

ლავიშვილი, ქრისტინე გიორგაძე,
:VHEA

ზურაბ ფაჩულია

**ზოგადი
და
პრაქტიკული
ქიმია**



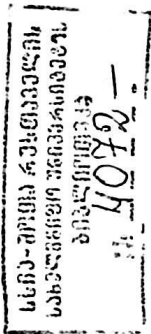
546(075.8)

გ-40

ზოგადი და არამრგანული ქიმია

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნოდარ ლეკიშვილი, ქრისტინე გიორგაძე,
ზურაბ ფაჩულია



ზოგადი და არაორგანული ქიმია

პირველი ნაწილი

ფუნდამენტური პრინციპები და თეორიული საფუძვლები



ნიგნი შედგენილია ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის ქიმიის დარგის საბაკალავრო პროგრამის მოთხოვნების შესაბამისად. ნიგნიში ასახულია ზოგადი და არაორგანული ქიმიის ფუნდამენტური პრინციპები და უმნიშვნელოვანესი თეორიული საკითხები, რომელთა შესწავლის გარეშე შეუძლებელია შემდგომ კურსებზე სხვა ფუნდამენტური საგნების – არაორგანული ქიმიის, ანალიზური ქიმიის, ორგანული ქიმიის, მაკრომოლეკულური ქიმიის, ბიოორგანული ქიმიის, ქიმიური ტექნოლოგიის და სხვა ქიმიური დისციპლინების სიღრმისეული შესწავლა.

ნიგნი განკუთვნილია სახელმძღვანელოდ სახელმწიფო უნივერსიტეტის საბუნებისმეტყველო ფაკულტეტის ქიმიის სპეციალობის სტუდენტებისათვის. ის კარგ სამსახურს გაუწევს უნივერსიტეტის ბაკალავრიატის სტუდენტებს ზოგადი ქიმიის საფუძვლების შესწავლაში.

ნიგნი აგრეთვე გარკვეულ სარგებლობას მოუტანს ფიზიკის, ბიოლოგიის, გეოლოგიის და მედიცინის ფაკულტეტის ბაკალავრიატის სტუდენტებს. სასარგებლო იქნება უმაღლესი სასწავლებლების პროფესორებისა და ზოგადსაგანმანათლებლო სკოლების მასწავლებელთათვის.

რედაქტორები: მაია რუსია – ქიმიურ მეცნიერებათა კანდიდატი

გიული ანდრონიკაშვილი – ქიმიურ მეცნიერებათა კანდიდატი

ექვნივე ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის 90-ე წლისთავს

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2010

ISBN 978-9941-13-160-8

შინაარსი

| | |
|---|----|
| წინასიტყვაობა..... | 9 |
| შესავალი. ქიმიის შესწავლის საგანი, მისი როლი და ადგილი საბუნებისმეტყველო მეცნიერებებს შორის..... | 11 |
| 1. ქიმიის ძირითადი ცნებები და განმარტებები..... | 14 |
| 2. ქიმიის სტექიომეტრული (კლასიკური) კანონები..... | 18 |
| 2.1. მასის მუდმივობის კანონი..... | 18 |
| 2.2. შედგენილობის მუდმივობის კანონი..... | 19 |
| 2.3. ჯერად ფარდობათა კანონი..... | 20 |
| 2.4. მოცულობითი ფარდობების კანონი..... | 21 |
| 2.5. ავოგადროს კანონი..... | 21 |
| 2.6. ეკვივალენტი. ეკვივალენტის მოლური მასა. ეკვივალენტების კანონი..... | 25 |
| 3. ატომის აღნაგობა..... | 29 |
| 3.1. ატომის აღნაგობის ადრეული მოდელები..... | 30 |
| 3.2. რეზერფორდის ცდა. ატომის აღნაგობის პლანეტარული მოდელი..... | 31 |
| 3.3. ატომების გამოსხივების სპექტრები..... | 32 |
| 3.4. ბორის თეორია..... | 36 |
| 3.5. ბორ-ზომერფელდის თეორიის ძირითადი ნაკლოვანებები..... | 41 |
| 3.6. ატომის აგებულების კვანტური თეორიის ელემენტები. მიკრონაწილაკების კორ- პუსკულურ-ტალღური დუალიზმი..... | 41 |
| 3.7. შრეინგერის განტოლება. ტალღური ფუნქცია..... | 44 |
| 3.8. კვანტური რიცხვები..... | 45 |
| 3.9. შრეების, გარსებისა და ორბიტალების შევსების წესები..... | 51 |
| 3.10. ატომების ელექტრონული კონფიგურაციები..... | 51 |
| 3.11. ატომის ბირთვის აღნაგობა..... | 62 |
| 3.11.1. ატომბირთვის მუტტი და ატომური ნომერი. მოზლის კანონი..... | 63 |
| 3.11.2. ატომბირთვის აღნაგობის პროტონულ-ნეიტრონული თეორია..... | 64 |
| 3.11.3. იზოტოპები, იზობარები და იზოტონები..... | 65 |
| 3.11.4. რადიოაქტიურობა..... | 67 |
| 3.11.5. რადიოაქტიური დაშლის ტიპები..... | 70 |
| 3.11.6. რადიოაქტიური გამოსხივების გაზომვა-შეფასების უმნიშვნელოვანესი მეთოდები..... | 72 |
| 3.11.7. რადიოაქტიური იზოტოპების გამოყენება..... | 72 |
| 3.11.8. ატომბირთვების დაყოფა. ბირთვული რეაქტორები. ატომური ბომბის მოქმედების პრინციპი..... | 73 |
| 3.11.9. რადიოაქტიური იზოტოპების დაცილება..... | 74 |
| 3.11.10. ბირთვული და თერმობირთვული სინთეზები. წყალბადის ბომბის მოქმედების პრინციპი..... | 74 |
| 4. პერიოდულობის კანონი და პერიოდული სისტემა..... | 76 |
| 4.1. ქიმიური ელემენტების პერიოდული სისტემის სტრუქტურა..... | 77 |
| 4.2. პერიოდულობის კანონისა და პერიოდული სისტემის ფიზიკური საფუძვლები და მნიშვნელობა..... | 83 |
| 4.3. ქიმიური ელემენტების თვისებათა პერიოდულობა..... | 85 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1. ონიზაციის ენერგია | 86 |
| 4.3.2. სწრაფვა ელექტრონისადმი | 88 |
| 4.3.3. ელექტროუარყოფითობა | 88 |
| 4.4. ატომური რადიუსები | 89 |
| 4.5. იონური რადიუსები | 93 |
| 4.6. მეორადი და შინაგანი პერიოდულობა | 93 |
| 5. ქიმიური ბმა. ქიმიური ბმის ბუნება | 96 |
| 5.1. კოვალენტური ბმა | 98 |
| 5.1.1. ვალენტური ბმების მეთოდი | 99 |
| 5.1.2. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი | 103 |
| 5.1.3. ატომური ორბიტალების შიბრიდიზაცია | 111 |
| 5.1.4. დელოკალიზებული კოვალენტური ბმა | 118 |
| 5.1.5. კოვალენტური ბმის თვისებები | 120 |
| 5.1.6. კონტროლარიზაციის ეფექტი | 125 |
| 5.1.7. კოვალენტური ბმის წარმოქმნის დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმი | 126 |
| 5.2. იონური ბმა | 128 |
| 5.2.1. იონური ბმის წარმოქმნის მექანიზმი და ენერგია | 128 |
| 5.2.2. იონური კრისტალური სტრუქტურის სრული ენერგია | 131 |
| 5.2.3. იონური ბმის თვისებები | 131 |
| 5.3. ნივთიერებათა აგრეგატული და ფაზური მდგომარეობა | 132 |
| 5.3.1. ნივთიერებათა აგრეგატული მდგომარეობის ძირითადი ტიპები | 132 |
| 5.3.2. ნივთიერების პლაზმური მდგომარეობა | 134 |
| 5.4. კრისტალები. კრისტალური სტრუქტურის ტიპები | 135 |
| 5.4.1. არაორგანულ ნაერთთა კრისტალური სტრუქტურის ძირითადი ტიპები | 137 |
| 5.4.2. სამელემენტიანი ნაერთების კოორდინაციული სტრუქტურები | 143 |
| 5.4.3. იზომორფიზმი და პოლიმორფიზმი | 144 |
| 5.5. წყალბადური ბმა | 146 |
| 5.6. მეტალური ბმა | 146 |
| 5.7. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალები | 152 |
| 6. კომპლექსური ნაერთები | 156 |
| 6.1. კომპლექსური ნაერთების ზოგადი დახასიათება. ვერნერის თეორიის ძირითადი დებულებები | 156 |
| 6.2. კომპლექსური ნაერთების კლასიფიკაცია | 159 |
| 6.3. კომპლექსნაერთების ნომენკლატურა | 163 |
| 6.4. კომპლექსნაერთების იზომერია | 163 |
| 6.5. კომპლექსნაერთების მდგრადობა ხსნარში | 168 |
| 6.6. ქიმიური ბმის ბუნება კომპლექსნაერთებში | 170 |
| 6.6.1. კომპლექსნაერთების აღწერა ვალენტური ბმების თეორიის თვალსაზრისით | 170 |
| 6.6.2. კრისტალური ველის თეორია | 174 |
| 7. ქიმიური თერმოდინამიკის საწყისები | 181 |
| 7.1. თერმოდინამიკაში გამოყენებული ძირითადი ცნებები და განსაზღვრებები | 181 |
| 7.2. თერმოდინამიკის კანონები | 185 |
| 7.2.1. თერმოდინამიკის I კანონი | 185 |
| 7.2.2. ენტროპია და თერმოდინამიკის II კანონი | 186 |

| | |
|---|-----|
| 7.2.3. ენტროპია და თერმოდინამიკური ალბათობა..... | 187 |
| 7.2.4. თერმოდინამიკის III კანონი | 188 |
| 7.2.5. ჯიბსისა და ჰელმჰოლცის ენერგიები. პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის კრიტერიუმები | 188 |
| 8. თერმოქიმიის საფუძვლები..... | 191 |
| 8.1. თერმოქიმიის კანონები. თერმოქიმიის პირველი კანონი | 193 |
| 8.2. თერმოქიმიის მეორე კანონი | 194 |
| 9. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები | 196 |
| 9.1. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების კლასიფიკაცია | 198 |
| 9.2. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების განტოლებების შედგენა..... | 199 |
| 9.3. არის, ტემპერატურის, კონცენტრაციის და კატალიზატორის გავლენა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმდინარეობაზე..... | 204 |
| 9.3.1. რეაქციის არის გავლენა..... | 204 |
| 9.3.2. ტემპერატურის გავლენა | 205 |
| 9.3.3. კონცენტრაციის გავლენა | 205 |
| 9.3.5. კატალიზატორის გავლენა..... | 206 |
| 9.3.5. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმართულება. ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალები | 207 |
| 10. დისპერსიული სისტემები. ხსნარები | 212 |
| 10.1. ხსნარები. ხსნართა ტიპები. ნივთიერებათა გახსნის კანონზომიერებები. გამხსნელები. წყალი – უნიკალური გამხსნელი. ნივთიერებათა ხსნადობა, ხსნადობის რაოდენობრივი დახასიათება | 212 |
| 10.1.1. გახსნის პროცესის ძირითადი თეორიები და კანონზომიერებები..... | 212 |
| 10.1.2. გახსნის პროცესის თერმოდინამიკა | 213 |
| 10.1.3. ჰიდრატები და კრისტალჰიდრატები..... | 215 |
| 10.1.4. ხსნადობა. ხსნადობის რაოდენობრივი დახასიათება..... | 215 |
| 10.1.5. ხსნადობის დამოკიდებულება ნივთიერებათა ბუნებაზე, ტემპერატურასა და წნევაზე | 217 |
| 10.2. აირადი ნივთიერებების ხსნადობა. ჰენრის კანონი. დალტონის კანონი | 219 |
| 10.3. ხსნადობის ნამრავლი | 220 |
| 10.4. ხსნარის შედგენილობის რაოდენობრივი გამოსახვის ხერხები | 222 |
| 10.5. ხსნარების კოლიგატიური თვისებები | 224 |
| 10.5.1. ოსმოსი და ოსმოსური წნევა..... | 224 |
| 10.5.2. ხსნარის ორთქლის წნევა..... | 227 |
| 10.4.3. ხსნარის დუღილის და გაყინვის ტემპერატურები. ებულიოსკოპია და კრიოსკოპია | 229 |
| 10.6. კოლოიდური ხსნარები | 231 |
| 11. ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია. დისოციაციის მექანიზმი. დისოციაციის თეორიის ძირითადი დებულებები. დისოციაციის ხარისხი და დისოციაციის მუდმივა, ოსტვალდის განზავების კანონი. აქტივობის კოეფიციენტი..... | 234 |
| 11.1. ელექტროლიტური დისოციაციის მექანიზმი და იონთა ჰიდრატაცია..... | 234 |
| 11.2. დისოციაციის ხარისხი | 237 |
| 11.3. დისოციაციის მუდმივა | 238 |
| 11.4. თეორიები ფუძეებისა და მჟავების შესახებ | 239 |

| | |
|---|-----|
| 11.5. ჰიდროლიზი. ჰიდროლიზის მუდმივა, ჰიდროლიზის ხარისხი..... | 241 |
| 12. ელექტროქიმიის საწყისები. ელექტროდული პოტენციალები. სტანდარტულ პოტენციალთა რიგი. მარილთა წყალხსნარების და ნაღობების ელექტროლიზი. ელექტროლიზის კანონები. ენერჯიის ქიმიური წყაროები | 247 |
| 12.1. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგი..... | 247 |
| 12.2. ელექტროლიზი..... | 250 |
| 12.2.1. რაოდენობითი თანაფარდობანი ელექტროლიზის დროს | 255 |
| 12.3. ენერჯიის ქიმიური წყაროები. გალვანური ელემენტი, აკუმულატორი, აკუმულატორის მუშაობის პრინციპი..... | 256 |
| 13. ქიმიური კინეტიკა..... | 262 |
| 13.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე. რეაგენტების კონცენტრაციის გავლენა რეაქციის სიჩქარეზე | 262 |
| 13.2. რეაქციის სიჩქარის მუდმივა | 266 |
| 13.3. რეაქციის მოლეკულურობა და რეაქციის რიგი | 267 |
| 13.4. რეაქციის მექანიზმის გავლენა..... | 269 |
| 13.5. ტემპერატურის გავლენა ქიმიური რეაქციის სიჩქარეზე. ვანტ-ჰოფის წესი. აქტივაციის თეორიის საბაზო კონცეფციები. აქტივაციის ენერჯია | 270 |
| 13.6. წარმოდგენები პარალელურ, მიმდევრობით და შეუღლებულ რეაქციებზე | 275 |
| 13.7. ქიმიური რეაქციების ინიცირების თანამედროვე ფიზიკური მეთოდები | 276 |
| 13.8. თავისუფალი რადიკალები. თავისუფალრადიკალური რეაქციები. თავისუფალრადიკალური ჯაჭვური რეაქციების ტიპები და მიმდინარეობის სპეციფიკა | 279 |
| 13.8.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე და მექანიზმი..... | 289 |
| 14. კატალიზი..... | 285 |
| 15. ქიმიურ რეაქციათა შექცევადობა. ქიმიური წონასწორობა | 289 |
| დანართი | 293 |
| გამოყენებული ლიტერატურა | 297 |

წინასიტყვაობა

*დღეისათვის ნებისმიერი ასპექტი –
თვით საერთაშორისო პოლიტიკური ურ-
თიერთობებიც – განიცდის ქიმიის გავ-
ლენას*

ლაინუს პოლინგი

როგორც სასკოლო განათლების პრაქტიკაში, ისე საუნივერსიტეტო საბაკალავრო პროგრამებში, ქიმიის სწავლება ზოგადი და არაორგანული ქიმიის, კერძოდ მისი პირველი ნაწილის შესწავლით იწყება. ზოგადი ქიმია ქიმიის იმ ფუნდამენტურ საკითხებს მოიცავს (მაგალითად, ქიმიის ფუნდამენტური კანონები, ატომის აღნაგობა, ქიმიური ბმა, პერიოდულობის კანონი და პერიოდული სისტემა, თერმოდინამიკის და თერმოქიმიის საწყისები, კოორდინაციული ქიმიის საფუძვლები, ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები, წარმოდგენები ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობის კანონზომიერებებზე და მათ რაოდენობრივ დახასიათებაზე და სხვ.), რომელთა შესწავლის გარეშე შეუძლებელი იქნებოდა შემდგომ კურსებზე ანალიზური ქიმიის, ორგანული ქიმიის, ქიმიური ტექნოლოგიის და სხვა დისციპლინების სიღრმისეული შესწავლა. ამავე დროს, ის ცოდნა, რასაც ზოგადი ქიმია ქიმიის საფუძვლების დაუფლებისას იძლევა, კიდევ უფრო ღრმავდება და სრულყოფილი ხდება ფიზიკური ქიმიის შესწავლისას. ზოგადი ქიმიის შესწავლა ასევე აუცილებელია სხვა საბუნებისმეტყველო დარგების (ფიზიკის, ბიოლოგიის, გეოლოგიის) და მედიცინის ფაკულტეტის ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის, რომლის გარეშე ამ დარგების სრულყოფილი სპეციალისტების მომზადება ძნელი წარმოსადგენია. მიუხედავად ჩვენი მცდელობისა, შეგვექმნა კომპაქტური, ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის ხელმისაწვდომი სახელმძღვანელო, გამორიცხული არ არის, რომ წიგნში განხილული ზოგიერთი საკითხი მკითხველს რთულად მოეჩვენოს (მაგალითად, ბორის თეორია, შრედინგერის განტოლება და მისი ამოხსნის შედეგები, კვანტური რიცხვები, თერმოდინამიკის საწყისები). ავტორთა მიზანია სტუდენტს პირველი კურსიდანვე ნათლად დაანახოს ქიმიის, როგორც ერთ-ერთი წამყვანი საბუნებისმეტყველო დისციპლინის რეალური დონე და მისი შესწავლისადმი სერიოზული მიდგომის აუცილებლობა. მიგვაჩნია, რომ ასეთი მიდგომის შემუშავების გარეშე მისი სრულყოფილად დაუფლება შეუძლებელია.

ვიმედოვნებთ, რომ წინამდებარე სახელმძღვანელო კარგ სამსახურს გაუწევს უნივერსიტეტების ბაკალავრიატის სტუდენტებს ზოგადი ქიმიის საფუძვლების შესწავლაში, მით უმეტეს, რომ ქართულ ენაზე ამ ტიპის სახელმძღვანელო ფაქტობრივად არ გამოცემულა, რომელიც სრულ შესაბამისობაში იქნებოდა იმ საკრედიტო მოცულობასა და კვირულ აკადემიურ დატვირთვასთან, რაც უმაღლესი განათლების რეფორმის განხორციელების შემდეგ რეალურად იქნა შემოთავაზებული.

წიგნის შესავალი, I, II, VI, VII, VIII, IX, X, XII, XIII თავი დაწერილია პროფესორ ნოდარ ლეკიშვილის და ასისტენტ-პროფესორის, ქრისტინე გიორგაძის მიერ; III და V თავი – პროფესორ ნოდარ ლეკიშვილის და პროფესორ ზურაბ ფაჩულიას მიერ; XIV და XV თავი – პროფესორ ნოდარ ლე-

კიშვილის მიერ; გახსნის პროცესების კანონზომიერებები, ელექტრო-
ლიტური დისოციაციის თეორია, ატომური ორბიტალების ჰიბრიდიზა-
ცია – პროფესორ ნოდარ ლეკიშვილის და ასისტენტ პროფესორის,
ქრისტინე გიორგაძის მიერ. წყალბადური ბმა, მოლეკულათშორისი ურ-
თიერთქმედება, მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალები დანე-
რილია პროფესორ ნოდარ ლეკიშვილის და ქიმიის მეცნიერებათა კანდი-
დატის, გიული ანდრონიკაშვილის მიერ; ქვეთავი – დელოკალიზებული
კოვალენტური ბმა, აგრეთვე კოორდინაციული ნაერთების დახასიათება
კრისტალური ველის თეორიით – ასისტენტ პროფესორის, ქრისტინე გი-
ორგაძის მიერ.

ავტორები დიდ მადლიერებას გამოხატავენ ქიმიის მეცნიერებათა
კანდიდატების მაია რუსიას, გიორგი ლეკიშვილის და ზოია მაჩაიძის მი-
მართ, ნიგნის გულდასმით განხილვისა და საგულისხმო რჩევებისათვის.
ასევე ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსი-
ტეტის ზოგადი, არაორგანული და მეტალორგანული ქიმიის მიმართულ-
ების დოქტორანტების, ხათუნა ბარბაქაძის და ოლიკო ლეკაშვილის მი-
მართ, ნიგნის ელექტრონული ვერსიის მომზადებაში განეული დახმარე-
ბისათვის.

ავტორები სიამოვნებით და დიდი გულისყურით გაიზიარებენ ყველა
საგულისხმო შენიშვნას და წინადადებას, რომლებიც ხელს შეუწყობს
ნიგნის შემდგომ სრულყოფას.

პროფესორი ნოდარ ლეკიშვილი

შესავალი

ქიმიის შესწავლის საგანი, მისი როლი და ადგილი საბუნებისმეტყველო მეცნიერებებს შორის

ქიმია ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი საბუნებისმეტყველო მეცნიერებაა. მისი შესწავლის საგანია ნივთიერებები, მათი გარდაქმნები და გარდაქმნის თანმხლები მოვლენები. ნივთიერება მატერიის კონკრეტული გამოვლენა, მისი კონკრეტული სახეა. მატერიის არსებობის ფორმა არის მოძრაობა. მატერიის მოძრაობაში იგულისხმება ბუნებაში მიმდინარე ყოველგვარი ცვლილება – დანყებული სივრცეში უბრალო გადაადგილებიდან, აზროვნებით დამთავრებული. ყოველი მეცნიერება უპირატესად მატერიის მოძრაობის ამა თუ იმ ფორმას შეისწავლის. ქიმიის შესწავლის ძირითადი ობიექტია მატერიის მოძრაობის ქიმიური ფორმა, ანუ ერთი სახის მოლეკულებისაგან მათი დაშლის, შეერთების ან ატომთა გადაჯგუფებისა და ახალი ბმების დამყარების გზით ახალი, სხვა სახის ნივთიერებების წარმოქმნა.

სამყარო, რომელშიც ჩვენ ვცხოვრობთ, ამოუწურავი, უსასრულოდ მრავალფეროვანი და განუწყვეტლივ ცვალებადია. ამ ცვლილებებს ბუნების მოვლენებს ვუნოდებთ. ადამიანები უხსოვარი დროიდან აკვირდებოდნენ ამ მოვლენებს, ცდილობდნენ მათი საიდუმლოების შეცნობას და თავის სამსახურში ჩაყენებას. ეს ცოდნა და გამოცდილება ათასწლეულების განმავლობაში გროვდებოდა და თაობიდან თაობას გადაეცემოდა. ასე ჩამოყალიბდა საბუნებისმეტყველო მეცნიერებები – ქიმია, ფიზიკა, ბიოლოგია, გეოგრაფია, ასტრონომია და სხვ. ყველა მათგანს შესაბამისი კვლევისა და შესწავლის საგანი აქვს.

სამყაროში ყველაფერი – ცოცხალიც და არაცოცხალიც – ნივთიერებებისაგან შედგება. ყველა ნივთიერებას მისთვის დამახასიათებელი აღნაგობა აქვს, რომელიც მის თვისებებს განსაზღვრავს; ეს თვისებები კი განაპირობებს ნივთიერების მონაწილეობას სხვადასხვა პროცესში, რომელთა მიმდინარეობისას ისინი გარდაიქმნებიან სხვა ნივთიერებებად. ამ გარდაქმნებს თან ახლავს სხვადასხვა მოვლენა. სწორედ ნივთიერებები, მათი აგებულება და თვისებები არის ქიმიის შესწავლის საგანი. ცოდნას ნივთიერების თვისებებისა და მათი გამოყენების შესახებ საფუძველი კაცობრიობის განვითარების ყველაზე ადრეულ საფეხურზე ჩაეყარა. როგორც ჩანს, საჭმლის მომზადება სითბოს მოქმედებით ადამიანის მიერ ჩატარებული პირველი „ქიმიური რეაქცია“ იყო, ხოლო გამოქვაბული, მისი პირველი „ქიმიური ლაბორატორია“. ალბათ, ამიტომაც, ზუსტად არავინ იცის, პირველად სად და როდის წარმოიშვა ტერმინი „ქიმია“ და რას ნიშნავს იგი. ამ საკითხზე სხვადასხვა მოსაზრება არსებობს. ზოგიერთი მეცნიერი ქიმიის სამშობლოდ ძველ ეგვიპტეს მიიჩნევს. სიტყვა „ქემი“ ეგვიპტის ძველი სახელწოდებაა და იგი „შავ მინას“ ნიშნავს. ზოგიერთი მოსაზრებით „ქიმია“ ჩინური სიტყვაა და „ქიმ“-იდან წარმოდგება, რაც ოქროს ნიშნავს, ზოგიერთი კი მას ბერძნულ სიტყვებს „ქემოს“ – წვენი, ან „ქიმია“ – ჩამოსხმა, „ქიმევისის“ – შერევა უკავშირებს. ყველა ეს ვარაუდი ქიმიას, საბოლოოდ, მადანთან და მის გადაუმუშავების პროცესებთან აკავშირებს და გულისხმობს მეტალის დნობი-

სა და ჩამოსხმის ხელოვნებას. პრაქტიკული ქიმია მაშინ ჩაისახა, როცა, ადამიანმა ცხოვრებისათვის აუცილებელი პროცესების ათვისება დაიწყო. სამეცნიერო ლიტერატურასა და სახელმძღვანელოებში ტერმინი „ქიმია“ XVII საუკუნის დასაწყისიდან დამკვიდრდა.

ნივთიერების თვისებების ცოდნას დიდი მნიშვნელობა აქვს მათი სათანადოდ გარდაქმნის მიზნით. ქიმიური გარდაქმნები ყოველთვის ფიზიკური პროცესების თანხლებით მიმდინარეობს, ამიტომ ქიმიის მიღწევები ფიზიკას ეხმარება და პირიქით, ფიზიკოსთა აღმოჩენები ქიმიის განვითარებას უწყობს ხელს. მაგალითად, წვა ქიმიური პროცესია, ხოლო მისი თანხლები მოვლენა – სითბოს გამოყოფა – ფიზიკური. წვის შედეგად გამოყოფილ ენერგიას ადამიანი იყენებს გათბობისთვის, ავტომობილის ძრავის ასამუშავებლად, ელექტროენერგიის მისაღებად და ა.შ. ყველა ჩამოთვლილი ტექნიკური მიღწევა ქიმიკოსთა და ფიზიკოსთა ერთობლივი შრომის შედეგია. იგივეს თქმა შეიძლება ბიოლოგიაზეც. ცოცხალ ორგანიზმებში ურთულესი ქიმიური პროცესები მიმდინარეობს და მათი შესწავლის გარეშე ბიოლოგია ვერ განვითარდებოდა, შესაბამისად შეუძლებელი იქნებოდა ადამიანისა და სხვა ცოცხალი ორგანიზმების აგებულების სათანადოდ შესწავლა, პათოლოგიური პროცესების ზუსტად განსაზღვრა, ახალი სამედიცინო პრეპარატების დამზადება და სხვ. ქიმიის საფუძვლების ცოდნა ადამიანებს გარე სამყაროსთან ურთიერთობას უადვილებს, ეხმარება მათ წარმართონ სწორი ეკოლოგიური პოლიტიკა, დაიცვან დაბინძურებისგან უპირველეს ყოვლისა, ადამიანისა და საერთოდ ბუნებისათვის უმნიშვნელოვანესი – ჰაერი და წყალი. გააზრებულად გამოიყენონ მინერალური სასუქები და შხამ-ქიმიკატები; შექმნან ეკოლოგიური თვალსაზრისით უფრო მეტად უსაფრთხო საავტომობილო საწვავი; შეიმუშაონ ენერგიის ალტერნატიული წყაროები, რაც წარმატებით გადაჭრის ენერგეტიკულ პრობლემას ენერგიის ტრადიციული წყაროების მარაგის ამონურვის შემდეგ; აქტიურია აგრეთვე, ჰაერის აზოტის რაც შეიძლება „რბილ“ პირობებში „ბმულ“ მდგომარეობაში გადაყვანა და ა.შ.

ექსპერიმენტული ფაქტების დაგროვებასა და მათ განზოგადებასთან ერთად გაღრმავდა დიფერენციაცია ცალკეულ მეცნიერებებში. დღეისათვის ქიმია ბუნებისმეტყველების იმდენად ფართო დარგია, რომ მისი ცალკეული ნაწილები ფაქტობრივად დამოუკიდებელ, თუმცა მჭიდროდ ურთიერთდაკავშირებულ დისციპლინებად ჩამოყალიბდა. ქიმია დაიყო არაორგანულ და ორგანულ, ანალიზურ, მაკრომოლეკულურ, მეტალორგანულ, კოორდინაციულ, ბიოორგანულ ნაერთთა ქიმიად და ა.შ.

ქიმიის მიღწევები განაპირობებს ბიოლოგიური მეცნიერებების (ბიოქიმიის, უჯრედული ბიოლოგიის, გენეტიკის, მოლეკულური ბიოლოგიის და სხვ.), ფარმაციის და მედიცინის შემდგომ განვითარებას. ასევე წარმოუდგენელია ქიმიის გარეშე გეოლოგიური მეცნიერებების და პრაქტიკული გეოლოგიის განვითარება. ქიმია მნიშვნელოვან როლს ასრულებს აგრეთვე, ტექნიკის თითქმის ყველა დარგის განვითარებისათვის.

ისევე, როგორც ბუნებისმეტყველების სხვა დარგებში (ბიოლოგია, გეოლოგია და სხვ.) ფიზიკის, გამოყენებითი მათემატიკისა და ინფორმატიკის დამკვიდრება მათი სრულყოფის და შემდგომი განვითარების საწინდარია. მათ გარეშე ქიმიის განვითარება, კერძოდ, ნივთიერებათა

სტრუქტურის სრულყოფილი აღწერა, ახალი, მნიშვნელოვანი თვისებების მქონე ნაერთების პროგნოზირება და ქიმიური პროცესების შესწავლა პრაქტიკულად შეუძლებელია.

ბუნების კანონები საყოველთაო და უნივერსალურია და ყველა საბუნებისმეტყველო მეცნიერება მათ ერთნაირი წარმატებით იყენებს. მაგალითად, პერიოდულობის კანონი ქიმიკოსმა დ.ი. მენდელეევმა აღმოაჩინა, მაგრამ დღეს მას სახელმძღვანელოდ იყენებს არა მარტო ქიმიკოსი, არამედ ფიზიკოსი, ბიოლოგი, გეოლოგი და სხვა მრავალი დარგის სპეციალისტი. იგი ერთ-ერთი გზამკვლევი იყო ფიზიკოსებისათვის ატომის აღნაგობის შესწავლის პროცესში. ამასთან, სწორედ ატომის აღნაგობის შესწავლის შემდეგ გახდა შესაძლებელი პერიოდულობის კანონის არსის გარკვევა და სრულყოფა. პერიოდულობის კანონის თანამედროვე ფორმულირება სწორედ თეორიული ფიზიკის, კერძოდ კვანტური მექანიკის ფუნდამენტური აღმოჩენების შემდეგ გახდა შესაძლებელი, რამაც მნიშვნელოვნად შეუწყო ხელი ქიმიის სწრაფ განვითარებას. შეიძლება ითქვას, რომ ქიმიის განვითარების დონე, გარკვეული თვალსაზრისით, ამა თუ იმ ქვეყნის განვითარების დონის მაჩვენებელია.

თანამედროვე ბუნებისმეტყველებაში ამა თუ იმ ბუნებრივი მოვლენის შეცნობა, მაგალითად, ნივთიერების შესწავლა ორი ან რამდენიმე მეცნიერების მიღწევების კომპლექსური გამოყენებით ხდება, რის შედეგადაც საბუნებისმეტყველო მეცნიერებების დიფერენციაციის გვერდით ადგილი აქვს მათ ინტეგრაციას. დიდი ხანია ფიზიკისა და ქიმიის ზღვარზე განვითარდა ფიზიკური ქიმია, რაც ქიმიური ობიექტებისა და მოვლენების ფიზიკური მეთოდებით შესწავლასა და ქიმიაში ფიზიკის კანონების გამოყენებასთან არის დაკავშირებული; ბიოლოგიის, ორგანული ქიმიისა და ფიზიკური ქიმიის მიჯნაზე კი ჩამოყალიბდა ბიოქიმია. შეიქმნა და ვითარდება ქიმიის მომიჯნავე, ახალი, პერსპექტიული დარგები – გეოქიმია, ოკეანოლოგია, ჰიდროქიმია, ეკოქიმია, რადიოქიმია, ნანოქიმია, კოსმოქიმია და სხვა.

1. ქიმიის ძირითადი ცნებები და განმარტებები

ქიმიის შესწავლის ძირითადი საგანი ნივთიერებაა. ნივთიერებები შედგებიან ატომებისაგან. წარმოდგენები ატომის შესახებ ძველი წელთაღრიცხვით VI საუკუნეში ძველ საბერძნეთში შემუშავდა (დემოკრიტი, ლეკიპოსი), მაგრამ ზუსტ ექსპერიმენტზე დამყარებულ, მეცნიერული საფუძვლების მქონე ატომურ-მოლეკულურ მოძღვრებას გაცილებით გვიან, კერძოდ, XVIII-XIX საუკუნეებში ჩაეყარა საფუძველი.

ატომი არის ქიმიური ელემენტის უმცირესი ნაწილაკი, მისი ქიმიური დაყოფის ზღვარი ან სხვაგვარად, ქიმიური ელემენტი, ეს არის ატომების ერთობლიობა ერთნაირი ატომბირთვის მუხტით. ატომი ელექტრონეიტრალური ნაწილაკია, რომელიც შედგება დადებითად დამუხტული ბირთვისა და უარყოფითი მუხტის მქონე ელექტრონებისაგან. მოლეკულა ნივთიერების შემადგენელი უმცირესი ელექტრონეიტრალური ნაწილაკია, რომელიც ამ ნივთიერების ქიმიური თვისებების მატარებელია. მოლეკულა წარმოიქმნება ერთი და იგივე, ან სხვადასხვა ელემენტის ატომების კოვალენტური ბმებით დაკავშირებისას. ამის მიხედვით ნივთიერებები ორგვარია – მარტივი და რთული.

ქიმიური ელემენტი ერთნაირი ატომბირთვის მუხტის, ე.ი პროტონების ერთნაირი რიცხვის მქონე ატომების ერთობლიობაა. ერთი და იგივე ელემენტის ატომბირთვებში ნეიტრონების რიცხვი და აქედან გამომდინარე მასური რიცხვი, შეიძლება განსხვავებული იყოს. ასეთ ატომებს იზოტოპები ეწოდება, ე.ი. იზოტოპები ერთი და იგივე ელემენტის მასით განსხვავებული ატომებია. მასების განსხვავება ბირთვებში ნეიტრონების რიცხვის განსხვავებით არის გამოწვეული. ყველა ქიმიური ელემენტი (და მარტივი ნივთიერება) დაყოფილია ორ ქვეჯგუფად: მეტალად და არამეტალად. ეს დაყოფა პირობითია, რამდენადაც ძალიან ცოტაა იმ მარტივ ნივთიერებათა რიცხვი, რომლებიც ავლენენ მხოლოდ მეტალურ ან მხოლოდ არამეტალურ თვისებებს. უმრავლესობას აქვს ორივე თვისება, მაგრამ რომელიმე მათგანისადმი მიკუთვნება იმის მიხედვით ხდება, თუ რომელი თვისებები ჭარბობს მასში.

არამეტალებს მიეკუთვნება 22 ქიმიური ელემენტი: წყალბადი, ბორი, ნახშირბადი, სილიციუმი, აზოტი, ფოსფორი, დარიშხანი, ჟანგბადი, გოგირდი, სელენი, ტელური, ჰალოგენები და კეთილშობილი (ინერტული) აირები. დანარჩენი ელემენტები მეტალებია.

ზოგიერთი ელემენტის ატომებს (ძირითადად არამეტალებს) რამდენიმე მარტივი ნივთიერების წარმოქმნის უნარი აქვს. ამ მოვლენას ალოტროპია ეწოდება, ხოლო მარტივ ნივთიერებებს ალოტროპიული სახეცვლილებანი („ალოტროპია“ ბერძნული წარმოშობის სიტყვაა და სახეცვლილებას ნიშნავს. ალოტროპია გამოწვეულია ამ ნივთიერებათა განსხვავებული შედგენილობით და აღნაგობით, მაგალითად, ჟანგბადი და ოზონი, ალმასი და გრაფიტი, თეთრი და წითელი ფოსფორი და ა.შ.)

ერთნაირი თვისობრივი და რაოდენობრივი შედგენილობის, მაგრამ განსხვავებული აღნაგობის და აქედან გამომდინარე, განსხვავებული თვისებების მქონე ნივთიერებებს იზომერები ეწოდება, ხოლო თვით მოვ-

ლენას – იზომერია. მაგალითად, ერთმანეთის იზომერებია ციანმჟავა და იზოციანმჟავა, ძმარმჟავა და ჭიანჭველმჟავას მეთილის ეთერი და ა.შ.

ნივთიერებათა შედგენილობას ნივთიერებათა ფორმულებით გამოსახვენ. ქიმიური ფორმულა არის ნივთიერების შედგენილობა გამოსახული ქიმიური სიმბოლოებითა და ინდექსებით. იგი ამ ნივთიერების შესახებ ბევრი ინფორმაციის მატარებელია: გამოსახავს ნივთიერების ერთ მოლეკულას, მის ერთ მოლს, მისი საშუალებით განისაზღვრება ნივთიერების თვისობრივი და რაოდენობრივი შედგენილობა, ფარდობითი მოლეკულური და მოლური მასები და ა.შ.

