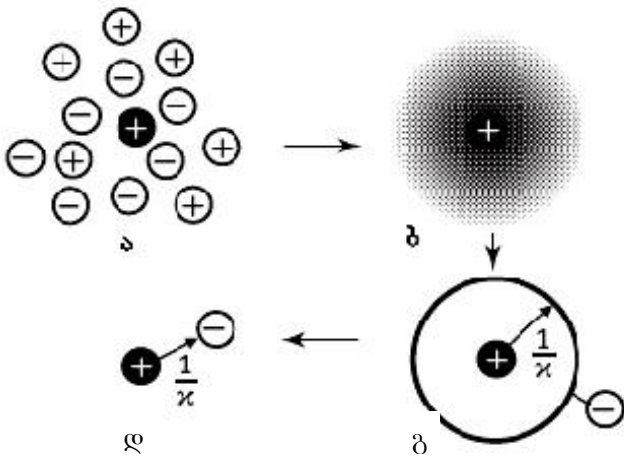
I	აქტიურობის კოეფიციენტი		
	ერთმუხტიანი იონი	ორმუხტიანი იონი	სამმუხტიანი იონი
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,84	0,50	0,21
0,1	0,81	0,44	0,16

სუსტი ელექტროლიტის იონური ძალა ტოლია მისი კონცენტრაციისა და დისოციაციის ხარისხის ნამრავლისა. არადისოცირებული მოლეკულების მქონე ხსნარის იონური ძალა მიიღება ნულის ტოლად.

**5.7. კლიერი ელექტროლიტი**

ძლიერ ელექტროლიტებს, როგორც აღინიშნა, მიეკუთვნება ნივთიერება, რომელიც გამხსნელთან ურთიერთქმედების შედეგად სრულადაა დისოცირებული იონებად. დისოციაციის შედეგად ნაწილაკთა რიცხვის ზრდის გამო, იზრდება მათ შორის ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება, რაც ცვლის დისოციაციის კონსტანტას (იგი დამოკიდებული ხდება კონცენტრაციაზე); მაგალითად, *KCl*-ის დისოციაციის კონსტანტა კონცენტრაციის 0,0001-დან 0,1 მოლ/ლ-მდე გაზრდის შედეგად დაახლოებით 40-ჯერ იზრდება.

ამ ურთიერთქმედებათა მექანიზმს ხსნის *დებაისა და ჰიუკელის ძლიერი ელექტროლიტების თეორია*. მათ შემოგვთავაზეს მარტივი მოდელი, რომლის თანახმად, თითოეული იონი არის წერტილოვანი მუხტი, რომლის ირგვლივ იონური ატმოსფერო არსებობს. ავტორთა აზრით, ატმოსფერო წარმოიქმნება ცენტრალური იონის ირგვლივ საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების გარშემორტყმით (ნახ. 5.2, ა). იონური ატმოსფერო შეიცავს როგორც დადებით, ისე უარყოფით იონებს, მაგრამ უპირატესად დადებითი იონის ირგვლივ უარყოფითი იონების სიჭარბეა და პირიქით. იონური ატმოსფეროს სიმკვრივე ცენტრალურ იონთან მაქსიმალურია და დაშორებისას მცირდება (ნახ. 5.2, ბ).



ნახ. 5.2. იონური ატმოსფეროს მოდელი

იონური ატმოსფერო ისეთივე მოქმედებას ახდენს წერტილოვან ცენტრალურ იონზე, როგორსაც საპირისპირო მუხტის სფერული გარსი მოახდენდა, რომელიც მისგან  $1/\kappa$  მანძილზეა განლაგებული. ამ მანძილს შემდეგი ფორმულით ანგარიშობენ:

$$1/\chi = \sqrt{\frac{1000kT\varepsilon}{8\pi^2 e^2 N_A I}},$$

სადაც  $k$  არის ბოლცმანის მუდმივა,  $N_A$  – ავოგადროს რიცხვი,  $I$  – ხსნარის იონური ძალა,  $\varepsilon$  – გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევალობა,  $T$  – ტემპერატურა,  $e$  – ელექტრონის მუხტი.

ამრიგად,  $1/\chi$ - მანძილი შეიძლება განვიხილოთ როგორც იონური ატმოსფეროს ევექტური რადიუსი (ნახ. 5.2 გ, დ).

აქედან გამომდინარე, ჩამოყალიბდა დებაის ზღვრული კანონი შესაბამისი მიახლოებით, რომლის ძირითადი შედეგია აქტიურობის კოეფიციენტის დაკავშირება ხსნარის იონურ ძალასთან:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_1 z_2| \sqrt{I}, \quad (5.4)$$

$A$ -ს ეწოდება ზღვრული კოეფიციენტი ან დებაის ზღვრული კანონის კოეფიციენტი

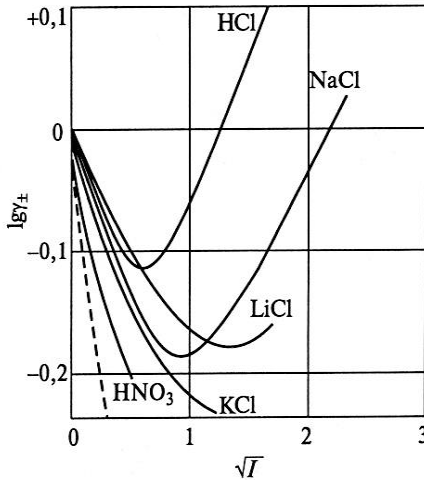
$$A = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \rho_0^{1/2}}{(\varepsilon T)^{3/2}},$$

სადაც  $\gamma_{\pm}$  აქტიურობის საშუალო იონური მოლალური კოეფიციენტია, რომელიც აქტიურობის კოეფიციენტების საშუალო სიდიდეა და მოცემულ ელექტროლიტს ზოგადად ახასიათებს,  $I$  არის ხსნარის იონური ძალა,  $z_1$  და  $z_2$  – კატიონის და ანიონის მუხტები,  $\rho_0$  – გამხსნელის სიმკვრივე.

1,1-ვალენტიანი ელექტროლიტისათვის ( $KCl$ ,  $NaCl$ )  $I = m$ ,  $H_2O$ -ს  $\varepsilon = 78,5$ ,  $A = 0,508$ , ხოლო  $\lg \gamma_{\pm} = -0,508 \sqrt{m}$ .

უნდა ითქვას, რომ დებაისა და ჰიუკელის მიერ შემოთავაზებული  $\lg \gamma_{\pm} = f(I^{1/2})$  ფუნქცია მართებულია იმ ხსნარისათვის, რომლის კონცენტრაცია  $c \leq 0,01$  მოლ/ლ.

ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდით თეორიასა და პრაქტიკას შორის განსხვავება უფრო არსებითი ხდება (ნახ. 5.3), ვინაიდან კანონის გამოყენებისას ავტორებმა უგულებელყვეს იონთა საკუთარი ზომები და ხსნარის დიელექტრიკული შეღწევალობის შემცირება სუფთა გამხსნელთან შედარებით.



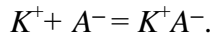
ნახ. 5.3. აქტიურობის კოეფიციენტი ზოგიერთი 1,1-ვალენტური ელექტროლიტის განზავებულ ხსნარში. პუნქტირი – გაანგარიშება დებაი-ჰიუკელის მიხედვით

შემდგომში ეს მათ გაითვალისწინეს თეორიის მეორე და მესამე მიახლოებაში, თუმცა მიღებული დამოკიდებულებები სრულად მაინც ვერ აკმაყოფილებს  $\gamma_{\pm}$  განსაზღვრის სიზუსტეს. მიუხედავად ამისა, აქტიურობის კოეფიციენტსა და ხსნარის იონურ ძალას შორის კავშირის არსებობის დადგენა, თეორიის თვალსაზრისით, ძალზე მნიშვნელოვანია.

ამჟამად მოპოვებულია მოცულობითი ინფორმაცია წყალხსნარში ძლიერი ელექტროლიტის აქტიურობის საშუალო იონური კოეფიციენტის შესახებ (298K-ზე).

## 5.8. იონთა ასოციაცია

დებიასა და ჰიუკელის ძლიერი ელექტროლიტის თეორია პოსტულატად მიიჩნევს, რომ ელექტროლიტი ხსნარში სრულად დისოცირდება. მაგრამ მრავალი ექსპერიმენტული ფაქტი მიუთითებს, რომ კონცენტრაციების გარკვეულ ზღვრებში, ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების შედეგად, ხსნარში წარმოიქმნება  $K^+A^-$  ტიპის იონური წყვილები:



ამ რეაქციის წონასწორობის კონსტანტას *ასოციაციის კონსტანტა* ეწოდება და

$$K^{-1} \text{ ასოციაციის } = K_c.$$

ელექტროლიტის კონცენტრაციის ზრდით იონური ასოციატების რიცხვი იზრდება. ასოციაცია დამოკიდებულია იონის ზომასა და მუხტზე. იონთა მუხტის გაზრდით ასოციატების რიცხვიც იზრდება.

კონცენტრაციის ზრდისას  $K^+A^-$  იონურ წყვილებს უერთდება მესამე იონი და წარმოიქმნება ელექტრული მუხტის მქონე  $K^+A^-K^+$  ან  $A^-K^+A^-$  სამეულები. აღსანიშნავია, რომ გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის შემცირებით სხვადასხვა ასოციატების რიცხვი იზრდება. გამხსნელში დაბალი დიელექტრიკული შეღწევადობით ელექტროლიტი ძირითადად ასოციატების სახით არსებობს და არც ერთ ნივთიერებას არ აქვს ძლიერი ელექტროლიტების თვისებები.

## 5.9. იონთა სოლვატაცია

თანამედროვე წარმოდგენების შესაბამისად იონები ხსნარში სოლვატირებულია.

*სოლვატაცია* არის გამხსნელის მოლეკულების ურთიერთქმედება გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკებთან.

თუ გამხსნელი წყალია, *სოლვატაციას ჰიდრატაცია* ეწოდება.

სოლვატაციისას წარმოიქმნება *სოლვატები* (*ჰიდრატები*).

ერთი იონის ირგვლივ არსებულ გამხსნელის მოლეკულების რიცხვს იონის *სოლვატური (ჰიდრატული) რიცხვი* ეწოდება.

სოლვატაციის თეორიის თანახმად, იონის ირგვლივ ორი სოლვატური გარსია:

- *პირველადი სოლვატური გარსი* იონის მახლობლად განლაგებული გამხსნელის მოლეკულებისგან შედგება. იონის მოქმედების გამო, გამხსნელის მოლეკულები კარგავენ დამოუკიდებლად გადაადგილების უნარს და ხსნარში იონთან ერთად მოძრაობენ;
- *მეორეულ სოლვატურ გარსში* კვლავ გამხსნელის მოლეკულებია, რომლებიც იონისგან უფრო დიდ მანძილებზეა განლაგებული, ვიდრე პირველადი გარსის მოლეკულები. იონის მოქმედება, მასთან დაშორებულ გამხსნელის მოლეკულებზე გავლენას ახდენს ხსნარის მაკროსკოპულ თვისებებზე.

სოლვატაციის ხარისხი იონის ზომაზეა დამოკიდებული. ამას მოწმობს იონთა ჰიდრატაციის ენთალპიები (ცხრილი 5.7).

## იონთა ჰიდრატაციის ენთალპიები (კჯ/მოლ)

იონი	იონური რადიუსი, $\overset{\circ}{\text{Å}}$	$-\Delta H_{298}$	იონი	იონური რადიუსი, $\overset{\circ}{\text{Å}}$	$-\Delta H_{298}$
$H^+$	–	1109	$OH^-$	–	510
$H_3O^+$	–	460	$F^-$	1,36	485
$Li^+$	0,60	531	$Cl^-$	1,81	351
$Na^+$	0,95	423	$Br^-$	1,95	318
$K^+$	1,33	339	$NO_3^-$	–	310
$Cs^+$	1,69	280	$SO_4^{2-}$	–	1109
$NH_4^+$	–	326			
$Mg^{2+}$	0,65	1954			
$Ag^+$	1,13	490			

ჰიდრატაციის ენთალპია იდეალური აირის მდგომარეობიდან უსასრულოდ განზავებულ ხსნარში 1 მოლ იონთა გადაყვანის პროცესის სითბოა.

იონები მაორიენტირებლად მოქმედებენ მათთან ახლოს მყოფ გამხსნელის მოლეკულაზე, რის გამოც ჰიდრატაციის ენტროპია უარყოფითია.

## 5.10. ხსნარის ელექტროგამტარობა

როგორც აღინიშნა, ელექტროლიტის ხსნარს აქვს ელექტრული დენის გატარების უნარი.

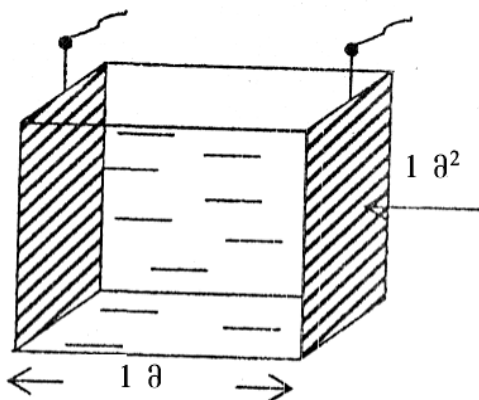
სიდიდეს, რომელიც ნივთიერების მიერ დენის გატარების უნარს ახასიათებს ელექტროგამტარობა ეწოდება.

$L$  ელექტროგამტარობა  $R$  ელექტრული წინაღობის შებრუნებული სიდიდეა

$$L = 1/R = \alpha \cdot S/l,$$

სადაც  $S$  არის გამტარის მუდმივი განივი კვეთი ( $\text{მ}^2$ -ობით),  $l$  – მისი სიგრძე ( $\text{მ}$ -ობით),  $\alpha$  – კუთრი ელექტროგამტარობა.

კუთრი ელექტროგამტარობა ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც მოთავსებულია  $1$  მ-ით დაცილებულ ორ ელექტროდს შორის, რომელთა ფართობი  $1 \text{ მ}^2$ -ია (ნახ. 5.4).

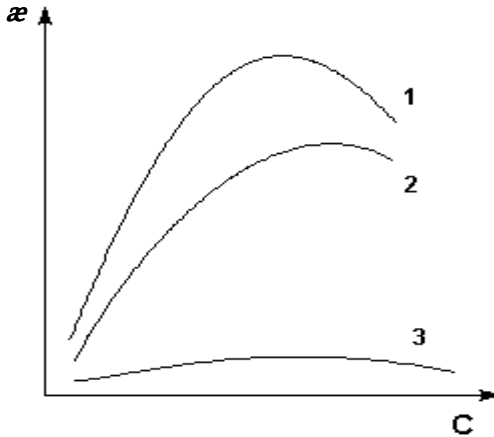


ნახ. 5.4. კუთრი ელექტროგამტარობის არსის წარმოდგენისათვის

ელექტროგამტარობა *სიმენსობით* (სიმ) იზომება;  $1 \text{ სიმ} = 1 \text{ ომ}^{-1}$ . კუთრი ელექტროგამტარობის საზომი ერთეულებია  $\text{სიმ} \cdot \text{მ}^{-1} = \text{ომ}^{-1} \cdot \text{მ}^{-1}$  და  $\text{ომ}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}$ .

ხსნარის კუთრ ელექტროგამტარობას მისი *ელექტროლიტური გამტარობა* ეწოდება.

ელექტროლიტური გამტარობა დამოკიდებულია კონცენტრაციაზე. 5.5 ნახ.-ზე გამოსახული წირები მაქსიმუმით ხასიათდება.



ნახ. 5.5. კუთრი ელექტროგამტარობის ხსნარის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულება (1 –  $H_2SO_4$ , 2 –  $KOH$ , 3 –  $CH_3COOH$ )

კუთრი ელექტროგამტარობა საკმარისი არ არის იმ რაოდენობრივი თანაფარდობების მისაღებად, რომელიც დამახასიათებელია ელექტროლიტისათვის. ამიტომ მისი გამტარობის დასახასიათებლად მიზანშეწონილია *მოლური ელექტროგამტარობის* ( $\lambda$ ) გამოყენება.

კუთრი და მოლური ელექტროგამტარობები ერთმანეთთან შემდეგი თანაფარდობითაა დაკავშირებული:

$$\lambda = \kappa \cdot 1000 / c, \quad (5.5)$$

სადაც  $c$  არის ხსნარის კონცენტრაცია, მოლ/დმ<sup>3</sup>.

მოლური ელექტროგამტარობა ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც შეიცავს 1 მოლ გახსნილ ნივთიერებას და მოთავსებულია 1 მ-ით დაცილებულ ორ ელექტროდს შორის (ნახ. 5.6).

$\lambda$ -ს საზომი ერთეულებია სიმ.მ<sup>2</sup>.მოლ<sup>-1</sup> = ომ<sup>-1</sup>.მ<sup>2</sup>.მოლ<sup>-1</sup> და ომ<sup>-1</sup>.სმ<sup>2</sup>.მოლ<sup>-1</sup>.



ამ დამოკიდებულების კონკრეტული ხასიათი სხვადასხვანაირია სუსტი და ძლიერი ელექტროლიტებისათვის.

*ძლიერ ელექტროლიტში* ეს დამოკიდებულება გამოისახება *კოლრაუშის ემპირიული განტოლებით*:

$$\lambda = \lambda^\infty - b\sqrt{c}, \quad (5.6)$$

სადაც  $b$  მუდმივაა, რომელიც დამოკიდებულია გამსხნელის ბუნებასა და ტემპერატურაზე,  $\lambda^\infty$  – მოლური გამტარობა უსასრულო განზავებისას. როცა  $c \rightarrow 0$ ,  $\lambda$  უახლოვდება  $\lambda^\infty$ -ს.

$\lambda^\infty$ -ს ხშირად *ზღვრულ მოლურ ელექტროგამტარობას* უწოდებენ.  $\lambda^\infty$ -ს განსაზღვრა შეიძლება, თუ ავაგებთ  $\lambda - \sqrt{c}$  დამოკიდებულებას. ამ დამოკიდებულების ექსტრაპოლაცია  $\lambda$  ღერძის გადაკვეთამდე (ნულოვან კონცენტრაციამდე)  $\lambda^\infty$ -ს იძლევა.

*სუსტი ელექტროლიტებისათვის* კოლრაუშის განტოლება არ გამოდგება. ზღვრული ელექტროგამტარობა, ამ შემთხვევაში, მნიშვნელოვნად ნაკლებია, ვიდრე ძლიერ ელექტროლიტში, რაც დაკავშირებულია ხსნარში იონთა მცირე შემცველობასთან ანუ დისოციაციის დაბალ ხარისხთან.

იმისათვის, რომ  $\lambda^\infty$  განისაზღვროს სუსტი ელექტროლიტისათვის, აუცილებელია *კოლრაუშის ადიტიურობის კანონის* ცოდნა:

**უსასრულო განზავებისას ელექტროლიტის მოლური ელექტროგამტარობა შემადგენელ იონთა ძვრადობის (იონთა ზღვრული ელექტროგამტარობის) ჯამის ტოლია**

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (5.7)$$

ამ კანონის თანახმად, ელექტროლიტში კატიონებსა და ანიონებს ელექტრული დენი ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად გადააქვთ.

ვინაიდან მოლური გამტარობა დამოკიდებულია იონთა რაოდენობაზე (კონცენტრაციაზე), შესაძლებელია ელექტროგამტარობით განისაზღვროს დისოციაციის ხარისხი ( $\alpha$ ). არენიუსის თანახმად,  $\alpha = \lambda / \lambda^\infty$ . განზავეების კანონის  $K_c = c\alpha^2 / 1 - \alpha$  გამოყენებით შეიძლება  $K_c$ -ს მნიშვნელობის დადგენა

$$K_c = \frac{c(\lambda / \lambda^\infty)^2}{1 - (\lambda / \lambda^\infty)}. \quad (5.8)$$

(5.8) განტოლება უშუალოდ აკავშირებს დისოციაციის მუდმივას და ხსნარის ელექტროგამტარობას.

### 5.11. ბალატანის რიცხვი

კატიონთა და ანიონთა მოძრაობის სიჩქარეების განსხვავების გამო, მათ მიერ გადატანილი ელექტრობის რაოდენობაც განსხვავებულია და მას გადატანის რიცხვით ახასიათებენ.

*გადატანის რიცხვი* კატიონის (ან ანიონის) მოძრაობის აბსოლუტური სიჩქარის ფარდობაა კატიონისა და ანიონის სიჩქარეების ჯამთან

$$t^+ = \frac{v^+}{v^+ + v^-} \quad t^- = \frac{v^-}{v^+ + v^-}, \quad (5.9)$$

$t^+$  და  $t^-$  შესაბამისად კატიონისა და ანიონის გადატანის რიცხვებია,  $v^+$  და  $v^-$  – მათი აბსოლუტური სიჩქარეები.