ცნობილია ქიმიური ფორმულების რამდენიმე ტიპი:

1. უმარტივესი ანუ ემპირიული ფორმულა, გამოსახავს ნივთიერების თვისობრივ შედგენილობას და იმ თანაფარდობებს, რომელიც ახასიათებს ამ ნივთიერების წარმომქმნელ ნაწილაკებს (ატომები, იონები, ატომთა ჯგუფები და ა.შ.). მაგალითად, ეთენის და პროპენის უმარტივესი ფორმულაა (CH_2) .

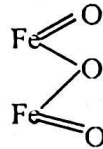
2. მოლეკულური ფორმულები გამოსახავს ნივთიერების თვისობრივ შედგენილობას და მისი შემადგენელი ნაწილაკების რიცხვს. ასე, მაგალითად, ეთენის მოლეკულური ფორმულაა C_2H_4 , წყალბადის პეროქსიდისა – H_2O_2 და ა.შ.

მოლეკულური ფორმულა არ იძლევა ინფორმაციას იმის შესახებ, ამ ფორმულის შემადგენელი რომელი ელემენტის ატომებია ერთმანეთთან უშუალოდ დაკავშირებული.

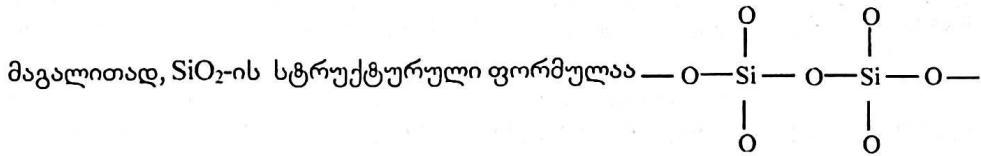
3. გრაფიკული ფორმულა გვიჩვენებს რომელი ელემენტის ატომებია ერთმანეთთან უშუალოდ დაკავშირებული.

მაგალითად, CO_2 -ის გრაფიკული ფორმულაა $O=C=O$,

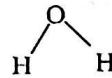
Fe_2O_3 -ის გრაფიკული ფორმულაა



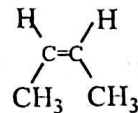
4. სტრუქტურული ფორმულა გვიჩვენებს ატომთა შეერთების თანმიმდევრობასა და მოლეკულის გეომეტრიულ ფორმას.



წყლის სტრუქტურული ფორმულაა



ცის-ბუტენის სტრუქტურული ფორმულაა



ქიმიური ფორმულების (მოლეკულური) და საჭიროების შემთხვევაში მათ წინ დასმული სტექიომეტრული კოეფიციენტების საშუალებით ქიმიური რეაქციის პირობით ჩანერას ქიმიური განტოლება ეწოდება. თუ ქიმიურ განტოლებაში არის მითითებული რეაგენტის ან რეაქციის პროდუქტის ერთ მოლზე გაანგარიშებული რეაქციის სითბური ეფექტის მნიშვნელობა, მაშინ ის თერმოქიმიური განტოლებაა (იხ. ქვემოთ, მეცხრე თავი, თერმოქიმიის საფუძვლები).

იონურ ნაერთებს შორის წყალხსნარებში მიმდინარე რეაქციები იონური განტოლებებით გამოისახება.

ქიმიური განტოლებების საფუძველზე გაანგარიშებების სანარმოებლად ძალზე მოუხერხებელია ატომების და მოლეკულების აბსოლუტური მასებით სარგებლობა, რამდენადაც ისინი ძალზე მცირე რიცხვებია. თუმცა ამ მასების განსაზღვრა ამჟამად არავითარ სიძნელეს არ წარმოადგენს. მაგალითად, ^{12}C იზოტოპის ატომის მასა $1.993 \cdot 10^{-26}$ კგ-ს შეადგენს, ^{16}O -ის $-2.667 \cdot 10^{-26}$ კგ-ს, ხოლო ყველაზე მსუბუქი ატომის, ^1H -ის მასა არის $1.67 \cdot 10^{-27}$ კგ-ის ტოლი.

ქიმიამი ტრადიციულად იყენებენ ატომებისა და მოლეკულების მასის არა აბსოლუტურ, არამედ ფარდობით მნიშვნელობებს.

როგორც ცნობილია, ატომური მასის ცნება ქიმიამი ატომურ-მოლეკულური მოძღვრების ფუძემდებელმა ჯონ დალტონმა შემოიტანა, ერთეულად მიიღო წყალბადატომის მასა და განსაზღვრა კიდევ იმ დროს ცნობილი ზოგიერთი ელემენტის ატომური მასა. 1961 წლამდე ფიზიკოსები მ.ა.ე. იყენებდნენ ^{16}O იზოტოპის ატომის მასის $1/16$ ნაწილს, ქიმიკოსები კი ბუნებრივი იზოტოპური შედგენილობის (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) ჟანგბადის ატომის საშუალო მასის $1/16$ ნაწილს. ქიმიური მ.ა.ე. 0.03 %-ით აღემატებოდა ფიზიკურს, ე.ი. ფიზიკოსები და ქიმიკოსები სარგებლობდნენ ატომური და მოლეკულური მასების სხვადასხვა მნიშვნელობით. ამიტომ, 1961 წელს ფიზიკოსებისა და ქიმიკოსების მიერ მიღებულ იქნა ერთი და იგივე ერთეული, კერძოდ, ^{12}C იზოტოპის ატომის მასის $1/12$ ნაწილი. 1 მ.ა.ე. (დალტონი) $= 1/12m(^{12}\text{C}) = 1.66 \cdot 10^{-27}$ კგ.

სხვადასხვა ელემენტის ბუნებრივი იზოტოპური შედგენილობის ატომის საშუალო მასის ^{12}C ატომის მასის $1/12$ (მ.ა.ე.) ნაწილთან შეფარდებით მიღებული რიცხვები ამ ელემენტების ფარდობით ატომურ მასებს წარმოადგენენ. ფარდობითი ატომური მასა ქიმიური ელემენტის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მახასიათებელია. აღინიშნება სიმბოლოთი A_r .

ქიმიური ელემენტის ფარდობითი ატომური მასა არის რიცხვი, რომელიც გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ აღემატება ბუნებრივი იზოტოპური შედგენილობის ელემენტის ატომის საშუალო მასა ^{12}C იზოტოპის ატომის მასის $1/12$ ნაწილს. იგი უგანზომილებო სიდიდეა:

$$A_r(E) = m_A(E)/1\text{მ.ა.ე.} = m_A(E)/1.66 \cdot 10^{-27} \text{ კგ}$$

მაგალითად, ჟანგბადისათვის:

$$A_r(\text{O}) = m_A(\text{O})/1\text{მ.ა.ე.} = 2.667 \cdot 10^{-26} \text{ კგ} / 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ კგ} = 16$$

ფარდობითი მოლეკულური მასა არის რიცხვი, რომელიც გვიჩვენებს, თუ რამდენჯერ აღემატება მოცემული ნივთიერების ბუნებრივი

იზოტოპური შედგენილობის მოლეკულის საშუალო მასა ^{12}C ატომის მასის $1/12$ ნაწილს. ფარდობითი მოლეკულური მასაც (M_r) უგანზომილებო სიდიდეა.

მოლეკულური სტრუქტურის მქონე ნივთიერების ფარდობითი მოლეკულური მასა, მისი შემადგენელი ელემენტების ფარდობითი ატომური მასების ატომთა რიცხვზე ნამრავლის ჯამის ტოლია.

არამოლეკულური აღნაგობის ნაერთებისათვის ემპირიული (უმარტივესი) ფორმულის საფუძველზე გამოითვლება პირობითი ფარდობითი მოლეკულური მასა და მას ფორმულური მოლეკულური მასა ეწოდება. მაგალითად, $M_r(\text{SiO}_2) = 28 + 2 \cdot 16 = 60$

ნივთიერების რაოდენობა განისაზღვრება ატომების, მოლეკულების ან ნივთიერების სხვა ფორმულური ერთეულების რაოდენობით. რამდენადაც ნივთიერებები ასეთი ნაწილაკების უამრავი რიცხვისაგან შედგება, ამიტომ ნივთიერების რაოდენობა მოსახერხებელია გამოისახოს ერთი ერთეულით, რომელიც ამ ნაწილაკების დიდ რიცხვს შეიცავს.

ერთეულთა საერთაშორისო (SI) სისტემაში ნივთიერების რაოდენობის ერთეულად მიღებულია მოლი. მოლი არის ნივთიერების ის რაოდენობა, რომელიც მისი ფორმულური ნაწილაკების (ატომი, მოლეკულა, იონი) იმ რაოდენობას შეიცავს, რამდენი ატომიცაა 0.012 კგ ^{12}C იზოტოპში.

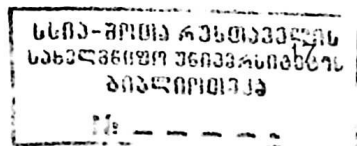
^{12}C იზოტოპის 0.012 კგ-ში ნახშირბადის ატომთა რიცხვი:

$$N_A = 0.012 \text{ კგ} / 1.993 \cdot 10^{-26} \text{ კგ} = 6.023 \cdot 10^{23}$$

$1.993 \cdot 10^{-26}$ კგ არის ^{12}C -იზოტოპის ერთი ატომის აბსოლუტური მასა, ე.ი. მოლი არის ნივთიერების ის რაოდენობა, რომელიც $6.023 \cdot 10^{23}$ ფორმალურ ნაწილაკს შეიცავს. ამ რიცხვს ავოგადროს პატივსაცემად ავოგადროს რიცხვი უწოდეს.

ნივთიერების მასა და რაოდენობა ერთმანეთთან დაკავშირებულია ფორმულით $M = m \cdot v$, სადაც M არის ნივთიერების მოლური მასა, m – ნივთიერების მასა, v კი რაოდენობაა მოლებში. ამ ფორმულიდან გამომდინარე მოლური მასის განზომილებაა გ/მოლი ან კგ/მოლი. მოლური მასა ერთი მოლი ნივთიერების მასაა, ე.ი. $6.023 \cdot 10^{23}$ ნაწილაკის მასა. მოლური მასა შეიძლება გამოითვალოს შემდეგი ფორმულითაც: $M = m \cdot N_A$, სადაც m არის ცალკეული ატომის ან მოლეკულის აბსოლუტური მასა, N_A კი ავოგადროს რიცხვი.

მოლური მასა (M) რიცხობრივად ნივთიერებათა ფარდობითი მოლეკულური ან ფარდობითი ატომური მასის ტოლია იმ განსხვავებით, რომ მას აქვს განზომილება გ/მოლი ან კგ/მოლი. მაგ.: $A_r(\text{Cl}) = 35.5$; $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$; $M(\text{Cl}) = 35.5$ გ/მოლი; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ გ/მოლი.



2. ქიმიის სტექიომეტრული (კლასიკური) კანონები

ქიმიის ნაწილს, რომელიც სწავლობს მორეაგირე ნივთიერებებს შორის მასურ და მოცულობით თანაფარდობებს სტექიომეტრია ეწოდება, რაც ბერძნულად „შემადგენელი ნაწილის გაზომვას“ ნიშნავს.

სტექიომეტრია ემყარება სტექიომეტრულ კანონებს, რომლებსაც აგრეთვე ქიმიის კლასიკურ კანონებს უწოდებენ. ეს კანონებია: ნივთიერებათა მასის მუდმივობის, შედგენილობის მუდმივობის, ეკვივალენტების, ავოგადროს, ჯერად შეფარდებათა და მოცულობით შეფარდებათა კანონები.

2.1. მასის მუდმივობის კანონი

მასის მუდმივობის კანონი, რომელიც 1789 წელს აღმოაჩინა ფრანგმა მეცნიერმა ანტუან ლორან ლავუაზიემ, შემდეგში მდგომარეობს: ქიმიურ რეაქციაში შესულ ნივთიერებათა საერთო მასა, რეაქციის შედეგად მიღებულ ნივთიერებათა საერთო მასის ტოლია. ეს იმას ადასტურებს, რომ ნივთიერება უკვალოდ არ ქრება და არც არასდროს არაფრისაგან არ წარმოიქმნება. ეს კანონი ეფუძნება იმ ფუნდამენტურ მოსაზრებას, რომ ქიმიური რეაქციების დროს ატომები არ იცვლება, ამიტომ მიღებულ ნივთიერებათა მოლეკულები, მთლიანად, შედგებიან იმავე ელემენტის ატომებისაგან და იგივე რაოდენობით, რისგანაც შედგებოდა საწყისი ნივთიერებების მოლეკულები. სწორედ ეს არის მასის მუდმივობის საფუძველი. ქიმიური რეაქციის შედეგად უცვლელი რჩება ნივთიერებათა საერთო მასა, რადგან არ იცვლება თითოეული ელემენტის ატომის მასა.

როგორც ცნობილია, მასა და ენერგია ერთმანეთთან დაკავშირებული განტოლებით $E = mc^2$ (ალბერტ აინშტაინი). ამ განტოლებაში m არის მასა, E – ენერგია, c – სინათლის გავრცელების სიჩქარე ვაკუუმში. ამ განტოლების მიხედვით ენერგიის ცვლილება უნდა იწვევდეს მასის შეცვლას.

რადგან ქიმიური რეაქციების დროს ენერგია (სითბოს, სინათლის სახით) გამოიყოფა ან შთაინთქმება, ამიტომ თითქოს მოსალოდნელი იყო მასის ცვლილებაც (აინშტაინის განტოლება თითქმის ენიწალმდებება მასის მუდმივობის კანონს). მაგრამ ქიმიური რეაქციების დამახასიათებელ ენერგეტიკულ ცვლილებებს c^2 -ის დიდი მნიშვნელობის გამო, მასის იმდენად უმნიშვნელო ცვლილება შეესაბამება, რომლის დადგენაც ექსპერიმენტულად, პრაქტიკულად მისაწვდომი მეთოდებით, თითქმის შეუძლებელია. დადგენილია, რომ 1 კგ სითბოს შთანთქმას ან გამოყოფას შეესაბამება მასის ცვლილება $\Delta m \approx 1.2 \cdot 10^{-11}$; ამ რიგის ცვლილებები მხედველობაში არ მიიღება. ამიტომ მასის მუდმივობის კანონი (კლასიკური შინაარსით) ინარჩუნებს თავის მნიშვნელობას. მაგალითად, განვიხილოთ წყალბადისა და ჟანგბადისაგან წყლის წარმოქმნის რეაქციის დროს შესაძლო მასის ცვლილება. რეაქციის სითბო, რომელიც ამ დროს გამოიყოფა 288.8 კჯ/მოლის ტოლია. შესაბამისი მასის ცვლილება არის:

$$\Delta m = \Delta E/c^2 = \frac{288.8 \text{ კჯ}}{(3 \cdot 10^8 \text{ მ/წმ})^2} = 3.2 \cdot 10^{-12} \text{ კგ,}$$

რაც ექსპერიმენტულად ვერ ისაზღვრება.

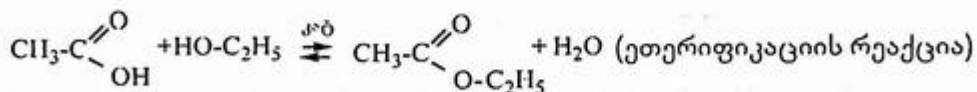
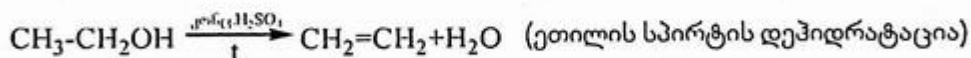
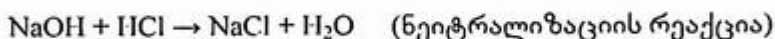
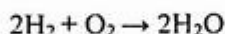
იგივეს ვერ ვიტყვით თერმობირთვულ რეაქციებზე, რომელთა მიმდინარეობაც ენერგიის უზარმაზარ ცვლილებასთან არის დაკავშირებული. 1 გრამი ^{235}U -ის დაშლისას გამოიყოფა $7,5 \cdot 10^7$ კკალ ენერგია, რაც 2 ტ. ქვანახშირის წვის დროს გამოყოფილ ენერგიას აღემატება. ასეთ უზარმაზარ ენერგეტიკულ ცვლილებას მასის მნიშვნელოვანი დეფექტი შეესაბამება. მაგალითად, ატომურ ბომბში ^{235}U -ის დაშლისას საწყისი მასის 0.1% გარდაიქმნება გამოსხივების ენერგიად.

მიუხედავად მასის მუდმივობის კანონის მიახლოებითი მნიშვნელობისა, ის ქიმიის ძირითად რაოდენობით კანონს და ქიმიური ანალიზის საფუძველს წარმოადგენს, რომელზე დაყრდნობითაც ხდება ქიმიური განტოლებების შედგენა და რაოდენობითი (სტექიომეტრიული) გათვლების წარმოება.

2.2. შედგენილობის მუდმივობის კანონი

შედგენილობის მუდმივობის კანონი აღმოაჩინა ფრანგმა მეცნიერმა ჟოზეფ ლუი პრუსტმა (1799-1808 წ.წ.) მისი კლასიკური შინაარსი შემდეგში მდგომარეობს: სხვადასხვა გზით მიღებულ ნებისმიერ სუფთა ნივთიერებას აქვს მუდმივი თვისებითი და რაოდენობითი შედგენილობა. მაგალითად, ქიმიურად სუფთა წყალი, მიუხედავად მისი მიღების მეთოდებისა, ხასიათდება მუდმივი ელემენტური შედგენილობით:

$$\text{H} - 11.19 \% \quad \text{და} \quad \text{O} - 88.81 \%$$



ამ ხერხებით მიღებულ ქიმიურად სუფთა წყალს ერთი და იგივე, ზემოთ მოტანილი ელემენტური შედგენილობა აქვს.

ამავე დროს, მხედველობაშია მისაღები ის გარემოება, რომ ამ დროს ელემენტების იზოტოპური შედგენილობა არ უნდა იცვლებოდეს, რადგან ნივთიერების შედგენილობა მისი შემადგენელი ელემენტების იზოტოპურ შემცველობაზეა დამოკიდებული. მაგალითად, მძიმე წყალი

(D₂O) შეიცავს 20 % წყალბადს, მაშინ როცა ჩვეულებრივ წყალში წყალბადი 11.1 %-ია.

აღმოჩნდა, რომ შედგენილობის მუდმივობის კანონის კლასიკური ხასიათი მხოლოდ მოლეკულური სტრუქტურის ნაერთებისათვის არის სამართლიანი, როგორცაა: H₂O, HCl, CH₃OH, SO₂, H₂S და ა.შ.

სტრუქტურული ანალიზის მეთოდების გამოყენებით, ნივთიერებათა აღნაგობის შესწავლამ დაადასტურა, რომ მყარ ნივთიერებათა მნიშვნელოვან უმრავლესობას (მაგალითად, ოქსიდები, სულფიდები, ქლორიდები, სილიკატები და ა.შ.) არა აქვს მოლეკულური სტრუქტურა და ისინი ცვლადი შედგენილობით ხასიათდებიან. მათი შედგენილობა სწორედ მიღების მეთოდებზეა დამოკიდებული. ეს მოსაზრება ექსპერიმენტულად დაადასტურა (XX საუკუნის დასაწყისში) ცნობილმა რუსმა მეცნიერმა ნიკოლოზ სერგეის ძე კურნაკოვმა. მისი წინადადებით, მოლეკულური სტრუქტურების მქონე ნივთიერებებს ეწოდა დალტონიდები (ინგლისელი ფიზიკოსის და ქიმიკოსის ჯონ დალტონის პატივსაცემად), ხოლო არამოლეკულური სტრუქტურისას – ბერთოლიდები (ფრანგი ქიმიკოსის კლოდ ლუი ბერთოლეს პატივსაცემად).

დალტონიდების შედგენილობა მუდმივია და არ არის დამოკიდებული მიღების ხერხებზე, მათი შედგენილობა გამოისახება მთელრიცხვებიანი სტექიომეტრული ინდექსებით, მაგალითად, H₂O, H₂SO₄ და ა.შ., მაშინ როდესაც ბერთოლიდების ფორმულებში არის წილადი სტექიომეტრული ინდექსები. მაგალითად, Ti(II)-ის ოქსიდის ფორმულა არის TiO. სინამდვილეში მისი შედგენილობა იცვლება TiO_{0.7}-დან TiO_{1.3}-მდე. ხოლო TiO₂-ის – TiO_{1.9}-დან TiO₂-მდე. ასევე ცვლადი შედგენილობით ხასიათდება რკინა(II) ოქსიდის და სულფიდის შედგენილობაც. რკინა(II) ოქსიდის შედგენილობა იცვლება Fe_{0.89}O-დან Fe_{0.9}O-მდე, ხოლო რკინა(II)-ის სულფიდისა Fe_{0.9}S-დან Fe_{1.1}S-მდე და სხვ. ამ ნაერთის შედგენილობის ცვლილების მიზეზი შეიძლება იყოს მათ კრისტალურ სტრუქტურებში დეფექტების არსებობა.

ზემოთ აღნიშნულის გათვალისწინებით ნივთიერებათა შედგენილობის მუდმივობის კანონი შეიძლება შემდეგნაირად ჩამოვაყალიბოთ: ნებისმიერ ქიმიურად სუფთა მოლეკულური აღნაგობის ნივთიერებას აქვს მუდმივი თვისებითი და რაოდენობითი შედგენილობა, მიუხედავად მისი მიღების ხერხებისა, ხოლო არამოლეკულური ნაერთების შედგენილობა დამოკიდებულია მისი მიღების პირობებზე.

2.3. ჯერად ფარდობათა კანონი

ეს კანონი ეკუთვნის ჯონ დალტონს (1808 წ.) და მდგომარეობს შემდეგში: თუ ორი ელემენტი ერთმანეთთან რამდენიმე ქიმიურ ნაერთს წარმოქმნის, მაშინ ამ ნაერთებში ერთ-ერთი ელემენტის ერთსა და იმავე მასასთან დაკავშირებული მეორე ელემენტის მასები ისე შეფარდება ერთმანეთს, როგორც მცირე მთელი რიცხვები. მაგალითად, ნახშირბადი უანგბადთან წარმოქმნის ორ ნაერთს: CO და CO₂. გამოვთვალოთ უანგბადის მასა, რომელიც ამ ორ ნაერთში ნახშირბადის ერთსა და იმავე მასასთან არის დაკავშირებული. CO-ში 12 გრამ ნახშირბად-

დთან დაკავშირებულია 16 გრამი ჟანგბადი, ხოლო CO₂-ში იგივე 12 გრამ ნახშირბადთან დაკავშირებულია 32 გრამი ჟანგბადი, ე.ი. 16:32=1:2.

2.4. მოცულობითი ფარდობების კანონი

ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში რეაქციაში შესულ აირთა მოცულობები ისე შეეფარდებიან ერთმანეთს და რეაქციის შედეგად მიღებულ აირთა მოცულობებს, როგორც მცირე მთელი რიცხვები (ჟოზეფ ლუი გეი-ლუსაკი, 1805 წ.). წყალბადსა და ჟანგბადს შორის მიმდინარე რეაქციის დროს 2 მოცულობა წყალბადი ურთიერთქმედებს ერთ მოცულობა ჟანგბადთან 2 მოცულობა წყლის ორთქლის წარმოქმნით. ეს რიცხვები შეესაბამება რეაქციის ტოლობაში არსებულ სტექიომეტრულ კოეფიციენტებს.

2.5. ავოგადროს კანონი

1811 წელს ამაღლო ავოგადრომ გამოთქვა ჰიპოთეზა, რომელმაც ექსპერიმენტული მტკიცების შემდეგ კანონის სახე მიიღო. ეს კანონი, რომელიც ავოგადროს კანონის სახელწოდებით არის ცნობილი, შემდეგში მდგომარეობს: **სხვადასხვა აირის ტოლი მოცულობები ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში (წნევა და ტემპერატურა) მოლეკულათა ტოლ რიცხვს შეიცავს.** ეს კანონი ეფუძნება იმ მოსაზრებას, რომ აირად ნივთიერებათა მოლეკულები, გარდა კეთილშობილი აირებისა (He, Ne, Ar, Kr, Xe), ორატომიანია (H₂, Cl₂, O₂, N₂ და ა.შ.).

ავოგადროს კანონი სამართლიანია მხოლოდ აირადი ნივთიერებებისათვის, რადგან:

1) აირის მოლეკულებს შორის მანძილები (თავისუფალი განარბენის სიგრძეები) გაცილებით აღემატება საკუთრივ მოლეკულების ზომებს. ამიტომ აირის მიერ დაკავებული მოცულობა ძირითადად მოლეკულებს შორის მანძილებით განისაზღვრება.

2) მოლეკულათშორისი მანძილები დამოკიდებულია იმ ფიზიკურ პირობებზე (წნევა, ტემპერატურა), რომელშიც აირი იმყოფება და არა აირის ბუნებაზე.

ამიტომ ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში აირების ტოლ მოცულობებში მოლეკულათა ერთნაირი რიცხვია. მაგრამ მყარ და თხევად მდგომარეობაში მყოფ ნივთიერებებში მოლეკულებს შორის მანძილები ძალიან მცირეა, მოლეკულები თითქმის ეხებიან ერთმანეთს და ნივთიერების მიერ დაკავებული მოცულობა ძირითადად მოლეკულის ზომებზეა დამოკიდებული. ეს ზომები კი სხვადასხვა ნივთიერების მოლეკულებისათვის სხვადასხვაა. ამიტომ, ამ შემთხვევაში, ტოლ მოცულობებში (ერთნაირ პირობებშიც კი) მოლეკულების რიცხვი ტოლი არ არის. შესაბამისად, ავოგადროს კანონი მყარ და თხევად (კონდენსირებულ) მდგომარეობაში მყოფ ნივთიერებებზე არ ვრცელდება. უფრო მეტიც, აირებისთვისაც კი, ავოგადროს კანონი მხოლოდ დაბალი წნევის პირობებში არის სამართლიანი, რადგან მაღალი წნევის პირობებში, მოლეკულებს შორის მანძილის შემცირების გამო, მათი მოლეკულების საკუთარი ზომების გავლენა მნიშვნელოვანი ხდება.

აღსანიშნავია, რომ ავოგადროს კანონი ზუსტად მხოლოდ იდეალური აირებისათვის ხორციელდება. იდეალურია ჰიპოტეტური აირი, თუ ის აკმაყოფილებს შემდეგ მოთხოვნებს:

1. მოლეკულების საკუთარი მოცულობა უგულვებელყოფილია;
 2. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალები იმდენად მცირეა, რომ უგულვებელყოფილია;
 3. შეჯახება დრეკადია – მოლეკულების ჯამური კინეტიკური ენერგია (შეჯახებამდე და შეჯახების შემდეგ) უცვლელია.
- რეალური აირებისათვის, ისევე, როგორც ბოილ-მარიოტისა და გეი-ლუსაკის კანონების შემთხვევაში, შეიმჩნევა ამ კანონიდან გადახრა.
- ავოგადროს კანონიდან გამომდინარეობს ორი მნიშვნელოვანი შედეგი:

1) სხვადასხვა აირის ან აირთა ნარევების მოლეკულების ტოლი რიცხვი ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში (წნევა, ტემპერატურა) ტოლ მოცულობებს იკავებს. რადგან ნებისმიერი ნივთიერების ერთ მოლში მოლეკულების რიცხვი ტოლია, ამიტომ აირის ერთი მოლის ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში დაკავებული მოცულობა ტოლი იქნება. ამ მოცულობას მოლური მოცულობა ეწოდება, რომელიც გამოითვლება ფორმულით:

$$V_m = V/v \quad (2.1)$$

სადაც V არის აირის მოცულობა, v – შესაბამისი ნივთიერების რაოდენობა.

(2.1) ფორმულით შესაძლებელია აირის მოცულობის ან მისი რაოდენობის განსაზღვრა, როცა ცნობილია V_m .

ექსპერიმენტულად იქნა განსაზღვრული სხვადასხვა აირის მოლური მოცულობა 0°C ტემპერატურისა და 1 ატმოსფერული წნევის პირობებში [ნორმალური პირობები (ნ.პ.)]:

$$V_m = m/\rho \text{ (გ/მოლი ან კგ/მოლი)}$$

სადაც m ნივთიერების მასაა, ρ – აირის სიმკვრივე ნორმალურ პირობებში.

სხვადასხვა აირის მოლური მოცულობა აღმოჩნდა ერთნაირი, კერძოდ, 22.4 ლიტრი.

წყალბადისთვის:

$$V_m(\text{H}_2) = \frac{2.016 \text{ გ/მოლი}}{0.09 \text{ გ/ლ}} \approx 22.40 \text{ ლ/მოლი.}$$

ჟანგბადისთვის:

$$V_m(\text{O}_2) = \frac{32 \text{ გ/მოლი}}{1.429 \text{ გ/ლ}} \approx 22.39 \text{ ლ/მოლი,}$$

ე.ი ეს აირები იკავებენ ერთნაირ, კერძოდ, 22.4 ლიტრ მოცულობას. პირობების შეცვლით შეიცვლება აირის მოლური მოცულობის მნიშვნელობაც, რადგან შეიცვლება აირის სიმკვრივე. მაგალითად, 293K (20°C)

ტემპერატურისა და 101.325 კპა წნევის პირობებში ნებისმიერი აირის მოლური მოცულობა დაახლოებით 24 ლ/მოლის ტოლია, ე.ი. ტემპერატურის 20°C-ით გაზრდამ მოლური მოცულობა 1.6 ლ/მოლით გაზარდა.

2) ავოგადროს კანონიდან მეორე მნიშვნელოვანი შედეგი გამომდინარეობს. რადგან ავოგადროს კანონის მიხედვით ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში სხვადასხვა აირის ტოლ მოცულობებში მოლეკულების რიცხვი ტოლია, ამიტომ ტოლი მოცულობით აღებული სხვადასხვა აირის მასა ისე შეეფარდება ერთმანეთს, როგორც მათი მოლური მასები:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

სადაც m_1 და m_2 ტოლი მოცულობის სხვადასხვა აირის მასაა.

რადგან $m_1 = v_1 M_1$ და $m_2 = v_2 M_2$, პირობის თანახმად კი: $v_1 = v_2$ ($V_1 = V_2$), ამიტომ:

$$m_1/m_2 = v_1 M_1/v_2 M_2 = M_1/M_2 \quad (2.2)$$

გარდა ზემოთ აღნიშნულისა, თუ გავითვალისწინებთ, რომ $m_1 = \rho_1 V_1$ და $m_2 = \rho_2 V_2$ (ρ_1 და ρ_2 შესაბამისად პირველი და მეორე აირის სიმკვრივეებია):

$$m_1/m_2 = \rho_1 V_1/\rho_2 V_2, v_1 = v_2, \text{ ამიტომ } m_1/m_2 = \rho_1/\rho_2 = D,$$

სადაც D არის პირველი აირის ფარდობითი სიმკვრივე მეორის მიმართ. თუ m_1/m_2 -ის ნაცვლად ფორმულაში (2.2) შევიტანთ D -ს, მივიღებთ:

$$M_1 = D \cdot M_2.$$

ავოგადროს კანონის ეს შედეგი მეტად მნიშვნელოვანია, რადგან მისი საშუალებით შესაძლებელია უცნობი აირის მოლური მასის განსაზღვრა, როცა ცნობილია მისი ფარდობითი სიმკვრივე რომელიმე აირის მიმართ. მაგალითად, თუ ცნობილია რომელიმე აირის ფარდობითი სიმკვრივე წყალბადის მიმართ (D_{H_2}), მაშინ მისი მოლური მასა გამოითვლება ფორმულით:

$$M_x = 2 \cdot D_{H_2}$$

ჰაერის მიმართ გაზომილი სიმკვრივის მიხედვით:

$$M = 29 D_x \text{ და ა.შ}$$

პრაქტიკული მოსაზრებით მნიშვნელოვანია აგრეთვე ავოგადროს კანონიდან გამომდინარე შემდეგი შედეგი: აირებს შორის მიმდინარე ქიმიური რეაქციების დროს ნივთიერებათა რაოდენობების ფარდობა (რომელიც რეაქციის განტოლების სტექიომეტრული კოეფიციენტების ფარდობას შეესაბამება) მათი მოცულობების ფარდობის ტოლია:

$$v_1/v_2 = V_1/V_2.$$

სადაც V_1 და V_2 აირთა შესაბამისი მოცულობებია.

თუ მოცემული იქნება აირის მოცულობა ნ.პ.-ში, შესაძლებელია მისი რაოდენობის განსაზღვრა. მაგალითად, თუ აირის მოცულობა ნ.პ.-ში არის 44.8 ლიტრი, მისი რაოდენობა იქნება:

$$v = \frac{v(\text{ნ.პ.})}{22.4 \text{ ლ/მოლი}} = \frac{44.8 \text{ ლ}}{22.4 \text{ ლ/მოლი}} = 2 \text{ მოლი}$$

პირიქით, თუ მოცემული აირის რაოდენობა $v = 0.4$ მოლს, მის მიერ ნ.პ.-ში დაკავებული მოცულობა იქნება:

$$V = vV_m = 0.4 \text{ მოლი} \cdot 22.4 \text{ ლ/მოლი} = 8.96 \text{ ლ}$$

თუ აირის მოცულობა არ არის განსაზღვრული ნორმალურ პირობებში, შესაძლებელია მისი გადაყვანა ამ პირობებში შემდეგი ფორმულის დახმარებით:

$$P_0 V_0 / T_0 = PV / T,$$

აქედან:

$$V_0 = PVT_0 / P_0 T,$$

სადაც P_0 და V_0 აირის წნევა და მოცულობაა ნ.პ.-ში. P და V კი აირის წნევა და მოცულობა T ტემპერატურაზე ($T = 273 + t^\circ\text{C}$). $P_0 V_0 / T_0 = R$ (R აირების უნივერსალური მუდმივაა).

აირის უნივერსალური მუდმივას (R) რიცხვითი მნიშვნელობა განისაზღვრება წნევისა და მოცულობის ერთეულების მნიშვნელობით.

თუ წნევა მოცემულია პასკალებში, მოცულობა მ³-ში, მაშინ:

$$R = \frac{101.325 \text{ პა} \cdot 22.414 \cdot 10^{-3} \text{ მ}^3 / \text{მოლი}}{273\text{K}} = 8.31 \text{ ჯ/მოლი} \cdot \text{K}$$

(წნევისა და მოცულობის ნამრავლს აქვს ენერჯიის განზომილება პა·მ³ = ჯ; R არის 1 მოლი აირის გაფართოების მუშაობა მუდმივი წნევის პირობებში ტემპერატურის 1 გრადუსით გაზრდისას).

თუ წნევა მოცემულია ატმ-ში, მოცულობა ლიტრებში, მაშინ:

$$R = \frac{1 \text{ ატმ} \cdot 22.414 \text{ ლ/მოლი}}{273\text{K}} = 0.08 \text{ ლ} \cdot \text{ატმ/მოლი} \cdot \text{K}$$

პრაქტიკული გამოთვლებისათვის გამოიყენება კლაპეირონ-მენდელეევის განტოლება:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (2.3),$$

სადაც P აირის წნევაა, V – მოცულობა, m – მასა, M – მოლური მასა, R – აირების უნივერსალური მუდმივა, T – ტემპერატურა (K).

(2.3) განტოლებით შესაძლებელია აგრეთვე აირადი ნივთიერების მოლური მასის განსაზღვრა:

$$M = \frac{mRT}{PV} \quad (2.4)$$

2.6. ეკვივალენტი. ეკვივალენტის მოლური მასა. ეკვივალენტების კანონი

გერმანელმა მეცნიერმა, იერემია ბენჯამენ რიხტერმა, 1793 წელს დაადგინა, რომ ქიმიური ელემენტები ერთმანეთს მკაცრად განსაზღვრული მასური თანაფარდობით უერთდება. კვლევის შედეგების საფუძველზე მან ჩამოაყალიბა კანონი, რომელიც ცნობილია ეკვივალენტების კანონის სახელწოდებით: „მორეაგირე ნივთიერებათა მასები ისე შეეფარდება ერთმანეთს, როგორც მათი ეკვივალენტების მოლური მასები“:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{კკ}(1)}}{M_{\text{კკ}(2)}} \quad (2.5),$$

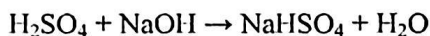
სადაც m_1 და m_2 მორეაგირე ნივთიერებათა მასებია, $M_{\text{კკ}(1)}$ და $M_{\text{კკ}(2)}$ კი მათი შესაბამისი ეკვივალენტის მოლური მასები.

ქიმიური ეკვივალენტი აღინიშნება Eq-თი. ელემენტის ქიმიურ ეკვივალენტს, ფარდობით ატომურ მასასა და მოცემულ ნაერთში ამ ელემენტის ვალენტობას (W) შორის ასეთი დამოკიდებულება არსებობს:

$$Eq = \frac{A_r}{W}$$

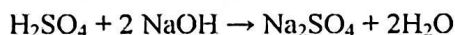
ქიმიური ეკვივალენტი, ან უბრალოდ ეკვივალენტი არის ნივთიერების რეალური ან პირობითი ნაწილაკი, რომელსაც შეუძლია (მიმოცვლის რეაქციებში) შეიერთოს, ჩაანაცვლოს ან რაიმე სხვა გზით იყოს ეკვივალენტური (ტოლფასი) წყალბადის ატომის (ან იონის) ერთი მოლის, ხოლო ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში – ელექტრონის ერთი მოლის.

მაგალითად, განვიხილოთ გოგირდმჟავას და ნატრიუმის ტუტეს შორის მიმდინარე ნეიტრალიზაციის რეაქცია:



მჟავა მარილის წარმოქმნისას გოგირდმჟავას მოლეკულა ტუტესთან ერთი პროტონით შედის რეაქციაში. ამიტომ გოგირდმჟავას ეკვივალენტი ამ შემთხვევაში რეალური ნაწილაკი, მისი მოლეკულაა.

ხოლო რეაქციაში:



გოგირდმჟავას მოლეკულა მონაწილეობს 2 პროტონით, ე.ი. მისი მოლეკულა 2 პროტონის ეკვივალენტურია (ტოლფასია). ერთის ტოლფასი იქნება მოლეკულის ნახევარი ($1/2$ მოლეკულა), რომელიც „პირობითი“ (წარმოსახვითი) ნაწილაკია, ე.ი. ამ რეაქციაში H_2SO_4 -ის ეკვივალენტი არის პირობითი ნაწილაკი, მოლეკულის ნახევარი. რიცხვებს, რომლებიც გვიჩვენებენ მოლეკულის (ან ატომის) რა ნაწილია ტოლფასი H^+ -ის ერთი მოლის ან ელექტრონის ერთი მოლის, ეკვივალენტობის ფაქტორი ეწოდება.

ეკვივალენტობის ფაქტორის ნამრავლი ნივთიერების მოლურ მასაზე არის ამ ნივთიერების ეკვივალენტის მოლური მასა.

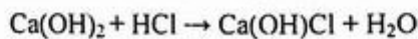
აქედან გამომდინარე, H_2SO_4 -ის ეკვივალენტის მოლური მასა, იმაზე დამოკიდებულებით, თუ მოცემულ კონკრეტულ რეაქციაში, როგორია მისი ეკვივალენტობის ფაქტორი, იქნება:

$$1. \text{ როდესაც } f_{\text{კ}} = 1, M_{\text{კ}}(H_2SO_4) = 98 \text{ გ/მოლი.ეკვ}$$

$$2. \text{ როდესაც } f_{\text{კ}} = 1/2, M_{\text{კ}}(H_2SO_4) = 98 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/2 = 49 \text{ გ/მოლი.ეკვ}$$

$$3. \text{ როდესაც } f_{\text{კ}} = 1/8, M_{\text{კ}}(H_2SO_4) = 98 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/8 = 12.25 \text{ გ/მოლი.ეკვ}$$

განვიხილოთ რეაქცია კალციუმის ტუტესა და მარილმჟავას შორის:



$Ca(OH)_2$ რეაქციაში შევიდა ერთ პროტონთან, ამიტომ მისი მოლეკულა ერთი პროტონის ტოლფასია, აქედან გამომდინარე ეკვივალენტი მისი მოლეკულაა, ეკვივალენტობის ფაქტორი 1-ის ტოლია და ეკვივალენტის მოლური მასა:

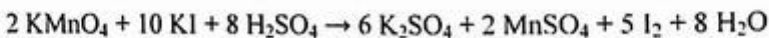
$$M_{\text{კ}}[Ca(OH)_2] = 74 \text{ გ/მოლი.ეკვ}$$

$$Ca(OH)_2 + 2 HCl \rightarrow CaCl_2 + 2 H_2O$$

$Ca(OH)_2$ -ის პირობითი მოლეკულა, როგორც ვხედავთ ორი წყალბად-იონის ტოლფასია, ერთის ტოლფასი იქნება პირობითი ნაწილაკის $Ca(OH)_2$ -ის მოლეკულის ნახევარი. ამიტომ ეკვივალენტობის ფაქტორი $Ca(OH)_2$ -ის იქნება $1/2$, ხოლო მისი ეკვივალენტის მოლური მასა:

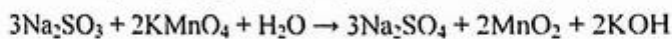
$$M_{\text{კ}}[Ca(OH)_2] = 74 \text{ გ/მოლი.ეკვ} \cdot 1/2 = 37 \text{ გ/მოლიეკვ}$$

განვიხილოთ $KMnO_4$ -ის ეკვივალენტი, როცა ის ნივთიერებებს ჟანგავს მჟავა გარემოში:



ამ შემთხვევაში Mn^{+7} იძენს 5 ელექტრონს. აქედან გამომდინარე $KMnO_4$ -ის პირობითი მოლეკულა (ის იონური ნაერთია) ტოლფასია ხუთი ელექტრონის, ხოლო ერთი ელექტრონის ტოლფასი იქნება არარეალური ნაწილაკი – მოლეკულის მეხუთედი, სწორედ ეს ფორმალური ნაწილაკია მჟავა გარემოში დაჟანგვისას $KMnO_4$ -ის ეკვივალენტი. ეკვივალენტობის ფაქტორი $1/5$ -ია და $M_{\text{კ}}(KMnO_4) = 157 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/5$.

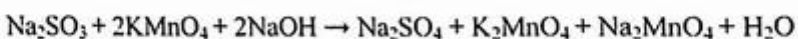
თუ $KMnO_4$ ნივთიერებებს ჟანგავს ნეიტრალურ გარემოში:

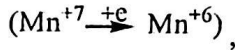


Mn^{+7} იძენს 3 ელექტრონს, ე.ი. ამ შემთხვევაში მისი ეკვივალენტურია $KMnO_4$ -ის $1/3$ მოლეკულა:

$$f_{\text{კ}} = 1/3, M_{\text{კ}}(KMnO_4) = 157 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/3.$$

ტუტე გარემოში ჟანგვისას:





ამიტომ KMnO_4 -ის ეკვივალენტი ამ შემთხვევაში მისი პირობითი მოლეკულაა:

$$f_{\text{კვ}} = 1, M_{\text{კვ}}(\text{KMnO}_4) = 157 \text{ გ/მოლი.ეკვ}$$

როგორც ვხედავთ, ნივთიერებების ეკვივალენტების მოლური მასები, იმის მიხედვით თუ რომელ რეაქციაში მონაწილეობენ, განსხვავებულია. თუმცა ცნობილია ნივთიერებები, რომელთა ეკვივალენტის მოლური მასები მუდმივია. მაგალითად, NaOH და სხვა ერთმჟავური ფუძეების ეკვივალენტის მოლური მასები რეაქციაში მისი მოლური მასის ტოლია. რადგან NaOH -ის მოლეკულა ყოველთვის ერთი OH^- -იონით შედის რეაქციაში, რომელიც ერთი H^+ -ის ტოლფასია:

$$M_{\text{კვ}}(\text{NaOH}) = 40 \text{ გ/მოლი.}$$

ასევე შეიძლება ითქვას ყველა ერთფუძიან მჟავაზეც, როდესაც ისინი ფუძე-მჟავურ რეაქციებში მონაწილეობენ.

ნივთიერების მასის ამ ნივთიერების ეკვივალენტის მოლურ მასასთან ფარდობით განისაზღვრება ეკვივალენტების რაოდენობა:

$$n_{\text{კვ}} = m/M_{\text{კვ}} \quad (2.6)$$

სადაც m ამ ნივთიერების მასაა, ხოლო $M_{\text{კვ}}$ – ეკვივალენტის მოლური მასა.

აღსანიშნავია, რომ მოლისაგან განსხვავებით, მორეაგირე და მიღებულ ნივთიერებათა ეკვივალენტების რაოდენობა ყოველთვის ტოლია. აქედან გამომდინარე, საკმარისია ერთი რომელიმე მორეაგირე ან მიღებული ნივთიერების ეკვივალენტის რიცხვის განსაზღვრა, რომ ყველა დანარჩენის იგივე იქნება, ეს კი რაოდენობრივ გათვლებს საგრძნობლად აადვილებს.

მაგალითად, დავუშვათ, ქლორში დავწვით 1.5 გ უცნობი ნივთიერება და მივიღეთ ნაერთი მასით 3.8 გ. $3.8 - 1.5 = 2.3$ გ იქნება ქლორის მასა. ქლორის ეკვივალენტის მოლური მასა არის 35.5 გ/მოლი. აქედან გამომდინარე, $n_{\text{კვ}}(\text{Cl}) = 2.3 \text{ გ} / 35.5 \text{ გ/მოლი.ეკვ} = 2.3 / 35.5 \text{ მოლი.ეკვ}$. უცნობი ნივთიერების ეკვივალენტის მოლურ მასას განვსაზღვრავთ ფორმულით:

$$M_{\text{კვ}}(\text{X}) = m(\text{X}) / n_{\text{კვ}}(\text{X}), \text{ რადგან } n_{\text{კვ}}(\text{X}) = n_{\text{კვ}}(\text{Cl}) = 2.3 / 35.5 \text{ მოლი.ეკვ}$$

ამიტომ $M_{\text{კვ}}(\text{X}) = 1.5 \cdot 35.5 / 2.3 = 23 \text{ გ/მოლი}$, ე.ი. უცნობი ნივთიერება არის ნატრიუმი, რადგან მისი ეკვივალენტის მოლური მასა 23 გ/მოლის ტოლია. ნებისმიერი ბინალური ნაერთის გამოყენებით შეიძლება ელემენტის ეკვივალენტის მოლური მასის განსაზღვრა, როცა იგივე სიდიდე მეორე ელემენტისათვის ცნობილია. მაგალითად, HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 . ვიცით რა წყალბადის ეკვივალენტის მოლური მასა (1 გ/მოლი), ქლორის, გოგირდის, აზოტის და ნახშირბადის ეკვივალენტის მოლური მასები აღნიშნულ ნაერთებში შესაბამისად იქნება:

$$M_{\text{კვ}}(\text{Cl}) = 35.5 \text{ გ/მოლი}; M_{\text{კვ}}(\text{S}) = 32 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/2;$$

$$M_{\text{კ}}(\text{N}) = 14 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/3; M_{\text{კ}}(\text{C}) = 12 \text{ გ/მოლი} \cdot 1/4;$$

ეკვივალენტის მოლური მასის ცნებასთან ერთად აირადი ნივთიერებებისათვის, ზოგჯერ ეკვივალენტის მოლურ მოცულობასაც იყენებენ, რომელიც განისაზღვრება მოლური მოცულობის ეკვივალენტობის ფაქტორზე გაყოფით.

ნორმალურ პირობებში წყალბადის ერთი ეკვივალენტის მოცულობა 11.2 ლიტრის, ხოლო ჟანგბადის 5.6 ლიტრის ტოლია.

3. ატომის აღნაგობა

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, წარმოდგენები ატომების შესაძლო არსებობის შესახებ ჯერ, კიდევ ჩვენს წელთაღრიცხვამდე VI საუკუნეში გაჩნდა (დემოკრიტე, ლევკიპოსი), მაგრამ, მიუხედავად ამისა, XX საუკუნის დასაწყისამდე მეცნიერთა მნიშვნელოვანი ნაწილი ატომს ნივთიერების დაყოფის ზღვრად მიიჩნევდა („ატომი“ – განუყოფელი). დაახლოებით 2500 წელი გახდა საჭირო ატომის რთული აღნაგობის დასადგენად. მხოლოდ XIX საუკუნის ბოლოს იქნა დაგროვილი ექსპერიმენტული ფაქტები, რომლებიც ატომის რთულ აღნაგობას ამტკიცებდა, მათ შორის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანი იყო კათოდური სხივების, ელექტროლიზისა და რადიოაქტიურობის აღმოჩენა.

პირველი ორი მოვლენა დაედო საფუძვლად ელექტრონის აღმოჩენას, რომელმაც არსებითი როლი შეასრულა არა მარტო ატომის რთული აღნაგობის შესახებ წარმოდგენების ფორმირებაში, არამედ საერთოდ, ხელი შეუწყო ტექნიკური პროგრესის ნახტომისებურ განვითარებას.

ელექტრონის აღმოჩენა უშუალოდ უკავშირდება აირებსა და სითხეებში დენის გატარებისას მიმდინარე პროცესების შესწავლას. ამ თვალსაზრისით განსაკუთრებით მნიშვნელოვანი იყო გაიშვიათებულ აირებში დენის გავლის შედეგები (უილიამ კრუქსი, 1879 წ.). დადგენილ იქნა, რომ გაიშვიათებულაირიან მინის მილში (კრუქსის მილი) მოთავსებული ელექტროდების მაღალი ძაბვის წყაროსთან (~ 1500 ვ) შეერთებისას, კათოდიდან ანოდისაკენ ვრცელდება გამოსხივება, რომელსაც კათოდური სხივები უწოდეს. ეს გამოსხივება არ იყო დამოკიდებული აირისა და იმ მეტალის ბუნებაზე, რომლისგანაც კათოდი მზადდებოდა. ამ გამოსხივების ვიწრო კონის ელექტრული კონდენსატორის ფირფიტებს შორის გატარებისას შეამჩნიეს მისი გადახრა დადებითად დამუხტული ფირფიტისაკენ, რაც კათოდური ველის შემადგენელი ნაწილაკების უარყოფით მუხტზე მიუთითებდა. კათოდური სხივები გადაიხრებოდა აგრეთვე მაგნიტური ველის მოქმედებითაც.

ინგლისელმა ფიზიკოსმა, ჯოზეფ ჯონ ტომსონმა დაამტკიცა, რომ კათოდური სხივები არის უმცირესი უარყოფითი მუხტის მქონე თვალით უხილავი ნაწილაკების ნაკადი. ამ ნაწილაკებს ელექტრონები უწოდეს (1891 წელი).

1897 წელს ჯ. ტომსონის მიერ დადგენილ იქნა ელექტრონის მუხტის თანაფარდობა მის მასასთან (e/m), რამაც ცოტა მოგვიანებით (რობერტ ენდრუს მილიკენი, 1909 წ.) შესაძლებელი გახდა ელექტრონის მუხტის ($e_e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ კ) და მასის განსაზღვრა ($m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ კგ).

ამ მიმართულებით მნიშვნელოვანი მეცნიერული მიღწევა იყო, აგრეთვე, დადებითად და უარყოფითად დამუხტული ნაწილაკების – კატიონებისა და ანიონების არსებობის დადგენის შესაძლებლობა, რომლებიც შესაბამისად დადებითად და უარყოფითად დამუხტული ატომები აღმოჩნდნენ. ამასთან, იონის მინიმალური მუხტი ელექტრონის მუხტის ტოლი აღმოჩნდა. ჩათვალეს, რომ ეს არის ელექტრული მუხტის უმცირესი რაოდენობა და იგი მუხტის ფარდობით ერთეულად მიიჩნიეს.

სითხეებში ელექტრული დენის გატარებისას მიმდინარე პროცესების შესწავლამ კიდევ უფრო განამტკიცა აზრი იმის შესახებ, რომ ელექტრონი ატომის შემადგენელი ნაწილია. ამის დადასტურება რთული არ აღმოჩნდა (თუმცა უდავოდ გენიალური აღმოჩენა იყო). მაგალითის სახით შეიძლება მოვიტანოთ მარილმუყავას ხსნარში დენის გატარების პროცესების შესწავლის შედეგები. კერძოდ, აღნიშნულ ხსნარში 96500 ელექტრონის გავლისას კათოდზე გამოიყო წყალბად-ატომების 1 მოლი (0.5 მოლი მარტივი ნივთიერება), ხოლო ანოდზე ქლორის ატომების 1 მოლი (0.5 მოლი მარტივი ნივთიერება). აქედან გამომდინარე, მეცნიერებმა დაადგინეს, რომ წყალბადის თითოეული იონი (კატიონი) იკავშირებს $96500 \text{ ე} : 6.02 \cdot 10^{23} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ კუბტს}$. ეს აღმოჩენები უმნიშვნელოვანესი დასკვნის წინაპირობა გახდა – ატომში უარყოფითი ნაწილაკებია ელექტრონის სახით, ატომი კი ელექტრონეიტრალური ნაწილაკია, ე.ი. ის დადებითად დამუხტულ ნაწილაკებსაც უნდა შეიცავდეს. ყოველივე ეს შემდგომში ექსპერიმენტულადაც დადასტურდა. ამ ექსპერიმენტების ჩატარების წინაპირობას რადიაქტიურობის მოვლენა წარმოადგენდა, რომელიც ამ პერიოდში უკვე აღმოჩენილი და შესწავლილი იყო.

3.1. ატომის აღნაგობის ადრეული მოდელები

ატომის აგებულების რამდენიმე მოდელი მე-20 საუკუნის დასაწყისშივე დამუშავდა (ე. პერენი, ფ. ლენარდი. ვ. ტომსონი, ჯ. ტომსონი, ჰ. ნაგაოკა). ფრანგი პერენისა და იაპონელი ნაგაოკას მიხედვით, ატომები შეიცავს დადებითად დამუხტულ ბირთვს, რომლის გარშემო მოძრაობს ელექტრონები. პერენის მიხედვით, ორბიტებზე ელექტრონების მოძრაობის სიჩქარე შეესაბამება ძირითადი სპექტრული ხაზების სიხშირეს. ნაგაოკას მოდელში ელექტრონები წარმოქმნის პლანეტა სატურნის ანალოგიურ რგოლებს. ამრიგად, ვარაუდი ატომის პლანეტარული აგებულების შესახებ გამოითქვა რეზერფორდამდე გაცილებით ადრე. მაგრამ მაინც, რეზერფორდის პრიორიტეტი ამ საკითხში ეჭვგარეშეა, რადგან მისი მოდელი, განსხვავებით პერენისა და ნაგაოკას მოდელებისაგან, ემყარებოდა მტკიცედ დადგენილი ექსპერიმენტული ფაქტების ანალიზს. ამ დროის მოდელებიდან ყველაზე მეტი პოპულარობა ხვდა ჯონ ტომსონის სტატიკურ მოდელს. ჯონ ტომსონის მიხედვით ატომი დადებითად დამუხტული სფეროა, ამ სფეროს ერთ სიბრტყეში თავსდება ელექტრონები, რომლებიც იმყოფება რხევით მოძრაობაში. როცა ელექტრონები ბევრია, ისინი ლაგდება ცალკეული გარსების (შრეების) სახით. ჯ. ტომსონი შეეცადა ატომის აგებულება დაეკავშირებინა ქიმიური თვისებების პერიოდულობასთან. ატომში ელექტრონული გარსების სხვადასხვა კონფიგურაციის განხილვის საფუძველზე ტომსონმა გამოთვალა, რომ ამ კონფიგურაციების მდგრადობა იცვლება პერიოდულად ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან ერთად.

ანალოგიური მოდელი უფრო ადრე წამოაყენა ინგლისელმა ვილიამ ტომსონმა. ამ მოდელის მიხედვით დადებითად დამუხტულ სფეროში ელექტრონები დაჯგუფებულია გარკვეული მდგრადი კონფიგურაციების სახით.

3.2. რეზერვორდის ცდა. ატომის აღნაგობის პლანეტარული მოდელი

არსებული მოსაზრებების შესამოწმებლად და ატომის აღნაგობის უფრო ზუსტი მონაცემების მისაღებად ცდების სერია ჩაატარა ერნესტ რეზერფორდმა და მისმა მოწაფეებმა (პ. გეიგერი და ვ. მარსდენი, 1909 წ.). ისინი აკვირდებოდნენ α ნაწილაკების გაბნევას მეტალის თხელ ფირფიტაში გატარებისას (α -ნაწილაკები გამოიტყორცნება რადიოაქტიური ნივთიერების დაშლისას, მისი მასა არის 4 მ.ა.ე. და მუხტი +2, სიჩქარე 20000 კმ/წმ). გამოყენებული იყო სპეციალური ხელსაწყო, ე.წ. სპინტარისკოპი („სპინტარის“ ბერძნულად ნაპერწკალს ნიშნავს, „სკოპეო“- ვხედავ). ეს ხელსაწყო შექმნა კრუქსმა 1903 წელს. სპინტარისკოპი შედგება ეკრანისაგან, რომელიც დაფარულია ფლუორესცენციის ანუ სინათლის შთანთქმით გამონვეული ხანმოკლე ($\sim 10^{-10}$ წმ) ნათების უნარის მქონე ნივთიერებით, კერძოდ, თუთიის სულფიდით. α -ნაწილაკის ეკრანთან შეხებისას ადგილი აქვს ნერტილოვან ნათებას, რომელიც კარგად შეიმჩნევა მიკროსკოპში და მისი ეკრანთან შეხების ადგილს ხილულს ხდის.

α -ნაწილაკების წყაროს ათავსებდნენ ტყვიის ჭურჭელში, რომელიც ამ ნაწილაკების შთანთქმის უნარით ხასიათდება. ჭურჭელს ჰქონდა ხვრელი, საიდანაც ვრცელდებოდა ნაწილაკები, ე.ი. ჭურჭლიდან გამოდიოდა ნაწილაკების განსაზღვრული მიმართულების ნაკადი. ტყვიის ჭურჭელსა და ეკრანს შორის მოთავსებული იყო ოქროს მინიმალური სისქის ფირფიტა (ოქრო ყველა მეტალზე პლასტიკურია და მისგან ყველაზე თხელი ფირფიტის დამზადება შეიძლება). დაკვირვებამ აჩვენა, რომ α ნაწილაკების უდიდესი ნაწილი ამ ფირფიტაში გადიოდა მიმართულების შეუცვლელად (თუმცა ფირფიტის სისქე ასეულ ათასობით ატომის დიამეტრის ტოლი იყო), მცირე ნაწილი განიცდიდა გადახრას სხვადასხვა კუთხით, ხოლო იშვიათად – საშუალოდ ყოველი 8000 α ნაწილაკიდან ერთი უკან „აირეკლებოდა“.

ექსპერიმენტის შედეგებზე დაყრდნობით რეზერფორდმა შემდეგი დასკვნა გააკეთა: დადებითი მუხტის მქონე ნაწილაკების მიმართულების მნიშვნელოვანი ცვლილება და, მით უმეტეს, უკან დაბრუნება მხოლოდ დადებითად დამუხტულ ნაწილაკს შეუძლია, რომელსაც ატომში უნდა ეკავოს მცირე მოცულობა, რადგან ასეთი გზის გამრუდება α -ნაწილაკების მხოლოდ მცირე ნაწილმა განიცადა. რაც უფრო ახლოს მოხვდება α -ნაწილაკი ატომის შემადგენელ დადებით ნაწილაკთან და რაც უფრო მაღალია ამ დადებითი ნაწილაკის მუხტი, მით უფრო დიდია გადახრის კუთხე, ხოლო სანინალმდეგო მიმართულებით გავრცელება α -ნაწილაკის დადებით ნაწილაკთან უშუალო შეჯახების შედეგია. ასეთი შემთხვევების სიმცირე იმაზე მიანიშნებს, რომ ატომში დადებით ნაწილაკს უკავია ძალიან მცირე მოცულობა, მაგრამ ატომის მასა თითქმის მთლიანად მასშია თავმოყრილი, ე.ი. ატომში არის დადებითი მუხტის მატარებელი, დიდი მასის და მცირე მოცულობის ნაწილაკი, რომელსაც ატომგული უწოდეს. სხვადასხვა ელემენტის ატომბირთვთან მოქმედებისას α -ნაწილაკების გავრცელების გზა სხვადასხვა კუთხით იცვლება. რეზერფორდმა α -ნაწილაკების გაბნევის კუთხეების გაზომვით გაიანგა-

რიმა ზოგიერთი ელემენტის ატომგულის მუხტის სიდიდე, მაგალითად, Cu, Ag, Pt. ნაპოვნი სიდიდეები შესაბამისად არის 29.3, 46.3 და 77.4, რომლებიც თითქმის ემთხვევა ამ ელემენტების რიგით ნომრებს.

ჩატარებული ცდების საფუძველზე რეზერფორდმა შექმნა ატომის აღნაგობის პლანეტარული მოდელი. ატომი შედგება დადებითად დამუხტული ბირთვისა და მის გარშემო მოძრავი ელექტრონებისაგან, მსგავსად მზის გარშემო მოძრავი პლანეტებისა. რეზერფორდის მოდელი ემყარებოდა ექსპერიმენტულ მტკიცებას, რასაც ყველა მისი წინამორბედის მოდელი მოკლებული იყო. ამდენად, ის წარმოადგენდა მნიშვნელოვან მოვლენას ატომის აღნაგობის შეცნობის მიმართულებით. ამ მოდელის ძირითადმა პრინციპმა, რომ ატომში არის დადებითად დამუხტული ბირთვი და მის გარშემო მოძრავი ელექტრონები, დროს გაუძლო და დამტკიცებულია ექსპერიმენტით. მაგრამ, ამავე დროს, ეს მოდელი მნიშვნელოვან წინააღმდეგობებს შეიცავს. კერძოდ, რეზერფორდის თეორიას არ შეუძლია ახსნას ატომის მეტად მნიშვნელოვანი თვისება – მისი მდგრადობა. ელექტრონი, რომელიც ბრუნავს ბირთვის გარშემო, ელექტრომაგნიტური თეორიის თანახმად, ენერგიას უნდა ასხივებდეს, ამის შედეგად, კი დაირღვევა წონასწორობა ელექტრონის მოძრაობით გამოწვეულ ცენტრიდანულ ძალასა და ბირთვისა და ელექტრონის შორის არსებულ ცენტრისკენული მიზიდულობის ძალას შორის. წონასწორობის აღსადგენად ელექტრონმა უნდა გადაინაცვლოს ბირთვისაკენ. ამგვარად, ელექტრონი, რომელიც განუწყვეტლივ გამოასხივებს ენერგიას, წონასწორობის აღდგენის მიზნით, თანდათანობით მიუახლოვდება ბირთვს და ამოწურავს რა თავის ენერგიას, ბოლოს უნდა დაეცეს მას, რა შემთხვევაშიც ატომი შეწყვეტს არსებობას. ყოველივე ეს კი ეწინააღმდეგება ატომის რეალურ თვისებას, რომ ის წარმოადგენს მდგრად სისტემას და ძალზე დიდი ენერგიის მოქმედების გარეშე, შეუძლია დაუშლელად არსებობა ძალიან დიდი ხნის განმავლობაში.

გარდა ამისა, რეზერფორდის თეორიას არ შეუძლია ახსნას ატომური სპექტრების ხაზოვანი ხასიათი. ამ თეორიის მიხედვით ატომური სპექტრები უნდა იყოს უწყვეტი, რამდენადაც ბირთვის გარშემო მოძრავი ელექტრონი თანდათან უახლოვდება რა ბირთვს, განუწყვეტლივ უნდა იცვლიდეს მოძრაობის სიჩქარეს, რის გამოც, მის მიერ გამოსხივებული ტალღის სიხშირე, რომელიც განისაზღვრება ელექტრონის ბრუნვის სიჩქარით, აგრეთვე უნდა იცვლებოდეს განუწყვეტლივ. გამომდინარე აქედან, ატომების გამოსხივების სპექტრი უნდა ყოფილიყო უწყვეტი, რომელიც სინამდვილეს არ შეესაბამება.

3.3. ატომების გამოსხივების სპექტრები

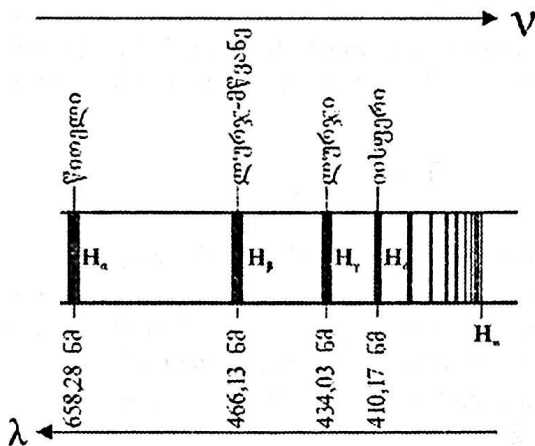
სპექტრებს, რომლებიც მიიღება სხეულების მიერ გამოსხივებული სხივების დამლთ, ეწოდება ემისიური. ისინი არიან უწყვეტი, ხაზოვანი და ზოლიანი. უწყვეტი სპექტრი აქვს გავარვარებულ მყარ და თხევად სხეულებს. აირების გამოსხივება გვაძლევს ხაზოვან სპექტრს, რომელიც შედგება ცალკეული ხაზებისაგან ან ზოლიან სპექტრს, რომელიც შედგება ზოლებისაგან. ხაზოვანი სპექტრი მიიღება ატომების გამოსხივებით, ხოლო ზოლიანი – მოლეკულების. ბევრი ხაზი ატომურ სპექ-

ტრებში შედგება რამდენიმე ერთმანეთთან ახლოს განლაგებული ხაზებისაგან და წარმოადგენენ მულტიპლეტებს. თუ მოვათავსებთ გამოსხივების წყაროს მაგნიტურ ველში, მოხდება ცალკეული ხაზების გახლეჩა – ერთი ხაზის ნაცვლად სპექტრში აღმოჩნდება რამდენიმე ახლოს განლაგებული ხაზი (ზეემანის ეფექტი). ელექტრულ ველში ანალოგიურ მოვლენას ეწოდება შტარკის ეფექტი.

ყველაზე მარტივია წყალბადის ატომის სპექტრი (ნახ. 3.1). ხილულ უბანში მასში არის მხოლოდ ოთხი ხაზი. მიმდებარე ულტრაიისფერ უბანში არის კიდევ რამდენიმე ხაზი, რომლებიც აღნიშნულ ოთხ ხაზთან ერთად ქმნიან ბალმერის სერიას. მან აჩვენა, რომ ამ სერიის ტალღური რიცხვები $\bar{\nu}$ ძალიან ზუსტად გამოისახება ფორმულით:

$$\bar{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.1),$$

სადაც $R_{\infty} = 109678 \text{ სმ}^{-1}$. მას რიდბერგის მუდმივა ეწოდება. $n = 3, 4, 5, \dots$



ნახაზი 3.1. წყალბადის ატომური სპექტრი ხილულ და ახლო ულტრაიისფერ უბნებში (ბალმერის სერია)

შორეულ ულტრაიისფერ და ინფრანითელ უბნებში აღმოჩენილ იქნა რამდენიმე სერია. მათი ხაზებისათვის ტალღური რიცხვის ზოგადი ფორმულა შემდეგია:

$$\bar{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3.2)$$

სადაც $n_2 > n_1$.

სერიას, რომლისთვისაც $n_1=1$, ეწოდება ლაიმანის სერია (შორეული ულტრაიისფერი უბანი). სერიას, რომლისთვისაც $n_1=2$, ეწოდება ბალმერის სერია (ხილული და ახლო ულტრაიისფერი უბნები). სერიას, რომლისთვისაც $n_1=3$, ეწოდება პაშენის სერია (ინფრანითელი უბანი). სერი-

ას, რომლისთვისაც $n_1=4$, ეწოდება ბრეკეტის სერია (ინფრანითელი უბანი). სერიას, რომლისთვისაც $n_1=5$, ეწოდება პფუნდის სერია (ინფრანითელი უბანი).

ტალღური რიცხვი $\bar{\nu}$ არის ტალღის სიგრძის შებრუნებული სიდიდე: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, ის იზომება სმ^{-1} -ებში. ტალღური რიცხვი ახასიათებს რხევის სიხშირეს $\nu = c \bar{\nu}$, სადაც c სინათლის სიჩქარეა.

ამ დროისათვის უკვე ცნობილი იყო, რომ ნებისმიერი სპექტრული ხაზის (ატომის გამოსხივების სპექტრში) შესაბამისი რხევის სიხშირე (ან ტალღური რიცხვი ν) შეიძლება გამოისახოს ორი სიდიდის $T(n_1)$ და $T(n_2)$ სხვაობით (1899 წ., რიდბერგი). T -ს უწოდეს სპექტრული თერმი, რომელიც შესაბამისი ფუნქციების რიცხობრივ მნიშვნელობებს წარმოადგენს (სიტყვა „თერმი“, ზოგადად, ალგებრული განტოლების ნევრს აღნიშნავს; სიმბოლო $T(n)$ აღნიშნავს n -ის ფუნქციას). n_1 და n_2 მთელი რიცხვებია; ამასთან, $n_2 > n_1$.

წყალბადის ატომისათვის (H), He -ის ერთმუხტიანი იონისათვის (He^+), ლითიუმის ორმუხტიანი იონისათვის Li^{2+} და სხვა ამ ტიპის ნაწილაკებისათვის თერმი შეიძლება შემდეგი განტოლებით გამოვსახოთ:

$$T = \frac{R_{\infty} Z^2}{(n + \alpha)^2}, \quad (3.3)$$

სადაც $\alpha < 1$ და მოცემული სერიის ხაზებისათვის მუდმივია.

სხვადასხვა სერიისათვის შესწორება α აღინიშნება s, p, d, f ასოებით. ეს აღნიშვნები წარმოადგენენ სერიების ინგლისური სახელწოდების პირველ ასოებს: „sharp“ – მკვეთრი, „principal“ – მთავარი, „diffuse“ – დიფუზური, „fundamental“ – ფუნდამენტური. აქაც, ნეიტრალური ატომების სერიებისათვის $Z=1$, ერთმუხტიანი იონებისათვის $Z=2$ და ა.შ.

ამრიგად, აღმოჩნდა, რომ სპექტრული ხაზების უსასრულოდ დიდი რიცხვი აინერება შედარებით მარტივი დამოკიდებულებით, რომელთა დამახასიათებელი თავისებურებაა მთელირიცხვა პარამეტრების არსებობა.

გახურებული სხეულების სპექტრებში, ტალღის სიგრძისაგან სხივური ენერჯიის განაწილების დამოკიდებულების ასახსნელად, 1900 წელს გერმანელმა ფიზიკოს-თეორეტიკოსმა მაქს პლანკმა განავითარა თეორია, რომლის თანახმად მყარ სხეულებში რხევადი ატომების მიერ ენერჯია გადაიცემა არა უწყვეტად, არამედ ცალკეული უმცირესი განუყოფელი ულუფებით – კვანტებით. კვანტის ენერჯია E დამოკიდებულია გამოსხივების ν სიხშირეზე შემდეგნაირად:

$$E = h\nu, \quad (3.4)$$

სადაც $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ ჯ·წმ. მას ეწოდება პლანკის მუდმივა, განტოლებას კი პლანკის განტოლებას.

შემდგომში, ალბერტ აინშტაინმა, პლანკის შეხედულებები ენერგიის დისკრეტულობაზე გაავრცელა ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებაზე, აღნიშნა, რომ ის შეიძლება განვიხილოთ როგორც კვანტების (ფოტონების) ნაკადი.

რამდენადაც ყოველი სპექტრული ხაზი ხასიათდება მკაცრად განსაზღვრული ტალღის სიგრძით და აქედან გამომდინარე განსაზღვრული სიხშირით, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ეს იმას ნიშნავს, რომ ატომებს შეუძლიათ გამოასხივონ მხოლოდ მკაცრად განსაზღვრული ენერგიის სინათლის კვანტი.

გამოასხივებს რა სინათლის კვანტს, ატომი გადადის ერთი ენერგეტიკული მდგომარეობიდან, ენერგიით E_2 , მეორეში, ენერგიით E_1 . პლანკის განტოლების თანახმად:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (3.5)$$

ან

$$\bar{\nu} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} \quad (3.6)$$

ატომში ელექტრონის ენერგია დაკავშირებულია თერმთან თანაფარდობით:

$$E = -hcT, \text{ აქედან: } -T = \frac{E}{hc} \quad (3.7)$$

ამგვარად, სპექტრული თერმები ახასიათებს ელექტრონების ენერგიას ატომებში. ყოველი ატომის სპექტრს აქვს თავისი თერმების წყება, და აქედან გამომდინარე, მოცემულ ატომში ელექტრონებს შეუძლიათ ჰქონდეთ არა ნებისმიერი, არამედ მკაცრად განსაზღვრული ენერგეტიკული მნიშვნელობების რიგი, ამბობენ, რომ ის დაკვანტულია (იკვანტება). ატომის აღნაგობის თეორიამ უნდა ახსნას ატომებში ელექტრონების E ენერგიის დაკვანტვა, რომელიც დიდი სიზუსტით განისაზღვრება სპექტრული მონაცემებიდან მე-(3.7) თანაფარდობით.

ნიშანი „მინუსი“ იმიტომაა, რომ ნულოვანი ენერგიის მდგომარეობად მიღებულია ისეთი მდგომარეობა, როცა ელექტრონი ნულოვანი კინეტიკური ენერგიით დაშორებულია ატომიდან უსასრულოდ დიდ მანძილზე. ატომის ბირთვთან ელექტრონის მიახლოებისას მისი ენერგია მცირდება, ე.ი. ხდება უარყოფითი სიდიდე, რომლის აბსოლუტური მნიშვნელობა იზრდება ბირთვსა და ელექტრონს შორის მანძილის შემცირებისას.

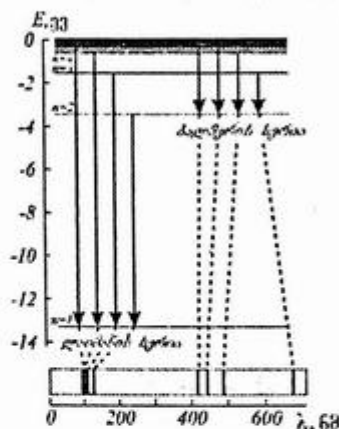
წყალბადის ატომისათვის მიიღება:

$$E = -\frac{hcR_\infty}{n^2} \quad (3.8).$$

რადგანაც ელექტრონების ენერგია ატომებში იკვანტება, ამბობენ, რომ ატომებში არსებობს ელექტრონების განსაზღვრული ენერგიის

დონეები (ან ენერგეტიკული დონეები). მოლეკულური სპექტრების შესწავლა მიუთითებს, რომ მოლეკულებშიც არის ელექტრონების დასაშვები ენერგიის დონეების წყება. წყალბადის ატომში ენერგიის დონეები გამოსახულია ნახ. 3.2-ზე, რომელიც ხსნის აგრეთვე სპექტრული ხაზების წარმოშობას ელექტრონების გადასვლისას ენერგიის ერთი დონიდან მეორეზე.

სპექტრული მონაცემების გარდა, არის კიდევ ბევრი სხვა ფაქტი, რომელიც ადასტურებს, რომ ატომში ელექტრონებს აქვთ მკაცრად განსაზღვრული ენერგიები.



ნახაზი 3.2. ელექტრონის ენერგეტიკული დონეები წყალბადის ატომში

3.4. ბორის თეორია

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, მეცნიერების მიერ ატომის აღნაგობის რამდენიმე მოდელი იქნა მოწოდებული, რომელთა შორის ყველაზე მნიშვნელოვანია რეზერფორდის პლანეტარული მოდელი, რამდენადაც ის ზუსტ ექსპერიმენტულ მონაცემებს ეფუძნებოდა. ამავე დროს, ეს მოდელი მნიშვნელოვან წინააღმდეგობებს მოიცავდა, რომელთა ახსნა შეძლო დანიელმა მეცნიერმა ნილს ბორმა. 1913 წელს მან შეიმუშავა თეორია, რომელშიც ერთმანეთს დაუკავშირა ატომის ბირთვული მოდელი და მაქს პლანკის სინათლის კვანტური თეორია. ამ უკანასკნელის თანახმად, სხეულის მიერ სინათლის ენერგიის შთანთქმვა ან გამოსხივება ხდება არა უწყვეტად, არამედ წყვეტილად – დისკრეტულად, ცალკეული ულუფების – კვანტების სახით. ბორმა, რომელიც ემყარებოდა გამოსხივების დისკრეტულ ხასიათს, ჩათვალა, რომ ელექტრონის ენერგია ატომში იცვლება არა უწყვეტად, არამედ დისკრეტულად. ამდენად, ატომში შესაძლებელია ელექტრონის მხოლოდ გარკვეული მდგომარეობები, ან სხვა სიტყვებით – ატომში ელექტრონის ენერგეტიკული მდგომარეობები დაკვანტულია. თავისი თეორიის ძირითადი დებულებები ბორმა ჩამოაყალიბა პოსტულატების სახით, რომლებიც შემდეგში მდგომარეობს:

1. ელექტრონი ბირთვის გარშემო ბრუნავს არა ნებისმიერ, არამედ მკაცრად განსაზღვრულ, ე.წ. სტაციონარულ წრიულ ორბიტებზე.