იმის გათვალისწინებით, რომ იონთა ელექტროგამტარობა

$$\lambda^+ = Fv^+ \quad \text{და} \quad \lambda^- = Fv^-,$$

სადაც  $F$  ფარადეის რიცხვია, ვღებულობთ:

$$t^+ = \frac{\lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} \quad t^- = \frac{\lambda^-}{\lambda^+ + \lambda^-}.$$

ამრიგად, გადატანის რიცხვი აფიქსირებს საპირისპირო მუხტების მქონე იონთა მიერ გადატანილი ელექტრობის არათანაბარ რაოდენობას, თუმცა ელექტროლიტის მიერ გადატანილი ელექტრობის ჯამური რაოდენობა უცვლელი რჩება.

## 5.12. ელექტროლიზი

**ელექტროლიზი უანგვა-აღდგენითი პროცესია, რომელიც ელექტრული დენის გატარებისას ელექტროლიტში ჩაძირულ ელექტროდებზე მიმდინარეობს.**

ელექტროლიზი მიმდინარეობს *ელექტროლიზერში*. ელექტროლიზერი არის ჭურჭელი (აბაზანა), რომელშიც მოთავსებულია ელექტროლიტი და მუდმივი დენის წყაროსთან მიერთებული ელექტროდები. ელექტროლიტში ელექტრული დენის გატარებისას იწყება ელექტროდებისაკენ იონების მიმართული მოძრაობა: კატიონები მოძრაობენ კათოდისაკენ, ანიონები კი – ანოდისაკენ. ელექტროდებზე მიმდინარეობს იონთა სრული ან ნაწილობრივი განმუხტვა, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ატომები, რადიკალები ან სხვა სახის იონები.

ამრიგად, ელექტროლიზის დროს ადგილი აქვს ელექტრონების გადასვლას ელექტროდიდან გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკებზე და პირიქით. პირველ შემთხვევაში ხდება აღდგენა ანუ კათოდური რეაქცია, მეორე შემთხვევაში კი – დაუანგვა ანუ ანოდური რეაქცია.

ელექტროლიზის ძირითადი მახასიათებელია გამოსავალი დენის, ნივთიერებისა და ენერგიის მიხედვით.

ელექტროლიზი ეფუძნება ფარადეის კანონებს:

- **ფარადეის I კანონი** – ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა ელექტროლიტში გამავალი ელექტრობის რაოდენობის პირდაპირპროპორციულია;

- *ფარადეის II კანონი* – 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. ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა (*m*) გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$m = EQ / F , \tag{5.10}$$

სადაც *E* ნივთიერების ქიმიური ეკვივალენტია, *Q* – ხსნარში გასული ელექტრობის რაოდენობა.

ელექტროლიზის მოვლენამ სიმარტივის, სიიარაღისა და მიღებული პროდუქტის მაღალი სისუფთავის გამო დიდი გამოყენება პოვა სახალხო მეურნეობის თითქმის ყველა დარგში.

ელექტროლიტების ნაღობების ელექტროლიზით მიიღება ტუტე და ტუტემიწა ლითონები, ალუმინი, ხოლო ელექტროლიტების ხსნარების ელექტროლიზით – სპილენძი, თუთია, მანგანუმი, ქრომი, ნიკელი, ტანტალი, ინდიუმი, და სხვა. ელექტროლიზს იყენებენ პირომეტალურგიული გზით მიღებული ლითონების მინარევებისაგან გასაწმენდად, სხვადასხვა დამცავი და დეკორატიული დანაფარების დასმისას, ტუტეების, ქლორის, დამუანგველების, აღმდგენელებისა და სხვა მრავალი ორგანული და არაორგანული ნივთიერების სინთეზისათვის.

### 5.13. ბალვანური ელემენტის თერმოდინამიკა

მოწყობილობას, რომელიც, ელექტროდებზე ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობის გამო, ქმნის ელექტრომამოძრავებელ ძალას (ემ ძალა), *დენის ქიმიური წყარო (ბალვანური ელემენტი)* ეწოდება.

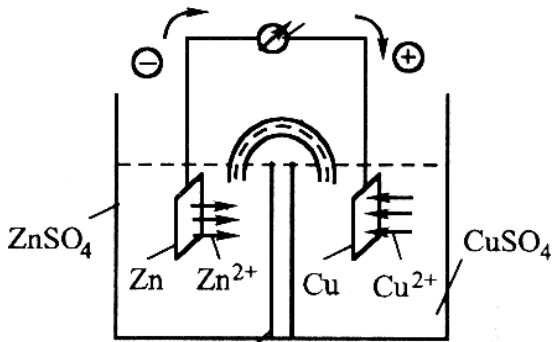
ამრიგად, დენის ქიმიური წყარო არის მოწყობილობა, რომელშიც ქიმიური ენერგია ელექტრულად გარდაიქმნება.

თითოეული გალვანური ელემენტი შედგება ორი ელექტროდისაგან ან ორი ნახევარელემენტისაგან. ერთში მიმდინარეობს ჯანგვის ნახევარრეაქცია, მეორეში – ალდგენის.

*დანიელის ელემენტი* უმარტივესი გალვანური ელემენტის კლასიკური მაგალითია. ერთ-ერთი ნახევარელემენტი შედგება თუთიის ფირფიტისაგან, რომელიც ჩაშვებულია თუთიის სულფატის ხსნარით შევსებულ ჭურჭელში (ნახ. 5.8).

აქ დაქანგვის პროცესია,  $Zn_{(მყ)} \rightarrow Zn_{(წყ)}^{2+} + 2e^-$ . Zn-ის ფირფიტა ანოდი და მასზე დაქანგვა მიმდინარეობს.

მეორე ნახევარელემენტში სპილენძის ფირფიტა მოთავსებულია სპილენძის სულფატის ხსნარში. აქ ალდგენა ხდება,  $Cu_{(წყ)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(მყ)}$ . Cu-ის ელექტროდი კათოდი. წრედის შეკვრისას ელექტრონები თუთიის ფირფიტიდან სპილენძისაკენ გადაადგილდება, შედეგად Zn იხსნება, ხოლო Cu-ის ელექტროდზე ხსნარიდან ალდგენილი სპილენძი გამოიყოფა.

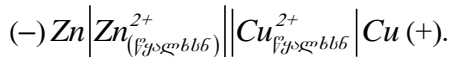


ნახ. 5.8. დანიელის ელემენტის სქემა. ელექტროქიმიურ სისტემაში  $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$  დენწარმოქმნელი რეაქცია მიმდინარეობს

ფირფიტების შემაერთებელ გამტარში გაივლის დენი.

გალვანურ ელემენტში ხსნარებს შორის კონტაქტი მყარდება ელექტროლიტური ბოგირით (სიფონის მილით, რომელიც შევსებულია  $KCl$ -ის ან  $NH_4NO_3$ -ის ნაჯერი ხსნარით), რომელიც უზრუნველყოფს სისტემაში დენის გავლას და ეწინააღმდეგება ხსნარების ურთიერთშერევას.

გალვანური ელემენტის აღნიშვნისას გამოიყენება ქიმიური წყაროების სქემები: მაგალითად, დანიელის ელემენტისთვის



ნახევარელემენტი, რომელსაც აქვს დადებითი ელექტროდული პოტენციალი, ყოველთვის უნდა განლაგდეს სქემატური ჩანაწერის მარჯვენა მხარეს. ერთი ვერტიკალური ხაზით აღნიშნულია ლითონ-ხსნარის საზღვარი, სადაც აღიძვრება ელექტროდული პოტენციალები  $E_{მარჯვ}$  ან  $E_{მარცხ}$ , ხოლო ორი ხაზით – საზღვარი ორ ელექტროლიტს შორის. ელექტროლიტური ბოგირი დიფუზიური პოტენციალის (ხსნარების საზღვარზე) აცილების საშუალებას იძლევა.<sup>1</sup>

გალვანური ელემენტის  $E$  ელექტრომომოძრავებელი ძალა განისაზღვრება ორ ელექტროდს შორის პოტენციალთა სხვაობის მაქსიმალური მნიშვნელობით. ამ მნიშვნელობას გალვანური ელემენტი აღწევს იმ მომენტში, როდესაც ის ჯერ კიდევ არ არის გამოყენებული ელექტრული დენის მისაღებად

$$E = E_{მარჯვ} - E_{მარცხ}.$$

ემ ძალა გალვანური ელემენტის მუშაობის ეფექტურობის რაოდენობრივი მახასიათებელია. იგი გვიჩვენებს ქიმიური ენერჯიის ელექტრულად გარდაქმნის სისრულეს.  $E$  ყოველთვის დადებითია.

<sup>1</sup> კონტაქტური პოტენციალი ( $Zn/Cu$  საზღვარზე) შეიძლება მინიმუმამდე შევამციროთ, თუ ელექტროდების შესაერთებლად გამოვიყენებთ ერთ-ერთი ელექტროდის მათეულს (მაგალითად, სპილენძის).

ელემენტის შექცევადად მუშაობის პირობებში ( $P = const$ -სას და  $T = const$ -სას), ჯიბსის ენერჯის ცვლილება რეაქციის მაქსიმალური მუშაობის ტოლია და  $nFE$  გამომუშავებული ელექტრული ენერჯის ეკვივალენტურია:

$$-\Delta G = W_m = nFE, \quad (5.11)$$

აქედან 
$$E = -\Delta G / nF, \quad (5.12)$$

$nF$  ელექტრობის რაოდენობაა ( $F = 96485$  კ/მოლ – ფარადეის რიცხვი,  $n$  – ელექტრონების რიცხვი, რომელსაც გასცემს ლითონის ატომი).

ელემენტის შეუქცევადი მუშაობის პირობებში 
$$nFE < -G.$$

ემ ძალის ტემპერატურული დამოკიდებულების დასადგენად ვისარგებლოთ  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  განტოლებით, სადაც  $\Delta H$  ელემენტში მიმდინარე უანგვა-აღდგენის რეაქციის სითბური ეფექტია;  $T\Delta S$  განსაზღვრავს სითბოს იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება ელემენტის შექცევადი მუშაობის პირობებში.  $\partial(\Delta G)/\partial T = -\Delta S$  ტოლობის გათვალისწინებით და (5.11) განტოლების დიფერენცირებით ვღებულობთ:

$$T\Delta S = -T \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = nFT \frac{dE}{dT}, \quad \Delta S = nF \frac{dE}{dT}. \quad (5.13)$$

გალვანურ ელემენტში მიმდინარე დენწარმომქნელი რეაქციის სითბური ეფექტი

$$\Delta H = -nF \left( E - T \frac{\partial E}{\partial T} \right).$$

ემ ძალის ტემპერატურული კოეფიციენტი  $\frac{dE}{dT}$  შეიძლება იყოს როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი. თუ  $dE/dT > 0$ , მაშინ შექცევადი პროცესის სითბო ( $T\Delta S$ )

დადებითა, ეს ნიშნავს, რომ  $\Delta H > 0$ . ამ პირობებში გალვანური ელემენტი მუშაობს სითბოს შთანთქმით და პროცესი ენდოთერმულია.

თუ  $dE/dT < 0$ , მაშინ  $T\Delta S < 0$  და  $\Delta H < 0$  – გალვანური ელემენტი მუშაობს სითბოს გამოყოფით და პროცესი ეგზოთერმულია.

მაშასადამე, ემ ძალისა და მისი ტემპერატურული კოეფიციენტის გაზომვა პროცესის თერმოდინამიკური ფუნქციების ( $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ) გამოთვლის საშუალებას იძლევა.

გალვანური ელემენტის ემ ძალა დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე, უფრო ზუსტად კი ხსნარში იონების აქტიურობაზე

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \Delta \ln a, \quad (5.14)$$

$E$  ელემენტის ე მ ძალაა,  $E^0$  – ელემენტის სტანდარტული ე მ ძალა, როდესაც  $a=1$  და  $\Delta \ln a = 0$ .

(5.14)-ს *ნერნსტის განტოლება* ჰქვია. ეს განტოლება ელექტროქიმიის ფუნდამენტური განტოლებაა და უმეტეს ელექტროქიმიურ გამოთვლებს ამ განტოლების საფუძველზე ატარებენ.

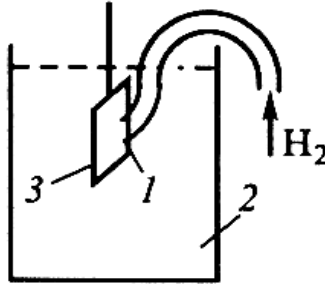
მ. ფარადეის მიერ ელექტროლიზის კანონთა აღმოჩენისა და ვ. ნერნსტის მიერ ამ თერმოდინამიკური განტოლების დადგენის შედეგად მეცნიერებაში დამკვიდრდა თეორია, რომლის მიხედვითაც დენის წყაროში ენერგია წარმოიქმნება ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის შედეგად.

#### 5.14. ნახევარელემენტთა ტიპები

არსებობს პირველი გვარის, მეორე გვარისა და ჟანგვა-აღდგენითი (რედოქს-) ნახევარელემენტები.

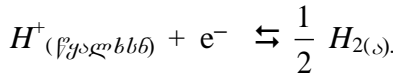
*პირველი გვარის* ნახევარელემენტების მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ  $Zn-Zn^{2+}$ ,  $Cu-Cu^{2+}$  და აირადი – წყალბადის, ჟანგბადის, ქლორის ელექტროდები.

წყალბადის ელექტროდის (წყალბადის ნახევარელემენტი) სქემა წარმოდგენილია 5.9 ნახაზზე. აირად წყალბადს (1) გაატარებენ  $HCl$ -ის ხსნარში (2), რომელშიც  $H^+$  იონთა აქტიურობა 1 გ-იონ/ლ ტოლია. ელექტროლიტში ჩაყურსულია პლატინის ფირფიტა (3) (ელექტროდი), რომელიც ელექტროლიტურად არის დაფარული პლატინისავე შავით და შემოგარულია წყალბადის აირული ნაკადით.



ნახ. 5.9. წყალბადის ნახევარელემენტი

წყალბადის ელექტროდის პოტენციალი განისაზღვრება პლატინის ზედაპირზე მიმდინარე რეაქციით:



ნერნსტის განტოლების თანახმად, წყალბადის ელექტროდის ელექტროდული პოტენციალი

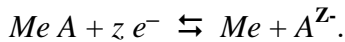
$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + 0,059 \lg(a_{H^+} / p_{H_2}^{1/2}),$$

$E^0_{H^+/H_2}$  წყალბადის ელექტროდის სტანდარტული პოტენციალია,  $E^0_{H^+/H_2} = 0$ ;  $p_{H_2}$  – წყალბადის წნევა.

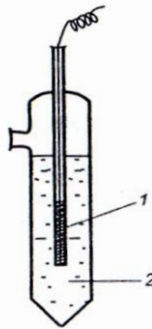
წყალბადის ელექტროდის სქემა აღინიშნება  $Pt | H_{2(ა)} | H^+$ -ით, თუ პლატინა ანოდი და  $H^+ | H_{2(ა)} | Pt$ , თუ პლატინა კათოდი.

წყალბადის სტანდარტული ელექტროდი მიღებულია ელექტროდული პოტენციალის საერთაშორისო ეტალონად.

მეორე გვარის ნახევარელემენტები წარმოადგენს ლითონებს, რომლებიც დაფარულია თავისივე ძნელად ხსნადი ნაერთით (მარილი, ოქსიდი, ჰიდროქსიდი) და ჩაშვებულია ადვილად ხსნად მარილში, რომელსაც საერთო ანიონი აქვს ძნელად ხსნად მარილთან:  $A^{z-} | MeA, Me. A^{z-}$  – ანიონია. ელექტროდზე შემდეგი ელექტროდული რეაქცია მიმდინარეობს:



მეორე გვარის ნახევარელემენტების მაგალითებია კალომელისა  $KCl | Hg_2Cl_2, Hg$  და ქლორვერცხლის  $KCl | AgCl, Ag$  (ნახ. 5.10) ელექტროდები. ეს ელექტროდებიც ფართოდ გამოიყენება ელექტროქიმიაში, როგორც შესადარებელი (მათი პოტენციალების სტაბილურობის გამო) ნებისმიერი ელექტროდის პოტენციალის განსაზღვრისას.



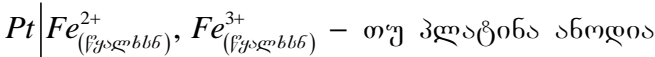
ნახ. 5.10. ქლორვერცხლის ელექტროდი; 1 –  $AgCl$ -ით დაფარული ვერცხლის მაგთუელი, 2 –  $KCl$ -ის ხსნარი.

კალომელისა და ქლორვერცხლის ელექტროდების პოტენციალები განისაზღვრება ქლორის იონების კონცენტრაციით; მათი მნიშვნელობები  $298\text{ K}$ -ზე მოცემულია 5.8 ცხრილში.

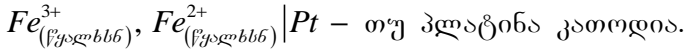
კალომელისა და ქლორვერცხლის ელექტროდების ელექტროდული პოტენციალები (298 K)

KCl-ის კონცენტრაცია, N	ელექტროდული პოტენციალი, ვ	
	კალომელის	ქლორვერცხლის
0,1	+ 0,3358	+ 0,290
1,0	+ 0,2810	+ 0,238
ნაჯერი (~ 3,5)	+ 0,2420	+ 0,201

ჟანგვა-აღდგენითი (რედოქს-) ნახევარელემენტები შედგება ინერტული ლითონისაგან (Pt, Au, Ir), რომელიც მოთავსებულია ერთი და იმავე ნივთიერების დაჟანგული და აღდგენილი ფორმის შემცველ ხსნარში. მაგალითად:



და



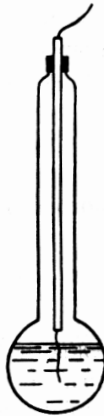
ლითონი რეაქციებში არ მონაწილეობს. იგი ასრულებს ელექტრონების გადამტანის ფუნქციას ხსნარში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის დროს. რედოქს-ელექტროდის პოტენციალი დამოკიდებულია დაჟანგული (ox) და აღდგენილი (red) ფორმების აქტიურობაზე:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} .$$

იონსელექტიური (იონმიმოცვლითი) ელექტროდები შედგება იონიტისა და ხსნარისაგან. პოტენციალის წარმოქმნა ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე განპირობებულია იონიტსა და ხსნარს შორის მიმდინარე იონმიმოცვლითი პროცესებით.

იონსელექტიურ ელექტროდებს ე.წ. მინის ელექტროდი მიეკუთვნება (ნახ. 5.11). ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ მინის ელექტროდის პოტენციალი  $H^+$  იონების აქტიურობის მიხედვით ისევე იცვლება, როგორც

წყალბადის ელექტროდის პოტენციალი, ამიტომ მინის ელექტროდი ხსნარის  $pH$ -ის გასაზომად გამოიყენება.



ნახ. 5.11. მინის ელექტროდი

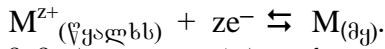
მინის ელექტროდი არის მინის მილი, რომელიც ბოლოვდება სპეციალური მინისაგან დამზადებული ბურთულით. ბურთულა ნახევრად გამტარი მემბრანის როლს ასრულებს. ბურთულაში ჩასხმულია მუავა ( $0,1N HCl$ ), რომლის  $pH$  ცნობილია და მასში ჩაშვებულია ქლორვერცხლის ელექტროდი. მინის ელექტროდის პოტენციალი დამოკიდებულია მხოლოდ  $H^+$  იონების აქტიურობაზე ხსნარში:

$$E_{\text{მინის}} = E_{\text{მინის}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H_{\text{ხსნ}}^+}}{a_{H_{\text{მინის}}^+}} .$$

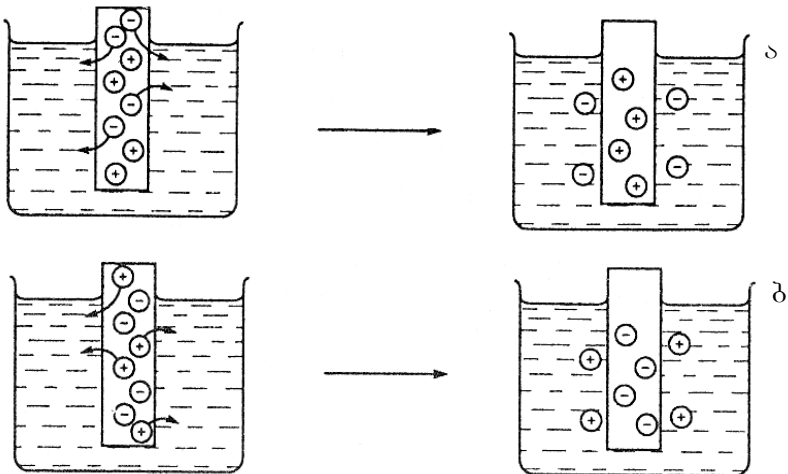
### 5.15. სტანდარტულ (ნორმალურ) პოტენციალთა ცხრილი

ზემოთ მოცემულ მასალაში ხშირად გამოიყენება ცნება “ელექტროდული პოტენციალი”. განვმარტოთ ეს ცნება.