2. სტაციონარულ ორბიტაზე მოძრაობისას ელექტრონი არ ასხივებს და არ შთანთქავს ენერგიას.

3. ელექტრონის მიერ ენერგიის გამოსხივება ან შთანთქმა ხდება ნახტომისებურად, ერთი სტაციონარული ორბიტიდან მეორეზე გადასვლისას. ბირთვთან ახლოს მდებარე ორბიტიდან, უფრო დაცილებულ ორბიტაზე გადასვლა ხორციელდება ენერგიის შთანთქმის შედეგად და პირიქით – დაცილებული ორბიტიდან ბირთვთან უფრო ახლოს მდებარე ორბიტაზე გადასვლა დაკავშირებულია ენერგიის გამოსხივებასთან. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების კვანტის ენერგია ტოლია სანყის და საბოლოო მდგომარეობებში ატომის ენერგიების სხვაობებისა. $E = h\nu$ -დან:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu_2 - h\nu_1$$

ბორმა სტაციონარული ორბიტის მდგრადობის და ელექტრონის სტაციონარულ ორბიტაზე სრული ენერგიის გამოთვლის პირობების გათვალისწინებით გამოიყვანა სტაციონარული ორბიტის რადიუსის, მასზე ელექტრონის მოძრაობის სიჩქარისა და ენერგიის გამოსათვლელი ფორმულები:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{kme^2};$$

$$v = \frac{ke^2}{n\hbar};$$

$$E = -\frac{mk^2e^4}{2n^2\hbar^2}$$

როგორც შემდეგ დადასტურდა, ენერგიის ეს მნიშვნელობა კარგ შესაბამისობაში მოდის წყალბადის ატომისათვის შრედინგერის განტოლების ამოხსნის გზით მიღებულ გამოსახულებასთან.

ბორის პოსტულატების მათემატიკური აღწერა

კლასიკური მექანიკის მიხედვით ცენტრის გარშემო რაიმე ნაწილაკის ბრუნვა განისაზღვრება მოძრაობის რაოდენობის მომენტიტით mvr , სადაც m ნაწილაკის მასაა, v – სიჩქარე, r – ბრუნვის რადიუსი. წინსვლითი (გადატანითი) მოძრაობის ენერგია გამოსახება იმპულსით – სხეულის მოძრაობის სიჩქარის ნამრავლიტ მის მასაზე. ბრუნვითი მოძრაობის დროს იმპულსის როლს ასრულებს მოძრაობის რაოდენობის (იმპულსის) მომენტი mvr . როგორც აღვნიშნეთ, ბორმა დაუშვა, რომ ელექტრონის ენერგია ატომში იცვლება ნახტომისებურად, ცალკეული ულუფებით – კვანტებით. მაშინ იმპულსიც (ამ შემთხვევაში მოძრაობის

რაოდენობის მომენტი) უნდა შეიცვალოს ნახტომისებურად. ბორმა ივარაუდა, რომ იმპულსის შეცვლა ხდება ისეთნაირად, რომ იგი შეიძლება უდრიდეს მხოლოდ მთელ რიცხვჯერ აღებულ $h/2\pi$ -ს, სადაც h პლანკის მუდმივაა. მაშინ ბორის პირველი პოსტულატის მათემატიკური გამოსახულება იქნება:

$$mvr = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (3.9)$$

$$h = \frac{h}{2\pi}, \text{ ე.ი. } m_e v r = nh \quad (3.10)$$

$$r = nh/m_e v \quad (3.11)$$

(3.11) განტოლების შესაბამისად, წყალბადის ელექტრონის ბრუნვის მინიმალური რადიუსი და, მაშასადამე, მინიმალური ენერგიაც, შეესაბამება $n = 1$. ელექტრონის ამ მდგომარეობას ეწოდება ნორმალური ანუ ძირითადი. თუ წყალბადის ატომში ელექტრონი გადავა უფრო დაშორებულ ორბიტაზე, რომელსაც შეესაბამება $n = 2, 3, \dots$ ატომის ასეთ მდგომარეობას ეწოდება ალგზნებული.

იმისათვის, რათა ორბიტა, რომელზედაც ელექტრონი მოძრაობს, იყოს მდგრადი – სტაციონარული, საჭიროა, რომ ბირთვისა და ელექტრონის შორის მიზიდულობის ძალა, რომელიც ცენტრისკენული ძალის როლში გამოდის, გაუტოლდეს ცენტრიდანულ ძალას. ცენტრიდანული ძალა გამოისახება ფარდობით:

$$E_{\text{ცენტ.}} = \frac{m_e v^2}{r},$$

სადაც, m_e – ელექტრონის მასაა, v – მისი სიჩქარე, r – ბრუნვის რადიუსი. კულონის კანონის თანახმად, ატომის ბირთვისა და ელექტრონის შორის მიზიდულობა გამოისახება ფორმულით $E_{\text{გაზ.}} = ke^2/r$, სადაც e – ელექტრონის მუხტია, რომელიც წყალბადის ატომის ბირთვის მუხტის ტოლია. ორბიტის მდგრადობის პირობა მათემატიკურად ასე ჩაინერება:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2}$$

$$m_e v^2 = ke^2/r, \quad (3.12)$$

სადაც k არის პროპორციულობის კოეფიციენტი და ის ტოლია: $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ (ϵ_0 -ს ეწოდება ვაკუუმის დიელექტრული შეღწევადობა და მისი

მნიშვნელობა $8.854 \cdot 10^{-12}$ ფ/მ-ის ტოლია).

განტოლებების შეპირისპირებით მივიღებთ ტოლობებს, რომლებიდანაც შეიძლება ელექტრონის ბრუნვის სიჩქარისა და ბრუნვის რადიუსის გამოთვლა.

ხოლო (3.11)-დან:

$$r = \frac{ke^2}{mv^2} \quad (3.13)$$

(3.11)-ს და (3.13)-ს შეპირისპირებით ატომის სტაციონარულ ორბიტაზე ელექტრონის ბრუნვის სიჩქარე იქნება:

$$\frac{n\hbar}{mv} = \frac{ke^2}{mv^2} \quad (3.14)$$

$$v = \frac{ke^2}{n\hbar} \quad (3.15)$$

(3.15)-ის ჩასმით (3.10)-ში მივიღებთ r -ის გამოსათვლელ ფორმულას:

$$r = \frac{n^2\hbar^2}{kme^2} \quad (3.16)$$

n სიდიდეს მთავარი კვანტური რიცხვი ეწოდა. როცა $n = 1$, მაშინ წყალბადის ატომში ბორის პირველი სტაციონარული ორბიტის რადიუსია $0.529 \cdot 10^{-8}$ სმ, ხოლო ელექტრონის მოძრაობის სიჩქარე ამ ორბიტაზე 2200 კმ/წმ ($r_1 = 0.529 \cdot 10^{-8}$ სმ $\approx 0.529 \text{ \AA} \approx 52.9 \text{ პმ}$; $1 \text{ პმ} = 10^{-12} \text{ მ}$).

რადგანაც ვიცით ორბიტის მდგრადობის პირობა, შეგვიძლია გამოვთვალოთ ამ ორბიტაზე მოძრავი ელექტრონის ენერგია. ელექტრონის სრული ენერგია მისი კინეტიკური (T) და პოტენციური ენერგიების (U) ჯამის ტოლია. მოძრავი ელექტრონის კინეტიკური ენერგია $T = \frac{mv^2}{2}$,

ხოლო პოტენციური $U = -\frac{ke^2}{r}$. პოტენციური ენერგია უარყოფითია, რადგან ურთიერთმოქმედ ნაწილაკებს აქვს საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტები. მაშინ:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ke^2}{r} \quad (3.17)$$

(3.12)-ს ჩასმით (3.17)-ში მივიღებთ:

$$E = 1/2 \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{r} = -1/2 \frac{ke^2}{r} \quad (3.18)$$

(3.18)-ში (3.16)-ს ჩასმით მივიღებთ:

$$E = -\frac{mk^2e^4}{2n^2\hbar^2} \quad (3.19)$$

ეს თეორიული ფორმულა ეთანხმება წყალბადის ატომისათვის ექსპერიმენტით მიღებულს 3.8.

მათი ერთობლივი ამოხსნა გვაძლევს ე.წ. რიდბერგის მუდმივას (R_∞) თეორიულ გამოსახულებას:

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{ch^3}, \quad (3.20)$$

რომელიც იძლევა ცდით მიღებულ სიდიდესთან ძალიან მიახლოებულს. სრული თანხვედნა ბორის თეორიით გამოთვლილისა ექსპერიმენტთან მიიღება, თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ ელექტრონი და ბირთვი ბრუნავს საერთო მასების ცენტრის ირგვლივ. მაშინ R_∞ -ის გამოსახულებაში m -ის ნაცვლად უნდა ვისარგებლოთ ელექტრონის დაყვანილი მასით m^* , რომელიც ტოლია:

$$m^* = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}, \quad (3.21)$$

სადაც M არის ბირთვის მასა.

(3.18) არის ბორის მეორე პოსტულატის მათემატიკური გამოსახულება. ამ ტოლობაში ყველა სიდიდე, გარდა n -ისა, მუდმივია. ამიტომ ცხადი ხდება, რომ ელექტრონის ენერგია ატომში განისაზღვრება მთავარი კვანტური რიცხვის მნიშვნელობით.

ბორის პოსტულატები მკვეთრად ეწინააღმდეგებოდა კლასიკური ფიზიკის ნარმოდგენებს, მაგრამ მისმა თეორიამ მაშინვე ჰპოვა დიდი აღიარება. ბორის გამოთვლები წყალბადის ატომისათვის ბრწყინვალედ დაემთხვა ექსპერიმენტის შედეგებს. უფრო მეტიც, თავისი თეორიის საფუძველზე იწინასწარმეტყველა წყალბადის უცნობი სპექტრული სერიების არსებობა, რაც მომავალში მართლაც დადასტურდა (რიდბერგის მუდმივას გამოთვლის შედეგები დაემთხვა ექსპერიმენტის შედეგებს).

მაგრამ ბორის თეორიის ტრიუმფი მაინც სრული არ იყო. მალე გამოირკვა, რომ იგი ზუსტად ხსნის მხოლოდ წყალბადის ატომის აგებულებას. უფრო რთული ატომებისათვის თეორია იძლეოდა მხოლოდ თვისებრივად მიახლოებით სურათს.

1916 წელს, გერმანელმა არნოლდ ზომერფელდმა დაუშვა, რომ ელექტრონები მოძრაობს არა მხოლოდ წრიულ, არამედ ელიფსურ ორბიტებზეც. ასეთი სრულყოფის მიუხედავად ბორ-ზომერფელდის თეორია მაინც უძლური აღმოჩნდა მთელი რიგი საკითხების გასარკვევად.

3.5. ბორ-ზომერფელდის თეორიის ძირითადი ნაკლოვანებები

ბორ-ზომერფელდის თეორიას, მისი უდიდესი მნიშვნელობის მიუხედავად გააჩნია მთელი რიგი არსებითი ნაკლოვანებები, რომელთა შორის განსაკუთრებით აღსანიშნავია შემდეგი:

1. ამ თეორიაში კლასიკური ფიზიკის, კერძოდ, ნაწილაკების მოძრაობის კანონები, მექანიკურად არის შერწყმული დაკვანტვის წესებთან, ე.ი. იგი არის „ჰიბრიდი“ შეუთავსებელი დებულებებისა.

2. წყალბად-ატომის უმარტივეს შემთხვევაშიც კი, ამ თეორიის ფარგლებში შესაძლებელია მხოლოდ განისაზღვროს გამოსხივების სიხშირე ან სპექტრული ხაზის შესაბამისი ტალღის სიგრძე; რაც შეეხება მათ ინტენსიურობას, მისი გამოთვლა, შესაბამისი მოდელის ფარგლებში, ვერ ხერხდება.

3. ბორ-ზომერფელდის თეორიას არ ძალუძს მრავალელექტრონიანი ატომების სტრუქტურის აღწერა, კერძოდ, უკვე ჰელიუმის შემთხვევაში იგი აწყდება გადაულახავ ნინაალმდეგობას.

4. ეს თეორია ვერ ხსნის წყალბადის ატომის გამოსხივების (ემისიური) სპექტრის ზენზინდა სტრუქტურას (ზეემანის ანომალურ ეფექტს, რომლის თანახმად მაგნიტურ ველში ადგილი აქვს სპექტრული ხაზების „დახლეჩას“ ანუ ზენზინდა სტრუქტურის გამოვლენას);

5. ბორ-ზომერფელდის თეორიის ფარგლებში შეუძლებელია ქიმიური ბმის ბუნების რაოდენობრივი ახსნა. მაგალითად, H_2^+ (მოლეკულური იონის) ბმის გახლეჩის ენერგია ამ თეორიის მიხედვით უარყოფითია მაშინ, როდესაც ამ ბმის გახლეჩის ენერგია +255 კჯ/მოლის ტოლია.

მიუხედავად ამ თეორიების პროგრესული ხასიათისა, მათ ვერ შეძლეს სრულყოფილად დაეხასიათებინათ ატომის აღნაგობა.

ბორ-ზომერფელდის თეორია არის იმის დამადასტურებელი, რომ ბუნების კანონების (რომლებიც სამართლიანია მაკროსამყაროსათვის) მექანიკური გადატანა მიკროსამყაროში მართებული არ არის. მიკრონაწილაკები: ატომები, ელექტრონები, ფოტონები არ ექვემდებარებიან მაკროსხეულებისათვის არსებულ კანონებს; ამიტომ დღის წესრიგში დადგა ახალი, უფრო სრულყოფილი თეორიის შექმნის აუცილებლობა. ეს თეორია აღმოჩნდა კვანტური ანუ ტალღური მექანიკა.

3.6. ატომის აგებულების კვანტური თეორიის ელემენტები. მიკრონაწილაკების კორპუსკულურ-ტალღური დუალიზმი

ბორის თეორიისაგან განსხვავებით, კვანტური მექანიკა უარყოფს ელექტრონების მოძრაობას ფიქსირებულ ორბიტებზე. ის ელექტრონების მოძრაობას ანიჭებს ალბათურ (სტატისტიკურ) ხასიათს. ამავე დროს კვანტური მექანიკა გამოდის იმ მოსაზრებიდან, რომ ელექტრონს ახასიათებს როგორც ნაწილაკის, ისე ტალღური ბუნება (ტალღის თვისებები აინერება ტალღური ფუნქციით – სინუსოიდით). ამ მოვლენას კორპუსკულურ-ტალღური დუალიზმი (ორბუნებოვნება) ეწოდება. პირველად ასეთი ორბუნებოვნება დადგინდა სინათლისათვის. სინათლის ტალღურ ბუნებაზე მიუთითებდა დიფრაქციისა და ინტერფერენციის მოვლენები;

კორპუსკულურზე კი - ფოტოეფექტის (მაგალითად, მეტალების მიერ ელექტრონების გამოსხივება მათი განათებისას) მოვლენა (გეორგ ჰერცი).

ფოტოეფექტი ეწოდება მეტალებისა და ნახევარგამტარების მიერ ელექტრონების გამოსხივებას მათი განათებისას, დასხივებისას. სინათლის ტალღური თეორიის თანახმად, გამოტყორცნილი ელექტრონების ენერგია E პროპორციული უნდა იყოს განათებულობისა. მაგრამ ცდა აჩვენებს, რომ E არ არის დამოკიდებული განათებულობაზე. აღმოჩნდა, რომ ელექტრონების მაქსიმალური ენერგია $E_{\text{მაქ}}$ შეესაბამება აინშტაინის კანონს ფოტოეფექტისათვის:

$$E_{\text{მაქ}} = hv - A, \quad (3.22)$$

სადაც A არის მეტალიდან ელექტრონის გამოსვლის მუშაობა.

ეს განტოლება მიიღება, თუ დავუშვებთ, რომ ფოტონი არის ნაწილაკი, რომელიც ფლობს hv ენერგიას და რომელსაც იგი გადასცემს ელექტრონებს მეტალში.

ამგვარად, ფოტოეფექტი სრულიად განსაზღვრულად მიუთითებს გამოსხივების კორპუსკულურ ბუნებაზე, ხოლო ინტერფერენცია და დიფრაქცია ასევე განსაზღვრულად მიუთითებს სინათლის ტალღურ ბუნებაზე. აქედან გამომდინარეობს დასკვნა, რომ ფოტონების მოძრაობა ხასიათდება განსაკუთრებული კანონებით, რომლებშიც შერწყმულია როგორც კორპუსკულური, ისე ტალღური მახასიათებლები.

კვანტურმა თეორიამ გააერთიანა და ახსნა სინათლის ორბუნებოვნება. ამ თეორიის მიხედვით სინათლის გამოსხივება ხდება ელექტრომაგნიტური ტალღების სახით, მაგრამ არა უწყვეტად, არამედ წყვეტილად, ცალკეული ულუფების, ანუ კვანტების სახით, რომლის ენერგია (E) გამოსხივების სიხშირეზე (ν) დამოკიდებული: $E = h\nu$ (მაქს პლანკის განტოლება). ალბერტ აინშტაინმა დაამტკიცა, რომ ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას აქვს როგორც ტალღის, ისე ნაწილაკის (კორპუსკულის) თვისებები.

ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ნაწილაკს ეწოდება ფოტონი, რომლის ტალღური თვისებები აინერება განტოლებით:

$$\lambda\nu = c$$

ხოლო კორპუსკულური - მაქს პლანკის განტოლებით:

$$E = h\nu$$

ალბერტ აინშტაინის ცნობილი ($E = mc^2$) განტოლების და მაქს პლანკის ზემოთ მოტანილი განტოლების შეპირისპირებით ვიღებთ:

$$h\nu = mc^2$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ $\nu = c/\lambda$, მაშინ:

$$hc/\lambda = mc^2.$$

$$\text{საიდანაც: } \lambda = h/mc \quad (3.23)$$

ტოლობა (3.23) მიღებულია იმ ვარაუდით, რომ ფოტონს ახასიათებს როგორც კორპუსკულური, ისე ტალღური თვისებები. ამ განტოლებამ ჩადებულია სინათლის ორბუნებოვნება.

ფრანგმა მეცნიერმა ლუი დე ბროილმა გააკეთა გენიალური აღმოჩენა, როდესაც დაუშვა, რომ კორპუსკულურ-ტალღური ბუნება აქვს ნე-

ბისმიერ მიკრონანილაკს და კერძოდ, ელექტრონსაც. თუ მის მოძრაობას განვიხილავთ როგორც ტალღურ პროცესს, მისთვის გამოიყვანება განტოლება, სადაც ერთმანეთთან დაკავშირებულია ელექტრონის, ზოგადად ნანილაკის მასა (კორპუსკულური თვისება) და ტალღის სიგრძე (ატალღური თვისება):

$$\lambda = h/m_e v_e, \quad (3.24)$$

სადაც m_e ელექტრონის მასაა, λ – ტალღის სიგრძე, v_e – მოძრაობის სიჩქარე.

ტალღებს, რომელიც შეესაბამება მოძრავ მიკრონანილაკებს, დე ბროილის ტალღები უწოდეს.

დე ბროილის ვარაუდი შემდგომში დადასტურდა. 1927 წელს ამერიკელმა ფიზიკოსებმა კლინტონ ჯოზეფ დევისონმა და ლესტერ ჰალბერტ ჯერმერმა აღმოაჩინეს ელექტრონების დიფრაქცია, რაც ელექტრონების ტალღურ ბუნებაზე მიუთითებდა. შემდეგში დადგინდა, რომ სხვა ნანილაკებსაც (მაგალითად, ნეიტრონები, ნყალბადის მოლეკულები, ჰელიუმის ატომები და ა.შ.) ახასიათებს დიფრაქცია, რომლებიც სხვადასხვა სტრუქტურული გამოკვლევებისათვის გამოიყენება. ამგვარად, მიკროობიექტების ორმაგი – კორპუსკულურ-ტალღური ბუნება წარმოადგენს საიმედოდ დადგენილ ფაქტს.

თუ გამოვითვლით სხვადასხვა ობიექტისათვის λ -ს მნიშვნელობას, მაშინ აღმოჩნდება, რომ მაკროობიექტებისათვის ეს მნიშვნელობები უსასარულოდ მცირეა. ასე, მაგალითად, 1 გ მასის ნანილაკისათვის, რომელიც მოძრაობს 1 სმ/წმ სიჩქარით, $\lambda = 6.6 \cdot 10^{-27}$ სმ. მაკროობიექტების ტალღური თვისებები არაფერში არ მყდავნდება. თუ ტალღის სიგრძე მნიშვნელოვნად მცირეა ატომის ზომაზე ($\sim 10^{-8}$), მაშინ შეუძლებელია ავაგოთ დიფრაქციული მესერი ან სხვა რომელიმე ხელსაწყო, რომელიც აღმოაჩინს ნანილაკის ტალღურ ბუნებას. სხვა საქმეა მიკრონანილაკები. მაგალითად, 1 ვ პოტენციალით აჩქარებული ელექტრონისათვის, როცა $v = 5.92 \cdot 10^7$ სმ/წმ, $\lambda = 1.23 \cdot 10^{-7}$ სმ.

ელექტრონების (ან სხვა მიკრონანილაკების) ნაკადის დიფრაქციულ მესერში გავლის შედეგად ამ ნაკადის ინტენსივობა ერთი მიმართულებით იზრდება, ხოლო მეორე მიმართულებით მცირდება, როგორც ეს დამახასიათებელია ტალღებისათვის, რომელთა ტალღის სიგრძე შეესაბამება დე ბროილის განტოლებას. ელექტრონების ნაკადის ინტენსივობა განსაზღვრავს ეკრანის სხვადასხვა უბანზე ელექტრონების მოხვედრის ალბათობას.

ამგვარად, სივრცეში მიკრონანილაკების მოძრაობის ხასიათი, ყოფნის ალბათობის განაწილება აღინერება კანონზომიერებით, რომლებიც ანალოგიურია ტალღური მოძრაობის კანონზომიერებისა. ამაში ვლინდება მიკრონანილაკების ორმაგი – კორპუსკულურ-ტალღური ბუნება, ანუ მათი კორპუსკულურ-ტალღური დუალიზმი, რაც კვანტური მექანიკის ერთ-ერთ ძირითად დებულებას წარმოადგენს.

კვანტური მექანიკის მეორე ძირითადი დებულებაა ე.წ. განუზღვრელობის პრინციპი (ვერნერ კარლ ჰაიზენბერგი, 1927 წ).

ეს პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს. შეუძლებელია ერთდროულად ზუსტად განისაზღვროს მიკრონანილაკის მოძრაობის სიჩქარე (იმპულსი) და ადგილმდებარეობა (კოორდინატი). რაც უფრო ზუსტად

განისაზღვრება მიკრონანილაკის კოორდინატი (x), მით უფრო განუზღ-
ვრელი ხდება მისი იმპულსი და პირიქით, რაც უფრო ზუსტად არის
ცნობილი იმპულსი, მით უფრო განუსაზღვრელია კოორდინატი. გა-
ნუზღვრელობის თანაფარდობას აქვს შემდეგი სახე:

$$\Delta x \Delta P_x \geq \hbar \text{ ან } \Delta x \Delta V_x \geq \hbar/m, \quad (3.25)$$

სადაც Δx არის ნანილაკის მდებარეობის კოორდინატის განუზღ-
ვრელობა, ΔP_x და ΔV_x – იმპულსისა და სიჩქარის მდგენლების (x კოორდინატის
მიმართულებით) განუზღვრელობა, m – მიკრონანილაკის მასა.

რამდენადაც სიდიდე \hbar , რომელიც შედის განუზღვრელობის თანაფარ-
დობაში, ძალიან მცირეა, m კი დიდი, მაკროობიექტებისათვის კოორდინატი-
ბისა და იმპულსების მნიშვნელობების განუზღვრელობა სრულად უმნიშვნე-
ლოა, მათ მიერ განპირობებული ეფექტები ვერც ერთი ხელსაწყოთი ვერ გა-
მოვლინდება. მაკროობიექტების მოძრაობის აღწერისას საჭიროა განვიხი-
ლოთ მათი ზუსტი ტრაექტორია და ვისარგებლოთ კლასიკური მექანიკით.

3.7. შრედინგერის განტოლება. ტალღური ფუნქცია

1925-1926 წლებში ჰაიზენბერგმა და შრედინგერმა შეიმუშავეს ახა-
ლი მექანიკა, რომელიც აღწერდა მიკრონანილაკების მოძრაობას. მიკ-
როობიექტების მექანიკამ მიიღო სახელწოდება: „კვანტური მექანიკა“. ნიუტონის
კანონებზე დამყარებულ მექანიკას, რომელიც აღწერს მაკ-
როსხეულების მოძრაობას, უწოდებენ კლასიკურ მექანიკას.

ბორ-ზომერფელდის თეორიისაგან განსხვავებით კვანტური მექანი-
კა არ წარმოადგენს კლასიკური მექანიკის კანონების დაკვანტვის წე-
სებთან ხელოვნურ შეერთებას. ეს არის მწყობრი თეორია, დამყარებუ-
ლი ცნებების სისტემაზე, რომელიც არ შეიცავს წინააღმდეგობებს. ყვე-
ლა შედეგი, მიღებული კვანტური მექანიკის საფუძველზე, სრულ შესა-
ბამისობაშია ექსპერიმენტთან.

მიკრონანილაკების მოძრაობა კვანტურ მექანიკაში აღწერება შრედინ-
გერის განტოლებით, რომელიც ასრულებს იგივე როლს, რასაც კლასიკურ
მექანიკაში ნიუტონის კანონები. როგორც ნიუტონის კანონები, ისე ეს გან-
ტოლება, შეუძლებელია გამოვიყვანოთ რომელიმე სხვა ფუნდამენტური დე-
ბულებიდან. ის მიღებულ იქნა შრედინგერის მიერ კლასიკური მექანიკისა
და ოპტიკის კანონზომიერებებს შორის ანალოგიის ანალიზის საფუძველზე.

შრედინგერის განტოლება წარმოადგენს დიფერენციალურ განტო-
ლებას კერძო წარმოებულებში. ერთი ნანილაკის სტაციონარული მდგო-
მარეობისათვის მას აქვს შემდეგი სახე:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0 \quad (3.26)$$

სადაც Ψ არის ცვლადი სიდიდე, U – პოტენციური ენერგია, E – სრულ
ენერგია, x, y, z – კოორდინატები.

ხშირად ამ განტოლებას წერენ კომპაქტური ფორმით:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.27)$$

H სიმბოლოთი, რომელსაც ეწოდება ჰამილტონის ოპერატორი ან ჰამილტონიანი, აღნიშნავენ ყველა მათემატიკურ მოქმედებას, რომელსაც აწარმოებენ მარცხენა ნაწილში Ψ სიდიდეზე.

ცვლად Ψ სიდიდეს ეწოდება ტალღური ფუნქცია. მის კვადრატს Ψ^2 -ს აქვს განსაზღვრული ფიზიკური აზრი: ნამრავლი $\Psi^2 dV$ ტოლია მოცულობის dV ელემენტში განსახილველი ნაწილაკის ყოფნის ალბათობისა. Ψ^2 სიდიდეს ეწოდება ალბათობის სიმკვრივე, ხოლო თუ საუბარია ელექტრონზე, ელექტრონული სიმკვრივე.

ტალღური ფუნქციის ფიზიკური არსის შესაბამისად, ის უნდა იყოს დასრულებული, უწყვეტი და ცალსახა, ასევე უნდა გადაიქცეს ნულად სივრცის იმ ადგილებში, სადაც ნაწილაკს არ შეუძლია ყოფნა. მაგალითად, ატომში ელექტრონის მოძრაობის განხილვისას Ψ უნდა გახდეს ნულის ტოლი ბირთვიდან უსასრულოდ დიდ მანძილზე.

შრედინგერის განტოლებიდან პოულობენ სისტემის სრულ E ენერჯიას და Ψ (და Ψ^2) ფუნქციის დამოკიდებულებას კოორდინატებისაგან, ე.ი. ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებას ატომებისა და მოლეკულებისათვის. შრედინგერის განტოლების ამოხსნას ყოველთვის მივყავართ ენერჯიის დასაშვები მნიშვნელობების წყებამდე. ამგვარად, თეორიულად გამოიყვანება ცდიდან ცნობილი ენერჯიის დაკვანტვა. აღსანიშნავია, რომ ეს შედეგი მიიღება განტოლებიდან, რომელიც თვითონ არ შეიცავს რომელიმე რიცხვების წყებას. ვიპოვით რა E -სა და $\Psi(x,y,z)$ -ს, შეიძლება გამოვითვალოთ განსახილველი სისტემის ნებისმიერი ექსპერიმენტულად განსაზღვრული მახასიათებელი.

შრედინგერის განტოლების ზუსტი ანალიზური ამოხსნა შესაძლებელია მხოლოდ ერთელექტრონიანი სისტემებისათვის. უფრო რთულ ამოცანებში იყენებენ მიახლოებით მეთოდებს, რომლებითაც სარგებლობს კვანტური ქიმია.

კვანტური მექანიკის ცნებების სისტემა მკვეთრად განსხვავდება კლასიკური მექანიკის ცნებებისაგან. კვანტური მექანიკა განიხილავს ნაწილაკების ყოფნის ალბათობას და არაფერს ამბობს ნაწილაკების ტრაექტორიაზე, მის კოორდინატებზე და სიჩქარეზე დროის ამა თუ იმ მომენტში. ამ ცნებას (ტრაექტორია) კვანტურ მექანიკაში არ აქვს აზრი. მაგრამ მასში ინარჩუნებენ თავიანთ მნიშვნელობებს მასის, ენერჯიისა და ნაწილაკის იმპულსის მომენტის ცნებები. თუმცა უნდა გვახსოვდეს, რომ წარმოდგენა მოძრაობაზე კვანტურ მექანიკაში მკვეთრად განსხვავდება კლასიკურისაგან, სადაც ნაწილაკების მოძრაობის დახასიათებისას ზემოაღნიშნულ კატეგორიებს გვერდს ვერ ავუვლით. კვანტურ მექანიკაში ხშირად გამოთქმის, „ელექტრონის მოძრაობა“ (ატომში, მოლეკულაში და ა.შ.), ნაცვლად იყენებენ ტერმინს „ელექტრონის მდგომარეობა“.

3.8. კვანტური რიცხვები

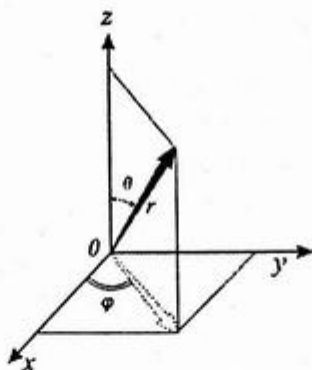
წყალბადის ატომს აქვს ყველაზე მარტივი აღნაგობა. მასში არის მხოლოდ ერთი ელექტრონი, რომელიც მოძრაობს ბირთვის ველში.

ასეთი სისტემისათვის პოტენციური ენერჯიის ფუნქციას, რომელიც შედის შრედიინგერის განტოლებაში, აქვს შემდეგი სახე:

$$U = -\frac{e^2}{r} \quad (3.28),$$

სადაც r არის მანძილი ბირთვისა და ელექტრონს შორის.

მოცემულ შემთხვევაში შრედიინგერის განტოლების ამოხსნისას სარგებლობენ კოორდინატების პოლარული სისტემით, რომლის ცენტრი ემთხვევა ატომის ბირთვის (ნახ. 3.3).



ნახაზი 3.3. კოორდინატა პოლარული სისტემა. ღია ფერის ისარი ნარმოადგენს რადიუს-ვექტორის პროექციას x სიბრტყეზე.

თუ კოორდინატების მართკუთხა (დეკარტის*) სისტემაში ნანილაკის მდებარეობა აინერება x, y, z კოორდინატებით, პოლარულ სისტემაში ის განისაზღვრება r რადიუს-ვექტორით (მანძილით ნანილაკსა და კოორდინატა სისტემის ცენტრს შორის) θ (განედის კუთხით) და φ (გრძედის კუთხით) კუთხეებით. სწორკუთხოვანი კოორდინატები პოლარულთან დაკავშირებულია შემდეგი თანაფარდობებით:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi;$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi;$$

$$z = r \cos \theta.$$

ტალღური Ψ ფუნქციის ამონახსნს სამი ფუნქციის ნამრავლის სახე აქვს. ყოველი ფუნქცია შეიცავს მხოლოდ ერთ ცვლადს:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (3.29).$$

გამოსახულებას $R(r)$ ეწოდება ტალღური ფუნქციის რადიალური ნაწილი, ნამრავლი $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ კი შეადგენს მის კუთხურ ნაწილს.

შრედიინგერის განტოლების ამონახსნებში ჩნდება სამი სიდიდე, რომელთაც შეუძლიათ მიიღონ მხოლოდ მთელრიცხვა მნიშვნელობები - სამი კვანტური რიცხვი. ისინი აღინიშნება ასოებით n, l და m_l . ეს სიდიდეები შედიან ტალღური ფუნქციის როგორც რადიალური, ისე კუთხური მდგენლების გამოსახულებაში.

უფრო ზოგადი სახით შრედინგერის განტოლების ამოხსნის შედეგი წყალბადის ატომისათვის შეიძლება გამოისახოს ქვემოთ მოტანილი ფუნქციების სახით:

$$R(r) = f_1(n, l) \quad (3.30),$$

$$\Theta(\theta) = f_2(l, m_l) \quad (3.31),$$

$$\Phi(\varphi) = f_3(m_l) \quad (3.32).$$

კვანტურ რიცხვებს n , l და m_l შეუძლიათ მიიღონ შემდეგი მნიშვნელობები:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.33),$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (3.34),$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (3.35).$$

კვანტური რიცხვები n , l და m_l ახასიათებენ ელექტრონის მდგომარეობას არა მარტო წყალბადის ატომში, არამედ ნებისმიერ სხვა ატომში.

ბორ-ზომერფელდის თეორიისაგან განსხვავებით, რომლის მიხედვით ელექტრონი მოძრაობს განსაზღვრულ ორბიტებზე, კვანტური მექანიკა გვიჩვენებს, რომ ელექტრონს შეუძლია იმყოფებოდეს ატომის ნებისმიერ წერტილში, მაგრამ მისი ყოფნის ალბათობა მოცულობის სხვადასხვა უბანში არ არის ერთნაირი.

ატომში ელექტრონის მოძრაობაზე თანამედროვე წარმოდგენებს შეესაბამება ცნება ელექტრონული ღრუბლის შესახებ (ნახ. 3.4), რომლის სიმკვრივე მოცულობის სხვადასხვა წერტილში განისაზღვრება სიდიდით Ψ^2 . ელექტრონული ღრუბელი არის სივრცის ნაწილი, სადაც ელექტრონის მდებარეობის ალბათობა მაღალია. ელექტრონულ ღრუბელს გრაფიკულად გამოსახავს პოლარული დიაგრამა (იხ. ქვემოთ), რომელიც სხვადასხვა მდგომარეობათა ერთობლიობაა. ელექტრონული ღრუბლის შესაბამისი მონაკვეთების სიმკვრივე პროპორციულია იქ ელექტრონის მდებარეობის ალბათობისა.

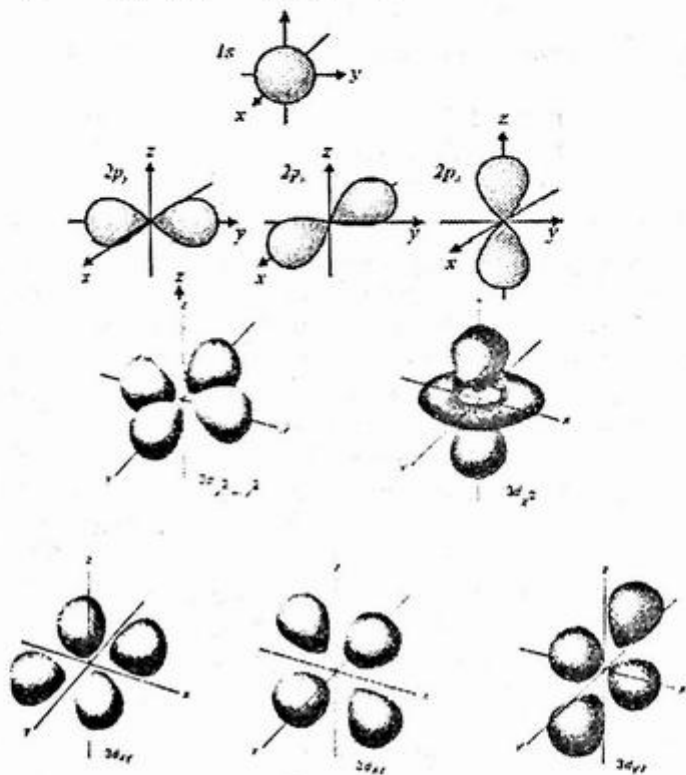
ამჟამად გამოთქმის, „ორბიტა“, ნაცვლად სარგებლობენ ტერმინით „ორბიტალი“, რომელიც მოცემული კვანტური რიცხვების პირობებში, იძლევა გარკვეულ სივრცეში ელექტრონის ყოფნის (მდებარეობის) ალბათობის განაწილებას. ტალღურ ფუნქციას, რომელიც ახასიათებს ორბიტალს, ხშირად სიმოკლისათვის უწოდებენ აგრეთვე ორბიტალს. სასაზღვრო ზედაპირის ფორმა და ზომა მიღებულია ჩაითვალოს შესაბამისი ორბიტალის ფორმად და ზომად. ორბიტალი მოიცავს შესაბამისი ელექტრონული ღრუბლის 90%-ს.