როგორც აღვნიშნეთ, ლითონის ფირფიტის მოთავსებისას მისივე მარილის ხსნარში, ლითონის მესრის კატიონი გადადის ხსნარში და წარმოქმნის სოლვატირებულ იონს. “ლითონ-ხსნარის” საზღვარზე პროცესები ყოველთვის ორივე მიმართულებით მიმდინარეობს. ამიტომ იმავდროულად უკუპროცესიც ხდება – სოლვატირებული იონი იძენს ელექტრონს ლითონის ზედაპირზე და გამოიყოფა მასზე ნეიტრალური ატომის სახით. სისტემაში მყარდება დინამიკური წონასწორობა:



მარჯვნივ მიმართული პროცესი აღდგენაა, მარცხნივ მიმართული – დაჟანგვა. პირველი პროცესისას  $M^{Z+}$  სოლვატირებული იონების განმუხტვა ხდება, მეორე პროცესისას კი – ლითონის იონიზაცია. პირველ პროცესში ლითონის ზედაპირზე უნდა წარმოიქმნას ელექტრონების დეფიციტი და ის დადებით მუხტს შეიძენს (ნახ. 5.12, ა), მეორეში კი – ელექტრონების სიჭარბე და ლითონის ფირფიტა უარყოფითად დაიმუხტება (ნახ. 5.12, ბ).



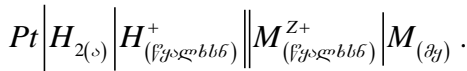
ნახ. 5.12. ელექტროდული პოტენციალის წარმოქმნა

მაშასადამე, იმის მიხედვით, თუ საით იხრება წონასწორობა, ლითონის ფირფიტა დებულობს დადებით ან უარყოფით მუხტს. ნებისმიერ შემთხვევაში, სისტემაში მუხტების დაყოფა მიდის (წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე), რაც ლითონსა და მისი მარილის ხსნარს შორის გარკვეული სიდიდისა და ნიშნის პოტენციალის ნახტომის (პოტენციალთა სხვაობა) წარმოქმნის მიზეზია.

**პოტენციალის ნახტომს “ლითონ-ხსნარის”  
საზღვარზე წონასწორული ელექტროდული  
პოტენციალი** ჰქვია.

პოტენციალის აბსოლუტური მნიშვნელობის გაზომვა შეუძლებელია. ამიტომ პრაქტიკული გაანგარიშებისათვის სარგებლობენ ელექტროდის ფარდობითი პოტენციალით, რომელიც გაზომილია რომელიმე შესაღარებელი ელექტროდის ცნობილი პოტენციალის მიმართ. ამ მიზნით ხშირად წყალბადის ელექტროდი გამოიყენება.

ამრიგად, ნახევარელემენტის ელექტროდული პოტენციალი იმ გაღვანური ელემენტის ელექტრო-მამოძრავებელი ძალაა, რომლის სქემაზე წყალბადის ელექტროდი მარცხნივაა განლაგებული, მარჯვნივ კი – განსახილველი ელექტროდი (ნახევარელემენტი). მაგალითად,



ელექტროდული პოტენციალი  $E_{M^{z+}/M}$  სიმბოლოთი აღინიშნება და შეესაბამება ელექტროდზე მიმდინარე  $M^Z_{(წყალხსნ)} + z\bar{e} \rightarrow M_{(მყ)}$  ადგენის რეაქციას

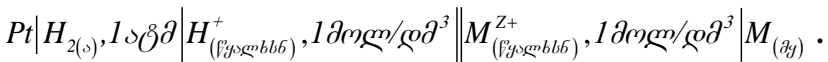
$$E_{M^{z+}/M} = E^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}}.$$

ნერნსტის ეს ფორმულა იძლევა ელექტროდული პოტენციალის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე, ლითონის ბუნებასა და ხსნარში იონთა აქტიურობაზე.

ტემპერატურის გაზრდით იზრდება ლითონის ხსნადობა ანუ სოლვატირებული იონების რაოდენობა ხსნარში და წონასწორობა ისრება მარცხნივ; იზრდება პოტენციალთა სხვაობაც ლითონსა და ხსნარს შორის. თუ გავზრდით  $M^{Z+}$  იონების აქტიურობას ხსნარში, წონასწორობა გადაისრება მარჯვნივ. ამრიგად, პოტენციალის ნახტომი “ლითონ-ხსნარის” საზღვარზე შემცირდება.

სხვადასხვა ლითონის ელექტროდული პოტენციალის ერთმანეთთან შესადარებლად გარკვეული პირობებია (პარამეტრები) საჭირო: ტემპერატურა  $298K$  უნდა იყოს, წნევა –  $1$  ატმ, ხსნარში იონთა აქტიურობა –  $1$  მოლ/დმ<sup>3</sup>. ამ პირობებს *სტანდარტული ეწოდება*, ხოლო ამ პირობებში მიღებულ ელექტროდულ პოტენციალს – *სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი*.

სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი ისეთი გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალაა, რომლის სქემაზე მარცხენა ელექტროდი სტანდარტული წყალბადის ელექტროდია, ხოლო მარჯვენა – სტანდარტული განსახილველი ელექტროდი. გალვანური ელემენტის სქემატური ჩანაწერი  $M^{Z+}/M$  ელექტროდისათვის ასეთია:



სქემაზე წყალბადის ელექტროდი ყოველთვის მარცხნივ იწერება.

სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი აღინიშნება  $E^0_{M^{Z+}/M} \cdot E^0_{H^+/H_2} = 0$ .

წყალბადის ელექტროდის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი ნებისმიერ ტემპერატურაზე ნულის ტოლადაა მიღებული.

ლითონის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი მისი ატომების აღდგენითი და იონების ჟანგვითი უნარის საზომია. რაც უფრო უარყოფითია  $E_{M^{z+}/M}^0$ , მით უფრო ძლიერი აღდგენითი უნარი აქვს ატომს და პირიქით, რაც უფრო დადებითია ლითონის პოტენციალი, მით უფრო ძლიერი მჟანგავი უნარით ხასიათდება  $M^{z+}$  იონი. მაგალითად, ყველაზე ძლიერი აღმდგენი ლითიუმია ( $E_{Li^+/Li}^0 = -3,04$  ვ), ხოლო ყველაზე ძლიერი მჟანგავი –  $Au^{3+}$ -ის იონები ( $E_{Au^{3+}/Au}^0 = +1,50$  ვ) (ცხრილი 5.9).

5.9 ცხრილის მონაცემები ასახავს ლითონისა და არალითონის (იონების სახით) ხსნარში გადასვლის ტენდენციას. თუ იონთა აქტიურობა ხსნარში ერთის ტოლია, წყალბადის ზემოთ მოთავსებული ლითონები წყალბადის ელექტროდის მიმართ უარყოფითად იმუხტება, ხოლო წყალბადის ქვემოთ მოთავსებული – დადებითად.

ცხრილი აგებულია მწკრივის სახით, სადაც ზემოდან ქვემოთ მცირდება ელემენტების აღდგენითი უნარი და იზრდება მჟანგავი უნარი. სტანდარტულ პოტენციალთა მწკრივს *ძაბვათა მწკრივსაც* უწოდებენ. ცხადია, რომ ამ მწკრივის ყოველი ლითონი მარილების წყალხსნარებიდან აძეგებს თავის ქვემოთ განლაგებულ ყველა ლითონს.

ძაბვათა მწკრივში რაც უფრო დაშორებულია ერთმანეთისაგან ორი ლითონი, მით უფრო მეტ ძაბვას ქმნიან ისინი გალვანურ ელემენტში.

5.9 ცხრილი ნებისმიერი გალვანური ელემენტის ემ ძალის (298K -ზე) გამოთვლის საშუალებას იძლევა სტანდარტული პოტენციალის წყვილ-წყვილად კომბინირების გზით. მაგალითად,

$$E^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = -(-0,73) + 0,337 = 1,1$$

დანეელის ელემენტის ნორმალური ე მ ძალაა.

## სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები წყალხსნარებში 298K -ზე

ელექტროდი	ელექტროდული რეაქცია	$E^{\circ}, \text{ვ}$	ელექტროდი	ელექტროდული რეაქცია	$E^{\circ}, \text{ვ}$
1	2	3	4	5	6
$Li^+   Li$	$Li^+ + e^- = Li$	-3,04	$Ni^{2+}   Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,24
$Rb^+   Rb$	$Rb^+ + e^- = Rb$	-2,92	$Sn^{2+}   Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$K^+   K^+$	$K^+ + e^- = K$	-2,92	$Pb^{2+}   Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Ba^{2+}   Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,90	$Fe^{3+}   Fe$	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$Ca^{2+}   Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,87	$H^+   H_{2(t)}$	$H^+ + e^- = 1/2H_2$	0,000
$Na^+   Na$	$Na^+ + e^- = Na$	-2,713	$Cu^{2+}   Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Mg^{2+}   Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,38	$Cu^+   Cu$	$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,52
$Al^{3+}   Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,66	$Hg_2^{2+}   Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,798
$Mn^{2+}   Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,18	$Ag^+   Ag$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799

5.9 ცხრილის გაგრძელება

1	2	3	4	5	6
$Zn^{2+}   Zn$	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763	$Hg^{2+}   Hg$	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,854
$Cr^{3+}   Cr$	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,74	$Br^-   Br_{2(l)}$	$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	+1,066
$Fe^{2+}   Fe$	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,44	$Cl   Cl_{2(l)}$	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	+1,359
$Cd^{2+}   Cd$	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,402	$Au^{3+}   Au$	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
$Co^{2+}   Co$	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,27			

## 5.16. პოტენციომეტრული მეთოდების ბამოყენება

პოტენციომეტრია ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდია, რომელიც ფართოდ გამოიყენება სამეცნიერო კვლევებში და სხვადასხვა ტექნოლოგიური პროცესის კონტროლისათვის.

პოტენციომეტრული მეთოდით, გაღვანური ელემენტის ემ ძალის გაზომვით, შეიძლება განისაზღვროს წონასწორობის კონსტანტები და დენწარმომქმნელი რეაქციის თერმოდინამიკური მახასიათებლების ცვლილება; ელექტროლიტის აქტიურობის კოეფიციენტი; გადატანის რიცხვები; სუსტი მჟავასა და ფუძის დისოციაციის ხარისხი და დისოციაციის მუდმივა; მცირედ ხსნადი მარილის ხსნადობა.

ელექტროქიმიურ მეთოდებს იყენებენ ანალიზურ ქიმიაში (ამპერმეტრული და კონდუქტომეტრული ტიტერა).

პრაქტიკაში ყველაზე დიდი მნიშვნელობა პოვა პოტენციომეტრული მეთოდით  $pH$ -ის განსაზღვრამ, რაც გამოიყენება არა მარტო ქიმიასა და ქიმიურ ტექნოლოგიაში, არამედ სხვა მეცნიერულ დისციპლინაშიც: ბიოქიმიაში, მედიცინაში, ფიზიოლოგიაში, ნიადაგმცოდნეობაში, მეტალურგიაში, გეოლოგიაში, სამთო საქმესა და სხვაგან.

## 6. ჭიმიური რეაქციის კინეტიკა

*ქიმიური რეაქციის კინეტიკა* არის მოძღვრება ქიმიური რეაქციის სიჩქარისა და მისი მექანიზმის შესახებ.

ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ფორმალურ-მათემატიკურ აღწერას მისი მექანიზმის გათვალისწინების გარეშე *ფორმალური კინეტიკა* იძლევა.

რეაქციის მექანიზმს ანუ ცალკეული სტადიების ერთობლიობას *მოლეკულური კინეტიკა* შეისწავლის.

### 6.1. ჭიმიური რეაქციის სიჩქარე

*რეაქციის სიჩქარე* ახასიათებს რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში.

ქიმიური რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება დროის ერთეულში ( $t$ ) გამოსავალი ნივთიერების ან რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაციის ( $c$ ) ცვლილებით.

ასხვავებენ *რეაქციის საშუალო* და *ჭეშმარიტ* სიჩქარეებს.

რეაქციის საშუალო სიჩქარე დროის  $\Delta t$  ინტერვალში გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$v_{\text{საშ}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

დროის სხვადასხვა მონაკვეთში რეაქციის საშუალო სიჩქარის მნიშვნელობა სხვადასხვაა.

სიჩქარის ჭეშმარიტი მნიშვნელობა ( $v$ ) გამოსახება კონცენტრაციის უსასრულოდ მცირე ცვლილებით ( $dc$ ) დროის უსასრულოდ მცირე შუალედში ( $dt$ ):

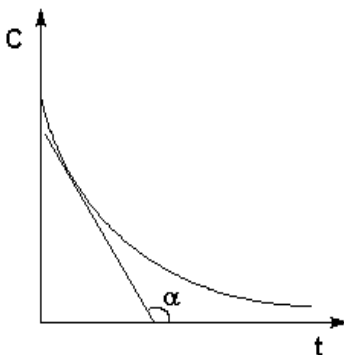
$$v = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (6.1)$$

რეაქციის სიჩქარე ყოველთვის დადებითია,  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$

ფარდობა და  $\frac{dc}{dt}$  წარმოებული კი შეიძლება იყოს დადებითიც და უარყოფითიც, იმის მიხედვით თუ რომელი ნივთიერების კონცენტრაციის ცვლილებით განისაზღვრება რეაქციის სიჩქარე. “-” ნიშანს საწყისი ნივთიერებებისათვის ვიღებთ.

$c = f(t)$  კინეტიკური მრუდის ნებისმიერ წერტილში გატარებული მხების დახრის კუთხის ტანგენსი (ნახ. 6.1) ქიმიური რეაქციის სიჩქარის გრაფიკული ინტერპრეტაციაა:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha .$$



ნახ. 6.1. ჰემმარიტი სიჩქარის გრაფიკული განსაზღვრა

რეაქციის სიჩქარის ერთეულია მოლ/ლ·წმ (თუ კონცენტრაცია გაზომილია მოლ/ლ-ობით, ხოლო დრო წამობით).

რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებების ბუნებასა და კონცენტრაციაზე, ტემპერატურაზე, კატალიზატორზე, გამსხნელის ბუნებასა და სხვ. ჰეტეროგენული რეაქციის სიჩქარე, აგრეთვე, დამოკიდებულია ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ბუნებასა და სიდიდეზე.

## 6.2. სინქარის კონსტანტა, რეაქციის რიგი და მოლეკულურობა

ქიმიური რეაქციის სინქარესა და მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციას შორის დამოკიდებულებას მოქმედ მასათა კანონი (კ. გულდბერგი და პ. ვააგე, 1867 წ.) ამყარებს. ამ კანონის თანახმად,

მუდმივი ტემპერატურისას მიმდინარე ქიმიური რეაქციის სინქარე მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ნამრავლის პროპორციულია (თითოეული კონცენტრაცია აყვანილია ხარისხში, რომელიც ტოლია სტექიომეტრიული კოეფიციენტებისა რეაქციის განტოლებაში).

ზოგადად  $mA + jB \rightarrow pC + qD$  ჰომოგენური რეაქციისათვის

$$v = k[A]^m[B]^j, \quad (6.2)$$

სადაც  $k$  პროპორციულობის კოეფიციენტია, რომელსაც რეაქციის სინქარის კონსტანტა (მუდმივა) ეწოდება,  $[A]$  და  $[B]$  –  $A$  და  $B$  ნივთიერებების კონცენტრაციები,  $m$  – რეაქციის რიგი  $A$  ნივთიერების მიმართ,  $j$  – რეაქციის რიგი  $B$  ნივთიერების მიმართ,  $m+j$  კი რეაქციის სრული რიგია. (6.2) განტოლება ქიმიური კინეტიკის ძირითად პოსტულატს გამოსახავს.

$k$ -ს ფიზიკური არსი შეიძლება დავადგინოთ თუ მივიღებთ, რომ კონცენტრაციები 1 მოლ/ლ-ის ტოლია, მაშინ

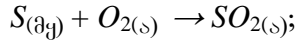
$$v = k.$$

რეაქციის სინქარის კონსტანტა დამოკიდებულია ყველა იმ ფაქტორზე (გარდა კონცენტრაციისა), რომელიც გავლენას ახდენს რეაქციის სინქარეზე.

მოქმედ მასათა კანონი მართებულია მარტივი (ერთსაფეხურიანი) რეაქციისათვის და რთული რეაქციის ცალკეული

საფეხურებისათვის და არა მთლიანად რთული რეაქციისათვის.

ჰეტეროგენული რეაქციის შემთხვევაში მოქმედ მასათა კანონის განტოლებაში მხოლოდ აირად და თხევად ფაზაში მყოფ ნივთიერებათა კონცენტრაციები შედის. მაგალითად:



$$v = k[O_2].$$

მოქმედ მასათა კანონის მათემატიკურ გამოსახულებას რეაქციის კინეტიკური განტოლება ჰქვია.

რეაქციების კინეტიკურ კლასიფიკაციას საფუძვლად უდევს რეაქციის რიგი და მოლეკულურობა.

რეაქციის სრული რიგი ( $n$ ) განისაზღვრება როგორც კონცენტრაციების ხარისხის მანვენებელთა ჯამი რეაქციის კინეტიკურ განტოლებაში:

$$v = k[A]^m[B]^j.$$

რეაქციის სრული რიგის მნიშვნელობა:  $n = m + j$ .

ასხვავებენ ნულოვანი, პირველი, მეორე და მესამე რიგის რეაქციებს. შევჩერდეთ მარტივი ტიპის რეაქციების კინეტიკურ განტოლებებზე.

- ნულოვანი რიგის რეაქციის კინეტიკური განტოლებიდან

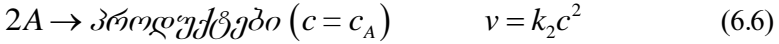
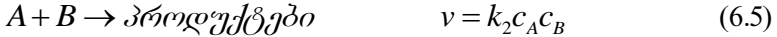
$$v = k_0 c^0 \quad \text{ან} \quad v = k_0 \quad (6.3)$$

გამომდინარეობს, რომ რეაქციის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე.  $v = const$ .

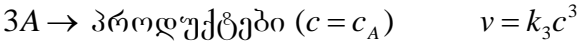
- პირველი რიგის რეაქციები  $n = 1$

$$A \rightarrow \text{პროდუქტები} \quad v = k_1 c \quad (6.4)$$

- მეორე რიგის რეაქციები  $n = 2$



- მესამე რიგის რეაქციები  $n = 3$



მარტივი რეაქციების (6.3) – (6.8) განტოლებებში რეაქციის რიგი განისაზღვრება სტექიომეტრიული კოეფიციენტების მნიშვნელობებით. რეაქციის რიგი ფორმალური ცნებაა. მოლეკულათა ფაქტობრივ რიცხვს, რომელიც ერთდროულად ურთიერთქმედებს ელემენტარულ აქტში განსაზღვრავს *მოლეკულურობა*. ცნობილია მონო-, ბი- და ტრიმოლეკულური რეაქციები ანუ რეაქციის მოლეკულურობა მთელი დადებითი რიცხვია: 1, 2, იშვიათად 3 (სამი მოლეკულის ერთდროული დაჯახების ალბათობა მეტად მცირეა).

მარტივი ერთსტადიანი რეაქციისათვის მოლეკულურობა და რიგი, როგორც წესი, ერთმანეთს ემთხვევა. რთულ რეაქციებში რეაქციის რიგი მის მოლეკულურობას არ ემთხვევა. განსხვავების მიზეზებია:

1. რეაქციის ერთ-ერთი ან რამდენიმე მონაწილის კონცენტრაციის მუდმივობა; ამ შემთხვევაში რეაქციის რიგი ერთით ნაკლებია სტექიომეტრიული განტოლების მიხედვით გათვლილ რიგზე.
2. რეაქციის საფეხუროვანი ხასიათი; მაშინ რეაქციის რიგი ყველაზე ნელი სტადიის რიგის ტოლია. ამ სტადიას *მალიმიტირებელი* ჰქვია.

### 6.3. რეაქციის კინეტიკური განტოლებები

ფორმალური კინეტიკა სიჩქარის კონსტანტისა და კონცენტრაციის დროში ცვლილების დასადგენად მიმართავს მათემატიკურ დამოკიდებულებებს.

*ნულოვანი რივის რეაქციისათვის*  $k_0 = -\frac{dc}{dt}$ ; ამ

განტოლების ინტეგრებით მიიღება  $c = -k_0 t + B$ , სადაც  $B$  ინტეგრების მუდმივაა.

როცა  $t = 0$  და  $c = c_0$ , მაშინ  $B = c_0$  და განტოლება იღებს შემდეგ სახეს:

$$c = c_0 - kt.$$

სიჩქარის კონსტანტისა და სიჩქარის ერთეულები ერთმანეთს ემთხვევა.

*პირველი რივის რეაქციისათვის*  $-\frac{dc}{dt} = k_1 c$  ან

$-\frac{dc}{c} = k_1 dt$ . ინტეგრებით:  $-\ln c = k_1 t + const$ . როცა  $t = 0$  და

$c = c_0$ ,  $const = -\ln c_0$ . ამ რეაქციის კინეტიკური განტოლება იქნება:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}.$$

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ სიჩქარის კონსტანტის ერთეულია  $-\text{დრო}^{-1}$  (ჩვეულებრივ წმ<sup>-1</sup>).

*მეორე რივის რეაქციისათვის*  $-\frac{dc}{dt} = k_2 c_1 c_2$ , თუ

$c_1 = c_2$ ,  $-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$  ან  $-\frac{dc}{c^2} = k_2 dt$ . ამ განტოლების 0-დან  $t$ -

მდე და  $c_0$ -დან  $c$ -მდე ინტეგრებით, მიიღება:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}.$$

ამ შემთხვევაში სიჩქარის კონსტანტის ერთეული (დრო<sup>-1</sup> · კონც<sup>-1</sup>) დამოკიდებულია კონცენტრაციის ერთეულზე. თუ დრო გამოსახულია წამობით, ხოლო კონცენტრაცია – მოლ/ლ-ობით, მაშინ  $k_2$ -ს ერთეულია ლ/მოლ · წმ.

ანალოგიური მსჯელობით ვღებულობთ *მესამე რიგის რეაქციის* კინეტიკურ განტოლებასაც

$$k_3 = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2}.$$

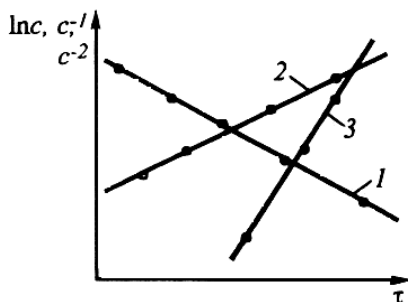
ლ<sup>2</sup>/მოლ<sup>2</sup> · წმ  $k_3$ -ს ერთეულია.

მაშასადამე, სხვადასხვა რიგის ( $n$ ) რეაქციების სიჩქარის კონსტანტები განსხვავებული ფიზიკური სიდიდეებია. მათ სხვადასხვა ერთეულები აქვთ ( $[k] = \text{კონც}^{1-n} \cdot \text{დრო}^{-1}$ ), ამიტომ მათ შედარებას ერთმანეთთან აზრი არა აქვს.

კინეტიკური განტოლებების გრაფიკული გამოსახულება ნაჩვენებია 6.2 ნახ.-ზე.

ხშირად პრაქტიკაში გამოიყენება ცნება *ნახევარ-გარდაქმნის პერიოდი* ( $t_{1/2}$ ) ანუ დროის შუალედი, რომლის განმავლობაში გამოსავალი ნივთიერების კონცენტრაცია ორჯერ მცირდება:

- ნულოვანი რიგის რეაქციის -  $t_{1/2} = \frac{c_0}{2k_0}$ ,
- პირველი რიგის -  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ ,
- მეორე რიგის -  $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0}$ ,
- მესამე რიგის -  $t_{1/2} = \frac{1}{k_3} \frac{3}{2c_0^2}$ .



ნახ. 6.2.  $c = f(t)$  დამოკიდებულება პირველი (1), მეორე (2) და მესამე (3) რიგის რეაქციებისათვის

#### 6.4. რეაქციის რიგის დადგენის მეთოდები

რეაქციის რიგის დადგენის რამდენიმე მეთოდი არსებობს.

- **ჩასმის მეთოდი.** ექსპერიმენტულ მონაცემებს სვამენ პირველი, მეორე ან მესამე რიგის რეაქციების კინეტიკურ განტოლებებში. თუ გამოთვლილი  $k$  მუდმივია (ცდომილების ფარგლებში), რეაქციის რიგის დასადგენი განტოლება სწორად არის შერჩეული.
- **გრაფიკული მეთოდი.** იგება კონცენტრაციის სხვადასხვა ფუნქციის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი და შეირჩევა წრფივი ფუნქცია; პირველი რიგის რეაქციისათვის წრფივ დამოკიდებულებას იძლევა  $\lg c - t$ ; მეორე რიგის რეაქციისათვის  $1/c - t$ ; ნულოვანი რიგის რეაქციისათვის კონცენტრაცია თვით აბსცისათა ღერძის პარალელურია.
- **ნახევარგარდაქმნის პერიოდის განსაზღვრის მეთოდი.** ექსპერიმენტულად საზღვრავენ საწყისი ნივთიერების ნახევარგარდაქმნის პერიოდს და მიღებულ შედეგებს სვამენ პირველი, მეორე ან

მესამე რიგის რეაქციების განტოლებებში. ნახევარგარდაქმნის პერიოდების განმსაზღვრელი ფორმულები ზემოთაა მოცემული.

- **რეაგენტების სიჭარბის ან იზოლაციის მეთოდი.** სწავლობენ ერთ-ერთი საწყისი ნივთიერების კონცენტრაციის ცვლილების გავლენას რეაქციის სინქარეზე. ამისათვის სხვა მორეაგირე ნივთიერებებს ჭარბი რაოდენობით იღებენ (რომ მათი კონცენტრაცია პრაქტიკულად უცვლელი იყოს). თითოეული რეაგენტისათვის მსგავსი ცდის ჩატარებით დგინდება მისი კონცენტრაციის ცვლილების გავლენა რეაქციის სინქარეზე, შედეგად კი – რეაქციის რიგი.

### 6.5. რთული რეაქციები

რთულ, მრავალსტადიან რეაქციებს მიეკუთვნება შექცევადი, შეუღლებული, პარალელური, მიმდევრობითი და ჯაჭვური რეაქციები:

- **შექცევადია რეაქცია**, რომელიც ერთდროულად ორივე მიმართულებით მიმდინარეობს – პირდაპირი და შებრუნებული (იხ. 2.6 თავი).
- **შეუღლებული რეაქციები** ერთობლივად მიმდინარეობს და ერთი რეაგენტი საერთო აქვთ.  $A + B \rightarrow M$  რეაქციას ეწოდება პირველადი, თუ იგი იწვევს სხვა რეაქციის დაინდუქციებას, ხოლო დაინდუქციებულს – მეორეული  $A + C \rightarrow D$ . ასეთ რეაქციებში  $B$ -ს ეწოდება მეორე რეაქციის *ინდუქტორი*,  $C$ -ს *აქცეპტორი*, ხოლო  $A$ -ს – *აქტორი*.  $B$ , როგორც წესი, კატალიზატორისაგან განსხვავებით, იხარჯება.

- პარალელური რეაქციები ერთდროულად მიმდინარე ქიმიური რეაქციებია, რომელთაც საწყისი ნივთიერებები საერთო აქვთ:

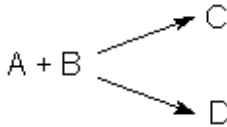


რეაქციის სიჩქარე  $A$  ნივთიერების მიმართ

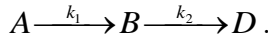
$$V_A = - dc_A / dt = (k_1 + k_2)c_A,$$

სადაც  $k_1$  და  $k_2$  პირველი და მეორე რეაქციების სიჩქარის მუდმივებია.

პარალელურ რეაქციებს ძირითადად შემდეგი სქემით გამოსახავენ:



- მიმდევრობითი რეაქციები შედგება რამდენიმე სტადიისაგან, რომლებიც მიმდევრობით ხდება:



მიმდევრობითი რეაქციის საერთო სიჩქარე განისაზღვრება ყველაზე ნელა მიმდინარე სტადიით: თუ  $k_1 \gg k_2$ , რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება მეორე (მალიმიტირებელი) სტადიის სიჩქარით.

- ჯაჭვური რეაქციები არის რთული რეაქციები, რომლებშიც წარმოქმნილი შუალედური აქტიური ნაწილაკი (გაუწყვილებელი ელექტრონის მქონე ატომი, თავისუფალი რადიკალი ან იონი) იწვევს საწყისი ნივთიერებების გარდაქმნათა ჯაჭვს. ტიპური ჯაჭვური რეაქციაა თერმული კრეკინგი, პიროლიზი, ჰალოგენირება, ჟანგვა, პოლიმერიზაცია. ჩამოყალიბებულია როგორც განშტოებული, ისე არაგანშტოებული ჯაჭვური რეაქციების თეორია.

## 6.6. ქიმიური რეაქციის სიჩქარის კონსტანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება

პირველ მიახლოებაში ქიმიური რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა ტემპერატურის ყოველი  $10^{\circ}$ -ით მომატებით 2–4 ჯერ იზრდება (ვანტ-ჰოფის წესი).

მათემატიკურად ვანტ-ჰოფის წესი გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\gamma = k_{t+10} / k_t \approx 2-4,$$

სადაც  $\gamma$  – სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი.

ამრიგად, როდესაც  $\gamma=2$  ტემპერატურის  $100^{\circ}$ -ით მომატებისას სიჩქარე  $2^{10}$ -ჯერ ანუ მიახლოებით 1000-ჯერ იზრდება, ხოლო თუ  $\gamma=4$  –  $4^{10} \approx 1000000$ -ჯერ.  $\gamma$ -ის მნიშვნელობები ზოგიერთი რეაქციისთვის 6.1 ცხრილშია მოცემული.

უფრო ზუსტად რეაქციის სიჩქარის კონსტანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას არენიუსის ემპირიული განტოლება გამოისახავს:

$$k = A e^{-E_s/RT}, \quad (6.9)$$

სადაც  $A$  სიხშირის ფაქტორია (ნაწილაკთა დაჯახების რიცხვის ითვალისწინებს), მას ხშირად წინაექსპონენციალურ მამრავლს უწოდებენ;  $E_s$  აქტივაციის ენერჯიაა.

(6.9) განტოლება მართებულია მრავალი ქიმიური რეაქციისათვის. ლოგარითული ფორმით:

$$\ln k = \ln A - E_s / RT \quad (6.10)$$

ან

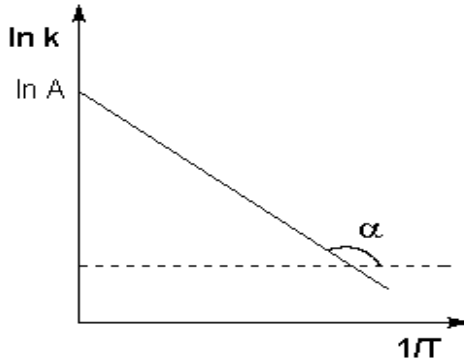
$$\lg k = \lg A - \frac{E_s}{2,303RT} .$$

რეაქციათა ტემპერატურული კოეფიციენტების  
მაგალითები

რეაქცია	ფაზა	ტემპერატურული ინტერვალი, °C	$\gamma$
$\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	აირი	290-330	1,9
$\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow$	ხსნარი	10-45	1,9
$\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	ხსნარი	10-32	2,4
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow$	აირი	283-293	2,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	ხსნარი	25-55	3,6
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	აირი	0-65	3,8
ალკოჰოლური ღუღილი	ხსნარი	30-70	2,0

(6.10) განტოლების მიხედვით,  $\ln k - 1/T$  დამოკიდებულება წრფივია (ნახ. 6.3). აქტივაციის ენერგიას ( $E_s$ ) და წინაექსპონენციალური მამრალის ლოგარითმს ( $\ln A$ ) ადგენენ გრაფიკული გზით (წრფის აბსცისათა ღერძთან დახრის კუთხის ტანგენსი  $\text{tg } \alpha = E_s/R$  და ორდინატთა ღერძთან გადაკვეთით მიღებული მონაკვეთი).

არენიუსის განტოლებას ხშირად  $\ln k = B - \frac{A}{T}$  ფორმით გამოსახავენ.



ნახ. 6.3.  $\ln k - 1/T$  დამოკიდებულება

### 6.7. ელემენტარული აქტის კანონზომიერებანი

ზემოთ განხილული მასალა ე.წ. ფორმალურ კინეტიკას ეხებოდა. *მოლეკულური კინეტიკის საგანი* არის ქიმიური ურთიერთქმედების მექანიზმის შესწავლა და ახსნა. მოლეკულური კინეტიკა ძირითადად ელემენტარული აქტის კანონზომიერებათა დადგენას ემსახურება.

**ელემენტარული ქიმიური აქტი ნაწილაკთა (მოლეკულების, ატომების, იონების და სხვა) ურთიერთქმედების ან გარდაქმნის ერთეული აქტია, რომლის შედეგად მიიღება ახალი ან შუალედური ნაერთების ნაწილაკები.**

თითოეული აქტის თავისებურება მასში მონაწილე ნაწილაკთა რიცხვით, მათი აღნაგობითა და რეაქციული ცენტრების ხასიათით განისაზღვრება. ითვლება, რომ ელემენტარული აქტის ხანგრძლივობა არ აღემატება  $10^{-12} - 10^{-13}$  წამს, იწყება და მთავრდება მორეაგირე მოლეკულებში მოლეკულური ორბიტალების გადაწყობით.

რთული ქიმიური გარდაქმნის ელემენტარულ სტადიებად დაყოფა უფრო ცხადს ხდის თუ რომელი

მოლექულები ურთიერთქმედებს ერთმანეთთან, რომელი ბმები წარმოიქმნება და რომელი – წყდება.

*არენიუსის დაჯახებათა* უმარტივეს *თეორიაში* ელემენტარული ქიმიური რეაქციის სიჩქარე გაიგივებულია *აქტიური მოლექულების* დაჯახების რიცხვთან. ყოველი დაჯახება მორეაგირე ნივთიერებების მოლექულებს შორის არ იწვევს ქიმიურ გარდაქმნას. ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ იმ მოლექულების ძალიან მცირე ნაწილს შორის, რომლებსაც ურთიერთქმედების მომენტში საშუალო კინეტიკურ ენერგიაზე მეტი ენერგია ანუ აქტივაციის ენერგია აქვს.

**საშუალო ჭარბ ენერგიას, რომელიც აუცილებელია რეაქციის ელემენტარული აქტისთვის, აქტივაციის ენერგია ეწოდება.**

ამრიგად, აქტივაციის ენერგია ყველა მოლექულას არა აქვს (წინააღმდეგ შემთხვევაში რეაქციები აფეთქებით წავიდოდა). ექსპერიმენტულად იგი არენიუსის (6.10) განტოლებით გამოითვლება.

ტემპერატურის მომატებით აქტიური მოლექულების წილი (რომლის ენერგია მეტია ან ტოლი აქტივაციის ენერგიისა) იზრდება (ნახ. 6.4). შესაბამისად რეაქციის სიჩქარის კონსტანტაც იზრდება.

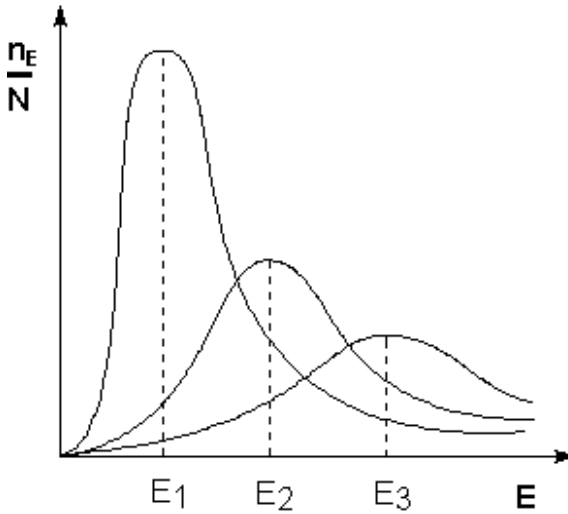
არენიუსის მოძღვრება აქტიური მოლექულების შესახებ განვითარდა მოგვიანებით *აქტივირებული კომპლექსის თეორიაში*, რომელიც წარმოადგენს ტალღური მექანიკის საფუძველზე, გ. ეირინგის და მ. პოლიანის მიერ შემუშავებულ *თეორიას გარდამავალი მდგომარეობის* შესახებ.

ამ თეორიის თანახმად, ნებისმიერი აქტი გარდამავალი მდგომარეობის გავლით მიმდინარეობს.

**გარდამავალი მდგომარეობა** **ჰიპოთეზური აგზნებული მდგომარეობაა** (ატომთა დაჯგუფება) **ქიმიური რეაქციის ელემენტარული აქტის მიმდინარეობის გადამწყვეტ ეტაპზე, რომელიც მაქსიმალური ენერგიით ხასიათდება.**

იმისათვის, რომ გარდამავალი მდგომარეობა წარმოიქმნას, საჭიროა მორეაგირე მოლეკულებმა მიიღონ გარკვეული ჯამური ენერგია, რომელიც ტოლია ან მეტი ენერგეტიკული ბარიერის სიდიდისა.

ეგზო- და ენდოთერმული რეაქციების ენერგეტიკული დიაგრამა გამოსახულია 6.5. ნახ.-ზე. ნებისმიერი ქიმიური პროცესისათვის შეიძლება გამოვეყნოთ საწყისი, შუალედური და საბოლოო მდგომარეობა.



ნახ. 6.4. მოლეკულების განაწილება ენერგიების მიხედვით.

$n_E/N$  – მოლეკულათა წილი, რომლებსაც  $E$  ენერგია აქვს;

$E_i$  – მოლეკულების საშუალო ენერგია  $T_i$

ტემპერატურაზე ( $T_1 < T_2 < T_3$ )

მოლეკულური კინეტიკის თვალსაზრისით, რეაქციის დაწყებამდე მოლეკულები განლაგებულია წონასწორულ მდგომარეობაში და მათი პოტენციური ენერგიის მარაგი მცირეა (ნახ. 6.5). ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას სისტემის პოტენციური ენერგია თანდათან იზრდება.  $K$  ენერგეტიკული ბარიერის მაქსიმუმის მიღწევის მომენტში რეაგენტები შუალედურ, გარდამავალ მდგომარეობაშია ანუ

აქ წარმოიქმნება ატომების კონფიგურაცია, რომლის მიღწევის შემდეგ ატომების შემდგომი მოძრაობისათვის ენერჯის მიწოდება საჭირო აღარ არის. ატომების ერთობლიობას ამ კონფიგურაციაში, როგორც ითქვა, “აქტივირებულ კომპლექსს” ან “გარდამავალ მდგომარეობას” უწოდებენ.

ენერგეტიკული დიაგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ რეაქციის საბოლოო მდგომარეობაში გადასვლის გზაზე სისტემის პოტენციური ენერჯია მცირდება.

ამით სრულდება ქიმიური რეაქციის ელემენტარული აქტი.

რეაქციის სიჩქარის ( $v$ ), აქტივირებული კომპლექსის კონცენტრაციისა ( $c$ ) და მისი სიცოცხლის ხანგრძლივობას ( $t$ ) შორის დამოკიდებულება გამოისახება შემდეგი განტოლებით:

$$v = c/t.$$

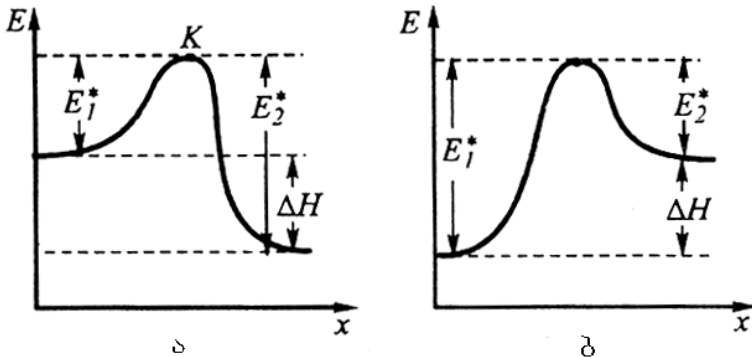
$c$  და  $t$  სიდიდეები შეიძლება გამოითვალოს სტატისტიკური მექანიკის მეთოდებით. ეს განტოლება საშუალებას იძლევა განისაზღვროს რეაქციის სიჩქარის აბსოლუტური მნიშვნელობა. ამიტომ აქტივირებული კომპლექსის მეთოდს ხშირად *რეაქციების აბსოლუტური სიჩქარეების თეორიასაც* უწოდებენ.

გარდამავალი მდგომარეობის თეორია ხსნის ეგზო- და ენდოთერმული რეაქციების არსებობას. თუ  $E_1^*$ -ითა და  $E_2^*$ -ით აღვნიშნავთ პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების აქტივაციის ენერჯიებს, მაშინ რეაქციის სითბური ეფექტი გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$\Delta H = E_1^* - E_2^*.$$

ეგზოთერმული რეაქციისათვის  $E_1^* < E_2^*$  (ნახ. 6.5, ა) და  $\Delta H < 0$ , ხოლო ენდოთერმულისთვის  $E_1^* > E_2^*$  (ნახ. 6.5, ბ) და  $\Delta H > 0$ .