ატომში ელექტრონების მდგომარეობის დახასიათების ჩასაწერად სარგებლობენ შემდეგი აღნიშვნებით: კვანტური რიცხვი n აღნიშნება ციფრებით, ხოლო l -ს აღნიშნავენ ლათინური ანბანის პატარა ასოებით შემდეგი ცხრილის (ცხრილი 3.1) შესაბამისად:

ცხრილი 3.1

| | | | | | | |
|------------------|---|---|---|---|---|---|
| l-ის მნიშვნელობა | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| აღნიშვნა | s | p | d | f | g | h |

პირველი ოთხი ასო ემთხვევა სპექტრული სერიების აღნიშვნებს. [s – sharp (მკვეთრი), p – principal (მთავარი), d – diffuse (დიფუზური), f – fundamental (ფუნდამენტური)]. ამ სერიების წარმოშობა განპირობებულია ელექტრონების გადასვლებით, რომლებიც შეესაბამებიან კვანტური რიცხვის l -ის განსაზღვრულ მნიშვნელობებს.



ნახაზი 3.4. ატომებში ელექტრონების სხვადასხვა მდგომარეობების ელექტრონული ღრუბლების ფორმები (პოლარული დიაგრამები Ψ^2).

არსებობს ტალღური ფუნქციების გრაფიკული წარმოსახვის სხვადასხვა ხერხი. ელექტრონული ღრუბლის ფორმას მნიშვნელოვან წილად განსაზღვრავს ტალღური ფუნქციის კუთხური მდგენელი $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. მისი გამოსახვისათვის ხშირად სარგებლობენ პოლარული დიაგრამებით. თუ კოორდინატთა სისტემის ცენტრიდან (ატომის ბირთვი) ყველა შესაძლებელი კუთხით ავაგებთ უსასრულოდ ბევრ მონაკვეთს, რომლებიც განისაზღვრება $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ -ის მნიშვნელობებით, მაშინ ამ მონაკვეთების ბოლო წერტილები წარმოქმნიან განსაზღვრულ ზედაპირს, რომელიც ახასიათებს ორბიტალის ფორმას. პოლარული დიაგრამა არის ამ ზედაპირის გამოსახულება. ხშირად იყენებენ პოლარულ დიაგრამებს, რომლებიც წარმოადგენენ არა თვით $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ სიდიდეს, არამედ მის კვადრატს. ნახ. 3.4-ზე წარმოდგენილია Ψ^2 პოლარული დიაგრამები, რომლებიც გვიჩვენებენ ელექტრონული ღრუბლის ფორმას ელექტრონის ზოგიერთი მდგომარეობისათვის.

კვანტურ რიცხვებს აქვთ ძალიან დიდი მნიშვნელობა ქიმიური ელემენტების თვისებებისა და ქიმიური ბმის ბუნების გასაგებად. კვანტური რიცხვები n , l და m_l განსაზღვრავენ ელექტრონული ღრუბლის გეომეტრიულ თვისებურებებს. ისინი, აგრეთვე, დაკავშირებულია ელექტრონის მოძრაობის ფიზიკურ მახასიათებლებთან.

თუ ვიცით ატომში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება, შეიძლება გამოვითვალოთ ბირთვიდან ელექტრონის საშუალო მანძილი $r_{სა.}$, რომელიც ახასიათებს ორბიტალის ზომას. $r_{სა.}$ სიდიდე განისაზღვრება n -ისა და l -ის მნიშვნელობებით. წყალბადის ატომსა და წყალბადის მსგავს იონებში (He^+ , Li^{2+} , ...) ელექტრონისათვის $r_{სა.}$ გამოისახება თანაფარდობით:

$$r_{სა.} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad (3.36)$$

სადაც Z არის ბირთვის მუხტი, a_0 – ბორის პირველი ორბიტის რადიუსი (r_1), [ე.ი. $r_{სა.} = f(n^2, Z, l)$].

ატომის კვანტურ მდგომარეობას უმცირესი ენერჯიის მნიშვნელობით E_1 , ეწოდება ძირითადი მდგომარეობა, ხოლო $E_i > E_1$ ენერგეტიკულ მდგომარეობებს – ალგზნებული მდგომარეობები; ატომი ძირითად მდგომარეობაში იმყოფება განუსაზღვრელ დროს, ხოლო ალგზნებულში – ძალზე მცირე ხანს (10^{-8} - 10^{-10} წმ). ატომი ალგზნებულ მდგომარეობაში გადადის ენერჯიის შთანთქმით. ალგზნებული მდგომარეობიდან ძირითად მდგომარეობაში დაბრუნებისას ატომი ენერჯიას გამოასხივებს.

3.36 განტოლებიდან ჩანს, რომ $r_{სა.}$ სიდიდე დაახლოებით n^2 -ის პროპორციულია. ამდენად, შეიძლება ითქვას, რომ კვანტური რიცხვი n განსაზღვრავს ელექტრონის ორბიტალის ზომას.

წყალბადის ატომში ელექტრონის ენერჯია დამოკიდებულია მხოლოდ n რიცხვზე. შრედინგერის განტოლების ამოხსნა გვაძლევს თანაფარდობას:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{mk^2 e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (3.37).$$

როგორც ჩანს, მიიღება ისეთივე გამოსახულება, როგორც ბორის თეორიაში, მაგრამ უკანასკნელისაგან განსხვავებით კვანტური მექანიკა მიდის ამ შედეგამდე შრედინგერის განტოლების ამოხსნის გზით და არა თვითნებური დაშვებით, რომ ელექტრონები მოძრაობენ განსაზღვრულ წყება ორბიტებზე, რომლებიც მთელი რიცხვების რიგის მეშვეობით გამოიანგარიშება.

იმის გამო, რომ n განსაზღვრავს წყალბადის ატომში ელექტრონის ძირითად მახასიათებელს – მის ენერჯიას, ამ სიდიდემ მიიღო მთავარი კვანტური რიცხვის სახელწოდება. კვანტურ რიცხვს l -ს უწოდებენ ორბიტალურს. ის განსაზღვრავს ელექტრონის იმპულსის ორბიტალურ მომენტს – M -ს:

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (3.38)$$

იმპულსის მომენტი წარმოადგენს ვექტორს. მისი მიმართულება განისაზღვრება კვანტური რიცხვით m_l -ით, ე.ი. m_l ახასიათებს ორბიტალის განლაგებას (ორიენტაციას) სივრცეში. ვექტორის მიმართულება შეიძლება განსაზღვროს პროექციის სიდიდემ რომელიმე ღერძზე, მაგალითად, z ღერძზე. შეიძლება მოინახოს იმპულსის ორბიტალური მომენტის პროექცია მხოლოდ ერთ ღერძზე, სხვა პროექციების მონახვა დაუშვებელია განუზღვრელობის თანაფარდობით. თუ ჩვენ გვეცოდინება სამი პროექცია (x , y , და z ღერძებზე), მაშინ ცნობილი იქნებოდა ელექტრონის მოძრაობის ტრაექტორია. ელექტრონის იმპულსის ორბიტალური მომენტის პროექცია განისაზღვრება თანაფარდობით:

$$M_z = \hbar m_l \quad (3.39)$$

კვანტურ რიცხვს m_l ეწოდება მაგნიტური, რადგანაც მასზეა დამოკიდებული ელექტრონის ორბიტალური მაგნიტური მომენტის პროექცია.

კვანტური რიცხვები n , l და m_l , რომლებიც მიიღება წყალბადის ატომისათვის შრეინგერის განტოლების ამოხსნით, სრულად ვერ ახასიათებენ ელექტრონის მოძრაობას ატომებში. სპექტრების შესწავლამ აჩვენა, რომ ამ მახასიათებლებს უნდა დავუმატოთ კიდევ ერთი. როგორც ცდა აჩვენებს, ელექტრონს აქვს ფუნდამენტური თვისება (ისეთივე როგორც მასა, მუხტი და სხვ.), რომელსაც სპინი ეწოდება. სპინი მულავნდება ელექტრონის იმპულსის საკუთარი მომენტისა და მასთან დაკავშირებული მაგნიტური მომენტის არსებობაში. გამარტივებულად სპინი შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც საკუთარი ღერძის გარშემო ელექტრონის ბრუნვა. როგორც ექსპერიმენტულმა გამოკვლევებმა აჩვენა, ელექტრონის იმპულსის საკუთარი მომენტის პროექციამ შეიძლება

მიიღოს მხოლოდ ორი მნიშვნელობა $+\frac{1}{2}\hbar$ და $-\frac{1}{2}\hbar$. ნიშნები „პლუსი“ და „მინუსი“ შეესაბამება ელექტრონის ბრუნვის სხვადასხვა მიმართულებას. ამიტომ ატომის აღნაგობის თეორიაში შემოტანილია კიდევ სპინური კვანტური რიცხვი m_s , რომელსაც შეიძლება ჰქონდეს მხოლოდ ორი მნიშვნელობა $+\frac{1}{2}$ და $-\frac{1}{2}$, ე.ი. როგორც დანარჩენი კვანტური რიცხვები, განსხვავდებიან ერთით.

ოთხი კვანტური რიცხვი n , l , m_l და m_s მთლიანად ახასიათებენ ატომში ელექტრონის მოძრაობას. არავითარი სხვა კვანტური რიცხვებისაგან დამოუკიდებელი მახასიათებლები ამ მოძრაობას არ შეიძლება ჰქონდეს.

რამდენადაც წყალბადის ატომში ელექტრონის ენერგია განისაზღვრება სიდიდით n და არ არის დამოკიდებული დანარჩენ კვანტურ რიცხვებზე, ცხადია, შეიძლება იყოს ერთნაირი ენერგიის ელექტრონის სხვადასხვა მდგომარეობა. ეს მდგომარეობები წარმოადგენენ გადაკვარებული. გადაკვარება ქრება ატომში ელექტრონზე გარე ელექტრული ან მაგნიტური ველის ზემოქმედებით. ელექტრონი n -ის ერთი და იგივე, მაგრამ m_l -ისა და m_s -ის სხვადასხვა მნიშვნელობის მდგომარეობებში სხვადასხვაგვარად მოქმედებს გარე ველთან, რის შედეგად ელექტრონის ენერგიები ამ მდგომარეობებში ხდება არაერთნაირი. ამით აიხსნება

სპექტრული ხაზების გახლეჩა გამოსხივების წყაროს ელექტრულ ან მაგნიტურ ველში მოთავსებისას (შტარკისა და ზეემანის ეფექტები).

წყალბადის ატომზე ნათქვამი სრულად გამოიყენება სხვა ანალოგიური ერთელექტრონიანი სისტემებისათვის – იონებისათვის He^+ , Li^{2+} და ა.შ. ელექტრონის ენერგია ამ შემთხვევაში გამოისახება თანაფარდობით:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{mk^2c^4Z^2}{n^2\hbar^2} \quad (3.40).$$

როგორც წყალბადის ატომში, ისე მრავალელექტრონიან ატომებში ყოველი ელექტრონის მდგომარეობა განისაზღვრება ოთხი კვანტური რიცხვის n , l , m_l და m_s მნიშვნელობებით. ამ რიცხვებს შეუძლიათ მიიღონ ისეთივე მნიშვნელობები, რაც დამახასიათებელია წყალბადის ატომისათვის.

მრავალელექტრონიან ატომებში ელექტრონი მოძრაობს არა მხოლოდ ბირთვის ველში, არამედ სხვა ელექტრონების ველშიც. ამ ფაქტორის გავლენას მივყავართ იქამდე, რომ ენერგია ელექტრონებისა, რომლებსაც აქვთ ერთნაირი n , მაგრამ სხვადასხვა l , ხდება სხვადასხვა. ამგვარად, მრავალელექტრონიან ატომებში ელექტრონების ენერგია განისაზღვრება ორი კვანტური რიცხვის n -ისა და l -ის მნიშვნელობებით. ამასთან ენერგია იზრდება როგორც n -ის, ასევე l -ის გაზრდასთან ერთად. ენერგიის დამოკიდებულება l -ისაგან ხდება მით უფრო შესამჩნევი n -ისაგან დამოკიდებულებასთან შედარებით, რაც უფრო მეტ ელექტრონს შეიცავს ატომი.

ატომში ელექტრონთა ერთობლიობას, რომელთაც აქვთ n -ის ერთნაირი მნიშვნელობა და რომელიც განსაზღვრავს ბირთვისაგან ელექტრონის საშუალო მანძილს, ეწოდება ელექტრონული შრე (დონე). ელექტრონული შრეები აღინიშნება ლათინური ანბანის დიდი ასოებით ქვემოთ მოტანილი ცხრილის (ცხრილი 3.2) შესაბამისად:

ცხრილი 3.2

| | | | | | | | |
|---------------|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| შრის აღნიშვნა | K | L | M | N | O | P | Q |

ელექტრონები n -ისა და l -ის ერთნაირ მდგომარეობებში შეადგენენ ელექტრონულ გარსს (ქვედონე). არჩევენ s -გარსს, p -გარსს და ა.შ. ელექტრონებზე, რომელთაც აქვთ ერთნაირი n , l და m_l , ამბობენ, რომ ისინი იკავებენ განსაზღვრულ ორბიტალს. ერთ ორბიტალზე შეიძლება იმყოფებოდეს ორი ელექტრონი სპინისაღმდეგო სპინებით. გარსზე ელექტრონების მაქსიმალური რიცხვი ტოლია $2(2l+1)$, შრეზე კი $2n^2$.

3.9. შრეების, გარსებისა და ორბიტალების შევსების წესები

ორბიტალი პირობითად აღინიშნება უჯრედით (კვადრატით), რომელსაც ეწოდება კვანტური უჯრედი:



ელექტრონი აღინიშნება ისრით, რომელსაც შეიძლება ჰქონდეს მიმართულება ქვემოდან ზემოთ \uparrow (პირობითად $m_s = +\frac{1}{2}$) ან ზემოდან ქვემოთ \downarrow (პირობითად $m_s = -\frac{1}{2}$). ორბიტალი შეიძლება იყოს თავისუფალი,

დასახლებული ერთი ან ორი ელექტრონით. როგორც უკვე აღინიშნა, შრეები (დონეები) შედგებიან გარსებისაგან (ქვედონეებისგან), ხოლო ეს უკანასკნელი - ორბიტალებისაგან. პირველ ანუ K შრეს ($n = 1$) აქვს ერთი გარსი - s-გარსი ($\ell = 0$), რომელსაც, თავის მხრივ, აქვს მხოლოდ ერთი ორბიტალი ($m_\ell = 0$). მეორე ანუ L შრეს ($n = 2$) აქვს ორი გარსი - s-გარსი ($\ell = 0$) და p-გარსი ($\ell = 1$), რომელსაც, თავის მხრივ, აქვს სამი ორბიტალი ($m_\ell = -1, 0, +1$). მესამე ანუ M შრეს ($n = 3$) აქვს სამი გარსი - s-გარსი ($\ell = 0$), p-გარსი ($\ell = 1$) და d-გარსი ($\ell = 2$), რომელსაც, თავის მხრივ, აქვს ხუთი ორბიტალი ($m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$). მეოთხე ($n = 4$), მეხუთე ($n = 5$), მეექვსე ($n = 6$) და მეშვიდე ($n = 7$) შრეებს აქვთ ოთხ-ოთხი გარსი - s-გარსი ($\ell = 0$), p-გარსი ($\ell = 1$), d-გარსი ($\ell = 2$) და f-გარსი ($\ell = 3$), რომელსაც, თავის მხრივ, აქვს შვიდი ორბიტალი ($m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$). ამჟამად ცნობილი ქიმიური ელემენტებისათვის მერვე და უფრო მაღალი დონის შრეების ($n \geq 8$), აგრეთვე g- და სხვა გარსების ($\ell \geq 4$) არსებობა ნორმალურ (ალუგზნებელ) მდგომარეობაში საჭიროებას არ წარმოადგენს. მოცემული ელემენტის ატომში ელექტრონული შრეების რაოდენობა იმ პერიოდის ნომრის ტოლია, რომელშიც ეს ელემენტი არის მოთავსებული. ელექტრონული გარსი აღინიშნება არაბული ციფრითა და ლათინური ანბანის პატარა ასოთი. მაგალითად, ჩანანერი 1s ნიშნავს პირველი შრის s-გარსს, 2p - მეორე შრის p-გარსს და ა.შ. ელექტრონების რაოდენობა გარსზე აღინიშნება ზედა მარჯვენა კუთხეში არაბული ციფრით. მაგალითად, $3d^7$, რაც იმას ნიშნავს, რომ მესამე შრის d-გარსზე იმყოფება შვიდი ელექტრონი.

ელექტრონებით შრეების, გარსების და ორბიტალების შევსება ექვემდებარება შემდეგ წესებს:

უმცირესი ენერგიის პრინციპი - „ელექტრონი თავისუფალ ორბიტალებს შორის პირველყოვლისა იმას დაიკავებს, რომლის ენერგია უფრო ნაკლებია“.

ორბიტალების ენერგია განისაზღვრება კლექკოვსკის 2 წესით:

I. ორბიტალების ენერგია იზრდება მთავარი და თანაური კვანტური რიცხვების ჯამის ($n + \ell$) ზრდასთან ერთად.

II. მთავარი და თანაური კვანტური რიცხვების ჯამის ($n + \ell$) ერთნაირი მნიშვნელობის შემთხვევაში იმ ორბიტალის ენერგია არის ნაკლები, რომლის მთავარი კვანტური რიცხვიც ნაკლებია.

ამ წესების გათვალისწინებით მიღებულია ორბიტალების ენერგიის ზრდის შემდეგი თანმიმდევრობა:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < \dots$$

($1s, n=1, l=0, n+l=1$; $2s, n=2, l=0, n+l=2$; $2p, n=2, l=1, n+l=3$; $3s, n=3, l=0, n+l=3$; $3p, n=3, l=1, n+l=4$; $3d, n=3, l=2, n+l=5$; $4s, n=4, l=0, n+l=4$; $4p, n=4, l=1, n+l=5$; $4d, n=4, l=2, n+l=6$ და ა.შ.).

კლერკოვსკის პირველი ნესის თანახმად ელექტრონული გარსების შევსება ხდება მთავარი n და ორბიტალური l კვანტური რიცხვების $n+l$ ჯამის ზრდის შესაბამისად. ამ ნესის საილუსტრაციოდ განვიხილოთ მე-19 ელექტრონის (კალიუმის ატომში) მიერ ქვედონის შევსების შემთხვევა. მე-18 ელექტრონი ამთავრებს მესამე შრის p -გარსის შევსებას. ამასთან ვაკანტური რჩება ამავე შრის d -გარსის ხუთივე ორბიტალი და მთლიანად მეოთხე შრე (კალიუმი არის მეოთხე პერიოდის ელემენტი). შევადაროთ $n+l$ ჯამი $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - და $4f$ -გარსებისათვის (ცხრილი 3.3):

ცხრილი 3.3

| | 3d | 4s | 4p | 4f |
|-----|----|----|----|----|
| n | 3 | 4 | 4 | 4 |
| l | 2 | 0 | 1 | 3 |
| n+l | 5 | 4 | 5 | 7 |

$4 < 5, 6, 7$, ამიტომ მე-19 ელექტრონი იწყებს მეოთხე შრის s -გარსის შევსებას და კალიუმის ელექტრონული ფორმულა იქნება არა $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$, არამედ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

კლერკოვსკის მეორე ნესის თანახმად, ორი გარსისათვის ამ ჯამების ტოლობისას თავდაპირველად ივსება გარსი n -ის ნაკლები მნიშვნელობით.

ამ ნესთან პირველად შეხება აქვს 21-ე ელექტრონს (სკანდიუმის ატომში). მე-20 ელექტრონი ამთავრებს მეოთხე შრის s -გარსის შევსებას. ამასთან ვაკანტური რჩება წინა შრის d -გარსი და ამავე შრის დანარჩენი p -, d - და f -გარსები ცხრილი 3.4-ის თანახმად.

ცხრილი 3.4

| | 3d | 4p | 4d | 4f |
|-----|----|----|----|----|
| n | 3 | 4 | 4 | 4 |
| l | 2 | 1 | 2 | 3 |
| n+l | 5 | 5 | 6 | 7 |

21-ე ელექტრონი იწყებს მესამე შრის d -გარსის შევსებას ($5 < 6, 7$ და $3 < 4$) და სკანდიუმის ელექტრონული ფორმულა იქნება არა $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^1$, არამედ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$.

ელექტრონული გარსების შევსების დროს აუცილებელია ორბიტალის ტევადობის განსაზღვრა (რადგან ზღვრულელექტრონიანი ორბიტალი შევსებულად ითვლება), რაც ემყარება ჰაულის აკრძალვის პრინციპს. ჰაულის პრინციპის თანახმად ატომში არ შეიძლება არსებობდეს ორი ელექტრონი ოთხივე კვანტური რიცხვის ერთნაირი მნიშვნელობით. რადგან ერთ ორბიტალზე მყოფ ელექტრონებს სამი კვანტური რიცხვი (n, l, m_l) უკვე ერთნაირი აქვს, მეოთხე კვანტური

რიცხვი m_l (ან უბრალოდ, s) უნდა ჰქონდეს განსხვავებული (საპირისპირო). გამომდინარე აქედან, შესაძლებელია ელექტრონის სპინი უკვე არსებულთან რომელიმეს დაემატებოდეს. ე.ი. ერთ ორბიტალზე მაქსიმუმ შეიძლება იმყოფებოდეს ორი ელექტრონი საპირისპირო სპინით.

პაულის პრინციპი განვიხილოთ 2s-გარსის მაგალითზე. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია ელექტრონების განლაგების ოთხი ვარიანტი:

I. 

პირველი (მარცხენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$;

მეორე (მარჯვენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$.

II. 

პირველი (მარცხენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$;

მეორე (მარჯვენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$.

III. 

პირველი (მარცხენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$;

მეორე (მარჯვენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$.

IV. 

პირველი (მარცხენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$;

მეორე (მარჯვენა) ელექტრონისათვის $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$.

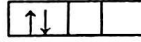
როგორც ვხედავთ, I და II ვარიანტებში ორივე ელექტრონი ოთხივე კვანტური რიცხვი ერთნაირი აქვს, ამიტომ ასეთი განლაგება აკრძალულია. რაც შეეხება III და IV ვარიანტებს, ერთი კვანტური რიცხვი (m_l) განსხვავებული აქვთ, ამიტომ ორივე განლაგება დასაშვებია.

ერთნაირი ენერჯიის ორბიტალებზე (გადაგვარებულ ორბიტალებზე) ელექტრონების განაწილება ექვემდებარება ჰუნდის წესს.

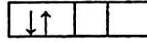
ჰუნდის წესი: ელექტრონული გარსების შევსება ხდება იმგვარად, რომ ჯამური სპინის აბსოლუტური მნიშვნელობა იყოს მაქსიმალური.

ეს წესი განვიხილოთ 2p-გარსის მაგალითზე. ორი ელექტრონის შემთხვევაში შესაძლებელია მინიმუმ ექვსი ვარიანტი:

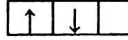
$$I. \left| \left(+\frac{1}{2} \right) + \left(-\frac{1}{2} \right) \right| = 0$$



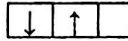
$$II. \left| \left(-\frac{1}{2} \right) + \left(+\frac{1}{2} \right) \right| = 0$$



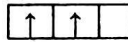
$$III. \left| \left(+\frac{1}{2} \right) + \left(-\frac{1}{2} \right) \right| = 0$$



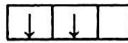
$$IV. \left| \left(-\frac{1}{2} \right) + \left(+\frac{1}{2} \right) \right| = 0$$



$$V. \left| \left(+\frac{1}{2} \right) + \left(+\frac{1}{2} \right) \right| = 1$$



$$VI. \left| \left(-\frac{1}{2} \right) + \left(-\frac{1}{2} \right) \right| = 1$$



როგორც ვხედავთ, ჯამური სპინის მაქსიმალური მნიშვნელობა მიიღება მეხუთე და მეექვსე ვარიანტებში, ამიტომ შესაბამისი გარსისათვის, როდესაც მასზე განიხილება ორი ელექტრონის ყოფნა, შესაძლებელია მხოლოდ მეხუთე ან მეექვსე ვარიანტები.

განსაკუთრებული მდგრადობით ხასიათდება გარსი, რომელიც შევსებულია მთლიანად ან ნახევრად. ეს წესი ძირითადად ვრცელდება პირველი ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის ელემენტებისათვის (Cu, Ag, Au), რომელთა უკანასკნელის წინა და უკანასკნელი შრეების ელექტრონული ფორმულა არის არა $(n-1)d^9ns^2$, არამედ $(n-1)d^{10}ns^1$ და მეექვსე ჯგუფის B ქვეჯგუფის ელემენტებისათვის Cr და Mo, რომელთა უკანასკნელის წინა და უკანასკნელი შრეების ელექტრონული ფორმულა არის არა $(n-1)d^4ns^2$, არამედ $(n-1)d^4ns^1$, სადაც n არის მთავარი კვანტური რიცხვი. აქ ადგილი აქვს ერთი ელექტრონის „ჩავარდნას“ („გადახტომას“) მაღალი დონის შრის s-გარსიდან წინამდებარე შრის d-გარსზე, სადაც ელექტრონების რაოდენობა ერთით ნაკლებია სრულ (10) ან ზუსტად ნახევარ (5) ტევადობაზე. ზოგიერთ შემთხვევაში შესაძლებელია აგრეთვე ორი ელექტრონის „ჩავარდნა“ (იხ. ქვემოთ, პალადიუმი (Pd). ელექტრონების „ჩავარდნას“ სხვა ელემენტების შემთხვევაში მომდევნო პარაგრაფში განვიხილავთ.

3.10. ატომების ელექტრონული კონფიგურაციები

პაულის პრინციპის, უმცირესი ენერჯიის პრინციპისა და ჰუნდის წესის გაცნობის შემდეგ განვიხილოთ ქიმიური ელემენტების ელექტრონული კონფიგურაციები. ელექტრონული კონფიგურაცია შეიძლება გამოვსახოთ ელექტრონული ფორმულით, გრაფიკული ხერხით (ე.წ. კვანტური უჯრედების საშუალებით – ელექტრონულ-გრაფიკული ფორმუ-

ლა), ატომური ორბიტალების ჩვენებით. ატომის ელექტრონული ფორმულა გვიჩვენებს ელექტრონების განაწილებას ქვედონეებზე (გარსებზე), მაგალითად, He: $1s^2 2s^2$; ელექტრონულ-გრაფიკულ ფორმულაში უჯრედებში ნაჩვენებია სპინები.

უფრო ხშირად გამოიყენება I და II ხერხი. განვიხილოთ ქიმიური ელემენტების კონფიგურაციები, გამოსახული ორივე ხერხით.

წყალბადის ატომი. წყალბადის ატომში ერთი ელექტრონი. უმცირესი ენერჯიის პრინციპის თანახმად ეს ერთი ელექტრონი წყალბადის არააღზნებულ ატომში მოთავსებული იქნება $1s$ ქვედონეზე. ამრიგად, წყალბადის ატომის ელექტრონული ფორმულაა $1s^1$. s -ელექტრონი წარმოქმნის სფეროსებრ ღრუბელს. ატომური ორბიტალი (აო) სქემატურად შეგვიძლია გამოვსახოთ უჯრედით (კვანტური უჯრედი), რომელშიც მოვითავსებთ ისარს, რაც პირობითად ელექტრონს გამოსახავს, ისრის მიმართულება კი – ამ ელექტრონის სპინის მიმართულებას. მაშინ წყალბადის ელექტრონული კონფიგურაცია, გამოსახული ორივე (I და II) ხერხით, ასე წარმოდგება:

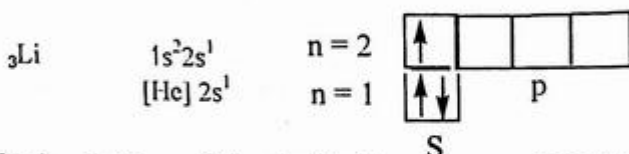


პაულის პრინციპის თანახმად ერთ ორბიტალზე შეიძლება მოთავსდეს ანტიპარალელური სპინის მქონე ორი ელექტრონი. ამიტომ წყალბადის შემდგომი ელემენტის – ჰელიუმის ელექტრონული კონფიგურაცია იქნება:

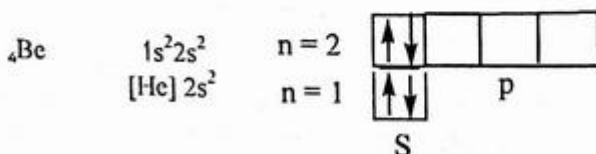


ჰელიუმის ატომში მთავრდება პირველი (K) ენერგეტიკული დონის შევსება. ეს არის პირველი „ჩაკეტილი“ (შევსებული) გარსი.

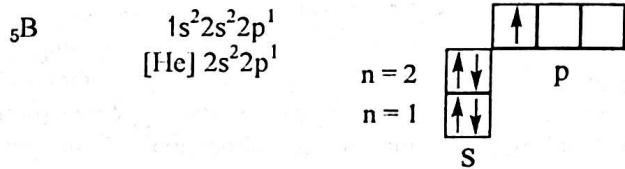
ლითიუმი მეორე პერიოდის ელემენტია. მისი სამი ელექტრონიდან ორი (ანტიპარალელური სპინების მქონე) მოთავსდება $1s$ ორბიტალზე (ჰელიუმის ანალოგიურად), ხოლო მესამე უმცირესი ენერჯიის პრინციპის შესაბამისად დაიკავებს $2s$ ორბიტალს.



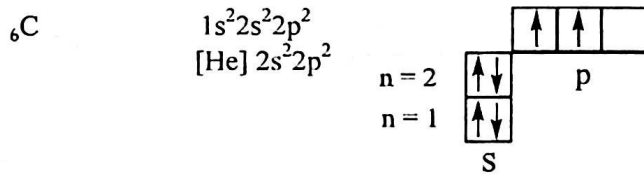
მომდევნო ელემენტის – ბერილიუმის ატომში მეოთხე ელექტრონი (სანინაალმდეგო სპინის მქონე) პაულის პრინციპის თანახმად დაიკავებს იმავე $2s$ -ორბიტალს:



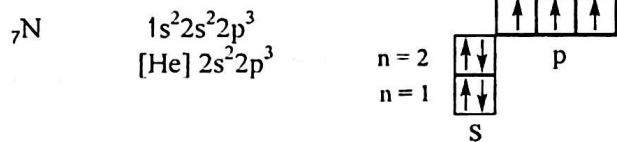
შემდეგი ელემენტიდან – ბორიდან უმცირესი ენერჯის პრინციპის თანახმად იწყება 2p ქვედონის შევსება:



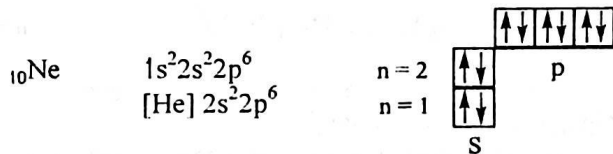
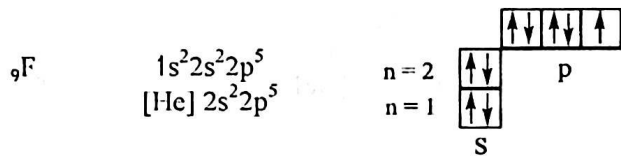
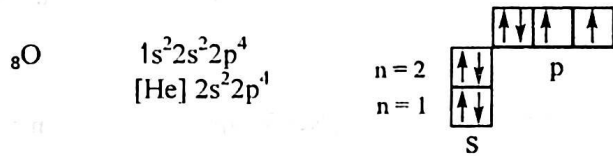
პერიოდული სისტემის მეექვსე ელემენტის – ნახშირბადის ატომში მეექვსე ელექტრონი არ გაუნწყვილდება 2p_x-ელექტრონს და ჰუნდის წესის თანახმად მოთავსდება თავისუფალ 2p_y-ორბიტალზე:



ანალოგიურად, ჰუნდის წესის თანახმად, აზოტის ატომში მეშვიდე ელექტრონი დაიკავებს თავისუფალ 2p_z-ორბიტალს:



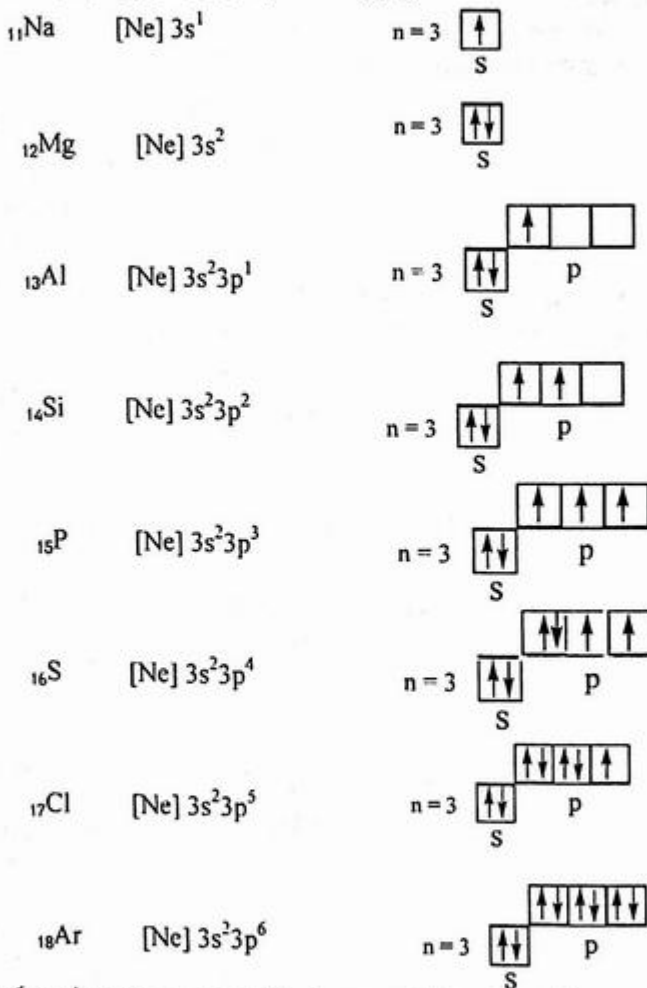
ჟანგბადიდან იწყება 2p ორბიტალების განწყვილება:



როგორც ვხედავთ, კეთილშობილი აირის, ნეონის ატომში მთავრდება მეორე (L) ენერგეტიკული დონის შევსება.

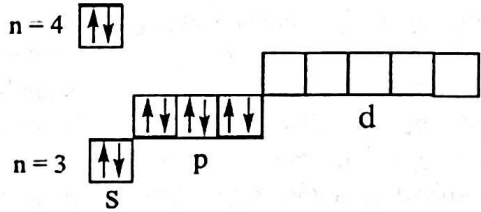
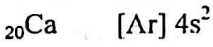
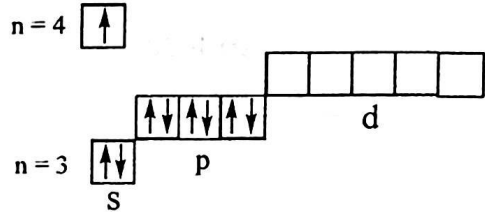
ნატრიუმით იწყება ახალი, მესამე პერიოდი და ამდენად, მესამე (M) ენერგეტიკული დონის შევსება. მესამე (M) ენერგეტიკული დონე, რო-

გორც ვიცით, შედგება სამი ქვედონისაგან, რომლებსაც შეესაბამება ერთი s, სამი p და ხუთი d ორბიტალი. ამ სამი ქვედონიდან მესამე პერიოდის ელემენტებში შეივსება მხოლოდ 3s და 3p ქვედონე. მესამე პერიოდის ყველა ელემენტში პირველ და მეორე ენერგეტიკულ დონეებზე ელექტრონების განაწილება ისეთივეა, როგორც ნეონში. ამის საფუძველზე ქვემოთ მოცემულ გამარტივებულ (მოცემულია მხოლოდ გარე გარსის ელექტრონების განაწილება) გრაფიკულ ფორმულებში ნაჩვენებია მხოლოდ M ენერგეტიკული დონის შევსება:

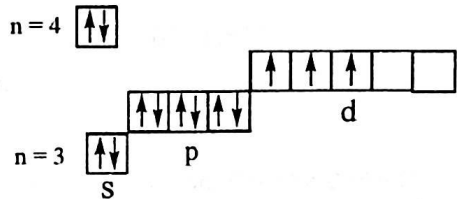
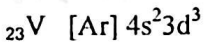
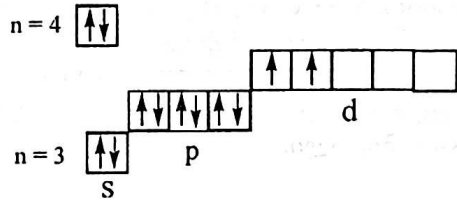
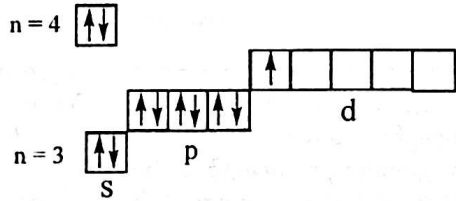


როგორც ვხედავთ, კეთილშობილი აირის არგონის ატომი იღებს რვა ელექტრონიან შრეს.

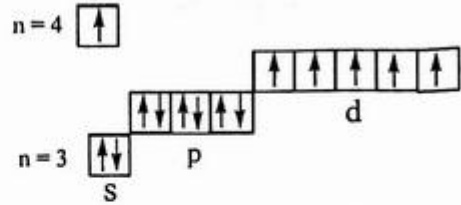
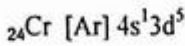
მეოთხე პერიოდი იწყება კალიუმით. ზემოთ ჩამოყალიბებული წარმოდგენების თანახმად, ამ პერიოდის ელემენტებში შეივსება 4s-, 3d- და 4p-ქვედონეები.