უნდა აღინიშნოს, რომ ენდოთერმული რეაქციის შემთხვევაში პირდაპირი რეაქციის აქტივაციის ენერგია  $\Delta H$ -ზე მეტი უნდა იყოს.



ნახ. 6.5. პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების  $E_1^*$  და  $E_2^*$  აქტივაციის ენერგიების კავშირი  $\Delta H$  რეაქციის სითბურ ეფექტთან ეგზოთერმული (ა) და ენდოთერმული (ბ) პროცესებისათვის ( $x$  – რეაქციის კოორდინატი)

ვინაიდან მოლეკულების ტრანსფორმაცია მხოლოდ შეჯახების დროს მიმდინარეობს (არენიუსი), შეჯახების მომენტში მოლეკულებს ხელსაყრელი სივრცითი ორიენტაცია უნდა ჰქონდეს. ამ დებულებით, (6.9) განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$K = PZe^{-E_a/RT}, \quad (6.11)$$

სადაც  $P$  სტერიული ფაქტორია, რომელიც ითვალისწინებს შეჯახებადი მოლეკულების სათანადო ურთიერთორიენტაციას (მისი მნიშვნელობა ძირითადად 1-დან  $10^{-8}$ -მდე იცვლება; ზოგი იონური რეაქციისთვის  $P > 1$ ),  $Z$  – შეჯახებათა რაოდენობა.  $PZ$  ნამრავლი გაერთიანებულია  $A$  მუდმივით. დაჯახებათა თეორია  $P$ -ს განსაზღვრის საშუალებას არ იძლევა.

## 6.8. კატალიზი

ჩვენი ცივილიზაციის ისტორიაში კატალიზი არაერთხელ გამხდარა ტექნიკური პროგრესის გადამწყვეტი ფაქტორი. დასარწმუნებლად საკმარისია დავასახელოთ ე. ფიშერის მიერ აღმოჩენილი ნახშირწყალბადების სინთეზი ნახშირბადის დიოქსიდისა და წყალბადისგან, ფ. გაბერის მიერ შემუშავებული ამიაკის სინთეზის ტექნოლოგია, ნავთობქიმიური პროცესების სწრაფი განვითარება, რასაც საფუძველი ვ. იპატიევმა ჩაუყარა. კატალიზი საფუძველად უდევს მცენარეული და ცხოველთა სამყაროს არსებობასაც, იგი ფერმენტების მეშვეობით უზრუნველყოფს ცოცხალი სისტემების ფუნქციონირებას.

*კატალიზი არის მოვლენა, რომელიც დაკავშირებულია რეაქციის სიჩქარის შეცვლასთან კატალიზატორ-ნივთიერების თანაობისას.*

*კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციას კატალიზური რეაქცია ეწოდება.*

*კატალიზატორი არის ნივთიერება, რომელიც ურთიერთქმედებს რეაგენტებთან, რითაც ცვლის ქიმიური რეაქციის სიჩქარეს და მომდევნო სტადიებზე უცვლელი სახით გამოიყოფა.*

კატალიზატორის თანხლებით რეაქცია ახალი გზით, ახალი მიმართულებით მიმდინარეობს. კატალიზატორის მოქმედების მექანიზმი ის არის, რომ კატალიზატორი აქვეითებს ენერგეტიკულ ბარიერს, აიოლებს გარდამავალი მდგომარეობის (ინტერმედიატი) აგებას და ზრდის რეაქციის სიჩქარეს.

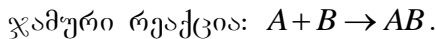
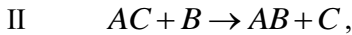
კატალიზატორის თანაობისას რეაქცია მიდის ორ სტადიად:

- I სტადია  $C + S \rightarrow CS$  (ინტერმედიატი)
- II სტადია  $CS \rightarrow C + P$ ,

$C$  არის კატალიზატორი,  $S$  (სუბსტრატი) – რეაგენტი,  $P$  – პროდუქტი.

ამრიგად, კატალიზატორი იხარჯება პირველ სტადიაზე და რეგენერირებს მეორეზე.

იგივე მოსაზრება ვრცელდება რეაქციაზე, სადაც ორი რეაგენტია (ორი სუბსტრატი  $A$  და  $B$ ):



ეს *დადებითი* კატალიზია (რეაქციის სინქარე იზრდება).

არსებობს ნივთიერებები, რომლებიც ამცირებს ქიმიური რეაქციის სინქარეს. მათ *უარყოფით* კატალიზატორებს ან *ინჰიბიტორებს* უწოდებენ.

კატალიზატორის მეშვეობით შესაძლებელია მხოლოდ თერმოდინამიკურად ნებადართული რეაქციის დაჩქარება.

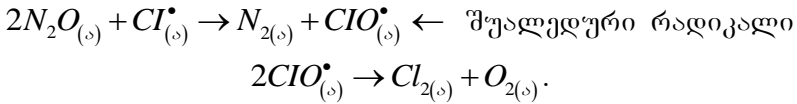
**შექცევადი რეაქციის წონასწორობაზე კატალიზატორი გავლენას არ ახდენს, იგი თანაბრად ზრდის როგორც პირდაპირი, ისე შებრუნებული რეაქციის სინქარეს ანუ შექცევად რეაქციებში კატალიზატორი აჩქარებს წონასწორობის დამყარებას.**

მორეაგირე ნივთიერებისა და კატალიზატორის ფაზური მდგომარეობის მიხედვით არჩევენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენურ კატალიზს.

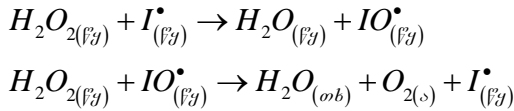
**ჰომოგენური კატალიზის დროს მორეაგირე ნივთიერებები და კატალიზატორი ერთ ფაზაშია.**

ჰომოგენური კატალიზის ასახსნელად მიმართავენ შუალედურ ნაერთთა და ინტერმედიატორული რადიკალისა ან იონის წარმოქმნის შესაძლებლობას.

მაგალითად,  $2N_2O_{(s)} \rightarrow 2N_{2(s)} + O_{2(s)}$  რეაქცია მხოლოდ  $1000K$  -ზე იწყება, მისი დაჩქარება შესაძლებელია აირადი  $Cl$  -ის მეტად მცირე რაოდენობის მოქმედებით:



წყალბადის ზეჟანგის დაშლის პროცესი წყალხსნარში ჩქარდება იოდის იონების მოქმედებით:



ჰომოგენური კატალიზის რეაქციის სიჩქარე კატალიზატორის კონცენტრაციის პროპორციულია

$$k_2 = k_1 + ac,$$

$k_2$  და  $k_1$ , შესაბამისად, რეაქციის სიჩქარის მუდმივებია კატალიზატორის თანაობისას და მის გარეშე,  $a$  არის კატალიზური კოეფიციენტი,  $c$  – კატალიზატორის კონცენტრაცია.

ჰომოგენური კატალიზური პროცესების დროს კატალიზატორების როლს ასრულებს გარკვეული ქიმიური ნაერთები ან მათი ნარევი. ამ შემთხვევაში კატალიზატორების კატალიზური თვისებები განისაზღვრება მათი ქიმიური შედგენილობითა და აღნაგობით.

წარმოებაში ძირითადად ჰეტეროგენულ კატალიზურ პროცესებს იყენებენ.

**ჰეტეროგენული კატალიზის დროს კატალიზატორი ცალკე ფაზას წარმოადგენს და პროცესები ამ ფაზის ზედაპირზე მიმდინარეობს.**

ჰეტეროგენული კატალიზისას კატალიზატორი და მორეაგირე ნივთიერებები სხვადასხვა აგრეგატულ მდგომარეობაშია: კატალიზატორი ჩვეულებრივ ფორიანი

მარცვლოვანი მყარი ნივთიერებაა, რეაგენტები კი აირები ან სითხეებია. რეაქცია კატალიზატორის მარცვლებისა და ფორების ზედაპირზე მიმდინარეობს. ამრიგად, ზედაპირის თვისებები (ფართობი, ზედაპირული შრის სტრუქტურა და ქიმიური შედგენილობა) დიდ გავლენას ახდენს კატალიზატორის აქტიურობაზე.

რთული ჰეტეროგენულ-კატალიზური რეაქცია რამდენიმე სტადიისაგან შედგება: რეაგენტების გადატანა ფაზის მოცულობიდან კატალიზატორის ზედაპირთან (დიფუზია), რეაქციული ნარევის კომპონენტების აღსორბცია კატალიზატორის ზედაპირზე, ქიმიური გარდაქმნა კატალიზატორის ზედაპირზე, რეაქციის პროდუქტების დესორბცია კატალიზატორის ზედაპირიდან და დიფუზია ფაზის სიღრმეში.

კატალიზურ მოქმედებაში ძირითადი როლი ზედაპირის აქტიურ ცენტრებზე (წიბოები, წახნაგები, დეფექტები) მორეაგირე ნივთიერებათა აღსორბციას ენიჭება, რის შედეგადაც ან შუალედური არამდგრადი ნაერთები წარმოიქმება, ან კატალიზატორის მოქმედებით აღსორბირებულ მოლეკულებში ატომებს შორის კავშირები სუსტდება.

აღსორბირებული მოლეკულები ამ პროცესების შემდეგ შედის რეაქციაში, რომლის აქტივაციის ენერგია არაკატალიზებულ რეაქციებთან შედარებით ნაკლებია.

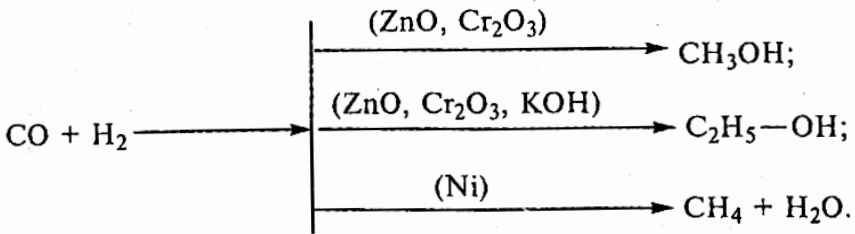
ამრიგად, ჰეტეროგენულ-კატალიზური რეაქცია შუალედური ნაერთების წარმოქმნისა და მათი დაშლის შედეგად რეაქციის პროდუქტების მიღების პროცესია.

კატალიზატორის უმნიშვნელოვანესი თვისებებია მისი მოქმედების *სპეციფიკურობა*:

**თითოეული ქიმიური რეაქცია ან მსგავსი რეაქციების ჯგუფი შეიძლება დაჩქარდეს მხოლოდ გარკვეული კატალიზატორის მოქმედებით.**

კატალიზატორს აქვს *შერჩევითობის (სელექტიურობის)* უნარი ანუ თითოეული კატალიზატორი რეაქციას

წარმართავს მხოლოდ ერთი განსაზღვრული მიმართულებით:



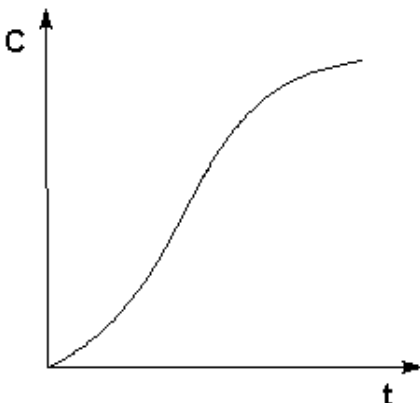
სქემიდან ჩანს, რომ ერთი და იმავე ნივთიერებების ურთიერთქმედებისას, სხვადასხვა კატალიზატორის თანხლებით, სხვადასხვა პროდუქტი მიიღება.

აღნიშნულ თვისებებთან ერთად მნიშვნელოვანი საექსპლუატაციო მახასიათებელია კატალიზატორის *სტაბილურობა*, რომელიც განსაზღვრავს კატალიზატორის გამოყენების შესაძლებლობას წარმოებაში. დროთა განმავლობაში კატალიზატორის აქტიურობა მცირდება სხვადასხვა თანაპროცესით. ყველაზე სტაბილური კატალიზატორი უწყვეტად მუშაობს 10 წელზე მეტ ხანს, მაგალითად, ვანადიუმის კატალიზატორები  $\text{SO}_2$ -ის ჟანგვისათვის.

კატალიზატორს ახასიათებს განსაკუთრებული მგრძობელობა ზოგიერთი ნივთიერების მიმართ, რომლის უმნიშვნელო რაოდენობაც კი აქვეითებს მის აქტიურობას. ნივთიერებას, რომელიც თრგუნავს დადებითი კატალიზატორის აქტიურობას *კატალიზატორის შხამი* ეწოდება, ხოლო ნივთიერებას, რომელიც ზრდის კატალიზატორის აქტიურობას *პრომოტორი* ეწოდება.

ზოგ შემთხვევაში რეაქციის სიჩქარეს რეაქციის შედეგად მიღებული ერთ-ერთი პროდუქტი ზრდის. ასეთ კატალიზს *ავტოკატალიზი* ჰქვია. ავტოკატალიზური რეაქციის პროდუქტის კინეტიკურ მრუდს დამახასიათებელი S-სებრი ფორმა აქვს (რეაქციის სიჩქარე თავიდან იზრდება,

შემდგომ სტადიებზე კი, რეაგენტების კონცენტრაციის შემცირების გამო, მცირდება) (ნახ. 6.6).



ნახ. 6.6. ავტოკატალიზური რეაქციის პროდუქტის კინეტიკური მრუდი

მაშასადამე, კატალიზური მოქმედება რთული და მრავალმხრივია, კატალიზატორი ქმნის რეაქციის წარმართვის ახალ შესაძლებლობას და ამცირებს აქტივაციის ენერგიას, რითაც მოქმედებს პროცესის მექანიზმსა და ენერგეტიკაზე.

(6.11) განტოლების მიხედვით, რეაქციის სინქარე შეიძლება გაიზარდოს მოლეკულების დაჯახებათა რიცხვის გაზრდით ან აქტივაციის ენერგიის შემცირებით. ამრიგად, დადებითი კატალიზის დროს რეაქციის სინქარის გაზრდა აქტივაციის ენერგიის შემცირების შედეგია.

სადღესოდ ჰეტეროგენული კატალიზის დასრულებული თეორია არა გვაქვს, თუმცა კატალიზატორის ზედაპირის არაერთგვაროვნების და მასზე არსებული გაუჯერებელი კავშირების მქონე აქტიური ცენტრების როლი კატალიზურ პროცესებში უდავოა.

კატალიზის შესახებ პირველი მეცნიერული კვლევა XIX ს. დასაწყისს ჩატარდა. 1806 წელს ფრანგმა მეცნიერებმა ნ. ლემანმა და შ. დეზორმმა აღმოაჩინეს

აზოტის ჟანგეულების კატალიზური მოქმედება გოგირდოვანი ანჰიდრიდის გოგირდის ანჰიდრიდად დაჟანგვისას. 1811 წელს რუსმა მეცნიერმა კ. კირხჰოფმა აღმოაჩინა სახამებლის გლუკოზად გარდაქმნა განზავებული მჟავების თანხლებით, 1814 წელს კი დაადგინა, რომ ამავე რეაქციის კატალიზატორია ფერმენტი დიასტაზა. ამით მან საფუძველი ჩაუყარა ბიოლოგიური კატალიზატორების – ფერმენტების შესწავლას.

## 6.9. ფერმენტული კატალიზი

*ფერმენტი* (ლათ. fermentum - დედა, კვეთი) ანუ *ენზიმი* (enzyme) პირველად აღმოაჩინეს საფუარის წარმოებაში. მათ აგრეთვე ბიოლოგიურ კატალიზატორებს ან ბიოკატალიზატორებს უწოდებენ. ცოცხალ უჯრედში ათასობით ფერმენტია. ორგანიზმში მიმდინარე ყველა ბიოქიმიური რეაქცია, რომელთა ერთობლიობა ნივთიერებათა ცვლას, კატალიზდება და წარიმართება შესაბამისი ფერმენტით. ამჟამად იდენტიფიცირებულია 2000-მდე ფერმენტი. მათგან ბევრი სუფთა ჰომოგენური პრეპარატის სახით, 150-ზე მეტი ფერმენტი კი კრისტალურ მდგომარეობაშია მიღებული.

ფერმენტები ძირითადად 2 სახისაა:

- *ერთკომპონენტიანი*, რომელიც მხოლოდ ცილებისაგან შედგება. ცილოვან კომპონენტს *აპოფერმენტი* ეწოდება;
- *ორკომპონენტიანი*, რომელიც ცილის მოლეკულის აქტიური ჯგუფის გარდა, შეიცავს არაცილოვან კომპონენტს – *კოფერმენტს* ანუ პროსტეტულ ჯგუფს. პროსტეტული ჯგუფი შეიძლება იყოს სხვადასხვა ვიტამინისა და ნუკლეოტიდის ნაწარმი.

ბევრი ფერმენტი შეიცავს სხვადასხვა ლითონს, რომლებსაც *კოფაქტორი* ეწოდება. მაგალითად, კატალაზა

და პეროქსიდაზა შეიცავს რკინას, ალკოჰოლდეჰიდროგენაზა – თუთიას და ა.შ.

საერთაშორისო ბიოქიმიური კავშირის რეკომენდაციით ფერმენტები 6 კლასად იყოფა:

- ოქსიდორედუქტაზები;
- ტრანსფერაზები;
- ჰიდროლაზები;
- ლიაზები;
- იზომერაზები;
- ლიგაზები.

ფერმენტი განსაკუთრებით აქტიურ კატალიზატორად ითვლება. მისი თანხლებით რეაქციის აჩქარება დაკავშირებულია შექცევად შუალედურ ურთიერთქმედებასთან, რასაც ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსის წარმოქმნა მოჰყვება. შუალედური კომპლექსის წარმოქმნისას ხდება ელექტრონული სიმკვრივების გადანაწილება და სუბსტრატის მოლეკულების გარკვეული დეფორმაცია, რაც შიგამოლეკულურ ბმებს ასუსტებს. შედეგად კომპლექსი იშლება, პროდუქტი ფერმენტს სცილდება და ფერმენტი რეგენერირებს. ფერმენტული პროცესის მექანიზმი ჩაიწერება *მიქაელის – მენტენის* განტოლებით:

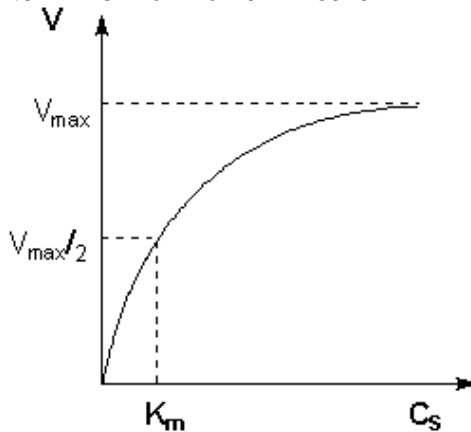
$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P,$$

სადაც  $E$  – ფერმენტი;  $S$  – სუბსტრატი;  $ES$  – კომპლექსი;  $P$  – რეაქციის პროდუქტი.

6.7-ე ნახ.-ზე მოცემულია ფერმენტული რეაქციის  $V$  სიჩქარის  $C_s$  სუბსტრატის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულება.

თვლიან, რომ ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსის წარმოქმნაში მონაწილეობს ფერმენტის მხოლოდ აქტიური ჯგუფის ნაწილი. ამ ნაწილს აქტიური ცენტრი ეწოდება.

ცენტრის აქტიურობა სისტემაში ვიტამინებისა და რივი მინერალური ნივთიერების თანაობისას იზრდება. ფერმენტების მოქმედება სუბსტრატზე ნაჩვენებია 6.8 სურათზე.

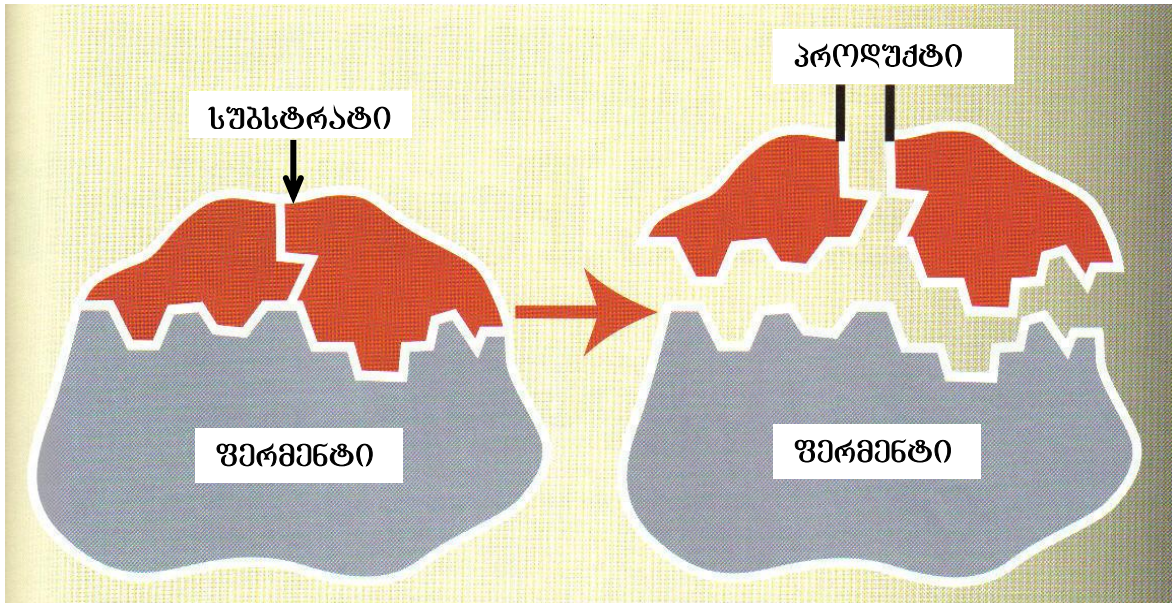


ნახ. 6.7. ფერმენტული რეაქციის სიჩქარის სუბსტრატის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულება;

$K_m$  – მიქაელისის კონსტანტა, რომელიც სუბსტრატის კონცენტრაციას უდრის, როცა  $V = \frac{1}{2}V_{max}$

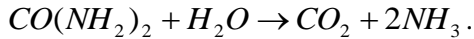
არაორგანული კატალიზატორისაგან განსხვავებით, ფერმენტი მეტად სპეციფიკურია სუბსტრატებისადმი. ე. ფიშერის ხატოვანი თქმით, ისევე, როგორც ესა თუ ის გასაღები მხოლოდ მის შესატყვის კლიტეს ერგება და აღებს, ესა თუ ის ფერმენტიც მხოლოდ მის შესატყვის სუბსტრატზე მოქმედებს.

ფერმენტი, სპეციფიკურობის დაბალი ხარისხით, აკატალიზებს მრავალ ბიოქიმიურ რეაქციას. მაღალი ხარისხის სპეციფიკურობის ფერმენტები კი რეაქციათა შეზღუდული წრის კატალიზს ახდენს. მაგალითად, ლიპაზის ჯგუფის ფერმენტები ხასიათდება სპეციფიკურობის შედარებით დაბალი ხარისხით – მათ მიერ კატალიზდება რთული ეთერების უმრავლესობის ჰიდროლიზი. ფერმენტი  $\beta$  გლიკოზიდაზა კი ძალზე სპეცი-



ნახ. 6.8. ფერმენტული კატალიზის სქემა

ფიკურია. იგი აკატალიზებს მხოლოდ  $\beta$  გლიკოზიდების ჰიდროლიზს,  $\alpha$  გლიკოზიდებისას კი არა. ძალზე სპეციფიკურია ურეაზაც, რომელიც აღმოჩენილია სოიოს პარკში. იგი აკატალიზებს შარდოვანას (კარბამიდის) ჰიდროლიზს:

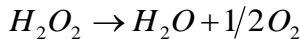


მაგრამ ეს ფერმენტი ჰიდროლიზურად არ შლის ჩანაცვლებულ შარდოვანას. აქედან გამომდინარე, ფერმენტებს ახასიათებს მაღალი სელექტიურობა და თითოეულს შეუძლია იმოქმედოს მხოლოდ ერთ სპეციფიკურ ან ერთი ტიპის რეაქციაზე. ფერმენტის სპეციფიკურობა აიხსნება მისი აქტიური ცენტრის განსაკუთრებული ფორმით, რომელიც გეომეტრიულ შესაბამისობაშია სუბსტრატის სტრუქტურასთან (ნახ. 6.9).

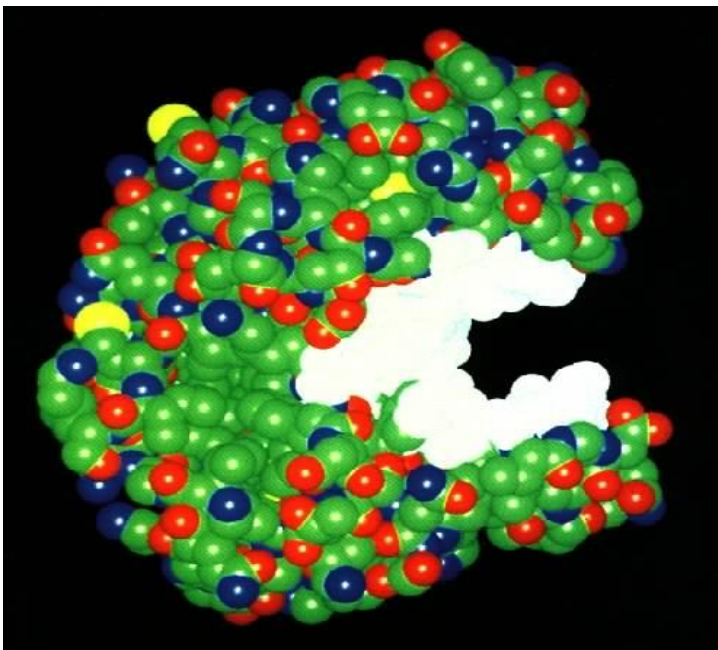
ცნობილია, რომ ფერმენტს ახასიათებს დიდი ეფექტურობა, ვინაიდან კატალიზური აქტიურობისას ფერმენტის მოლეკულები განუწყვეტლივ რეგენერირდება. ფერმენტის ტიპურ მოლეკულას წუთში შეუძლია მილიონჯერ რეგენერირება.

დადგენილია, რომ ფერმენტი რენინი, რომელიც ყველის წარმოებაში გამოიყენება, იწვევს რძის ცილის შედგებას იმ რაოდენობით, რომელიც რამდენიმე მილიონჯერ აღემატება მის საკუთარ მასას.

ფერმენტის თანაობისას ამა თუ იმ ქიმიურ რეაქციას გაცილებით ნაკლები ენერგია სჭირდება. მაგალითად, ფერმენტი კატალაზა, რომელიც სისხლსა და სხვა ქსოვილებშია, წყალბადის ზეჟანგის დაშლისას



არაკატალიზებულ რეაქციებთან შედარებით 9-ჯერ ამცირებს აქტივაციის ენერგიას და  $10^{15}$ -ჯერ ზრდის რეაქციის სიჩქარეს, მაშინ, როდესაც არაორგანული კატალიზატორები  $H_2O_2$ -ს დაშლის სიჩქარეს მხოლოდ 4-5 რიგით ზრდის, კატალიზატორის 1 მოლზე გაანგარიშებით (ცხრილი 6.2).



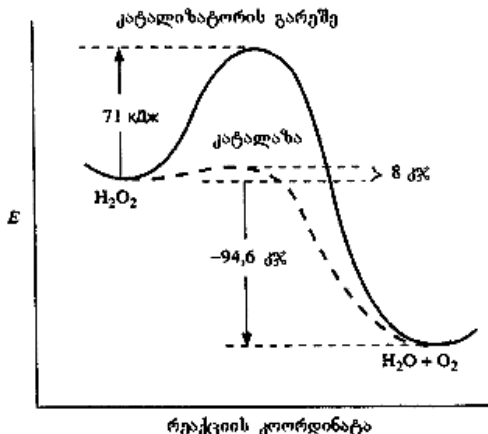
ნახ. 6.9. ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსი

ცხრილი 6.2

$H_2O_2$ -ს დაშლის სიჩქარე და აქტივაციის ენერგია  
25°C-ზე

კატალიზატორი	სიჩქარე, $-d[H_2O_2]/dt$ , მოლ·წმ <sup>-1</sup>	$E_a$ , კჯ·მოლ <sup>-1</sup>
კატალიზატორის გარეშე	$10^{-8}$	71
HBr	$10^{-4}$	50
$Fe^{2+}/Fe^{3+}$	$10^{-3}$	42
კატალაზა	$10^7$	8

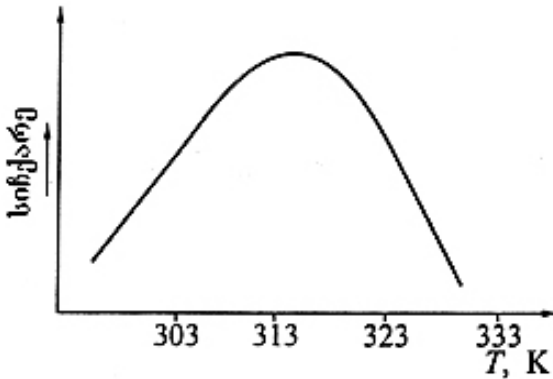
რეაქციის გზა 6.10 ნახ.-ზეა გამოსახული. კატალაზას თანობისას აქტივაციის ენერგია მხოლოდ 8 კჯ-ს შეადგენს.



ნახ. 6.10. კატალაზას გავლენა  $H_2O_2$ -ის დაშლის რეაქციის აქტივაციის ენერგიაზე

უნდა აღინიშნოს, რომ კატალაზა, ისევე, როგორც ფერმენტების უმეტესობა, ოპტიმალურად მოქმედებს ადამიანის სხეულის ტემპერატურაზე ანუ დაახლოებით 307 K-ზე. ტემპერატურის 323–333 K-მდე მომატებისას ფერმენტები იშლება და კარგავს აქტივობას (ნახ. 6.11).

საინტერესოა, რომ კატალაზას აღმოჩენა სწორედ წყალბადის ზეჟანგთან არის დაკავშირებული. ჯერ კიდევ ლუი ტენარმა, რომელიც, როგორც ცნობილია, ამიაკის კატალიზურ დაშლაზე მუშაობდა, 1818 წელს აღმოაჩინა წყალბადის ზეჟანგი და შეამჩნია ამ ნივთიერებისადმი ცოცხალი ქსოვილის კატალიზური აქტივობა. მკვლევარმა, მხოლოდ 1907 წელს დადგინდა, რომ ამას იწვევდა ფერმენტი, რომელსაც კატალაზა უწოდეს. მისი მიღება კრისტალური სახით მხოლოდ 30 წლის შემდეგ, ხარის ღვიძლისგან მოხერხდა. მისი მოლეკულური მასაა 250000 და 4 სუბერთეულისაგან შედგება, თითოეული შეიცავს ჰემს, რომელიც დაკავშირებულია პოლიპეფტიდურ ცილოვან ჯაჭვთან.

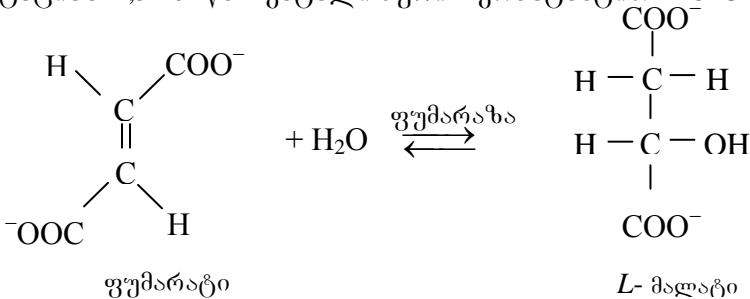


ნახ. 6.11. ფერმენტული რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება

შეცდომა იქნებოდა კატალაზას აქტივობა ტიპურად რომ ჩაგვეთვალა ფერმენტებით კატალიზებული რეაქციებისათვის (ცხრილი 6.3). კატალაზა ერთ-ერთი ყველაზე სწრაფი ფერმენტია, მის ერთ მოლეკულას წამში  $H_2O_2$ -ის 10 მილიონზე მეტი მოლეკულის დაშლა შეუძლია.

6.3 ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ აქტიურობის მიხედვით, კატალაზა რამდენიმე რიგით მაღლა დგას დანარჩენებთან შედარებით. ფერმენტების კატალიზური კონსტანტას ტიპური მნიშვნელობაა  $- 10^3 \text{ წმ}^{-1}$ . თუმცა ეს არ ნიშნავს, რომ სხვა ფერმენტები ცუდი კატალიზატორებია.

ფერმენტი ფუმარაზა აკატალიზებს ფუმარატის ჰიდრატაციას  $2,5 \cdot 10^3 \text{ წმ}^{-1}$  კატალიზური კონსტანტით  $25^\circ\text{C}$ -ზე,



## ზოგიერთი ფერმენტის კატალიზური კონსტანტა

№	ფერმენტი	სუბსტრატი	კატალიზური კონსტანტა, $\text{წმ}^{-1}$
1	კატალაზა	$H_2O_2$	$9 \cdot 10^6$
2	აცეტილჰოლინესტერაზა	აცეტილჰოლინი	$1,2 \cdot 10^4$
3	ლაქტატდეჰიდროგენაზა	პირუვატი	$6 \cdot 10^3$
4	ქიმოტრიფსინი	აცეტილ-L-ტიროზინის ეთილის ეთერი	$4,3 \cdot 10^2$
5	მიოზინი	ატფ	3
6	ფუმარაზა	{ L-მალატი ფუმარატი	{ $1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^3$ }
7	კარბონატიდეჰაზა (ხარის)	{ $CO_2$ $HCO_3^-$	{ $8 \cdot 10^4$ $3 \cdot 10^4$ }
8	პეროქსიდაზა	$H_2O_2$	$1,2 \cdot 10^3$

**შენიშვნა.** კატალიზური კონსტანტა ანუ ბრუნთა რიცხვი განისაზღვრება, როგორც მაქსიმალური სიჩქარე ( $\text{მოლ} \cdot \text{წმ}^{-1}$ ), გაყოფილი ფერმენტის აქტიური ცენტრების კონცენტრაციაზე. კატალაზას მოლეკულაში ოთხი აქტიური ცენტრია.

მუავას (1 მოლი) ან ტუტის (1 მოლი) თანაობისას ამ რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა მხოლოდ  $10^{-8}$   $\text{წმ}^{-1}$ -ია. ამ “უბრალო” ფერმენტს  $10^{11}$ -ჯერ მეტი უპირატესობა აქვს.

ფუმარატის ჰიდრატაციისას ფუმარაზა ყველაზე აქტიურია  $pH$  6,5-ის პირობებში (ცხრილი 6.4).

ცხრილი 6.4

**$pH$  -ის ოპტიმუმი ზოგიერთი ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსისთვის**

ფერმენტი და სუბსტრატი	$pH$ -ის ოპტიმუმი
კატალაზა $H_2O_2$	7,6
ფუმარაზა	6,5
ფუმარატი	8,0
მალატი	
პეფსინი	
ჰემოგლობინი	2,2
პირუვატკარბოქსილაზა	
პირუვატი	4,8
არგინაზა	
არგინინი	9,7
ტუტე ფოსფატაზა	
გლიცერო-3-ფოსფატი	9,5
ტრიფსინი	
ბენზოილარგინინამიდი	7,7

არსებობს რკინის შემცველი კიდევ ერთი ფერმენტი, რომელიც ასევე აკატალიზებს წყალბადის ზეჟანგის

დაშლას. ეს პეროქსიდაზაა, მას შეიცავს ნერწყვი, ღვიძლი, თირკმელი და ლეიკოციტები. მცენარეებს შორის პეროქსიდაზით განსაკუთრებით მდიდარია ლედვის ხის წვენი და პირშუშხას ფესვი. სწორედ პირშუშხას ფესვიდან მიღებული პეროქსიდაზა გამოირჩევა დიდი აქტივობით. ფერმენტის მოლეკულის მასაა 44100. რძისგან მიღებულ იქნა ლაქტოპეროქსიდაზა, რომლის მოლეკულური მასაა 92000.

ფერმენტების ბუნებისა და მოქმედების მექანიზმების შესწავლას, თეორიულთან ერთად, დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. ფერმენტული პროცესები საფუძვლად უდევს პურის ცხობას (ცომის გაფუება), ღვინის, ჩაის, ლუდის, ყველის, სპირტის, ძმრისა და სხვა წარმოებას.

## დასკვნა

აქ დასრულდა წინამდებარე სახელმძღვანელო “ფიზიკური ქიმიის საფუძვლები”, რომელშიც ფიზიკური ქიმიის ძირითადი ნაწილების ფუძემდებლური დებულებებია განხილული.

ჩამოვთვლი მხოლოდ რამდენიმე სფეროს, სადაც ფიზიკურ-ქიმიურმა კანონზომიერებებმა პოვა თავისი განსახიერება: კოსმოსი, მრეწველობისა და სოფლის მეურნეობის პრაქტიკულად ყველა დარგი, მედიცინა, ფლორა და ფაუნა, ატმოსფერული პროცესები, საყოფაცხოვრებო ტექნიკა – ერთი სიტყვით, ყველგან.

ავტორი იმედოვნებს, რომ წიგნის შინაარსი მკითხველს დაეხმარება ფიზიკური ქიმიის საფუძვლების შემეცნებაში, სამეცნიერო-ტექნიკურ პროგრესში ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების წვლილისა და მათი პრაქტიკული მნიშვნელობის შეფასებაში.

# ღანართი

## ზოგიერთი ცნობა მათემატიკიდან

1. ფაქტორიალი:  $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot N$ , ამასთან  $0! = 1$ .
2. ნატურალური ლოგარითმის ფუძე  
$$e \approx 2,7183.$$
3. ნატურალური ლოგარითმიდან ათობით ფუძეზე გადასვლა:  
$$\ln x = 2,303 \lg x.$$
4. აბსოლუტური მნიშვნელობა:  $|x| = x$  როცა  $x \geq 0$  და  
 $|x| = -x$  როცა  $x < 0$ .
5. ერთი ცვლადის ფუნქციის დიფერენცირება.

ა)  $y = f(x)$  ფუნქციის წარმოებული

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d[f(x)]}{dx} = f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

გეომეტრიული აზრი:

$\frac{d[f(x)]}{dx} = \operatorname{tg} \alpha$ , სადაც  $\alpha$  არის  $f(x)$  ფუნქციის გრაფიკის  $\{x; f(x)\}$  წერტილში გავლებული მხების მიერ  $ox$  ღერძის დადებით მიმართულებასთან შედგენილი კუთხე.

ბ)  $f(x)$  ფუნქციის დიფერენციალი

$$d[f(x)] = f'(x)dx;$$

კერძოდ:  $d(x^n) = n \cdot x^{n-1} dx$ ;

$$d(e^x) = e^x dx;$$

$$d(\ln x) = \frac{1}{x} dx$$

ჯამის დიფერენციალი:

$$d[u(x) + v(x)] = d[u(x)] + d[v(x)].$$

ნამრავლის დიფერენციალი:

$$d[u(x)v(x)] = u(x)d[v(x)] + v(x)d[u(x)].$$

შეფარდების დიფერენციალი:

$$d\left[\frac{u(x)}{v(x)}\right] = \frac{v(x) \cdot d[u(x)] - u(x) \cdot d[v(x)]}{[v(x)]^2}.$$

6.  $\frac{0}{0}$  ან  $\frac{\infty}{\infty}$  ტიპის განუხაზღვრელობათა გახსნა (ლოპიტალის წესი).

ორი უსასრულოდ მცირე (უსასრულოდ დიდი) ფუნქციის შეფარდების ზღვარი, როცა  $x \rightarrow a$  უდრის ამ ფუნქციითა წარმოებულის შეფარდების ზღვარს, როცა  $x \rightarrow a$ , ე.ი.

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{\varphi'(x)}.$$

მაგალითად,

$$\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x}{\frac{1}{x}} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(\ln x)'}{\left(\frac{1}{x}\right)'} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{1}{x}}{\left(-\frac{1}{x^2}\right)} = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) = 0.$$

7. ფუნქციის გაშლა ტეილორის მწკრივად:

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f'''(0)}{3!} x^3 + \dots$$

მაგალითები:

$$\text{ს) } \ln(1+x) = \underbrace{\ln 1}_0 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} - \dots,$$

$$\ln(1+x) \sim x, \text{ როცა } x \rightarrow 0.$$

$$\text{ბ) } e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{2 \cdot 3} - \dots,$$

$$e^x \sim 1+x; \text{ როცა } x \rightarrow 0.$$

$$\text{გ) } \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots.$$

8. ინტეგრება.

თუ  $d[F(x)] = f(x)dx$ , მაშინ  $F(x)$  ეწოდება  $f(x)$ -ის პირველადი ფუნქცია.

განუსაზღვრელი ინტეგრალი  $f(x)$  ფუნქციიდან  $\int f(x)dx$  სიმბოლოთი აღინიშნება და

$$\int f(x)dx = F(x) + C,$$

სადაც  $C$  – ნებისმიერი მუდმივია;  $f(x)$  ინტეგრალქვეშა ფუნქციაა;  $x$  – ინტეგრების ცვლადი.