ენერგეტიკული ქვედონეების ენერგიებიდან გამომდინარე და უმცირესი ენერგიის პრინციპის საფუძველზე სკანდიუმისა და მის მომდევნო ელემენტებში შეივსება 3d ქვედონე. შევსება განხორციელდება ჰუნდის წესის მიხედვით:



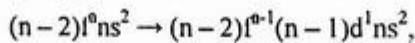
ვანადიუმის მომდევნო ელემენტია ქრომი. ქრომის შემთხვევა ეწინააღმდეგება ზოგად კანონზომიერებას – ნაცვლად $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ გვაქვს $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$. აქ ერთი ელექტრონი 4s ქვედონიდან გადადის 3d ქვედონეზე ($4s \rightarrow 3d$):



ქრომის შემთხვევაში ხორციელდება ე.წ. $s \rightarrow d$ გადასვლა, რომელიც ზოგადად შეგვიძლია ასე გამოვსახოთ: $ns^a(n-1)d^b \rightarrow ns^{a-1}(n-1)d^{b+1}$ სადაც n მთავარი კვანტური რიცხვია, a და b – ელექტრონების რიცხვი.

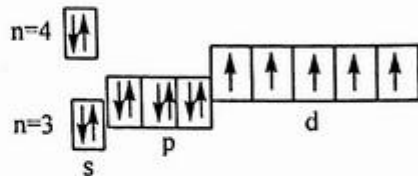
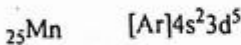
ამ ტიპის გარდაქმნას განიცდის აგრეთვე სპილენძი, მოლიბდენი, ვერცხლი, ოქრო და სხვა. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს ${}_{46}\text{Pd}$ – პალადიუმი, რომელშიც $5s$ ქვედონიდან $4d$ ქვედონეზე გადადის ერთბაშად ორი ელექტრონი (ნაცვლად $4d^8 5s^2$ გვაქვს $4d^{10}$). ამიტომ პალადიუმი ერთადერთი ელემენტია, რომლის გარე შრეზე რვაზე მეტი (კერძოდ თერამეტი) ელექტრონია და რომელშიც ენერგეტიკული დონეების რაოდენობა – 4 – ნაკლებია პერიოდის ნომერზე – 5-ზე.

გარდა $s \rightarrow d$ გადასვლისა, გვხვდება $f \rightarrow d$ გადასვლაც, რომელიც ზოგადად ასე გამოისახება:

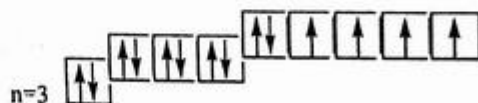
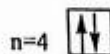


სადაც n მთავარი კვანტური რიცხვია, a – ელექტრონების რიცხვი.

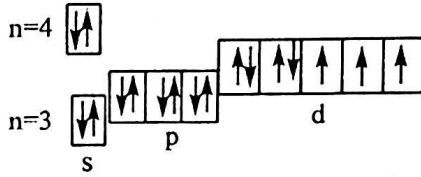
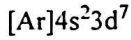
აქ განხილულ გადასვლებს მოეძებნება ახსნა. კერძოდ, ქრომის, სპილენძისა და ოქროს შემთხვევაში ირკვევა, რომ ისეთი ელექტრონული კონფიგურაციები, როცა ქვედონეები შევსებულია მთლიანად ან ზუსტად სანახევროდ, ხასიათდება გაზრდილი ენერგეტიკული მდგრადობით. $s \rightarrow d$ გადასვლის შედეგად ქრომში მიიღება ზუსტად სანახევროდ შევსებული d ქვედონე (ზუთივე d -ორბიტალზე მოთავსებულია თითო ელექტრონი), ხოლო სპილენძსა და ოქროში – მთლიანად შევსებული d ქვედონე. ქრომის მომდევნო ელემენტში – მანგანუმში განყვილდება $4s$ -ორბიტალი:



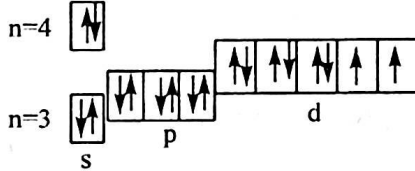
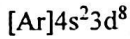
რკინის ატომში იწყება d -ორბიტალებზე ელექტრონების განყვილება:



^{27}Co

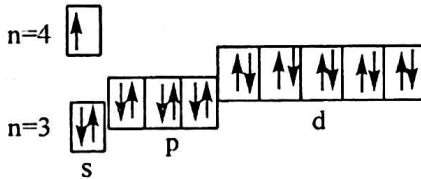
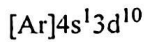


^{28}Ni



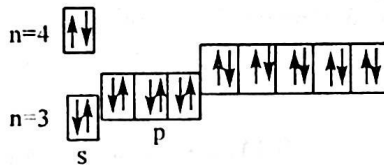
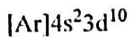
მომდევნო ელემენტში – სპილენძის ატომში ქრომის ატომის ანალოგიურად ხდება ელექტრონის გადასვლა 4s-დან 3d-ზე, რის შედეგადაც მიიღება მთლიანად შევსებული 3d ქვედონე:

^{29}Cu



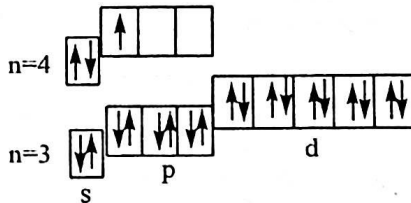
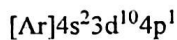
თუთიაში განწყვილდება 4s-ორბიტალი:

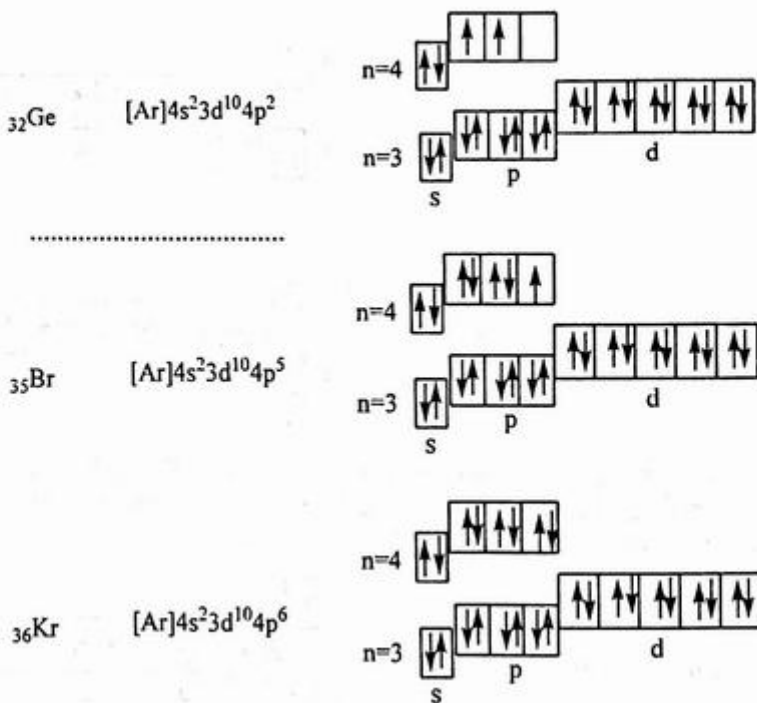
^{30}Zn



გალიუმიდან იწყება 4p ქვედონის შევსება, რომელიც განხორციელდება ჰუნდის წესის საფუძველზე:

^{31}Ga





ანალოგიურად შეივსება ენერგეტიკული ქვედონეები მომდევნო პერიოდის ელემენტებში. შევსება განხორციელდება შემდეგი თანმიმდევრობით.

მეხუთე პერიოდი: 5s, 4d, 5p

მეექვსე პერიოდი: 6s, 4f, 5d, 6p

მეშვიდე პერიოდი: 7s, 5f, 6d

გარსების შევსებისას ხდება ზემოთ აღნიშნული $s \rightarrow d$ და $f \rightarrow d$ გადასვლები.

3.11. ატომის ბირთვის აღნაგობა

მეცნიერების შემდგომმა განვითარებამ ცხადყო, რომ არამარტო ატომია რთული, არამედ მისი ბირთვიც, რომელიც შედგება უამრავი ნაწილაკისაგან – ნუკლონებისაგან. ნუკლონებს შორის პირველად აღმოჩენილ ნაწილაკს პროტონი ეწოდება („პროტონ“ ბერძნულად პირველს ნიშნავს). ის აღინიშნება ${}^1_1\text{p}$ -ით (ან უბრალოდ, H^+), სადაც ქვედა ინდექსი მის დადებით მუხტს აღნიშნავს, ზედა კი მ.ა.ე.-ით გამოსახულ მის მასას. $m = 1.00728$ მ.ა.ე.

ატომში პროტონების რიცხვი პერიოდულ სისტემაში ელემენტის რიგობრივი ნომრის ტოლია. ბუნებაში არსებულ ატომებში პროტონების რიცხვი არ აღემატება 92-ს.

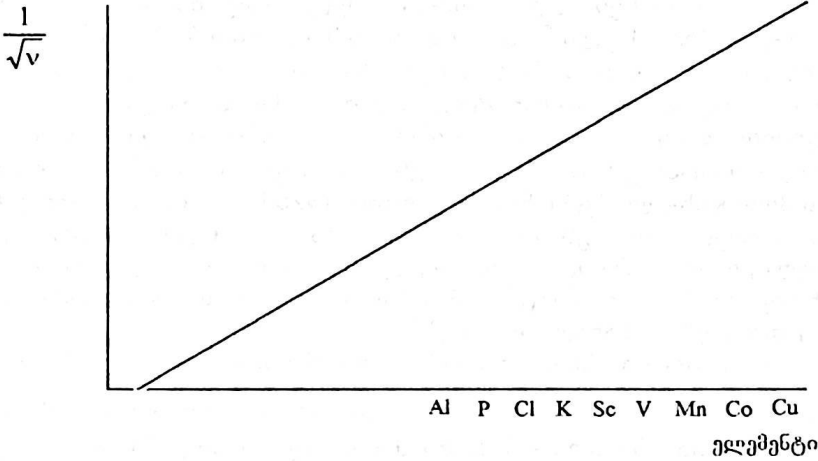
**3.11.1. ატომბირთვის
მუხტი და ატომური ნომერი.
მოზლის კანონი**

ატომის შიგა ელექტრონების აღგზნებით აღიძვრება მოკლეტალღიანი გამოსხივება, რომელსაც რენტგენის გამოსხივება შეესაბამება ($\lambda = 10^{-10}$ სმ) (რენტგენმა ეს გამოსხივება აღმოაჩინა კათოდური სხივების მინის მილის კედელთან შეჯახების პროცესის შესწავლისას).

რაც უფრო რთული აღნაგობისაა ატომი და მეტია მისი ბირთვის მუხტის მნიშვნელობა, მით მეტი იქნება შიგა ელექტრონების ელექტრონულ დონეებს შორის სხვაობა და უფრო მცირე იქნება გამოსხივებული ტალღის სიგრძე (λ) (გამოსხივება იქნება უფრო მოკლეტალღიანი).

1913 წელს, ინგლისელი ფიზიკოსი ჰენრი მოზლი იკვლევდა ე.წ. „კათოდურ მილში“ სხვადასხვა მეტალის (ელემენტის) მიერ გამოსხივებული (რენტგენული გამოსხივების, რენტგენის სხივების) ტალღის სიგრძიდან კვადრატული ფესვის დამოკიდებულებას ელექტროდად გამოყენებული ელემენტის (მეტალის) რიგობრივ ნომერზე პერიოდულ სისტემაში (ნახ. 3.5).

ამ გამოკვლევების საფუძველზე მოზლიმ დაადგინა, რომ ერთი ელემენტიდან რიგით შემდგომზე გადასვლისას მუხტის მნიშვნელობა კანონზომიერად (1 ერთეულით) იცვლებოდა. მან ელემენტის რიგობრივ ნომერს პერიოდულ სისტემაში უწოდა ატომური ნომერი და აღნიშნა Z -ით. მოზლიმ შეძლო დაედგინა, რომ ატომური ნომერი ატომბირთვში პროტონების რიცხვის (ე.ი. ატომბირთვის მუხტის) ტოლია.



ნახაზი 3.5.

თუ გავითვალისწინებთ, რომ მრავალელექტრონიან სისტემაში ბირთვსა და რაიმე განსახილველ ელექტრონს შორის მოთავსებული ელექტრონები ამცირებს მათ ურთიერთქმედებას, ე.ი. ელექტრონის მიზიდვას ბირთვისაკენ, თერმის გამოსახულებაში (3.3) შევა b – ეკრანირების მუდმივა:

$$T = R_{\infty}[(Z-b)^2/n^2] \quad (3.41)$$

მაშინ შეიძლება მოინახოს ტალღური რიცხვი $\bar{\nu}$, რომლისთვისაც სამართლიანია გამოსახულება:

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = R_{\infty}(Z-b)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.42)$$

თუ განვიხილავთ ელექტრონების გადასვლას ერთსა და იმავე შრეებს შორის სხვადასხვა ატომში, მაშინ სიდიდე $R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ იქნება მუდმივი, აღვნიშნოთ ის A^2 -ით. მაშინ მივიღებთ:

$$\bar{\nu} = A^2(Z-b)^2, \quad (3.43)$$

საიდანაც:

$$\sqrt{\bar{\nu}} = A(Z-b) \quad (3.44)$$

მოზლის კანონი საშუალებას იძლევა ექსპერიმენტულად განისაზღვროს ელემენტების რიგობრივი ნომრები, რაც ინგლისელმა მეცნიერმა ჯეიმზ ჩედვიკმა გაზომვებით განახორციელა.

3.11.2. ატომბირთვის აღნაგობის პროტონულ-ნეიტრონული თეორია

ნეიტრონის აღმოჩენამდე ბირთვის შედგენილობა აინერებოდა პროტონულ-ელექტრონული მოდელით. ამის მიხედვით ბირთვი შეიცავს იმდენ პროტონს, რამდენიც შეესაბამება A -ს. A არის ატომის მასური რიცხვი და დაახლოებით გამოხატავს ატომურ მასას. რადგანაც ბირთვის დადებითი მუხტი ტოლია რიგობრივი ნომრისა, თვლიდნენ, რომ ბირთვი უნდა შეიცავდეს $(A-Z)$ რაოდენობის ელექტრონებს, ე.ი. ბირთვში არის პროტონ-ელექტრონის წყვილები. 1925 წელს რეზერფორდმა გამოთქვა ვარაუდი, რომ ეს წყვილი შეიძლება ისე მჭიდროდ იყოს შეკავშირებული, რომ ის შეიძლება ჩაითვალოს ერთ ნეიტრალურ ნაწილაკად და უწოდდა მას ნეიტრონი („ნეუტერ“ ლათინურად ნიშნავს: „არც ის, არც სხვა“). დაიწყეს ამ ნაწილაკის „ძებნა“.

1932 წელს ინგლისელმა მეცნიერმა ჩედვიკმა აღმოაჩინა ნეიტრონი. ეს არის ელემენტარული ნაწილაკი, რომელიც აღინიშნება ${}^1_0\text{n}$ -ით და რომლის ფარდობითი მასა $m_n = 1.00867$ მ.ა.ე.-ს და არ აქვს მუხტი. ნეიტრონების რაოდენობა ბირთვში აღინიშნება N -ით.

ამჟამად ბირთვის შედგენილობა აინერება პროტონულ-ნეიტრონული თეორიით, რომლის ავტორები არიან ივანენკო, გაპონი და ჰაიზენბერგი. ბირთვი ძირითადად შედგება პროტონებისა და ნეიტრონებისგან. მათი რაოდენობების ჯამს ეწოდება მასური რიცხვი და ის ტოლია:

$$A = Z + N, \quad (3.45)$$

საიდანაც

$$N = A - Z \quad (3.46).$$

ატომბირთვში შეიძლება მიმდინარეობდეს პროტონების (p) და ნეიტრონების (n) ურთიერთგარდაქმნის რეაქციები:

$p \rightarrow n + e^+ + \nu$ (ნეიტრინო) და $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ (ანტინეიტრინო).
(ნეიტრინო და ანტინეიტრინო განსხვავდებიან მხოლოდ სპინებით).

ცხრილი 3.5.

ატომის შემადგენელი ნაწილაკების მახასიათებლები

| სახელწოდება | სიმბოლო | მასა | | მუხტი | |
|-------------|---------|----------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| | | მ.ა.ე. | კგ | ფარდობით ერთეულებში | კ |
| პროტონი | p | 1.007277 | $1.673 \cdot 10^{-27}$ | +1 | $+1.6 \cdot 10^{-19}$ |
| ნეიტრონი | n | 1.008665 | $1.675 \cdot 10^{-27}$ | 0 | 0 |
| ელექტრონი | e | 0.000548 | $9.1 \cdot 10^{-31}$ | -1 | $-1.6 \cdot 10^{-19}$ |

3.11.3. იზოტოპები, იზობარები და იზოტონები

ცნობილია ბირთვების სამი ჯგუფი, რომლებიც განსხვავდებიან ბირთვის სამი მახასიათებლის (Z, N, A) სხვადასხვა კომბინაციით:

1. $Z = \text{const}$, $N \neq \text{const}$, $A \neq \text{const}$. ასეთ ბირთვებს იზოტოპები ეწოდება (იზოს – ერთი და იგივე, ტოპოს – ადგილი). იზოტოპები წარმოადგენენ მოცემული ქიმიური ელემენტის ატომთა სახესხვაობას, რომელთაც აქვთ ბირთვში პროტონების ერთნაირი რაოდენობა და აქედან გამომდინარე ბირთვის დადებითი მუხტის ერთი და იგივე მნიშვნელობა, მაგრამ ნეიტრონების სხვადასხვა რაოდენობა, რაც იწვევს მასური რიცხვების განსხვავებას. ელემენტი წყალბადი ბუნებაში არსებობს ორი იზოტოპის სახით: პროთიუმისა (ბერძ. protos – პირველი) ${}^1_1\text{H}$ (99,984 %) და დეიტერიუმის (ბერძ. deuterios – მეორე) ${}^2_1\text{H}$ (0,016 %). ამ უკანასკნელს აქვს სპეციალური აღნიშვნა – D. ცნობილია წყალბადის ხელოვნური გზით მიღებული, რადიოაქტიური იზოტოპი ტრიტიუმი (ბერძ. Tritos – მესამე) ${}^3_1\text{H}$ (T). ბუნებაში ის უმნიშვნელო რაოდენობით არის გავრცელებული, წარმოიქმნება კოსმოსური სხივების აზოტთან ურთიერთქმედების შედეგად.

ჰელიუმის იზოტოპებია: ${}^3_2\text{He}$, ${}^4_2\text{He}$, ${}^5_2\text{He}$, ${}^6_2\text{He}$ და ${}^8_2\text{He}$.

ჟანგბადის ბუნებრივი იზოტოპებია: ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$.

იზოტოპიის მოვლენით არის განპირობებული ის, რომ არც ერთი ელემენტის ფარდობითი ატომური მასა არ არის მთელი რიცხვი. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს ელემენტის იზოტოპების მასური რიცხვების საშუალოს მათი პროცენტული შემცველობის გათვალისწინებით. მაგალი-

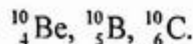
თად, ბუნებრივი ქლორი შედგება ორი იზოტოპისაგან: $^{35}_{17}\text{Cl}$ -ისა (~75 %) და $^{37}_{17}\text{Cl}$ -საგან (~25 %). აქედან გამომდინარე ქლორის საშუალო ფარდობითი ატომური მასა არის:

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} \approx 35,45$$

საინტერესოა კალიუმის შემთხვევა, სადაც ბუნებრივ იზოტოპურ ნარევეში ჭარბობს მსუბუქი იზოტოპი. არგონის შემთხვევაში ჭარბობს მძიმე იზოტოპი.

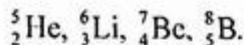
იზოტოპების დაყოფა პირველად განახორციელა ინგლისელმა ფიზიკოსმა ფრენსის უილიამ ასტონმა.

2. $Z \neq \text{const}$, $N \neq \text{const}$, $A = \text{const}$. ასეთ ბირთვებს იზობარები ეწოდება (იზოს – ერთი და იგივე, ბაროს – წონა). იზობარები წარმოადგენს სხვადასხვა ქიმიური ელემენტის ატომთა სახესხვაობას, რომელთაც აქეთ ბირთვში პროტონების სხვადასხვანაირი რაოდენობა და აქედან გამომდინარე, ბირთვის დადებითი მუხტის სხვადასხვა მნიშვნელობა და ნეიტრონების სხვადასხვა რაოდენობა, მაგრამ მასური რიცხვების ერთნაირი მნიშვნელობა, მაგალითად:



იზობარები ერთმანეთისაგან თვისებებით მკვეთრად განსხვავდება.

3. $Z \neq \text{const}$, $N = \text{const}$, $A \neq \text{const}$. ასეთ ბირთვებს იზოტონები ეწოდება. მაგალითად:



ყველა ეს ბირთვი შეიცავს სამ ნეიტრონს.

ცალკეული ნუკლონებისაგან ბირთვის წარმოქმნისას ადგილი აქვს საერთო მასის შემცირებას, რომელსაც მასის დეფექტი ეწოდება. ზოგადი სახით ის შეიძლება შემდეგნაირად ჩაინეროს:

$$\Delta m = (Z \cdot m_p + N \cdot m_n) - A_r$$

მაგალითად, ^4He -ის ერთი ბირთვის წარმოქმნისას პროტონებისა და ნეიტრონებისაგან მასის შემცირება შეადგენს:

$$\Delta m = (2 \cdot 1.00728 + 2 \cdot 1.00867) - 4.0026 = 0.03 \text{ მ.ა.ე.}$$

ერთი მოლი ატომების შემთხვევაში მასის დეფექტი შეადგენს $\Delta m = 0.03 \text{ გ} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ კგ}$ -ს. აინსტაინის კანონის თანახმად, ამ დროს გამოყოფილი ენერგიის მნიშვნელობა ტოლია:

$$E = 3 \cdot 10^{-5} \text{ კგ} \cdot (2.998 \cdot 10^8 \frac{\text{მ}}{\text{წმ}})^2 = 2.7 \cdot 10^{12} \text{ ჯ.}$$

ამ სიდიდის ენერგიას ერთი საათის განმავლობაში, ევროპის ერთ-ერთი დიდი ჰიდროელექტროსადგური – დნებრჰესი გამოიმუშავებს (უკრაინა).

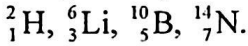
ენერგიის სიდიდეს, რომელიც გამოიყოფა პროტონებისა და ნეიტრონებისაგან მოცემული ბირთვის წარმოქმნისას, ეწოდება ბირთვის ბმის ენერგია და ახასიათებს მის მდგრადობას: რაც უფრო მეტია გამოყოფილი ენერგიის სიდიდე, მით უფრო მდგრადია ბირთვი. ამასთან

უფრო მდგრადია და გავრცელებულია ბირთვები პროტონებისა და ნეიტრონების ლუნი რიცხვით. მდგრადობის მიხედვით ბირთვები შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ რიგში:

$$(N_p) \quad (N_n) \quad (N_p) \quad (N_n) \quad (N_p) \quad (N_n)$$

$$\text{ლუწი} - \text{ლუწი} > \left\{ \begin{array}{l} \text{ლუწი} - \text{კენტი} \\ \text{კენტი} - \text{ლუწი} \end{array} \right\} > \text{კენტი} - \text{კენტი}$$

ცნობილია ბოლო ჯგუფის მხოლოდ ოთხი მდგრადი ბირთვი:



განსაკუთრებული მდგრადობით გამოირჩევა ბირთვები, რომლებიც შეიცავენ 2, 8, 20, 50, 82 და 126 პროტონს ან ნეიტრონს. მაგალითად, ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{120}_{50}\text{Sn}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$. ამ რიცხვებს ეწოდებათ მაგიური (ჯადოსნური) რიცხვები, ხოლო ბირთვებს – მაგიური (ჯადოსნური) ბირთვები. პირველ სამ ბირთვს, რომლებიც შეიცავენ ჯადოსნური რიცხვების ტოლ როგორც პროტონების, ასევე ნეიტრონების რაოდენობას, ეწოდება ორგზის მაგიური (ჯადოსნური) ბირთვები.

ბირთვის შემადგენლობაში მყოფ ყველა ნაწილაკს შორის მოქმედებს ორი სახის ძალა: დადებითად დამუხტული პროტონების ურთიერთგანზიდვის ელექტროსტატიკური ძალები და მიზიდვის ძალები, რომელთაც ბირთვული ძალები ეწოდება (ეს ძალები მოქმედებს 10^{-15} მ მანძილზე). ურთიერთმოქმედ ნაწილაკებს შორის მანძილის გაზრდისას ბირთვული ძალები უფრო მკვეთრად მცირდება, ვიდრე ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ძალები. ამიტომ მათი მოქმედება შესამჩნევად ვლინდება მხოლოდ ძალიან ახლოს განლაგებულ ნაწილაკებს შორის. მაგრამ ატომის ბირთვის შემადგენელ ნაწილაკებს შორის უსასრულოდ მცირე მანძილებზე მიზიდვისას ბირთვული ძალები აღემატება განზიდვის ძალებს, რომლებიც გამონვეულია ერთნიშნაანი მუხტების ყოფნით, რაც განაპირობებს ბირთვების მდგრადობას.

3.11.4. რადიოაქტიურობა

ქიმიური რეაქციების დროს იცვლება ატომთა ელექტრონული კონფიგურაციები, ბირთვი კი უცვლელი რჩება, ცნობილია პროცესები, როდესაც გარდაქმნას განიცდიან ატომბირთვები. მათ ბირთვული რეაქციები ეწოდება. ბირთვული რეაქციების დროს ერთი ელემენტის არამდგრადი იზოტოპიდან სხვა ელემენტის იზოტოპი მიიღება. ცნობილია ბუნებრივი და ხელოვნური ბირთვული რეაქციები.

რადიოაქტიურობა ეწოდება ერთი ქიმიური ელემენტის არამდგრადი იზოტოპის მეორე ქიმიური ელემენტის იზოტოპად თავისთავად გარდაქმნის პროცესს, რომელსაც თან ახლავს ელემენტარული ნაწილაკების ან ბირთვების გამოყოფა. რადიოაქტიურობას, რომელსაც ამჟღავნებს ელემენტის ბუნებრივი იზოტოპი, ეწოდება ბუნებრივი რადიოაქტიურობა.

რადიოაქტიურობის მოვლენა აღმოჩენილი იქნა ფრანგი მეცნიერის ანტუან ანრი ბეკერელის მიერ 1896 წელს. ბეკერელი სწავლობდა ფლუ-

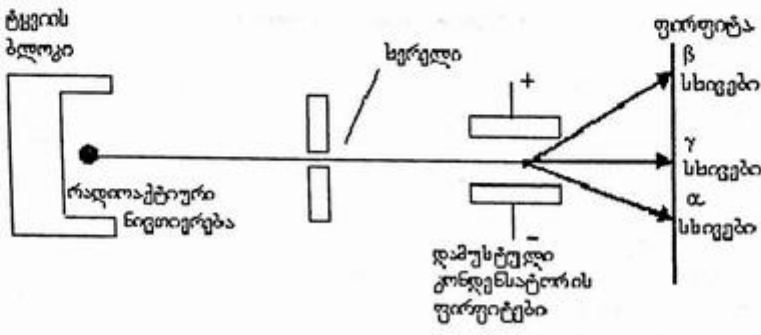
ორესცენციის უნარის მქონე ნივთიერებათა გამოსხივების ბუნებას. მას აინტერესებდა, ხომ არ იყო ეს გამოსხივება რენტგენის სხივების მსგავსი. ამ მიზნით მან ფლოუორესცენციის უნარის მქონე ბევრი ნივთიერება შეისწავლა, მათ შორის ურანის შემცველი პრეპარატიც და დაამტკიცა, რომ ამ ნაერთს თვალთ უხილავი გამოსხივების უნარი ჰქონდა (ყოველგვარი ზემოქმედების გარეშე). ამ მოვლენას, წარმოშობით პოლონელი მეცნიერის – მარია სკლოდოვსკა-კიურის და მისი მეუღლის, ფრანგი პიერ კიურის წინადადებით, რადიოაქტიურობა უწოდეს (ლათინურად „რადიუს“ – სხივი, „აქტიუს“ – მოქმედი), გამოსხივებას კი – რადიოაქტიური.

ანრი ბეკერელის აღმოჩენამ თავდაპირველად მეცნიერთა მხოლოდ ვიწრო წრის ყურადღება მიიქცია, მათ შორის იყვნენ მარია სკლოდოვსკა-კიური და პიერ კიური. მათ, ინგლისელ რეზერფორდთან და ფრედერიკ სოდისთან ერთად, განსაკუთრებული დამსახურება მიუძღვით რადიოაქტიურობის მოვლენის შესწავლაში.

1897 წელს გერმანელმა მეცნიერმა შმიდტმა დაადგინა, რომ რადიოაქტიურობა მთელი რიგი ქიმიური ელემენტების უნარია და ურანის ნაერთების გარდა, თორიუმსაც ახასიათებს. ამავე პერიოდში მარია და პიერ კიურების მიერ აღმოჩენილ იქნა ორი ახალი რადიოაქტიური ელემენტი, რომელსაც პოლონიუმი და რადიუმი უწოდეს.

პოლონიუმისა და რადიუმის აღმოჩენამ საფუძველი ჩაუყარა რადიოაქტიურობის დარგში ფართო მეცნიერულ კვლევა-ძიებას. მოკლე დროში გაირკვა რადიოაქტიურობის არსი, აღმოაჩინეს ახალი რადიოაქტიური ელემენტები, ჩამოყალიბდა რადიოაქტიური დაშლის თეორია. რადიოაქტიურობის მოვლენის შესწავლა მჭიდროდ დაუკავშირდა ატომის აგებულების პრობლემას და საერთოდ განაპირობა მეცნიერული და ტექნიკური დონის არსებითი ამაღლება.

რადიოაქტიური გამოსხივება არაერთგვაროვანია. ელექტრულ და მაგნიტურ ველში რადიოაქტიური სხივები იშლება სამ შემადგენელ ნაწილად: α , β და γ სხივებად (ნახ. 3.6). α და β სხივები აღმოაჩინა რეზერფორდმა, γ გამოსხივება – ფრანგმა ვილარმა.



ნახაზი 3.6. რადიოაქტიური გამოსხივების დაყოფა ელექტრულ ველში

როგორც ატომის აღნაგობის შესავალში აღვნიშნეთ, α -სხივები დადებითად დამუსტული ნაწილაკების ნაკადია, რომელთა მუხტია +2, ხო-

ლო მასა 4 მ.ა.ე. ცხადია, რომ α -ნაწილაკი შედგება ორი პროტონისა და ორი ნეიტრონისაგან და ამდენად იგი არის ჰელიუმის ატომბირთვი (ორჯერ იონიზებული ჰელიუმი). α -ნაწილაკები მოძრაობს დაახლოებით 20000 კმ/წმ სიჩქარით, ჰაერში იძენს ორ ელექტრონს და ჰელიუმის ატომებად გარდაიქმნება.

β -სხივები კათოდური სხივების ანალოგიურია, ე.ი. β -სხივები ელექტრონების ნაკადია. β -სხივების სიჩქარეა 290000 კმ/წმ.

γ -სხივები არ იხრება არც მაგნიტურ და არც ელექტრულ ველში და ამრიგად, ელექტრონეიტრალურია. γ -სხივები ელექტრომაგნიტური ტალღებია. γ -სხივების ტალღის სიგრძე მნიშვნელოვნად უფრო ნაკლებია, ვიდრე რენტგენის სხივებისა.

γ -სხივები ხასიათდება ძალიან დიდი შელწევადობით (1000-ჯერ მეტი, ვიდრე α -ნაწილაკებისა და 100-ჯერ მეტი, ვიდრე β -სხივებისა). ისინი თავისუფლად აღწევენ რამდენიმე მილიმეტრი სისქის მეტალის ფირფიტაში. β -სხივების შელწევადობა ნაკლებია. კიდევ უფრო ნაკლები შელწევადობა აქვს α -სხივებს.

რადიოაქტიურობის მოვლენა აიხსნება ატომური დაშლის თეორიით, რომელიც რეზერფორდმა და სოდიმ შეიმუშავეს (1903 წელი). ამ თეორიის თანახმად რადიოაქტიური ელემენტის ატომები თავისთავად იშლება. დაშლისას წარმოქმნილი ატომები, თავის მხრივ, ასევე რადიოაქტიურია. ამიტომ ისინიც იშლება. ასეთი დაშლა გრძელდება მანამდე, ვიდრე არ მიიღება სტაბილური ატომები.

რადიოაქტიური გამოსხივების ინტენსივობა დროთა განმავლობაში თანდათან მცირდება. დროს, რომლის განმავლობაშიც რადიოაქტიური ელემენტის გამოსხივების ინტენსივობა შემცირდება ორჯერ, ანუ სხვა სიტყვებით – დაიშლება ატომების საწყისი რაოდენობის ნახევარი, ეწოდება ნახევარდაშლის დრო (პერიოდი, τ). რადიოაქტიური დაშლის პროცესს ექსპონენტური ხასიათი აქვს და გამოისახება განტოლებით:

$$N = N_0 e^{-k\tau}, \quad (3.47)$$

სადაც N_0 არის რადიოაქტიური ელემენტის (ნივთიერების) ატომთა საწყისი რიცხვი; N – ამავე ატომების რიცხვი τ დროის შემდეგ; k – რადიოაქტიური დაშლის სიჩქარის კონსტანტა; ფორმალურად, როცა $\tau = \infty$, $N = 0$.

რადიოაქტიური იზოტოპის დაშლის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ იზოტოპის ბუნებაზე (თუ რომელია) და დროის მოცემულ მომენტში მის რაოდენობაზე, ე.ი. ის პროპორციულია ჯერ კიდევ დაუშლელი ატომების რიცხვისა.

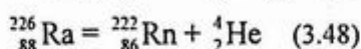
ნახევარდაშლის დროის (პერიოდის) მნიშვნელობა სხვადასხვა რადიოაქტიური იზოტოპისათვის იცვლება ძალიან ფართო ფარგლებში, ასე მაგალითად, ^{232}Th -ის $\tau = 1,39 \cdot 10^{10}$ წ., ^{226}Ra -ის 1617 წ., ^{210}Po -ის $\tau = 138.401$ დღე.

ისევე, როგორც ნახევარდაშლის სიჩქარე, ნახევარდაშლის დრო განისაზღვრება ელემენტის ატომის ბირთვის შინაგანი თვისებებით და არ არის დამოკიდებული არავითარ გარეგან ზემოქმედებაზე (ტემპერატურა, წნევა, რადიოაქტიური ელემენტის ქიმიური მდგომარეობა). ნახევარდაშლის დრო რადიოაქტიურობის მახასიათებელი მნიშვნელოვანი პარამეტრია.

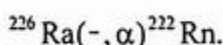
3.11.5. რადიოაქტიური დაშლის ტიპები

რადიოაქტიური დაშლის ძირითადი ტიპებია: α -დაშლა, β -დაშლა, ელექტრონის „მიტაცება“ („ჩაჭერა“) და ბირთვის სპონტანური გაყოფა. პირველი სამი სახე ემორჩილება სოდისა და ფაიანსის გადანაცვლების წესს.

1. α -დაშლა. როგორც ვიცით, α -ნაწილაკები წარმოადგენს ჰელიუმის იონების (He^{2+}) ნაკადს. ამ დროს ადგილი აქვს პერიოდულ სისტემაში გადანაცვლებას ორი უჯრედით მარცხნივ. მაგალითად:

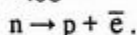


ზემოაღნიშნული რეაქცია მოკლე ფორმით შეიძლება ასე ჩაინეროს:

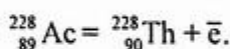


2. β -დაშლა. ცნობილია β -დაშლის ორი სახესხვაობა: $\bar{\beta}$ - და β -დაშლა.

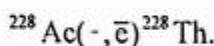
$\bar{\beta}$ -დაშლის ზოგადი სქემა შემდეგია:



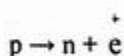
ამ დროს ხდება პერიოდულ სისტემაში გადანაცვლება ერთი ადგილით მარჯვნივ. მაგალითად:



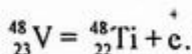
შემოკლებული ფორმით:



β -დაშლის ზოგადი სქემაა:

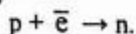


e^+ ნაწილაკს პოზიტრონი ეწოდება. მისი მასა ელექტრონის მასის ტოლია, მუხტი კი $+1.602 \cdot 10^{-19}$ კულონისა. ამ დროს ხდება პერიოდულ სისტემაში გადანაცვლება ერთი ადგილით მარცხნივ. მაგალითად:

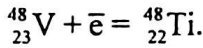


შემოკლებული ფორმით: ${}^{48}\text{V}(-, e^+) {}^{48}\text{Ti}.$

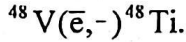
3. ელექტრონის „მიტაცება“ („K-მიტაცება“). ბირთვთან ახლოს, K შრეზე მყისიერად მყოფმა ელექტრონმა შეიძლება იმოქმედოს პროტონთან ნეიტრონის წარმოქმნით:



ამ დროს ხდება გადანაცვლება ერთი ადგილით მარცხნივ. მაგალითად:

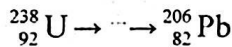


შემოკლებული ფორმით:



4. სპონტანური გაყოფა. გადანაცვლების ზოგადი წესები არ არსებობს.

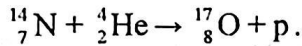
ბუნებაში განუწყვეტლივ მიმდინარეობს რადიოაქტიური გარდაქმნები, რომელიც ბოლოს და ბოლოს მთავრდება რომელიმე სტაბილური იზოტოპის წარმოქმნით. რადიოაქტიური გარდაქმნების სქემებში ისრის ზემოთ მითითებულია გარდაქმნის სახე, ხოლო ქვემოთ ნახევარდაშლის პერიოდი. ცნობილია მიმდევრობითი გარდაქმნების ოთხი რიგი. ერთ-ერთი მათგანია ურანის რიგი, რომელიც მთავრდება ტყვიის მდგრადი იზოტოპით:



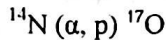
ცნობილია აგრეთვე Ac-ს, Th-ს და სხვა რიგები.