განუსაზღვრელი ინტეგრალის თვისებები:

$$\text{ა) } d\left[\int f(x)dx\right] = f(x);$$

$$\text{ბ) } \int a \cdot f(x)dx = a \int f(x)dx, \quad a = \text{const};$$

$$\text{გ) } \int [f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) + \dots + f_n(x)]dx = \int f_1(x)dx + \\ + \int f_2(x)dx + \int f_3(x)dx + \dots + \int f_n(x)dx.$$

დ) ნაწილობითი ინტეგრების ფორმულა

$$\int u dv = uv - \int v du.$$

მოვიყვანოთ ზოგიერთი ინტეგრალი

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (\text{თუ } n \neq -1),$$

$$\int \frac{A dx}{(x-a)^n} = -\frac{1}{n-1} \frac{A}{(x-a)^{n-1}} + C \quad (n \neq 1).$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C \quad (\text{თუ } x \neq 0).$$

$$\int \frac{A dx}{x-a} = A \ln|x-a| + C.$$

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{a-b} \left[ -\int \frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right] = \\ &= \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + C. \end{aligned}$$

$$\int e^x dx = e^x + C.$$

$$\int e^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C.$$

განსაზღვრული ინტეგრალი განიმარტება შემდეგნაირად:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{\max \Delta x_i \rightarrow 0} \sum_i f(\xi_i) \Delta x_i.$$

$a$  და  $b$ -ს შესაბამისად ეწოდებათ ინტეგრების ქვედა და ზედა საზღვრები. განსაზღვრული ინტეგრალი არის რიცხვი, ხოლო განუსაზღვრელი კი ფუნქციაა.

განსაზღვრული ინტეგრალის თვისებები:

$$1. \int_a^b f(x)dx = -\int_b^a f(x)dx.$$

$$2. \int_a^b f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^b f(x)dx.$$

ნაწილობითი ინტეგრების ფორმულა:

$$\int_a^b u dv = uv \Big|_a^b - \int_a^b v du.$$

განსაზღვრული ინტეგრალი  $\int_a^b f(x)dx$  დადებითი  $f(x)$

ფუნქციიდან უდრის იმ მრუდწირული ტრაპეციის ფართობს, რომელიც შემოსაზღვრულია ზემოდან  $f(x)$  ფუნქციის გრაფიკით, ქვემოდან  $ox$  ღერძზე მდებარე  $(a, b)$  ინტერვალით. მარცნიდან და მარჯვნიდან კი  $x=a$  და  $x=b$  წრფეებით.

9. მრავალი ცვლადის ფუნქციები.

$F(x, y, z, \dots)$  ფუნქციის კერძო წარმოებული  $x$  ცვლადით ეწოდება

$$\frac{F(x + \Delta x, y, z, \dots) - F(x, y, z, \dots)}{\Delta x}$$

შეფარდების ზღვარს, როცა  $\Delta x \rightarrow 0$ . კერძო წარმოებული  $x$  ცვლადით აღინიშნება ასე

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} \text{ ან } F'_x(x, y, z, \dots)$$

$\frac{\partial F}{\partial x}$  კერძო წარმოებულის გამოთვლისას  $x$ -საგან განსხვავებული არგუმენტები  $(y, z, \dots)$  ითვლება მუდმივ სიდიდეებად.

## საცნობარო ცხრილები

### საჭირო კონსტანტები

კონსტანტები	სიმბოლო	სიდიდე (SI)
აირის კონსტანტა	$R$	$8,3145 \text{ ჯ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{მოლ}^{-1}$
	$R$	$1,986 \text{ კალ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{მოლ}^{-1}$
ავოგადროს რიცხვი	$N_A$	$6,0221 \times 10^{23} \text{ მოლ}^{-1}$
ბოლცმანის კონსტანტა	$k$	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ ჯ}\cdot\text{K}^{-1}$
ფარადეის რიცხვი	$F$	$9,6485 \times 10^4 \text{ კ}\cdot\text{მოლ}^{-1}$
სინათლის სიჩქარე	$c$	$2,9979 \times 10^8 \text{ მ}\cdot\text{წმ}^{-1}$
პლანკის კონსტანტა	$h$	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ ჯ}\cdot\text{წმ}$
ელემენტარული მუხტი	$e$	$1,6002 \times 10^{-19} \text{ კ}$
ელექტრონის მასა	$m_e$	$9,1094 \times 10^{-31} \text{ კგ}$
პროტონის მასა	$m_p$	$1,6726 \times 10^{-27} \text{ კგ}$
თავისუფალი ვარდნის აჩქარება	$g$	$9,8066 \text{ მ}\cdot\text{წმ}^{-2}$
დიელექტრიკული შეღწევალობა ვაკუუმში	$\epsilon_0$	$8,8542 \times 10^{-12} \text{ კ}^2\cdot\text{ნ}^{-1}\cdot\text{მ}^{-2}$
ჯ - ჯოული	კ - კულონი	
ნ - ნიუტონი		

## საცნობარო ცხრილები

### პრეფიქსების აღნიშვნა

პრეფიქსი	აღნიშვნა	მნიშვნელობა
ტერა	ტ	$10^{12}$
გიგა	გ	$10^9$
მეგა	მგ	$10^6$
კილო	კ	$10^3$
დეცი	დ	$10^{-1}$
სანტი	ს	$10^{-2}$
მილი	მ	$10^{-3}$
მიკრო	მკ	$10^{-6}$
ნანო	ნ	$10^{-9}$
პიკო	პ	$10^{-12}$
ფემტო	ფ	$10^{-15}$
ატო	ა	$10^{-18}$

## საცნობარო ცხრილები

ერთეულთა საერთაშორისო სისტემის (SI) ძირითადი ერთეულები (მიღებულია ზომა-წონის XI გენერალური კონფერენციის მიერ, 1960 წელი, პარიზი)

ფიზიკური სიდიდე	ერთეულთა დასახელება	აღნიშვნა	
		საერთაშორისო	ქართული
სიგრძე	მეტრი	<i>m</i>	მ
მასა	კილოგრამი	<i>kg</i>	კგ
დრო	წამი	<i>s</i>	წმ
ელექტრული დენის ძალა	ამპერი	<i>A</i>	ა
თერმოდინამიკური ტემპერატურა	კელვინი	<i>K</i>	<i>K</i>
სინათლის ძალა	კანდელი	<i>cd</i>	კდ
ნივთიერების რაოდენობა	მოლი	<i>mol</i>	მოლ

## საცნობარო ცხრილები

### მარტივი და რთული ნივთიერებების თერმოდინამიკური თვისებები

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ დამოკიდებულების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
C (გრაფიტი)	0	0	5,74	8,54	16,86	4,77	-8,54	298-2500
Cl <sub>2</sub> (ა)	0	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-2,85	298-3000
H <sub>2</sub> (ა)	0	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000
N <sub>2</sub> (ა)	0	0	191,50	29,12	27,88	4,27	–	298-2500
O <sub>2</sub> (ა)	0	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (მყ)	-1270,43	-1191,29	53,84	62,76	36,53	106,32	-5,48	298-723
BaCO <sub>3</sub> (მყ)	-1210,85	-1132,77	112,13	85,35	86,90	48,95	-11,97	298-1040
BaO (მყ)	-553,54	-525,84	70,29	46,99	53,30	4,35	-8,28	298-1270
Ba(OH) <sub>2</sub> (მყ)	-943,49	-855,42	100,83	97,91	70,71	91,63	–	298-681
BaSO <sub>4</sub> (მყ)	-1458,88	-1348,43	132,21	102,09	141,42	0	-35,27	298-1300

კავრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					<i>a</i>	<i>b</i> ·10 <sup>3</sup>	<i>c</i> ·10 <sup>-5</sup>	
CO (ღ)	-110,53	-137,15	197,55	29,14	28,41	4,10	-046	298-2500
CO <sub>2</sub> (ღ)	-393,51	-394,37	213,66	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl <sub>2</sub> (ღ)	-219,50	-205,31	283,64	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
COS (ღ)	-141,70	-168,94	231,53	41,55	48,12	8,45	-8,20	298-1800
CaCO <sub>3</sub> (მყ)	-1206,83	-1128,35	91,71	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
CaO (მყ)	-635,09	-603,46	38,07	42,05	49,62	4,52	-6,95	298-1800
Ca(OH) <sub>2</sub> (მყ)	-985,12	-897,52	83,39	87,49	105,19	12,01	-19,00	298-600
CaS (მყ)	-476,98	-471,93	56,61	47,49	42,68	15,90	–	298-1000
CaSO <sub>4</sub> (მყ)	-1436,28	-1323,90	106,69	99,66	70,21	98,74	–	298-1400
FeCO <sub>3</sub> (მყ)	-738,15	-665,09	95,40	83,26	48,66	112,13	–	298-855
FeO (მყ)	-264,85	-244,30	60,75	49,92	50,80	8,61	-3,31	298-1650
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (მყ)	-822,16	-740,34	87,45	103,76	97,74	72,13	-12,89	298-1000

გავრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$Fe_3O_4$ (მყ)	-1117,13	-1014,17	146,19	150,79	86,27	208,92	—	298-866
$HCl$ (ა)	-92,31	-95,30	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	298-2000
$HNO_3$ (თხ)	-173,00	-79,90	156,16	109,87	—	—	—	—
$HNO_3$ (ა)	-133,91	-73,78	266,78	54,12	—	—	—	—
$H_2O$ (თხ)	-285,83	-237,23	69,95	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
$H_2SO_4$ (თხ)	-813,99	-690,14	156,90	138,91	156,90	28,30	-23,46	298-553
$KOH$ (მყ)	-424,72	-379,22	79,28	65,60	42,66	76,96	—	298-522
$K_2CO_3$ (მყ)	-1150,18	-1064,87	155,52	114,44	80,29	109,04	—	630-1171
$MgCO_3$ (მყ)	-1095,85	-1012,15	65,10	76,11	77,91	57,74	-17,41	298-750
$MgO$ (მყ)	-601,49	-569,27	27,07	37,20	48,98	3,14	-11,44	298-3000
$MnCO_3$ (მყ)	-881,66	-811,40	109,54	81,50	92,01	38,91	-19,62	298-700

გაგრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
<i>MnO</i> (მყ)	-385,10	-363,34	61,50	44,10	46,48	8,12	-3,68	298-1800
<i>MnO<sub>2</sub></i> (მყ)	-521,49	-466,68	53,14	54,02	69,45	10,21	-16,23	298-523
<i>MnS</i> (მყ)	-214,35	-219,36	80,75	49,92	47,70	7,53	–	298-1800
<i>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> (მყ)	-957,72	-879,91	110,46	107,50	–	–	–	–
<i>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i> (მყ)	-1387,60	-1282,91	154,81	148,08	144,93	45,27	-9,20	298-1445
<i>LiCl</i> (მყ)	-408,27	-384,30	59,30	48,39	41,42	23,40	–	298-883
<i>LiOH</i> (მყ)	-484,67	-439,00	42,78	49,58	50,17	34,48	9,50	298-744
<i>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> (მყ)	-1216,00	-1132,67	90,16	96,20	42,53	177,34	–	298-623
<i>Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> (მყ)	-1435,86	-1321,28	114,00	117,60	118,95	93,34	-27,20	298-505
<i>NH<sub>3</sub></i> (ღ)	-45,94	-16,48	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	298-1800
<i>NO</i> (ღ)	91,26	87,58	210,64	29,86	29,58	3,58	-0,59	298-2500

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$NO_2$ (ღ)	34,19	52,29	240,06	36,66	41,16	11,33	-7,02	298-1500
$NaNO_3-\alpha$	-466,70	-365,97	116,50	93,05	25,69	225,94	–	298-550
$NaOH-\alpha$	-426,35	-380,29	64,43	59,66	7,34	125,00	13,38	298-566
$Na_2B_4O_7$ (მყ)	-3276,70	-3081,80	189,50	186,80	206,10	77,09	-37,49	298-1000
$Na_2CO_3-\alpha$	-1130,80	-1048,20	138,80	111,30	70,63	135,6	–	298-723
$Na_2O$ (მყ)	-417,98	-379,26	75,06	68,89	77,11	19,33	-12,59	298-1000
$Na_2SiO_3$ (მყ)	-1561,43	-1467,50	113,76	111,81	130,29	40,17	-27,07	298-1362
$Na_2Si_2O_5-\alpha$	-2470,07	-2324,39	164,05	156,50	185,69	70,54	-44,64	298-951
$Na_4SiO_4$ (მყ)	-2106,64	-1976,07	195,81	184,72	162,59	74,22	–	298-1393
$PbCO_3$ (მყ)	-699,56	-625,87	130,96	87,45	51,84	119,66	–	298-800
$PbO$ (ყვით.)	-217,61	-188,20	68,70	45,77	37,87	26,78	–	298-1000

გაგრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$PbO_2$ (მყ)	-276,56	-217,55	71,92	64,77	53,14	32,64	–	298-1000
$Pb_3O_4$ (მყ)	-723,41	-606,17	211,29	146,86	177,49	34,39	-29,29	298-1500
$SO_2$ (ა)	-296,90	-300,21	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000
$SO_3$ (ა)	-395,85	-371,17	256,69	50,09	64,98	11,75	-16,37	298-1300
$SiO_2$ ( $\alpha$ -კვარცი)	-910,94	-856,67	41,84	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846
მეთანი $CH_4$ (ა)	-74,85	-50,85	186,27	35,71	14,32	74,66	$\frac{c \cdot 10^6}{17,43}$	298-1500
აცეტილენი $C_2H_2$ (ა)	226,75	209,21	200,82	43,93	26,44	66,65	-26,48	298-1000
ეთილენი $C_2H_4$ (ა)	52,30	68,14	219,45	43,56	11,32	122,01	-37,90	298-1500
ეთანი $C_2H_6$ (ა)	-84,67	-32,93	229,49	52,64	5,75	175,11	-57,85	298-1500

გავრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
დივინილი $C_4H_6$ (ა)	110,16	150,64	278,74	79,54	8,08	273,32	-111,75	298-1000
ბუტანი $C_4H_{10}$ (ა)	-126,15	-17,19	310,12	97,45	18,23	303,56	-92,65	298-1500
ბენზოლი $C_6H_6$ (თხ)	49,03	124,38	173,26	135,14	59,50	255,01	—	281-353
ბენზოლი $C_6H_6$ (ა)	82,93	129,68	269,20	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298-1000
ტოლუოლი $C_7H_8$ (თხ)	12,01	113,77	220,96	156,06	59,62	326,98	—	281-382
ტოლუოლი $C_7H_8$ (ა)	50,00	122,03	320,66	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298-1000
ფორმალდეჰიდი $CH_2O$ (ა)	-115,90	-109,94	218,78	35,39	18,82	58,38	-15,61	298-1500
მეთანოლი $CH_4O$ (თხ)	-238,57	-166,27	126,78	81,60	—	—	—	—

გავრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					<i>a</i>	<i>b</i> ·10 <sup>3</sup>	<i>c</i> ·10 <sup>6</sup>	
მეთანოლი $CH_4O$ (ა)	-201,00	-162,38	239,76	44,13	15,28	105,20	-31,04	298-1000
ეთანოლი $C_2H_6O$ (თხ)	-276,98	-174,15	160,67	111,96	–	–	–	–
ეთანოლი $C_2H_6O$ (ა)	-234,80	-167,96	281,38	65,75	10,99	204,70	-74,20	298-1000
აცეტონი $C_3H_6O$ (თხ)	-248,11	-155,42	200,41	125,00	–	–	–	–
აცეტონი $C_3H_6O$ (ა)	-217,57	-153,05	294,93	74,90	22,47	201,80	-63,50	298-1500
პროპანოლი $C_3H_8O$ (თხ)	-304,55	-170,70	192,88	148,60	–	–	–	–
პროპანოლი $C_3H_8O$ (ა)	-257,53	-163,01	324,80	87,11	13,10	277,50	-98,44	298-1000
გლიცერინი $C_3H_8O_3$ (თხ)	-668,60	-477,07	204,47	223,01	–	–	–	–

გავრძელება

ნიუთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
ბუტანოლი $C_4H_{10}O$ (თხ)	-325,56	-160,88	225,73	183,26	-	-	-	-
ბუტანოლი $C_4H_{10}O$ (ღ)	-274,43	-150,73	363,17	110,00	14,68	358,10	-129,00	298-1000
ფენოლი $C_6H_6O$ (მყ)	-164,85	-50,21	144,01	134,70	-	-	-	-
საქაროზა $C_{12}H_{22}O_{11}$ (მყ)	-2222,12	-1544,70	360,24	425,00	-	-	-	-
ფრეონი-12 $CCl_2F_2$ (ღ)	-477,74	-438,50	300,79	72,40	-	-	-	-
ტრიქლორ- ფტორმეთანი, (ფრეონი-11) $CCl_3F$ (ღ)	-285,15	-245,85	309,74	77,99	-	-	-	-
ტეტრაქლორ- მეთანი $CCl_4$ (თხ)	-132,84	-62,66	216,19	131,70	-	-	-	-

ნიუთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
ტეტრაქლორმეთანი $CCl_4(s)$	-100,42	-58,23	310,12	83,76	59,36	97,00	-49,57	298-1000
ტრიქლორმეთანი (ქლოროფორმი) $CHCl_3(თხ)$	-132,21	-71,85	202,92	116,30	—	—	—	—
ტრიქლორმეთანი (ქლოროფორმი) $CHCl_3(s)$	-101,25	-68,52	295,64	65,73	29,50	148,90	-90,70	298-743
დიქლორმეთანი $CH_2Cl_2(s)$	-95,39	-68,87	270,24	51,13	22,09	111,30	-46,36	298-1000
ქლორმეთანი $CH_3Cl(s)$	-86,31	-62,90	234,47	40,75	15,57	92,74	-28,31	298-1500
ქლორბენზოლი $C_6H_5Cl(თხ)$	10,79	89,17	209,20	145,60	—	—	—	—

გავრძელება

ნივთიერება	$\Delta H_{f,298}^0$ , კჯ/მოლ	$\Delta G_{298}^0$ , კჯ/მოლ	$S_{298}^0$ , ჯ/მოლ·K	$C_{p,298}$ , ჯ/მოლ·K	$C_p=f(T)$ განტოლების კოეფიციენტები			ტემპერატურული ინტერვალი
					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
ქლორბენზოლი $C_6H_5Cl$ (ა)	51,84	99,15	313,46	98,03	-3,09	388,92	-166,25	298-1000
კარბამიდი $CH_4N_2O$ (მყ)	-333,17	-197,15	104,60	93,14	–	–	–	–
პირიდინი $C_5H_5N$ (თხ)	99,96	181,31	177,90	132,72	–	–	–	–
პირიდინი $C_5H_5N$ (ა)	140,16	190,23	282,80	78,12	-18,45	370,10	-154,30	298-1000
ანილინი $C_6H_7N$ (თხ)	31,09	149,08	191,29	190,79	–	–	–	–
ანილინი $C_6H_7N$ (ა)	86,86	166,67	319,20	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298-1000
მეთანთიოლი $CH_4S$ (ა)	-22,97	-9,96	255,06	50,25	21,00	108,66	-35,56	298-1000

**საცნობარო ცხრილები**

**ზოგიერთი ნივთიერების დაწვის სითბო\***

ნივთიერება	$-\Delta H, \text{კჯ/მოლ}$	ნივთიერება	$-\Delta H, \text{კჯ/მოლ}$
$CH_4$ (ა) მეთანი	890,31	$C_6H_6$ (თხ) ბენზოლი	3267,58
$C_2H_2$ (ა) აცეტილენი	1299,63	$C_6H_6$ (ა) ბენზოლი	3301,51
$C_2H_4$ (ა) ეთილენი	1410,97	$C_7H_8$ (თხ) ტოლუოლი	3910,28
$C_2H_6$ (ა) ეთანი	1559,88	$C_7H_8$ (ა) ტოლუოლი	3947,94
$C_4H_{10}$ (ა) ბუტანი	2877,13	$C_{10}H_8$ (მყ) ნაფთალინი	5156,78
$C_4H_{10}$ (ა) იზობუტანი	2868,76	$C_{12}H_{10}$ (მყ) დიფენილი	6249,22
$C_5H_{10}$ (თხ) ციკლოპენტანი	3290,73	$C_{14}H_{10}$ (მყ) ანტრაცენი	7067,45
$C_5H_{10}$ (ა) ციკლოპენტანი	3319,54	$C_{14}H_{10}$ (მყ) ფენანტრენი	7049,87
$CO$ (ა) ნახშირქანგი	282,92	$C_3H_8O_3$ (თხ) გლიცერინი	1661,05
$CH_2O$ (ა) ფორმალდეჰიდი	561,07	$C_5H_{12}O$ (თხ) ამილის სპირტი	3320,84
$CH_2O_2$ (თხ) ჰიანჰველმჟავა	254,58	$C_6H_6O$ (მყ) ფენოლი	3063,52

$H_4O$ (თხ) მეთანოლი	726,60	$C_6H_{12}O_6$ (მყ) $\alpha$ -გლუკოზა	2802,04
$C_2H_4O_2$ (თხ) ძმარმჟავა	874,58	$C_{10}H_{16}O$ (მყ) ქაფური	5924,84
$C_2H_6O$ (თხ) ეთანოლი	1370,68	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (მყ) საქაროზა	5646,73
$CCl_4$ (თხ) ტეტრაქლორმეთანი	260,65	$CH_3Cl$ (თხ) ქლორმეთანი	759,94
$CHCl_3$ (თხ) ქლოროფორმი	428,06	$C_6H_5Cl$ (თხ) ქლორბენზოლი	3110,30
$COS$ (ა) ნახშირბადის გოგირდოქსიდი	553,12	$H_2S$ (ა) გოგირდწყალბადი	578,98
$CS_2$ (თხ) გოგირდნახშირბადი	1075,29	$C_5H_5N$ (თხ) პირიდინი	2755,16
$CH_3O_2N$ (თხ) ნიტრომეთანი	708,77	$C_6H_5O_2N$ (თხ) ნიტრობენზოლი	3091,2
$CH_4ON_2$ (მყ) კარბამიდი	632,20	$C_6H_7N$ (თხ) ანილინი	3396,2
$C_3H_5O_9N_3$ (თხ) ნიტროგლიცერინი	1541,4	$H_2$ (ა) წყალბადი	571,76
$C$ (მყ) გრაფიტი	787		

\* დაწვის პროდუქტებია  $CO_2$  (ა),  $H_2O$  (თხ),  $SO_2$  (ა),  $N_2$  (ა); ჰალოგენშემცველი ნაერთებისათვის ასევე –  $Cl_2$  (ა) და  $HCl$  (თხ).

**საცნობარო ცხრილები**

**მარტივი ნივთიერებებისა და ნაერთების საშუალო  
სითბოტემპალობა**

ნივთიერება	ტემპერატურა, <i>K</i>					
	500	600	700	800	900	1000
<i>C</i> (გრაფიტი)	13,03	14,22	15,15	15,90	16,54	17,09
<i>Cl</i> <sub>2</sub> (ღ)	35,39	35,74	35,99	36,20	36,37	36,50
<i>H</i> <sub>2</sub> (ღ)	28,92	29,02	29,15	29,28	29,42	29,57
<i>N</i> <sub>2</sub> (ღ)	29,58	29,80	30,01	30,22	30,44	30,65
<i>O</i> <sub>2</sub> (ღ)	30,28	30,87	31,34	31,74	32,09	32,39
<i>B</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> (მყ)	75,27	81,20	86,95	–	–	–
<i>BaCO</i> <sub>3</sub> (მყ)	98,40	102,19	105,68	108,76	111,76	114,66
<i>BaO</i> (მყ)	49,48	50,62	51,50	52,22	52,82	53,35
<i>CO</i> (ღ)	29,74	29,99	30,24	30,47	30,69	30,92

ნივთიერება	ტემპერატურა, K					
	500	600	700	800	900	1000
$CO_2$ (ღ)	42,02	43,43	44,56	45,52	46,37	47,15
$COCl_2$ (ღ)	65,88	67,50	68,82	69,97	70,98	71,93
$COS$ (ღ)	45,99	47,33	48,41	49,32	50,12	50,86
$CaCO_3$ (მყ)	95,86	99,86	103,03	105,69	107,97	110,06
$CaO$ (მყ)	46,76	47,76	48,55	49,19	49,74	50,23
$Ca(OH)_2$ (მყ)	97,23	99,39	–	–	–	–
$CaS$ (მყ)	49,02	49,82	50,61	51,41	52,20	53,00
$CaSO_4$ (მყ)	109,61	114,54	119,48	124,42	129,36	134,29
$FeCO_3$ (მყ)	93,40	99,01	104,61	110,22	–	–
$FeO$ (მყ)	52,01	52,82	53,51	54,14	54,72	55,28
$Fe_2O_3$ (მყ)	117,87	122,92	127,55	131,94	136,14	140,23

ნივთიერება	ტემპერატურა, K					
	500	600	700	800	900	1000
$Fe_3O_4$ (მყ)	169,63	180,08	190,52	200,97	–	–
$HCl$ (ღ)	29,10	29,20	29,35	29,51	29,69	29,88
$MgCO_3$ (მყ)	89,26	94,10	98,38	–	–	–
$MgO$ (მყ)	42,56	43,99	45,06	45,90	46,59	47,18
$MnCO_3$ (მყ)	94,37	98,51	102,02	–	–	–
$MnO$ (მყ)	47,25	48,06	48,77	49,39	49,97	50,51
$MnO_2$ (მყ)	62,62	64,95	66,76	–	–	–
$Mn_2O_3$ (მყ)	108,39	111,66	114,49	117,05	119,43	121,69
$Mn_3O_4$ (მყ)	156,82	160,12	163,11	165,93	168,62	171,23
$NH_3$ (ღ)	38,84	40,31	41,71	43,09	44,44	45,78
$NO$ (ღ)	30,12	30,98	31,22	31,45	31,67	31,88

ნივთიერეზბა	ტემპერატურა, K					
	500	600	700	800	900	1000
$NO_2$ (ღ)	40,96	42,32	43,45	44,44	45,33	46,16
$Na_2B_4O_7$ (მყ)	211,70	219,75	226,60	232,70	238,30	243,55
$Na_2CO_3$ (მყ)	124,73	131,51	138,29	–	–	–
$Na_2O$ (მყ)	76,37	78,75	80,72	82,44	84,00	85,43
$Na_2SO_4$ (-α,-β,-γ)	143,91(α)	189,17(β)	187,02(β)	186,82(β)	187,59(β)	189,63(γ)
$Na_2SiO_3$ (მყ)	128,15	133,19	137,35	140,98	144,26	147,28
$Na_2Si_2O_5$ (-α,-β)	183,88(α)	192,39(α)	199,49(α)	205,69(α)	211,30(α)	220,10(β)
$Na_4SiO_4$ (მყ)	192,20	195,91	199,63	203,34	207,05	210,76
$PbCO_3$ (მყ)	99,58	105,57	111,55	117,53	–	–
$PbO$ (ყვით.)	48,56	49,89	51,23	52,57	53,91	55,23
$PbO_2$ (მყ)	66,16	67,80	69,43	71,06	72,69	74,32

ნივთიერება	ტემპერატურა, K					
	500	600	700	800	900	1000
$Pb_3O_4$ (მყ)	171,55	176,55	180,61	184,08	187,17	189,98
$SO_2$ (ა)	44,16	45,41	46,43	47,28	48,03	48,72
$SO_3$ (ა)	58,69	61,10	62,99	64,56	65,92	67,12
$SiO_2$ ( $\alpha$ - და $\beta$ - კვარცი)	53,10( $\alpha$ )	56,08( $\alpha$ )	58,69( $\alpha$ )	61,09( $\alpha$ )	63,65( $\beta$ )	64,27
$CH_4$ (ა) მეთანი	41,16	44,06	46,85	49,52	52,08	54,52
$C_2H_2$ (ა) აცეტილენი	48,72	50,83	52,75	54,49	56,06	57,46
$C_2H_4$ (ა) ეთილენი	53,84	58,17	62,25	66,08	69,66	72,98
$C_2H_6$ (ა) ეთანი	66,21	72,27	77,94	83,24	88,14	92,66
$C_4H_6$ (ა) დივინილი	98,92	107,38	115,09	122,05	128,27	133,74
$C_6H_6$ (ა) ბენზოლი	110,94	123,02	133,98	143,81	152,50	160,06

ნივთიერება	ტემპერატურა, K					
	500	600	700	800	900	1000
$C_7H_8$ (ა) ტოლუოლი	137,72	152,70	166,40	178,84	190,00	199,90
$C_8H_{10}$ (ა) ეთილბენ- ზოლი	167,54	184,71	200,40	214,64	227,41	238,69
$CH_2O$ (ა) ფორმალდე- ჰიდი	39,57	41,77	43,86	45,84	47,72	49,50
$CH_4O$ (ა) მეთანოლი	52,20	56,03	59,64	63,04	66,22	69,21
$C_2H_6O$ (ა) ეთანოლი	80,57	87,39	93,69	99,48	104,74	109,55
$C_3H_6O$ (გ) აცეტონი	92,64	99,81	106,53	112,81	118,65	124,10
$CCl_4$ (ა) ტეტრა- ქლორმეთანი	90,0	92,54	94,75	96,63	98,18	99,40
$CHCl_3$ (ა) ქლოროფორმი	74,16	77,38	80,00	82,00	83,14	84,21

ნივთიერება	ტემპერატურა, K					
	500	600	700	800	900	1000
$CH_2Cl_2$ (ა) დიქლორმეთანი	58,96	62,36	65,45	68,25	70,72	72,89
$C_6H_5Cl$ (ა) ქლორბენზოლი	125,10	136,80	147,40	156,80	165,20	172,50
$C_5H_5N$ (ა) პირიდინი	104,1	115,4	125,7	135,0	143,2	150,4
$C_6H_7N$ (ა) ანილინი	139,2	152,5	164,6	175,5	185,1	193,5
$CH_4S$ (ა) მეთანთიოლი	58,58	62,35	65,89	69,19	72,26	75,08

## საცნობარო ცხრილები

**$M_n$ -ის მნიშვნელობები შვარცმან-ტემპინის  
მეთოდით ჯიხის თავისუფალი ენერჯიის  
ბანაბარიშებისათვის**

$T, K$	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072

## ლიტერატურა

1. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. Изд. 3-е, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 407 с.
2. Калибачук В.А., Грищенко Л.И., Галинская В.И., Гождинский С.М. и др. Медицинская химия. – К.: Медицина, 2008. – 399 с.
3. Тиноко И., Зауэр К., Венг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. – М.: Техносфера, 2005. – 743 с.
4. Еремин В.В., Каргов С.И. Основы физической химии. Теория и практика. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
5. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия. – М.: Академия, 2005. – 445 с.
6. Краснов К.С., Воробьев З.Л., Годнев И.Н. и др. Физическая химия / Под ред. Краснова К.С. В 2-х т. М.: Высшая школа, 1995. – Т. 1. – 512 с. – Т. 2. – 329 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
8. Добычин Д.П., Каданер Л.И., Серпинский В.В. и др. Физическая и коллоидная химия. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.
9. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х т. М.: Мир, 1980. Т. 1. – 580 с, - Т. 2 – 584 с.
10. Салем Р.Р. Физическая химия, термодинамика. М.: Физматлит. 2004. – 312 с.
11. Гащенко Э.О. Физическая и коллоидная химия. – Белгород: Кооперативное образование, 2009. – 199 с.
12. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. – М.: Мир, 2002. – 763 с.
13. ლ. ბერეჟიანი. ფიზიკური ქიმიის კურსი, თბილისი: განათლება, 1997. – 539 გვ.
14. ი. ბერძენიშვილი, ა. სარუხანიშვილი. ფიზიკური ქიმია. თბილისი: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2006. – 71 გვ.

15. ა. სარუხანიშვილი, ი. ბერძენიშვილი, ე. შაფაქიძე. პრაქტიკული გაანგარიშებანი ფიზიკურ ქიმიაში. თბილისი: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2006. – 143 გვ.
16. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
17. Киреев В.А. Курс физической химии. Изд. 3-е. – М.: Химия, 1975. – 775 с.
18. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 786 с.
19. Зимон А.Д. Физическая химия. М.: Агра, 2003. – 320 с.
20. Даниэльс Ф., Олберტი Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. – 646 с.
21. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. Квантовая химия молекул. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 111 с.
22. A. Streitwieser, P.H. Owens. Orbital and Electron Density Diagrams. New York, 1973. – p. 28-47.
23. მ. ალექსიშვილი, შ. სიდამონიძე. ფიზიკური ქიმიის ამოცანათა კრებული ამოხსნებითურთ. თბილისი: თსუ, 2000. – 291 გვ.
24. M. Aleksishvili, Sh. Sidamonidze. Problems in Chemical Thermodynamics with Solutions. New Jersey: World Scientific, 2002. – 274 p.
25. ვ. კოკონაშვილი. ფიზიკური ქიმია, I. მეორე გადაამუშავებული გამოცემა. თბილისი: თსუ, 1976. – 376 გვ.
26. ვ. კოკონაშვილი. ფიზიკური ქიმია, II. მეორე გადაამუშავებული გამოცემა. თბილისი: თსუ, 1972. – 424 გვ.
27. დ. ბიბიღეიშვილი, ნ. ბოკუჩავა. ფიზიკური ქიმიის მოკლე კურსი. თბილისი: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2009. – 92 გვ.
28. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. –М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.
29. H.C Froede., I.B. Wilson. The Enzymes. Academic Press, New York, vol. 5, 1971. – p. 87-114.
30. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.

31. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1973. – 253 с.
32. Паперно Т.Я., Поздняков В.П. и др. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. – М.: Просвещение, 1976. – 176 с.
33. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 1984. – 360 с.
34. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Задачи по физической химии. Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Экзамен, 2005. – 320 с.
35. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.
36. ნ. აბულაძე, ჟ. გალუაშვილი. ფიზიკური ქიმიის პრაქტიკუმი. თბილისი: ტექნიკური უნივერსიტეტი, 2000. – 169 გვ.
37. Практикум по физической химии / Под ред. Горбачева С.В. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
38. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 4-е изд-е. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
39. Евстратова К.И., Кунина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 488 с.
40. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976, - 600 с.
41. Кононский А.И. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1986. – 312 с.
42. Зеленин К.М. Химия. – СПб: Специальная литература, 1997. – 686 с.
43. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. – М.: Мир, 1990. – 348 с.
44. Бердзенишвили И.Г., Геладзе Н.М, Квиникадзе Н.Д, Сирадзе М.Г. Преимущества и особенности ферментативного катализа. Известия НАН Грузии, серия химическая, 2009, том 35, № 16, с.50-53.
45. Клесов А.А., Березин И.В. Ферментативный катализ. – М.: МГУ, 1980. – 264 с.

46. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металло-комплексные катализаторы. – М.: Химия, 1981. – 432 с.
47. Бердзенишвили И.Г., Сирадзе М.Г. Анализ кинетических данных ферментативных реакций // Химический журнал Грузии. 2009. т. 9, № 4, - с. 321-323.
48. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. – 232 с.

# შ ი ნ ა ა რ ს ი

წინასიტყვაობა .....	3
<b>PREFACE</b> .....	5
<b>OT ABTOPA</b> .....	7
<b>შესავალი</b> .....	9
<b>1. ნივთიერების აღნაბობა</b> .....	13
1.1. ატომის კვანტურ-მექანიკური მოდელი .....	13
1.2. ქიმიური ბმა.....	19
1.2.1. ქიმიური ბმის ექსპერიმენტული მახასიათებლები .....	20
1.2.2. კოვალენტური ბმა .....	23
1.2.2.1. ვალენტური ბმის მეთოდი .....	24
1.2.2.2. კოვალენტური ბმის თვისებები .....	26
1.2.2.3. პოლარიზაცია და რეფრაქცია .....	31
1.2.2.4. ატომური ორბიტალების ჰიბრიდიზაცია .....	32
1.2.2.5. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი .....	34
1.2.3. იონური ბმა .....	40
1.2.4. ლითონური ბმა .....	42
1.2.5. წყალბადური ბმა .....	43
1.2.6. ვან-დერ-ვაალსის ძალები.....	46
1.3. კრისტალური მყარი ნივთიერება .....	48
1.3.1. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი .....	54
1.3.2. კრისტალთა კლასიფიკაცია .....	55
1.3.3. ნაწილაკთა მჭიდრო წყობის პრინციპი კრისტალში .....	60
1.3.3.1. მჭიდრო წყობის ტიპები .....	61
1.3.3.2. მინერალის სტრუქტურის გამოსახვის ხერხები .....	63
1.3.4. იონური კრისტალი. პოლინგის წესები .....	65
1.4. სპექტროსკოპია .....	68
1.4.1. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია .....	70

1.4.2. კომბინაციური გაბნევის სპექტროსკოპია (რამან სპექტროსკოპია) .....	73
1.4.3. ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი .....	77
1.4.4. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი ...	80
<b>2. ქიმიური თერმოდინამიკა და წონასწორობა .....</b>	<b>83</b>
2.1. თერმოდინამიკის ძირითადი ცნებები .....	84
2.2. შიგა ენერჯია, ენთალპია, სითბო, მუშაობა .....	86
2.3. თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი .....	91
2.4. თერმოდინამიკის პირველი კანონი .....	91
2.4.1. თერმოქიმია. ჰესის კანონი .....	94
2.4.1.1. ნეიტრალიზაციის სითბო. გახსნის სითბო .....	100
2.4.2. კირხჰოფის კანონი .....	102
2.5. თერმოდინამიკის მეორე კანონი .....	104
2.5.1. თავისუფალი ენერჯია .....	110
2.5.2. თერმოდინამიკური პოტენციალი .....	113
2.6. ქიმიური წონასწორობის თერმოდინამიკა .....	115
2.6.1. რეაქციის იზოთერმისა და იზობარის განტოლებები. ლე შატელიე-ბრაუნის პრინციპი .....	116
2.7. ქიმიური სწრაფვა .....	121
2.8. ნერნსტის სითბური თეორემა და პლანკის პოსტულატი (თერმოდინამიკის მესამე კანონი) .	122
2.9. თავისუფალი ენერჯიის მინიმიზაციისა და ენტროპიის მაქსიმიზაციის მეთოდები .....	124
2.10. სტატისტიკური თერმოდინამიკის ელემენტები ..	129
2.10.1. ენტროპია და ალბათობა .....	136
<b>3. ხსნარი და თერმოდინამიკური აქტიურობა .....</b>	<b>139</b>
3.1. პარციალური მოლური სიდიდეები და ქიმიური პოტენციალი .....	144
3.2. განზავებული ხსნარი .....	147
3.2.1. აირის ხსნადობა სითხეში. ჰენრის კანონი .....	148
3.2.2. რაუნის კანონი .....	149

3.2.3. ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწვევა .....	150
3.2.4. ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის შემცირება .	151
3.2.5. ოსმოსი. ვანტ-ჰოფის კანონი .....	153
3.3. სრულყოფილი ხსნარი .....	155
3.4. არაიდეალური ხსნარი. აქტიურობა .....	159
3.5. სითხეთა განშრევაება .....	162
3.6. განაწილების კანონი .....	165
3.7. ექსტრაჰირება .....	167
<b>4. შახური წონასწორობა .....</b>	<b>171</b>
4.1. სისტემის შემადგენელი ნაწილი და კომპონენ- ტთა რიცხვი .....	172
4.2. ჯიბსის ფაზათა წესი .....	173
4.3. სისტემის მდგომარეობის დიაგრამები .....	174
4.3.1. ერთკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა .....	174
4.3.2. ორკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა .....	177
4.3.3. ორკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა ერთი ორმაგი კონგრუენტულად დნობადი ნაერთით .....	182
4.3.4. მდგომარეობის დიაგრამა მყარი ხსნარის წარმოქმნით .....	183
4.3.5. სამკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა .....	185
<b>5. ელექტროქიმია .....</b>	<b>191</b>
5.1. ელექტროლიტის ხსნარი .....	191
5.2. ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია .....	192
5.3. ელექტროლიტის ხსნარის კოლიგატიური თვისებები .....	197
5.4. წყლის იონური ნამრავლი და წყალბადის მაჩვენებელი .....	198

5.5. ბუფერული სისტემა .....	201
5.6. აქტიურობა, აქტიურობის კოეფიციენტი, ხსნარის იონური ძალა .....	205
5.7. ძლიერი ელექტროლიტი .....	208
5.8. იონთა ასოციაცია .....	212
5.9. იონთა სოლვატაცია.....	212
5.10. ხსნარის ელექტროგამტარობა .....	214
5.11. გადატანის რიცხვი .....	219
5.12. ელექტროლიზი .....	220
5.13. გაღვანური ელემენტის თერმოდინამიკა .....	221
5.14. ნახევარელემენტა ტიპები .....	225
5.15. სტანდარტულ (ნორმალურ) პოტენციალთა ცხრილი .....	229
5.16. პოტენციომეტრული მეთოდების გამოყენება .....	236
<b>6. ქიმიური რეაქციის კინეტიკა .....</b>	<b>237</b>
6.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე .....	237
6.2. სიჩქარის კონსტანტა, რეაქციის რიგი და მოლეკულურობა .....	239
6.3. რეაქციის კინეტიკური განტოლებები .....	242
6.4. რეაქციის რიგის დადგენის მეთოდები .....	244
6.5. რთული რეაქციები .....	245
6.6. ქიმიური რეაქციის სიჩქარის კონსტანტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება .....	247
6.7. ელემენტარული აქტის კანონზომიერებანი.....	249
6.8. კატალიზი .....	254
6.9. ფერმენტული კატალიზი .....	260
<b>დასკვნა .....</b>	<b>271</b>
<b>დანართი</b>	
1. ზოგიერთი ცნობა მათემატიკიდან .....	272
2. საცნობარო ცხრილები .....	277
<b>ლიტერატურა .....</b>	<b>301</b>

რედაქტორი მ. ბაზაძე

გადაეცა წარმოებას 29.07.2010. ხელმოწერილია დასაბეჭდად  
10.09.2010. ქალაქის ზომა 60X84 1/16. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 19.  
ტირაჟი 100 ეგზ.

საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი,  
კოსტავას 77



Verba volant,  
scripta manent