ხელოვნურად განხორციელებული ბირთვული რეაქციების გზით შესაძლებელია ახალი ელემენტების ან იზოტოპების მიღება. განვიხილოთ ისტორიული თვალსაზრისით საინტერესო ზოგიერთი მათგანი.

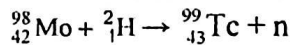
პირველი ხელოვნური ბირთვული რეაქცია განხორციელდა 1919 წელს რეზერფორდმა, რომელმაც აზოტის იზოტოპის, ${}_{7}^{14}\text{N}$ -ის α -ნაწილაკებით დაბომბვით მიიღო უანგბადის იზოტოპი ${}_{8}^{17}\text{O}$:



შემოკლებული ფორმით:

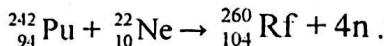


1937 წელს ${}_{42}^{98}\text{Mo}$ -ის დეიტერიუმით დაბომბვით მიიღეს პირველი ხელოვნური ელემენტი, რომელსაც, როგორც ატომბირთვული ტექნოლოგიის პირმშოს, ტექნეციუმი ეწოდა:



შემოკლებული ფორმით: ${}_{42}^{98}\text{Mo}(\text{D}, \text{n}) {}_{43}^{99}\text{Tc}$

1964 წელს რუსეთში, ქ. დუბნაში მიღებულ იქნა 104-ე ელემენტი, რომელსაც კურჩატოვიუმი ეწოდა (ცნობილი რუსი მეცნიერის ი.ვ. კურჩატოვის პატივსაცემად. აღინიშნებოდა Ku-თი), მაგრამ შემდგომში მას IUPAC-ის (International Union Pure and Applied Chemistry) კონგრესის გადაწყვეტილებით ეწოდა რეზერფორდიუმი:

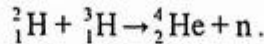


უნდა აღინიშნოს, რომ ტრანსურანული ელემენტების უმრავლესობა მიღებულია ამერიკელი მეცნიერების მიერ (1912-1999) გამოჩენილი ქიმიკოსის და ფიზიკოსის გლენ თეოდორ სიბორგის ხელმძღვანელობით.

ყველა ბირთვული რეაქცია კლასიფიცირდება, როგორც მძიმე ბირთვების გაყოფის (დაშლის) და მსუბუქი ბირთვებიდან თერმობირ-

თვული სინთეზის რეაქცია. პირველი ბირთვული რეაქცია, ჩატარებული ენერჯის მისაღებად, იყო $^{235}_{92}\text{U}$ -ის გაყოფის (დაშლის) რეაქცია. ერთი გრამი ამ იზოტოპის გაყოფის დროს გამოყოფილი ენერჯია ტოლია ორი ტონა ქვანახშირის წვის შედეგად გამოყოფილი ენერჯისა. გარდა ურანის ამ იზოტოპისა, ბირთვული დაშლის რეაქციებში იყენებენ $^{233}_{92}\text{U}$ -სა და $^{239}_{94}\text{Pu}$ -ს. ბირთვული დაშლის რეაქციები ენერჯის მშვიდობიანი მიზნით მიღების გარდა გამოიყენება ატომურ ბომბებში.

თერმობირთვული სინთეზის რეაქციის მაგალითია მზეზე განუწყვეტლივ მიმდინარე პროცესი:



ამ რეაქციის განსახორციელებლად საჭიროა მილიონ გრადუსზე მეტი ტემპერატურა. გამოყოფილი ენერჯია ხუთჯერ მეტია, ვიდრე ^{235}U -ის დაშლის დროს გამოყოფილი ენერჯია, მაგრამ პროცესი ჯერჯერობით უმართავია. ამიტომ მშვიდობიანი მიზნით მისი გამოყენება ვერ ხერხდება. ძირითადად გამოყენებულია წყალბადის ბომბებში.

ქიმიის იმ დარგს რომელიც სწავლობს რადიოაქტიურ ელემენტებს, მათ გარდაქმნებს და თვისებებს, რადიოქიმია ეწოდება.

3.11.6. რადიოაქტიური გამოსხივების გაზომვა-შეფასების უმნიშვნელოვანესი მეთოდები

1. ვილსონის კამერა, სადაც შესაძლებელია (ცალკეული) მაიონიზირებული გამოსხივების კვალის ფოტოგრაფირება.

2. გეიგერ-მიულერის მეთოდი – მისი დახმარებით შესაძლებელია დაითვალოს რადიოაქტიური დაშლის დროს გამოსხივებულ ნაწილაკთა რიცხვი მათ მიერ გამონვეული ელექტრონული იმპულსის მიხედვით.

3. ფოტოქალაღის (ფოტოგრაფიული ფირის) მეთოდი.

ფოტოგრაფიული ფირის გაშავება ხდება რადიოაქტიური გამოსხივების ფოტოგრაფიულ ფენაზე ურთიერთქმედების გამო. გამუქების ინტენსიურობით ისაზღვრება დასხივების დოზა.

3.11.7. რადიოაქტიური იზოტოპების გამოყენება

რადიოაქტიური იზოტოპების გამოყენების ძირითადი სფეროებია:

I. სიმსივნური დაავადების წინააღმდეგ, ავადმყოფობის განვითარების გარკვეულ ეტაპზე, გამოსხივების ახალი წყარო, მაგალითად, ^{60}Co .

II. ქირურგიული ინსტრუმენტების სტერილიზაცია.

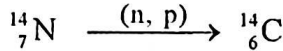
III. მინისქვეშა წყლის და ნავთობის გაჟონვის კონტროლი მცირე სიცოცხლისუნარიანი რადიოაქტიური იზოტოპებით; გაჟონვის შემთხვევაში, რადიაციული ფონი შეიძლება გამოვლინდეს იმ ზედაპირზე, სადაც გაჟონვა მოხდა.

IV. ძრავების ცვეთის ხარისხის და საპოხი ზეთების ხარისხის კონტროლი (დგუშის რგოლები მზადდება რადიოაქტიური მასალისაგან

და ცვეთის შემდეგ ზეთთან შეხებისას, ზეთის რადიოაქტიური ფონი იზრდება, რის იდენტიფიკაცია ძნელი არ არის).

V. არქეოლოგიური ნიმუშების, მცენარეთა და ცხოველთა ნაშთების ასაკის დადგენა.

ნახშირბადის რადიოაქტიურ იზოტოპებს შორის პრაქტიკულად მნიშვნელოვანია $^{14}_6\text{C}$ (ბირთვის ტიპი, მასის მიხედვით – $4n+2$). მისი ნახევარდაშლის პერიოდი 5720 წელია, ამის გამო, მისი არსებობის ხანგრძლივობა დიდია. ის ხასიათდება ადვილად გასაზომი სუსტი ენერგიის β გამოსხივებით (0,16 M ევ.) და მუდმივად წარმოიქმნება ბუნებაში ჰაერის აზოტზე კოსმოსური სხივების ნეიტრონების მოქმედებით:



ატმოსფეროში წარმოქმნისთანავე იზოტოპი შეერევა ^{14}C ნახშირბადის სტაბილურ იზოტოპებს, რომლებიც შედის ატმოსფეროს CO_2 -ის შემადგენლობაში. უკანასკნელი, როგორც ცნობილია გამოიყენება ფოტოსინთეზის რეაქციის შედეგად ორგანული ნივთიერების მისაღებად. თუმცა მას შემდეგ რაც ორგანული ნივთიერება წარმოიქმნება, მასში ^{14}C იზოტოპის წილი თანდათან კლებულობს მისი რადიოაქტიური დაშლის გამო. რთულ ორგანულ ნივთიერებაში (ან არაორგანულში) ^{14}C -ის შემდგომი მოხვედრა ატმოსფერულ CO_2 -თან მიმოცვლის რეაქციის საშუალებით აღარ ხდება. ასეთი მიმოცვლის სიჩქარე ჰეტეროგენულ სისტემებში ძალიან მცირეა. ამიტომ ნახშირბადის სტაბილური იზოტოპის და ამა თუ იმ ორგანულ ნაერთში (წიაღისეულ ნახშირში, უძველესი ქალაქების ხის ნაკეთობებში და ა.შ.) ^{14}C -ის იზოტოპის მასური წილის ფარდობა საშუალებას იძლევა შევადგინოთ რა ზომით (რაოდენობით) მოხდა ^{14}C -ის რადიოდაშლა და შესაბამისად, რამდენი საუკუნის წინ მოხდა ფოტოსინთეზი. ორგანული ნივთიერების ასაკის განსაზღვრის ეს მეთოდი ატარებს რადიონახშირბადული მეთოდის სახელს. იგი შეუცვლელია და ფართოდ გამოიყენება არქეოლოგიაში, გეოლოგიაში და სხვა მეცნიერებებში.

VI. ნიშანდებული ატომების მეთოდი – ამ დროს საგანგებოდ შეყვანილი რადიოაქტიური იზოტოპის მეშვეობით აკონტროლებენ რეაქციის მექანიზმს ან ზოგიერთი ელემენტის (მაგალითად, I_2) მოძრაობას ორგანიზმში. რადგან ^{131}I -ის ნახევარდაშლის დრო მხოლოდ 8 დღეა, რადიოაქტიურობა სწრაფად მცირდება ძალიან დაბალ დონემდე.

VII. ანალიზური ქიმია – „იზოტოპური განზავების მეთოდი“

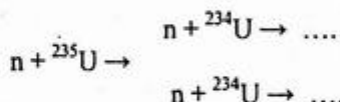
3.11.8. ატომბირთვების დაყოფა.

ბირთვული რეაქტორები.

ატომური ბომბის მოქმედების პრინციპი

ატომბირთვული გახლეჩის რეაქცია პირველად შეისწავლეს 1939 წელს (მანი). დადგინდა, რომ, იმ შემთხვევაში, როდესაც ^{235}U -ის მასა რაიმე მნიშვნელობაზე (კრიტიკული მასა) ნაკლებია, ნეიტრონები გამოიტყორცნება ნიმუშებიდან. ხოლო როდესაც ^{235}U -ის მასა საკმაოდ დიდია, წარმოქმნილი ნეიტრონები ეჯახება ^{235}U -ის სხვა ატომებს, რის შე-

დეგად ხდება მათი დაყოფა. ნეიტრონების ურანის ატომებთან შეჯახების ალბათობა აღემატება მათი ნიმუშებიდან გამოტყორცნის ალბათობას. რადგანაც თითოეული ბირთვის დაყოფის დროს ნეიტრონის 2 ნაწილაკი წარმოიქმნება, მათი კონცენტრაცია სწრაფად იზრდება და აღიძვრება ჯაჭვური რეაქცია:



ურთიერთქმედების ყველა აქტის დროს წარმოქმნილი თითოეული ატომის მასა ერთი მ.ა.ე.-ით ნაკლები იქნება ${}^{235}\text{U}$ -ის მასაზე. ამ პრინციპზეა დაფუძნებული ატომური ბომბის მოქმედება. ატომური ბომბი შეიცავს ${}^{235}\text{U}$ -ის განსაზღვრულ მასას, რომელიც გაყოფილია ორ ნაწილად მასის კრიტიკულ მასაზე ნაკლები მნიშვნელობით. ჩვეულებრივი „ქიმიური აფეთქებით“ ორი ნახევარი შეერთდება და მიღებული ნიმუშის მასა აღემატება კრიტიკულს.

3.11.9. რადიოაქტიური იზოტოპების დაცილება

ბუნებრივი ურანი ორი იზოტოპის ${}^{235}\text{U}$ და ${}^{238}\text{U}$ -ის ნარევი: მეორე იზოტოპი, ბირთვული დაყოფისათვის მამუხრუჭებელია, ამიტომ საჭიროა ${}^{235}\text{U}$ -ისაგან სხვა იზოტოპის მოცილება, რაც ხორციელდება აირადი დიფუზიის მეთოდით (მაგალითად, გრაფიტის ფენაში გატარებით).

3.11.10. ბირთვული და თერმობირთვული სინთეზები. წყალბადის ბომბის მოქმედების პრინციპი

როდესაც ${}^2\text{H}$ (${}^2\text{D}$)-ის ორი ატომი ერთმანეთს ძალიან დიდი სიჩქარით ეჯახება, შესაძლებელია წარმოიქმნოს შემდეგი რეაქციები:



(გამოიყოფა დიდი ენერგია, იხ. ქვემოთ).

მეორე რეაქციისათვის $\Delta m = 2 \cdot 2.014102 - 3.01646 - 1.007277 = 0.004467$ მ.ა.ე. გამოყოფილი ენერგია $E = mc^2 = 0.004467 \text{ გ} \cdot (2.998 \cdot 10^8 \text{ გ/წმ})^2 \approx 4.01 \cdot 10^{11}$ ჯ განტოლებაში შემავალ ნაწილაკთა 1 მოლზე გადაანგარიშებით. ეს ნიშნავს, რომ თერმობირთვულ სინთეზში 4კგ დეიტერიუმის მონაწილეობით გამოიყოფა $401 \cdot 10^{12}$ ჯ = $401 \cdot 10^9$ კჯ = $401 \cdot 10^6$ გჯ = $401 \cdot 10^3$ გჯ = 401 ტჯ.

თერმობირთვული რეაქციების მაგალითს წარმოადგენს მზის გულში (შიგნით) მიმდინარე რეაქციები ($T = 10^7 \text{ K}$):

დეიტერიუმის (${}^2\text{D}$) მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციები საფუძვლად დაედო წყალბადის ბომბის შექმნას. ურანის მინიბომბის აფეთქებით ${}^2\text{D}$ ცხელდება ბირთვული სინთეზისათვის საჭირო ტემპერატურამდე (იხ. ზემოთ).

იმ შემთხვევაში, როდესაც სპეციალურ რეაქტორებში (ატომურ რეაქტორებში) ბირთვულ რეაქციებს ატარებენ კონტროლირებად რეჟიმში, მაშინ ბირთვული ენერგიის, როგორც ენერგიის ალტერნატიული

წყაროს გამოყენება მშვიდობიანი მიზნებითაც შეიძლება. ამ ტიპის რეაქტორებში შესაძლებელია ბუნებრივი ურანის იზოტოპების ნარევის ($^{235}\text{U} + ^{238}\text{U}$) გამოყენება მათი გრაფიტის ფენაში გატარების შემდეგ. რეაქციის კონტროლის მიზნით გამოიყენება ბორის ღერო, რომელიც ნეიტრონებს აქტიურად შთანთქავს. რეაქტორების სიღრმეში ბორის ღეროს მოძრაობით არეგულირებენ პროცესის სიჩქარეს.

4. პერიოდულობის კანონი და პერიოდული სისტემა

დიმიტრი ივანეს ძე მენდელეევი პერიოდულობის კანონი 1869 წელს აღმოაჩინა და ორ წელზე ნაკლები დროის განმავლობაში შექმნა პერიოდულობის კანონის გრაფიკული გამოსახულება – პერიოდული სისტემა, თავისი გრძელი და მოკლე ფორმების რამდენიმე ვარიანტით, რომლებიც ამჟამადაც გამოიყენება. მისი აღმოჩენა, ბუნებრივია, ეფუძნებოდა მანამდე აღმოჩენილ საინტერესო შეხედულებებს. მათგან ზოგიერთი, გარკვეულ ასპექტში, მოიცავდა ისეთ მნიშვნელოვან დებულებებს, როგორებიცაა ქიმიური თვისებების მსგავსების მიხედვით ელემენტების დაყოფა ე.წ. „ტრიადად“ (იოჰან ვოლფგანგ დობერეინერი), ატომური მასის ზრდის მიხედვით ელემენტების განლაგება (უილიამ ოდლინგი, ალექსანდრ ემილ ბეგეი დე შანკურტუა), ისე, რომ ყოველი მერვე ელემენტი იმეორებდა პირველის თვისებებს (ჯონ ნიულენდსი), ატომურ მასებზე დაყრდნობით ისეთი ცხრილის შემოთავაზება, რომელშიც ელემენტთა რამდენიმე დამახასიათებელი ჯგუფისთვის ილუსტრირებული იყო ატომური მასების თანაფარდობები (ლოთარ იულიუს მაიერი). განსხვავებით მენდელეევის მიერ აღმოჩენილი კანონისგან, ზემოაღნიშნული დებულებები ვერ ამაღლდა სრულყოფილი მეცნიერული თეორიის დონემდე და მათ საფუძველზე რაიმე სერიოზული თეორიული განზოგადება არ გაკეთებულა.

დ.ი. მენდელეევის პერიოდულობის კანონის ფორმულირება ასეთია: მარტივ ნივთიერებათა თვისებები, ასევე ქიმიურ ელემენტთა ნაერთების ფორმები და თვისებები პერიოდულ დამოკიდებულებაშია ატომური მასის სიდიდესთან. წინამორბედ მეცნიერთაგან განსხვავებით მენდელეევი ერთმანეთთან დააკავშირა არა მარტო მსგავსი ელემენტები, არამედ ისეთებიც, რომელთაც, ერთი შეხედვით, თითქოს არაფერი აკავშირებთ ერთმანეთთან. მან აღმოაჩინა კანონი, რომელსაც ექვემდებარება ყველა ქიმიური ელემენტი, რაც უკვე ამ ელემენტთა დიალექტიკურ ურთიერთკავშირს ადასტურებდა.

ატომური მასის ზრდის მიხედვით დალაგებულ ჰორიზონტალურ რიგებს მენდელეევი პერიოდი უწოდა. Li – ტიპური მეტალია, Be – ამფოტერული (ორმაგი თვისების მქონე) ელემენტი, B, C, N, O, F – არამეტალებია. რიგში არამეტალური თვისებები მატულობს და ყველაზე ძლიერად ვლინდება ფთორში. Ne – ინერტული ელემენტია. როგორც ვხედავთ, ატომური მასის ზრდასთან ერთად მეტალური თვისებები სუსტდება, არამეტალური თვისებები კი ძლიერდება. თვისებების ანალოგიური ცვლილება შეიმჩნევა შემდეგ რიგშიც. Na, ლითიუმის მსგავსად, ტიპური მეტალია, Mg – ასევე მეტალია, მაგრამ უფრო სუსტი, Al – ამფოტერული ელემენტია, Si, P, S, Cl – არამეტალებია, ამასთან ყველაზე აქტიურია ქლორი. ეს რიგიც თავდება კეთილშობილი აირით – Ar. ამგვარად, ელემენტთა გარკვეული რიცხვის შემდეგ თვისებები მეორდება.

პერიოდულად მეორდება ნაერთთა ფორმებიც. მსგავსი ელემენტები ერთნაირი ფორმის ნაერთებს წარმოქმნის. მაგალითად, ერთნაირი ფორმის ოქსიდებს წარმოქმნის ლითიუმი და ნატრიუმი (Li_2O , Na_2O), ბე-

რილიუმი და მაგნიუმი (BeO , MgO) სილიციუმი და გერმანიუმი (SiO_2 და GeO_2) და ა.შ. ელემენტების ნაერთთა თვისებების პერიოდული დამოკიდებულება ატომური მასის სიდიდესთან კარგად ჩანს ჰიდროქსიდების თვისებების შედარებისას. LiOH ძლიერი ტუტეა, $\text{Be}(\text{OH})_2$ – ამფოტერული ჰიდროქსიდი, H_3BO_3 , H_2CO_3 სუსტი მჟავებია, HNO_3 ძლიერი მჟავაა (ფთორი და კეთილშობილი აირები ჰიდროქსიდებს არ წარმოქმნის). ანალოგიურად ხდება თვისებების ცვლილება შემდეგ რიგშიც: NaOH , ლითიუმის ჰიდროქსიდის მსგავსად, ძლიერი ტუტეა, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – სუსტი ფუძე, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – ამფოტერული ჰიდროქსიდი, H_2SiO_3 – სუსტი მჟავა, H_3PO_4 – საშუალო სიძლიერის მჟავა, H_2SO_4 – ძლიერი მჟავა, HClO_4 – ყველაზე ძლიერი მჟავა ამ რიგში (და საერთოდ ჟანგბადიან მჟავათა შორის). როგორც ვხედავთ, ჰიდროქსიდების თვისებები რიგში კანონზომიერად იცვლება – ფუძე ბუნება სუსტდება, მჟავა ბუნება – ძლიერდება. მაშასადამე, გარკვეული ინტერვალის შემდეგ ნაერთთა თვისებებიც მეორდება.

დ.ი. მენდელეევმა მის მიერ შედგენილ პერიოდულ სისტემაში ვაკანტური ადგილები გაითვალისწინა არა მარტო იმ დროისთვის უკვე აღმოჩენილი ელემენტებისათვის, არამედ უცნობი ელემენტებისთვისაც, რომელთა არსებობასთან ერთად მათი თვისებებიც განჭვრიტა. მათგან ზოგიერთი ელემენტი (სკანდიუმი, გალიუმი და გერმანიუმი) მის სიცოცხლეშივე იქნა აღმოჩენილი.

ამჟამად ელემენტთა პერიოდული სისტემა მოიცავს 115-ზე მეტ ქიმიურ ელემენტს, რომელთაგან ყველა ტრანსურანული ელემენტი ($Z > 92$), აგრეთვე 43-ე (Tc), 61-ე (Pm), 85-ე (At) და 87-ე (Fr) მიღებულია ხელოვნურად.

4.1. ქიმიური ელემენტების პერიოდული სისტემის სტრუქტურა

როგორც ცნობილია, ფუნქციური დამოკიდებულება შეიძლება გამოისახოს სამი ხერხით: განტოლებით, გრაფიკულად ან ცხრილით. ამ სამი ხერხიდან პერიოდულობის კანონისათვის ყველაზე მოხერხებული აღმოჩნდა მესამე ხერხი. ქიმიური ელემენტების ცხრილს, რომელიც პერიოდულობის კანონის გრაფიკულ გამოსახულებას წარმოადგენს, პერიოდული სისტემა ეწოდება.

პერიოდულობის კანონის აღმოჩენიდან დღემდე მოწოდებულია პერიოდული სისტემის ოთხასზე მეტი ვარიანტი. თითოეულ ვარიანტში წინა პლანზეა წამოწეული თვისებათა პერიოდულობის გარკვეული ასპექტები.

ყველა პერიოდულ სისტემას საფუძვლად უდევს ელემენტების განლაგება რიგობრივი ნომრის (ატომბირთვის მუხტის) ზრდის მიხედვით. ცნობილია პერიოდული სისტემის სამგანზომილებიანი მოდელები (სპირალური ან მოთავსებული სხვადასხვა გეომეტრიული ფიგურის, მაგალითად, ცილინდრის, პირამიდის და სხვ. ზედაპირზე). სამგანზომილებიანი მოდელები მართლაც იძლევა შესამჩნევად მეტ ინფორმაციას თვისებათა პერიოდულობის შესახებ, მაგრამ მათი პრაქტიკაში გამოყენება გაძნელებულია. ფართოდ გამოყენებული სისტემებიდან, ძირითადად,

არჩევენ პერიოდული სისტემის ორ ვარიანტს – მოკლე და გრძელ ფორმას. მენდელეევი უპირატესობას ანიჭებდა მოკლე ფორმას და ამიტომაც ტრადიციის ზეგავლენით, უმაღლესი სკოლის ქიმიის ზოგიერთ და სასკოლო სახელმძღვანელოებში სწორედ ასეთი სისტემაა მოცემული.

ელემენტთა პერიოდული სისტემა (მოკლე ფორმა) შედგება შვიდი პერიოდის, ათი რიგისა და რვა ჯგუფისაგან (ცხრილი 4.1).

პერიოდებში ელემენტები განლაგებულია ჰორიზონტალურ მწკრივში რიგობრივი ნომრის ზრდის მიხედვით, რომელიც იწყება ტუტე მეტალით და მთავრდება კეთილშობილი აირით.

ასეთი მიდგომა არ ვრცელდება პირველ და მეშვიდე პერიოდებზე (პირველი პერიოდი იწყება წყალბადით, ხოლო მეშვიდე პერიოდი დაუმთავრებელია).

პერიოდებში ელემენტების რიცხვი განსხვავებულია:

ცხრილი 4.1.

| I პერიოდში მოთავსებულია | 2 | ელემენტი |
|-------------------------|----|----------|
| II „ „ | 8 | „ |
| III „ „ | 8 | „ |
| IV „ „ | 18 | „ |
| V „ „ | 18 | „ |
| VI „ „ | 18 | „ |
| VII (დაუმთავრებელია) | 19 | „ |

ელემენტთა რიცხვის მიხედვით არჩევენ მცირე და დიდ პერიოდებს. მცირე ეწოდება პერიოდს, რომელიც შეიცავს არაუმეტეს რვა ელემენტისა. მცირე პერიოდებია პირველი, მეორე და მესამე. დიდი ეწოდება პერიოდს, რომელიც შეიცავს რვაზე მეტ ელემენტს. დიდი პერიოდებია მეოთხე და ყველა მომდევნო პერიოდი.

პერიოდული სისტემის მოკლე ფორმაში ათი რიგია. რიგი, მზარდი რიგობრივი ნომრის მიხედვით განლაგებულ ელემენტთა ჰორიზონტალური მწკრივია. მცირე პერიოდები შედგება ერთი რიგისაგან, დიდი პერიოდები – ორი რიგისაგან.

ელემენტები, რომლებიც გაერთიანებულია პერიოდული სისტემის ერთსა და იმავე ვერტიკალურ სვეტში, შეადგენენ ჯგუფს. თითოეული ჯგუფი იყოფა ორ ქვეჯგუფად – A და B. ქვეჯგუფებში შემავალი ქიმიური ელემენტების სიმბოლოები მათ მიერ დაკავებულ უჯრაში გადანეულია მარცხნივ ან მარჯვნივ. ქვეჯგუფს, რომელიც აერთიანებს მცირე და დიდი პერიოდის ელემენტებს, მთავარი ანუ A ქვეჯგუფი ეწოდება. მაგალითად, პირველ ჯგუფში მთავარია ის ქვეჯგუფი, რომელიც მოიცავს წყალბადს და ტუტე მეტალებს (Li, Na, K, Rb, Cs და Fr). ქვეჯგუფს, რომელიც აერთიანებს მხოლოდ დიდი პერიოდის ელემენტებს, თანაური ანუ B ქვეჯგუფი ეწოდება. მაგალითად, პირველ ჯგუფში თანაურ ანუ B ქვეჯგუფს წარმოქმნის Cu, Ag და Au.

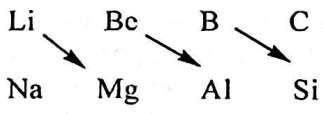
პერიოდული სისტემის ცალკეულ უჯრაში ძირითადად მოთავსებულია მხოლოდ ერთი ქიმიური ელემენტი. უჯრაში ჩანერილია აგრეთვე ელემენტის ქიმიური სიმბოლო და რიგობრივი ნომერი, ბუნებრივი იზოტოპური შედგენილობის ელემენტის საშუალო ფარდობითი ატომური მასა (აღსანიშნავია, რომ რადიოაქტიური ელემენტებისათვის მოცემულია მხოლოდ ყველაზე მდგრადი იზოტოპის ფარდობითი ატომური მასა); ხშირად უჯრაში ნაჩვენებია აგრეთვე ენერგეტიკულ დონეებზე ელექტრონების რიცხვი, ან გარე ენერგეტიკული დონის ელექტრონული კონფიგურაცია.

ცალკეულ შემთხვევებში ერთი უჯრა ეკუთვნის რამდენიმე ელემენტს. მაგალითად, VIII ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფი წარმოდგენილია ე.წ. ტრიადებით – ერთ უჯრაში გაერთიანებულია სამ-სამი ელემენტი. ასევე, მეექვსე პერიოდში 57-ე ელემენტთან – ლანთანთან ერთად ერთ უჯრაში მოთავსებულია თოთხმეტი ელემენტი, რომლებსაც ლანთანოიდებს (ლანთანის მსგავს) ან ლანთანიდებს (ლანთანის მომდევნოს) უწოდებენ. მეტი თვალსაჩინოებისათვის ლანთანიდები მოთავსებულია ცალკე, პერიოდული სისტემის ქვემოთ. ანალოგიურად, მეშვიდე პერიოდში აქტინიუმთან (რიგობრივი ნომერი 90) ერთად ერთ უჯრაში მოთავსებულია თოთხმეტი ელემენტი, რომლებსაც აქტინოიდებს (აქტინიუმის მსგავს) ან აქტინიდებს (აქტინიუმის მომდევნოს) უწოდებენ. ეს ელემენტებიც გამოტანილია ცალკე, პერიოდული სისტემის ქვემოთ.

ხშირად პერიოდული სისტემის ქვემოთ მოცემულია ელემენტების უმაღლესი ჟანგბადნაერთების და წყალბადნაერთების საერთო ფორმულები. ყველა ელემენტი (გარდა ჰელიუმისა, ნეონისა და არგონისა) წარმოქმნის ჟანგბადნაერთს. ჟანგბადნაერთებისათვის გამოიყენება რვა სახის ემპირული ფორმულა: R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 და RO_4 , სადაც R ელემენტის ატომია. ეს ფორმულები მოთავსებულია შესაბამისი ჯგუფის ქვემოთ და იგი სამართლიანია, როგორც მთავარი, ისე თანაური ქვეჯგუფის ელემენტებისათვის, გარდა იმ შემთხვევებისა, როცა ელემენტის უმაღლესი ჟანგვითი რიცხვი არ თანხვედება ჯგუფის ნომერს.

დანყებული IV ჯგუფიდან, მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტები წარმოქმნის აქროლად წყალბადნაერთებს, რომლებისთვისაც აღინიშნება ოთხი სახის ემპირული ფორმულა: RH_4 , RH_3 , RH_2 და RH , სადაც R ქიმიური ელემენტის ატომია. ეს ფორმულები ასევე მოთავსებულია შესაბამისი ჯგუფის ქვემოთ და იგი სამართლიანია მხოლოდ მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტებისათვის.

გარდა იმ მსგავსებისა, რომელსაც ჯგუფებში განლაგებული ელემენტები იჩენენ, რასაც შეიძლება „ვერტიკალური მსგავსება“ ეწოდოს, ზოგიერთი ელემენტისთვის დამახასიათებელია ე.წ. დიაგონალური მსგავსება, მაგალითად:



ტუტე მეტალების კარბონატები და ფოსფატები წყალში კარგად ხსნადია, გარდა ლითიუმის კარბონატებისა და ფოსფატებისა. ამ თვისე-

ბით ეს უკანასკნელები მაგნიუმის კარბონატებსა და ფოსფატებს ემსგავსება.

მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის მეტალების ჰიდროქსიდები ძლიერი ფუძეებია. გამონაკლისია $\text{Be}(\text{OH})_2$, რომელიც $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ის მსგავსად ამფოტერულია.

ბორი თვისებებით ემსგავსება არა III ჯგუფის, არამედ IV ჯგუფის ელემენტებს, კერძოდ, სილიციუმს. მაგალითად, ნაცვლად ამფოტერული ჰიდროქსიდისა, ბორი სილიციუმის მსგავსად სუსტ მჟავებს წარმოქმნის. ამას გარდა, B_2O_3 SiO_2 -ის მსგავსად, მინებს წარმოქმნის. ასევე საყურადღებოა, B-ისა და Si-ის წყალბადნერთების მსგავსებაც.

ფართოდ გამოყენების მიუხედავად, პერიოდული სისტემის მოკლე ფორმას არსებითი ნაკლოვანება ახასიათებს, რაც გამოიხატება ერთ ჯგუფში მკვეთრად განსხვავებული თვისებების მქონე ელემენტების არსებობით (ანუ მთავარი და თანაური ქვეჯგუფის ელემენტების თვისებათა სხვაობით), რის გამოც ელემენტების თვისებათა პერიოდულობა თითქოს ირღვევა. უპირატესობა უნდა მიენიჭოს პერიოდული სისტემის გრძელ ფორმას, რომელიც უფრო სრულად გამოხატავს ელემენტების თვისებათა პერიოდულობას, ამავე დროს წარმოდგენას გვიქმნის პერიოდული სისტემის ფიზიკურ საფუძველზე – ელემენტების ატომების ელექტრონებით შევსების თანმიმდევრობაზე.

ელემენტების პერიოდული სისტემის გრძელი ფორმა, ისევე როგორც ჩვენ მიერ განხილული მოკლე ფორმა, შედგება შვიდი პერიოდისაგან. პერიოდულ სისტემაში არის ვერტიკალური სვეტები. თითოეული სვეტის ელემენტები ჭეშმარიტი ანალოგებია. ამ სვეტებს ჯგუფები ეწოდება და მათი აღნიშვნა ხდება რომაული ციფრებით და ასოებით – A ან B. პერიოდულ სისტემაში რვა A და ამდენივე B ჯგუფია. ლანთანიდებსა და აქტინიდებს ოჯახები ეწოდება და ისინი არც ერთ ჯგუფს არ მიეკუთვნება. A ჯგუფებში გაერთიანებულია s- და p-ელემენტები, B ჯგუფებში – d-ელემენტები (ე.წ. გარდამავალი ელემენტები), ოჯახებში კი f-ელემენტები (ლანთანიდები და აქტინიდები).

პერიოდული სისტემის მეტი კომპაქტურობის მიზნით ლანთანიდებს და აქტინიდებს ცალკე გამოყოფენ და ათავსებენ სისტემის ქვემოთ. პერიოდული სისტემის ამ ვარიანტს ნახევრად გრძელი ეწოდება.

პერიოდული სისტემის გრძელი ფორმის ერთ-ერთი გავრცელებული ვარიანტია სისტემა, რომელიც დაამუშავა ბორმა და ტომსენმა (სქემა 4.1). სწორედ ამ სისტემის საფუძველზე გახდა შესაძლებელი იშვიათმინა მეტალების – ლანთანიდების ზუსტი რიცხვის დადგენა.

დასასრულ, საინტერესოა აღვნიშნოთ პერიოდული სისტემის კიდევ ერთი ვარიანტი. 1956 წელს რუსმა ა. კაპუსტინსკიმ გამოთქვა მოსაზრება, რომ ძალზე დიდი წნევის პირობებში, კერძოდ დედამიწის წიაღში, დასაშვებია ელექტრონების გადასვლა პერიფერიული ენერგეტიკული დონეებიდან შიგა ენერგეტიკულ დონეებზე. ასეთ შემთხვევაში ატომთა ელექტრონული კონფიგურაციის ფორმირება განხორციელდება ე.წ. იდეალური სქემის მიხედვით, როცა ახალი დონის ელექტრონებით შევსება დაიწყება წინა ენერგეტიკული დონის მთლიანად შევსების შემდეგ. მაშინ ელექტრონებით შევსების თანმიმდევრობა ასეთი იქნება:

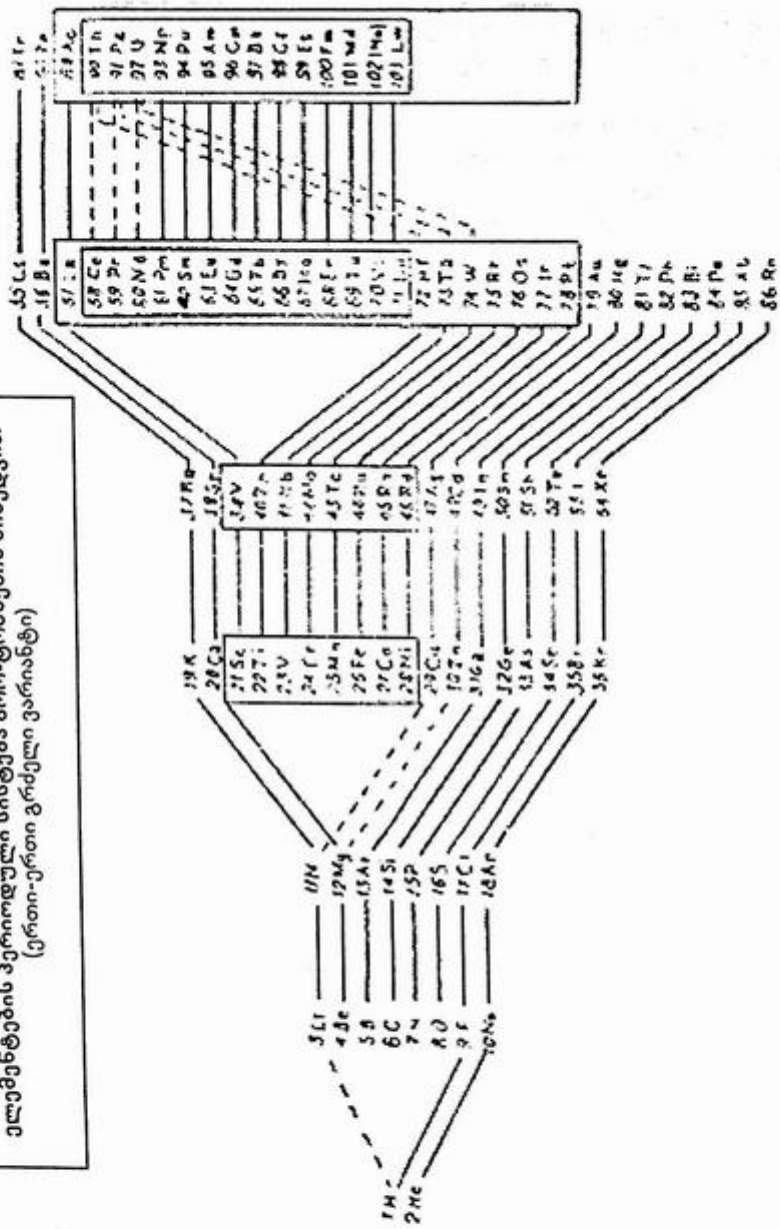
$$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^{10} - 4s^2 - 4p^6 - 4d^{10} - 4f^{14} - 5s^2 - 5p^6 - 5d^{10} - 5f^{14} \text{ და ა.შ.}$$

ასეთ პირობებში მოხდება ჩვეულებრივი პერიოდული სისტემის გადაგვარება და თვისებათა პერიოდულობაც მიიღებს განსხვავებულ ფორმას.

კაპუსტინსკის მიხედვით პერიოდული სისტემა შედგება ხუთი პერიოდისაგან. გამოთვლილია, რომ ელექტრონების გადასვლა პერიფერიული ენერგეტიკული დონეებიდან ბირთვთან უფრო ახლო მდებარე ქვედონეებზე მოსალოდნელია 1-10 მპა წნევის პირობებში.

ამჟამად შექმნილია პერიოდული სისტემის ისეთი ელექტრონული ვერსია, რომელშიც ცხრილის ბოლოს მოცემული ელემენტის ნებისმიერი ძირითადი თვისების დინამიკურად მოძებნა შეიძლება.

ულემენტების პერიოდული სისტემა ზორ-ტომსენის მიხედვით
(ერთი-ერთი გრძელი ვარიანტი)



4.2. პერიოდულობის კანონისა და პერიოდული სისტემის ფიზიკური საფუძვლები და მნიშვნელობა

პერიოდულობის კანონის აღმოჩენამ და პერიოდული სისტემის შექმნამ საფუძველი მოამზადა ატომის აღნაგობის დასადგენად. მან ხელი შეუწყო ატომის აღნაგობის შესახებ თანამედროვე მოძღვრების განვითარებას. ატომის აღნაგობის შესახებ მოძღვრების სისწორე ხშირად მომდებოდა პერიოდულობის კანონით. მაგალითად, ბორმა იწინასწარმეტყველა, რომ 72 რიგითი ნომრის ელემენტს უნდა ჰქონოდა ცირკონიუმის ატომის ანალოგიური აღნაგობა, ამიტომ იგი უნდა ექებნათ ცირკონიუმის მინერალებთან, რაც შემდგომში მართლაც დადასტურდა მისი ცირკონიუმის მადანში აღმოჩენით. ამ ელემენტს ჰაფნიუმი (აღმოჩენის ადგილის – კოპენჰაგენის ლათინური სახელწოდება) ეწოდა.

ატომის აღნაგობის თანამედროვე მოძღვრების შექმნის შემდეგ კიდევ უფრო გაიზარდა პერიოდულობის კანონისა და პერიოდული სისტემის მნიშვნელობა.

ატომის აღნაგობის დადგენის შემდეგ გაირკვა, რომ ელემენტის რიგითი ნომერი, რომელიც მანამდე პერიოდულ სისტემაში მისი მხოლოდ მდებარეობის მაჩვენებელი რიცხვი ეგონათ, ღრმა ფიზიკური არსის მატარებელი რიცხვია. რიგითი ნომერი ამ ელემენტის ატომბირთვის მუხტის და ატომში ელექტრონების რიცხვის ტოლია. ატომბირთვის მუხტი კი ელემენტის რაობის, მისი ინდივიდუალობის განმსაზღვრელი სიდიდეა. ამიტომ განიმარტება ელემენტი, როგორც ერთნაირი ატომბირთვის მუხტის მქონე ატომები. ატომბირთვის მუხტის შეცვლა ქიმიური ელემენტის სხვა ელემენტად გარდაქმნას ნიშნავს. ბირთვული რეაქციების დროს ქიმიური ელემენტის ატომები გარდაიქმნება სხვა ელემენტის ატომებად. ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობა კი მათი ელექტრონული სტრუქტურის შეცვლასთან არის დაკავშირებული.

როგორც ცნობილია, მენდელეევიმა პერიოდულ სისტემაში ელემენტები დაალაგა ატომური მასის ზრდის მიხედვით, მაგრამ რამდენიმე ადგილას, ნაკლები ატომური მასის მქონე ელემენტები, მათი თვისებების გათვალისწინებით, განალაგა უფრო მეტი ატომური მასის მქონე ელემენტების შემდეგ: Ar-K, Co-Ni, Te-I, Th-Pa. ატომის აღნაგობის დადგენამ გაამართლა მენდელეევის დაშვების სისწორე, რადგან პერიოდულ სისტემაში ელემენტები ზუსტად დალაგებული აღმოჩნდა ატომბირთვის მუხტის ზრდის მიხედვით. ხოლო თუ რატომ არის მაგალითად, $A_r(K) < A_r(Ar)$, მაშინ, როცა კალიუმის ატომბირთვის მუხტი მეტია, ვიდრე არგონის, ამისი ახსნა მარტივია და მდგომარეობს იმაში, რომ კალიუმის ბუნებრივ იზოტოპურ ნარევეში პროცენტულად უფრო მეტია მსუბუქი იზოტოპის შემცველობა, ხოლო არგონში პირიქით – მძიმე იზოტოპისა, რის გამო, არგონის ფარდობითი ატომური მასა აღემატება კალიუმისას.

ატომის აღნაგობის დადგენის შემდეგ პერიოდულობის კანონმა ასეთი ფორმულირება მიიღო:

მარტივ ნივთიერებათა თვისებები, ქიმიურ ელემენტთა ნაერთების ფორმები და თვისებები პერიოდულ დამოკიდებულებაშია ატომბირთვის მუხტის სიდიდესთან.

ნეიტრალურ ატომში რიგობრივი ნომერი, რომელიც ტოლია (არააღზნებულ მდგომარეობაში) ელემენტის ატომში ენერგეტიკული დონეების რაოდენობისა და პერიოდის ნომრისა, ამავე დროს ტოლია ელექტრონების რიცხვისა და მთავარი კვანტური რიცხვის, n -ის, უდიდესი მნიშვნელობისა.

დღეისათვის ცნობილი ქიმიური ელემენტის ატომებში (არააღზნებულ მდგომარეობაში) შეიძლება არსებობდეს მაქსიმუმ შვიდი ენერგეტიკული დონე. სწორედ ამიტომ პერიოდულ სისტემაში გვაქვს შვიდი პერიოდი. ასეთია პერიოდის ნომრის ფიზიკური არსი.

პერიოდის ტევადობა, ანუ ქიმიური ელემენტების რიცხვი განისაზღვრება ატომების ელექტრონული სტრუქტურების ფორმირების კანონზომიერებით. პირველი ენერგეტიკული დონე შედგება ერთი ორბიტალისაგან, ერთ ორბიტალზე კი პაულის აკრძალვის პრინციპიდან გამომდინარე, შეიძლება მოთავსდეს მაქსიმუმ ორი ელექტრონი. ამიტომ პირველი ენერგეტიკული დონის ელექტრონული ტევადობა ორის ტოლია და აქედან გამომდინარე, პირველი პერიოდი ორ ელემენტს მოიცავს. ეს ელემენტებია წყალბადი და ჰელიუმი. მეორე ენერგეტიკული დონე შედგება ოთხი ორბიტალისაგან ($2s, 2p$), ამიტომ მისი ტევადობა რვის ტოლია და აქედან გამომდინარე, მეორე პერიოდი რვა ელემენტს შეიცავს.

მესამე ენერგეტიკული დონე მოიცავს $3s, 3p, 3d$ -ორბიტალებს, რომლებზედაც განლაგებულია 2 $3s$ -ელექტრონი, 6 $3p$ -ელექტრონი. ენერგიის მინიმუმის პრინციპიდან გამომდინარე, $3d$ ორბიტალები ივსება $4s$ ორბიტალის შემდეგ $3d$ ორბიტალებისთვის ($n + l$) უდრის $3+2=5$, ხოლო $4s$ -თვის $4+0=4$. თუმცა, უნდა შევნიშნოთ, რომ $3d$ ორბიტალები ივსება IV პერიოდის ელემენტებში, ე.ი. III პერიოდში ივსება $3s$ და $3p$ ორბიტალები, რომელთა ტევადობაც რვის ტოლია, ამიტომ ამ პერიოდშიც ელემენტების რიცხვი, მეორე პერიოდის ანალოგიურად, რვის ტოლია.

მეოთხე ენერგეტიკული დონე შედგება თექვსმეტი ორბიტალისაგან – ერთი $4s$, სამი $4p$, ხუთი $4d$ და შვიდი $4f$. მაგრამ ამ ორბიტალებიდან ენერგიის მინიმუმის პრინციპიდან გამომდინარე, ივსება $4s$ და $4p$ და $3d$ ორბიტალები. $4d$ ორბიტალი ივსება მეხუთე, ხოლო $4f$ – VI პერიოდის ელემენტებში. ე.ი. მეოთხე პერიოდის ელემენტებში ივსება სულ ცხრა ორბიტალი, ამიტომ თავსდება 18 ელემენტი.

ანალოგიური მსჯელობით შეიძლება იმის დადგენა, რომ V პერიოდში ივსება ერთი $5s$, სამი $5p$ და ხუთი $4d$ ორბიტალი, ე.ი. სულ ცხრა ორბიტალი, ამიტომ V პერიოდშიც 18 ელემენტი.

VI პერიოდში ივსება ერთი $6s$, სამი $6p$, ხუთი $5d$ და შვიდი $4f$ ორბიტალი, ე.ი. 16 ორბიტალი, ამიტომ VI პერიოდში 32 ელემენტი.

VII პერიოდი (დაუმთავრებელია) ანალოგიური მსჯელობიდან გამომდინარე, შეიძლება შეიცავდეს 32 ელემენტს.

ამრიგად, პერიოდის ტევადობა ცალსახად განისაზღვრება ატომების ელექტრონული კონფიგურაციის ფორმირების კანონზომიერებით.

ატომის აღნაგობის დადგენის შემდეგ გაირკვა აგრეთვე ჯგუფის ნომრის ფიზიკური არსიც.

განვიხილოთ მადიფერენცირებული ელექტრონის ცნება. მადიფერენცირებული იმ ელექტრონს ეწოდება, რომელიც ემატება მოცემული

ელემენტის ატომს და ცხადია, არა აქვს წინ მდგომი ელემენტის ატომს. მაგალითად, Na-ის ატომში მადიფერენცირებელია 3s ელექტრონი, ფოსფორში – 3p, რკინაში – 3d, პრომეთიუმში (Pm) – 4f და ა.შ. ამის შესაბამისად, ქიმიური ელემენტები იყოფა s, p, d და f ელემენტებად. d და f ელემენტებს (ე.ი. ელემენტებს, რომლებშიც მადიფერენცირებელია d და f ელექტრონები) გარდამავალი ელემენტები ეწოდება.

პერიოდულ სისტემაში მთავარი ქვეჯგუფები წარმოდგენილია s და p ელემენტებით, თანაური კი d და f ელემენტებით. ჯგუფის ნომერი მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტებისთვის ბოლო ენერგეტიკულ დონეზე ელექტრონების რიცხვის ტოლია. ამავე დროს მთავარი და თანაური ქვეჯგუფის ელემენტებისთვის ჯგუფის ნომერი მიუთითებს ელექტრონების იმ მაქსიმალურ რიცხვს, რომლის გამოყენებაც მათ ქიმიური ბმების წარმოქმნაში შეუძლიათ, ე.ი. აჩვენებს ელემენტის უმაღლესი ჟანგვის რიცხვს. ამაში გამოიხატება ჯგუფის ნომრის ფიზიკური არსი. ამ ელექტრონებს სავალენტო ელექტრონები ეწოდება. ამრიგად, მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტებისთვის სავალენტოა გარე ენერგეტიკული დონის ელექტრონები, ხოლო თანაური ქვეჯგუფის ელემენტებისთვის – როგორც გარე, ისე ბოლოსწინა ქვედონის ელექტრონები (s და d); მაგალითად, გოგირდისთვის სავალენტოა გარე ენერგეტიკული დონის ექვსივე ელექტრონი ($3s^2, 3p^4$), ქრომისთვის სავალენტოა ბოლო ენერგეტიკული დონის (4s) ერთი ელექტრონი და ბოლოსწინა $3d^5$ ორბიტალი, ე.ი. სულ 6 ელექტრონი.

ქიმიური ელემენტების ელექტრონული კონფიგურაციების ფორმირების კანონზომიერებათა შესწავლის შემდეგ, ცხადია, რაც უფრო ზუსტად ემორჩილება პერიოდული სისტემა ელექტრონული სტრუქტურების ფორმირების კანონზომიერებებს, მით უფრო სრულად გამოხატავს იგი პერიოდულობის კანონს.

რიგობრივი ნომრის, პერიოდისა და ჯგუფის ნომრების ფიზიკური არსის ცოდნა ცხადყოფს, რომ ქიმიური ელემენტების თვისებები ძირითადად განისაზღვრება გარე ელექტრონული შრის აღნაგობით. აქედან გამომდინარე, პერიოდულობის კანონის ფიზიკური არსი შეიძლება შემდეგნაირად ჩამოვყავალიბოთ: ატომბირთვის მუხტის მონოტონურ ზრდასთან ერთად თვისებათა პერიოდული ცვლილება გამოწვეულია გარე ენერგეტიკული დონის ელექტრონული სტრუქტურის პერიოდული განმეორებით.

4.3. ქიმიური ელემენტების თვისებათა პერიოდულობა

ქიმიური ელემენტების ყველა ის თვისება, რომელიც ატომის ელექტრონული სტრუქტურით განისაზღვრება, კანონზომიერად იცვლება პერიოდებისა და ჯგუფების მიხედვით. ამასთან, რამდენადაც ელემენტანალოგების ელექტრონული სტრუქტურები ერთმანეთის მსგავსია და არა ერთნაირი, ჯგუფსა და ქვეჯგუფში შეიმჩნევა თვისებათა არა მარტივი გამეორება, არამედ მათი კანონზომიერი ცვლილება.

ელემენტის ქიმიური ბუნება იმით განისაზღვრება, გასცემს თუ შეიძენს იგი ელექტრონს. ეს უნარი კი რაოდენობრივად ფასდება იონიზაციის ენერგიით და მისი ელექტრონისადმი სწრაფვით.

4.3.1. იონიზაციის ენერგია

მრავალელექტრონიანი ატომბირთვის იონიზაციის ენერგიები $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ შეესაბამება პირველი, მეორე და ა.შ. ელექტრონის მოსახლეჩად საჭირო ენერგიებს. ამასთან, $I_1 < I_2 < I_3, \dots$ რადგან ელექტრონის მოხლეჩა ზრდის ატომბირთვის მუხტის მნიშვნელობას და, შესაბამისად, ელექტრონის მოსახლეჩად საჭირო ენერგიას.

იონიზაციის პირველი ენერგია (I_1) ეწოდება იმ ენერგიას, რომელიც საჭიროა ბირთვთან ყველაზე სუსტად ბმული (ე.ი. ყველაზე დაშორებული) არაალგზნებული ერთი ელექტრონის მოსახლეჩად და მის უსასრულოდ დიდ მანძილზე გადასატანად. წარმოქმნილი ერთმუხტიანი იონისაგან შემდგომი ელექტრონის მოსახლეჩად საჭირო ენერგიას იონიზაციის მეორე ენერგია ეწოდება და ა.შ. იონიზაციის ენერგია იზომება კჯ-ში ან ელექტრონ-ვოლტებში (ეე).

ატომის იონიზაციის ენერგია მის ელექტრონულ კონფიგურაციაზე არის დამოკიდებული. დასრულებულ ელექტრონულ გარსებს მაღალი მდგრადობა ახასიათებს და მათ იონიზაციის დიდი ენერგიები აქვთ. იონიზაციის ყველაზე მცირე ენერგიები აქვთ I ჯგუფის s-ელემენტებს (Li, Na, K და ა.შ.), თუმცა მათი იონიზაციის მეორე ენერგია უკვე შედარებით მაღალია, რაც განპირობებულია სავალენტო ელექტრონის დაკარგვის შემდეგ მიღებული (n-1) გარსის (s^2p^6) დიდი მდგრადობით.

II ჯგუფის s-ელემენტებში (Be, Mg, Ca) დასრულებული შრიდან ns^2p^6 (Be-თვის კი $2s^2$ -დან) ელექტრონის დაკარგვა პასუხობს იონიზაციის ენერგიის მკვეთრ ზრდას.

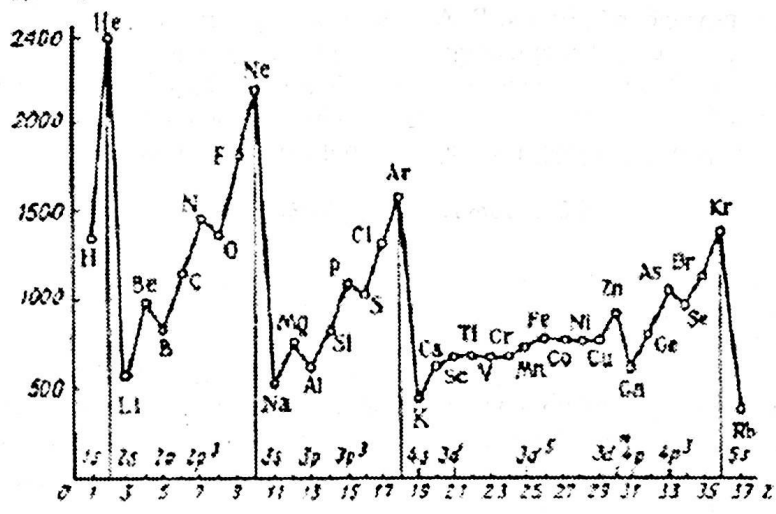
მრუდს, რომელიც გამოსახავს პირველი ელექტრონის მოხლეჩის ენერგიის დამოკიდებულებას ელემენტის რიგით ნომერთან, აქვს მკვეთრად გამოხატული პერიოდული ხასიათი (ნახ. 4.1). ყველაზე ნაკლები ენერგია შეესაბამება I ჯგუფის s-ელემენტებს, ხოლო ყველაზე მაღალი – VIII ჯგუფის s და p-ელემენტებს.

განვიხილოთ ენერგიის ცვლილების ხასიათი პერიოდული სისტემის პირველი ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფისა და მეორე პერიოდის ელემენტების მაგალითზე. პირველი ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტების იონიზაციის პირველი ენერგიის მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში 4.2.

ცხრილი 4.2.

| ელემენტი | Li | Na | K | Rb | Cs |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $I_1, \text{ეე}$ | 5.39 | 5.14 | 4.34 | 4.18 | 3.89 |

$E_{n,l}$



ნახაზი 4.1. პირველი ელექტრონის მოხლეჩის ენერგიის დამოკიდებულება ელემენტის ატომბირთვის მუხტის სიდიდეზე

როგორც ცხრილიდან ჩანს, მთავარ ქვეჯგუფში ატომბირთვის მუხტის ზრდასთან ერთად იონიზაციის პირველი ენერგიის მნიშვნელობები მცირდება, რაც კულონის კანონის თანახმად ($F_{ათ.} = kq_1q_2/r^2$) აიხსნება. რიგობრივი ნომრის ზრდასთან ერთად, ზემოდან ქვემოთ, r -ის ბირთვისა და მოსახლეჩ ელექტრონს შორის მანძილის გაზრდით (ელექტრონული შრეების რაოდენობის გაზრდის გამო), q_2 -ის ზრდის გამო, ზემოთ მოტანილ გამოსახულებაში ამავე დროს იზრდება მრიცხველის მნიშვნელობა. მაგრამ მნიშვნელის ზრდით გამოწვეული ეფექტი სჭარბობს ბირთვის მუხტის ზრდით გამოწვეულ ეფექტს და შედეგად ადგილი აქვს მიზიდვის ძალის შემცირებას.

მეორე პერიოდის იონიზაციის პირველი ენერგიები მოცემულია ცხრილში 4.3.

ცხრილი 4.3.

| ელემენტი | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
|------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $I_1, \text{ევ}$ | 5.39 | 9.32 | 8.30 | 11.26 | 14.53 | 13.61 | 17.43 | 21.56 |

ცხრილიდან ჩანს, რომ პერიოდებში მარცხნიდან მარჯვნივ იონიზაციის პირველი ენერგია იზრდება, რადგან მთავარი კვანტური რიცხვის (n) უცვლელობის პირობებში r -ის ცვლილება უმნიშვნელოა, ხოლო q_2 -ის ზრდის გამო, მრიცხველის ზრდა იწვევს „კულონის ძალის“ გადიდებას და, შესაბამისად, იონიზაციის ენერგიის ზრდას. მაგრამ აღსანიშნავია, რომ ბირთვის მუხტის მონოტონურ ზრდას შეესაბამება იონიზაციის ენერგიის არამონოტონური ზრდა შინაგანი პერიოდულობის გამოვლენით. შედარებით მაღალი იონიზაციის ენერგიები აქვთ II ჯგუფის s-ელემენტებს (Be, Mg, Ca) შეესებული ns^2 მდგომარეობის დიდი მდგრა-

დობის გამო. აგრეთვე, იონიზაციის მაღალი ენერგიით გამოირჩევა V ჯგუფის p-ელემენტები (N, P, As), რაც ასევე მათი ელექტრონული კონფიგურაციიდან გამომდინარეობს და ერთხელ კიდევ ადასტურებს ნახევრადშევსებული სავალენტო ორბიტალების მდგრადობას, ე.ი. იონიზაციის პირველი ენერგია პერიოდებში მარცხნიდან მარჯვნივ იზრდება, ხოლო მთავარ ქვეჯგუფებში ზემოდან ქვემოთ მცირდება.

4.3.2. სწრაფვა ელექტრონისადმი

ენერგიას, რომელიც გამოიყოფა ნეიტრალური ატომისა და ელექტრონისაგან ერთმუხტიანი უარყოფითი იონის წარმოქმნისას, ელექტრონისადმი სწრაფვა ეწოდება. ეს რიცხობრივად იმ ენერგიის ტოლია, რომელიც საჭიროა ერთმუხტიანი უარყოფითად დამუხტული იონისაგან ერთი ელექტრონის მოსაწყვეტად და მისი უსასრულოდ დიდ მანძილზე გადასატანად. ელექტრონისადმი სწრაფვა აღინიშნება E-თი და ის ისევე, როგორც იონიზაციის ენერგია, იზომება ჯოულებში ან ელექტრონ-ვოლტებში.

ელექტრონისადმი ყველაზე მაღალი სწრაფვა აქვთ VII ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ზედა ელემენტებს (F, Cl, Br), აგრეთვე VI ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ზედა ელემენტებს (მაგალითად, O, S).

4.4.3. ელექტროუარყოფითობა

ელექტროუარყოფითობა შეიძლება განიმარტოს, როგორც ქიმიურად ბმული ელემენტის ატომის უნარი თავისკენ მიიზიდოს მოლეკულაში სხვა ატომებთან მაკავშირებელი ელექტრონები. ელექტროუარყოფითობა აღინიშნება ბერძნული ასოთი χ („ხი“). თუმცა ელექტროუარყოფითობის ცნება ფარდობითია. ატომთა ელექტროუარყოფითობა მრავალ ფაქტორზე დამოკიდებული: ელემენტის ვალენტურ მდგომარეობაზე, ნაერთის ტიპზე, ამ ატომთან დაკავშირებული ატომების ბუნებაზე და ა.შ. ამიტომ ცნობილია ელექტროუარყოფითობის რამდენიმე სკალა (ელემენტების თანმიმდევრობა ამ სკალებში ერთნაირია, თუმცა მათი ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობები რამდენადმე განსხვავებულია), რომელთა შორის ყველაზე გავრცელებულია პოლინგის მიერ შედგენილი სკალა. მასში ფთორის ფარდობითი ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობა ყველაზე მაღალია. უმცირესია Cs-ის და Fr-ის ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობა (იხ. ელემენტების ფარდობითი ელექტროუარყოფითობის სკალა, ცხრ. 4.4.).

განვიხილოთ A და B ელემენტების ატომებს შორის ელექტრონის გადასვლის მიმართულების შესაძლებლობა. თუ ელექტრონი გადადის A ელემენტის ატომიდან B ელემენტის ატომზე, მაშინ უნდა გამოიყოს ($E_B - I_A$) ენერგია, სადაც I_A არის A ელემენტის იონიზაციის ენერგია, ხოლო $E_B - B$ ელემენტის სწრაფვა ელექტრონისადმი. სანინაალმდეგო გადასვლის შემთხვევაში გამოყოფილი ენერგია იქნება ($E_A - I_B$), სადაც I_B არის B ელემენტის იონიზაციის ენერგია, ხოლო $E_A - A$ ელემენტის სწრაფვა ელექტრონისადმი.

ტური რადიუსი იქნება ორი ერთნაირი ატომის ბირთვებს შორის მანძილის ნახევარი. ამ მეთოდით განსაზღვრულ რადიუსებს ბრეგის ატომურ რადიუსებს უწოდებენ. სხადასხვა ელემენტის ატომების შემთხვევაში A-B მოლეკულაში ატომებს შორის მანძილი A-A და B-B მოლეკულაში არსებული მანძილების საშუალო არითმეტიკული უნდა იყოს. ასეთი კანონზომიერების დაშვება ბუნებრივია, რადგანაც ბირთვებს შორის მანძილი ადიტიური სიდიდეა. მაგალითად, C-C ბირთვებს შორის მანძილი მარტივი ბმის შემთხვევაში არის 154 პმ, ხოლო Si-Si-ის ბირთვებს შორის - 234 პმ. აქედან გამომდინარე, C-Si ბმის სიგრძე კარბორუნდში უნდა იყოს 194 პმ. ექსპერიმენტით მიღებულია 193 პმ, რომელიც კარგად ემთხვევა გამოთვლილს. თუმცა, ასეთი კარგი დამთხვევა ყოველთვის არ მიიღება. მრავალ შემთხვევაში გვხვდება გადახრები, რომელთაც, ზოგჯერ, ბმის ჯერადობას, ბმის იონურ ხასიათს ან ორბიტალების ჰიბრიდიზაციას მიაწერენ.

აღსანიშნავია მარტივი კავშირის არსებობა ბმის ენერჯიასა და სიგრძეს შორის. კოვალენტური ნაერთების დიდი რიცხვისთვის შეიძლება შემოტანილ იქნას სიდიდე Z_{AB} , რომელსაც კოვალენტურ ენერჯეტიკულ მანძილს უწოდებენ, ჭეშმარიტ Z_{AB} მანძილსა და E_{AB} ბმის ენერჯიასთან ის შემდეგ კავშირშია:

$$Z_{AB}^* = Z_{AB} + 1/2 \lg E_{AB} \quad (4.2)$$

ეს ფორმულა გამოყვანილი იყო წყალბადისათვის, მაგრამ სხვა ელემენტებისთვისაც კარგ შედეგებს იძლევა.

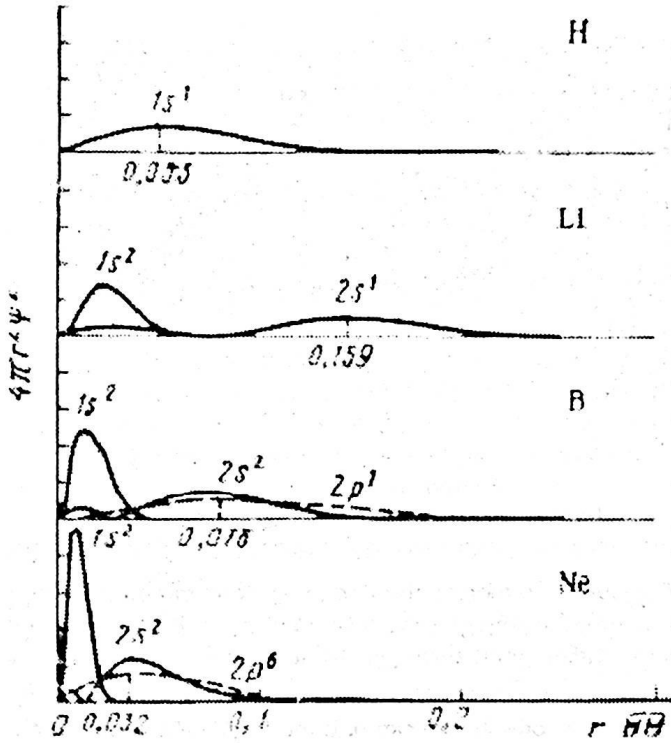
ატომის რადიუსად შეიძლება მიჩნეულ იქნას მანძილი ბირთვისა და სავალენტო ელექტრონების სიმკვრივის მაქსიმუმს შორის. ასე გამოთვლილ რადიუსს სლექტერის ატომურ რადიუსს უწოდებენ (ცხრილი 4.5).

ცხრილი 4.5.

ატომური რადიუსები (პმ) სლექტერის მიხედვით

| | | | | | | | | | |
|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|
| Li | 145 | Be | 105 | N | 65 | O | 60 | F | 50 |
| Na | 180 | Mg | 150 | P | 100 | S | 100 | Cl | 100 |
| K | 220 | Ca | 180 | As | 115 | Se | 115 | Br | 115 |
| Rb | 235 | Sr | 200 | Sb | 145 | Te | 140 | I | 140 |
| Cs | 260 | Ba | 215 | Bi | 160 | Po | 120 | | |
| | | Ra | 215 | | | | | | |

ყველანაირი ნაერთებისთვის (როგორც მეტალური, ისე კოვალენტური ბმით) მიღებულია ატომების ორბიტალური რადიუსის გამოყენება - მანძილი ბირთვიდან ბოლო ორბიტალის ელექტრონული სიმკვრივის მაქსიმუმამდე (ელექტრონების ყოფნის ალბათობის რადიკალური განაწილების ფუნქციის მაქსიმუმამდე, ნახ. 4.2). მაგალითად, სპილენძის ატომისთვის ეს არის მანძილი ბირთვიდან 4s ორბიტალის ელექტრონული სიმკვრივის მაქსიმუმამდე.



ნახაზი 4.2. H-ის, Li-ის, B-ის და Ne-ის ატომებში რადიალური ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება და ორბიტალური რადიუსები

მოლეკულის მნიშვნელოვანი მახასიათებლებია ატომებს შორის მანძილები და სავალენტო კუთხეები, რომლებიც განისაზღვრება ელექტრონოგრაფიული, რენტგენოსტრუქტურული და სპექტროსკოპული კვლევის მეთოდების გამოყენებით.

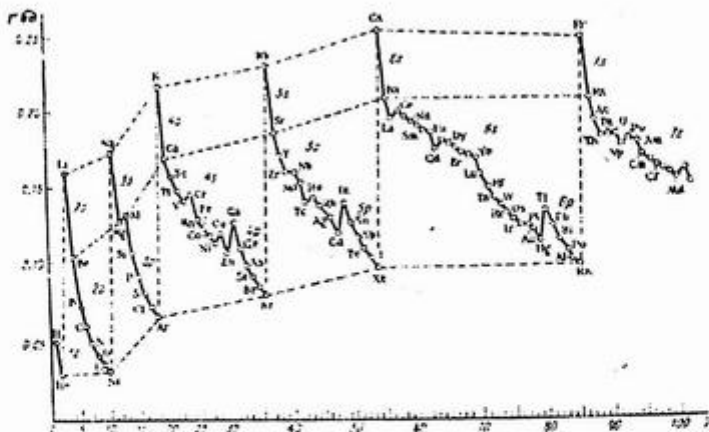
არსებითი მნიშვნელობა ენიჭება ბრუნვით სპექტრებს, განსაკუთრებით იმ შემთხვევაში, როცა მოლეკულები წყალბადის ატომებს შეიცავენ, რომლის ადგილმდებარეობის განსაზღვრა არც ელექტრონოგრაფიული და არც რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით არ ხერხდება.

ატომის ორბიტალური რადიუსების ბირთვის მუხტზე (Z) დამოკიდებულება პერიოდულ ხასიათს ატარებს (ნახ. 4.3). ერთი პერიოდის ფარგლებში ელემენტის რიგობრივი ნომრის გადიდებისას ატომური რადიუსები მცირდება. ეს განსაკუთრებით მცირე პერიოდებში შეიმჩნევა (ცხრილი 4.5).

ცხრილი 4.6.

ატომური რადიუსების (პმ) ცვლილება მცირე პერიოდებში

| | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 145 | 105 | 85 | 77 | 65 | 60 | 50 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 180 | 150 | 125 | 110 | 100 | 100 | 100 |



ნახაზი 4.3. ატომის ორბიტალური რადიუსის ატომბირთვის მუხტის სიდიდეზე დამოკიდებულების გრაფიკი

მთავარი კვანტური რიცხვის მნიშვნელობა ერთსა და იმავე პერიოდში არ იცვლება, მაგრამ იზრდება რა ატომბირთვის მუხტი, ძლიერდება ბირთვის მიერ ელექტრონების მიზიდვა, რაც ატომის რადიუსის შემცირებას იწვევს. უფრო ძლიერი შემცირება შეინიშნება სავალენტო შრეზე მეორე s ელექტრონის მომატებისას, ხოლო p, d და f ელექტრონების რიცხვის გაზრდისას, ატომური რადიუსები შედარებით ნაკლებად მცირდება.

მცირე პერიოდებში რადიუსები გაცილებით სწრაფად მცირდება, ვიდრე დიდ პერიოდებში (d და f ელემენტები). მაქსიმალური რადიუსები უნდა ჰქონდეთ ტუტე მეტალებს, ხოლო მინიმალური – კეთილშობილ აირებს. მინიმალური ორბიტალური რადიუსები მართლაც კეთილშობილ აირებს აქვთ. ხოლო ეფექტური ატომური რადიუსები თითოეულ პერიოდში მარცხნიდან მარჯვნივ ჯერ იკლებს, ხოლო შემდეგ იზრდება. მაგალითად, მეორე პერიოდში R (ატომური რადიუსი) მინიმალურია ფთორისთვის, მესამეში – ქლორისთვის და ა.შ. ასეთი კანონზომიერება გამოწვეულია ქიმიური ბმის თავისებურებით. კერძოდ, კეთილშობილ აირებში ატომური რადიუსების გადიდებული მნიშვნელობები გამოწვეულია კეთილშობილი აირების კრისტალებში ძალიან დაბალ ტემპერატურაზე ატომებს შორის არსებული სუსტი ურთიერთქმედებით, რის გამოც ატომებს შორის მანძილები დიდია, მაშინ, როცა იმავე პერიოდის არამეტალის ატომებს შორის ძლიერი კოვალენტური ბმებია, რაც ატომბირთვეს შორის მანძილს ამცირებს.

ატომური რადიუსების შედარებით უმნიშვნელო, მაგრამ კანონზომიერ შემცირებას აქვს ადგილი ლანთანოიდების რიგში, რომელსაც „ლანთანოიდურ კუმშვას“ უწოდებენ. ამ მოვლენას დიდი მნიშვნელობა აქვს ლანთანის მომდევნო ელემენტებისთვის, რომელთა რადიუსები უფრო მცირეა, ვიდრე მათ ექნებოდათ „ლანთანოიდური კუმშვის“ გარეშე.

მთავარ ქვეჯგუფებში, ბირთვის მუხტის ზრდის მიმართულებით ატომის რადიუსი იზრდება, რაც ელექტრონული შრეების რიცხვის ზრდასთან არის დაკავშირებული. ამავე დროს მთავარი ქვეჯგუფის

ელემენტებისათვის (s და p ელემენტები) რადიუსი იზრდება უფრო სწრაფად, ვიდრე თანაური ქვეჯგუფის ელემენტებისთვის (d და f ელემენტები). ეს დაკავშირებულია d- და f-ელექტრონების ნაკლებ მათემატიკურ მოქმედებასთან s- და p-ელექტრონებთან შედარებით, რის გამოც, ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ბირთვისა და ელექტრონებს შორის მიზიდვის ძალა უფრო მეტია და, შესაბამისად, რადიუსი ნაკლებია.

მე-6 პერიოდის ლანთანის მომდევნო ელემენტებში მთავარი კვანტური რიცხვის ზრდით გამოწვეული რადიუსის ზრდა კომპენსირდება ლანთანოიდური კუმშვით, ამიტომ ამ ელემენტების ატომური რადიუსები მეხუთე პერიოდის შესაბამისი ელემენტების ატომური რადიუსებისგან თითქმის არ განსხვავდება. ყოველივე ამან მათ თვისებებზე გავლენა მოახდინა. სწორედ ლანთანოიდური კუმშვის გამო Zr და Hf ელემენტების ყველაზე მსგავსი წყვილია (მათი ატომური რადიუსები თითქმის ერთნაირია).

4.5. იონური რადიუსები

როგორც ცნობილია, გარე შრის ელექტრონები ბირთვთან შედარებით სუსტად არის დაკავშირებული, ამიტომ შესაძლებელია მათი მოხლეჩა და სხვა ატომთან შეერთება. ატომი, რომელიც კარგავს ელექტრონებს, იმუხტება დადებითად (კატიონი), ხოლო რომელიც იერთებს – უარყოფითად (ანიონი). იონები იმავე სიმბოლოებით აღინიშნებიან, რითაც ატომები, მხოლოდ სიმბოლოს მარჯვნივ, ზედა კუთხეში აღინიშნება იონის მუხტის ნიშანი და სიდიდე. ელექტრონეიტრალურ ატომთან შედარებით ბირთვი ელექტრონის უფრო მცირე რიცხვზე მოქმედებს, ამიტომ კატიონების რადიუსები ყოველთვის უფრო მცირეა, ვიდრე შესაბამისი ნეიტრალური ატომის. ამავე დროს კატიონის რადიუსი მით უფრო მეტად მცირდება, რაც უფრო დიდია მისი მუხტი. მაგალითად, $r(\text{Mn}) = 130$ პმ, $r(\text{Mn}^{2+}) = 80$ პმ, $r(\text{Mn}^{4+}) = 60$ პმ. ეს გასაგებიცაა, რადგან კატიონის მუხტის ზრდა იწვევს ბირთვის მიერ დარჩენილი ელექტრონების უფრო ძლიერ მიზიდვას და, ამდენად, ელექტრონული გარსების შეკუმშვას.

ანიონების რადიუსები, კი პირიქით, ყოველთვის აღემატება ნეიტრალური ატომის რადიუსის მნიშვნელობას:

$$r_{\text{კატ}} < r_{\text{ატომ}} < r_{\text{ანიონი}}$$

რიგობრივი ნომრის ზრდასთან ერთად, პერიოდებში და ქვეჯგუფებში, ადგილი აქვს იონური რადიუსების კანონზომიერ ცვლილებას: იონური რადიუსები პერიოდებში მარცხნიდან მარჯვნივ მცირდება, ქვეჯგუფებში ზემოდან ქვემოთ იზრდება (ცხრილი 4.7).

ცხრილი 4.7.

იონური რადიუსები პოლინგის მიხედვით (პმ-ით)

| | | | | | | | |
|-----------------|-----|------------------|-----|------------------|-----|-----------------|-----|
| Li ⁺ | 60 | Be ²⁺ | 31 | O ²⁻ | 140 | F ⁻ | 136 |
| Na ⁺ | 95 | Mg ²⁺ | 65 | S ²⁻ | 184 | Cl ⁻ | 181 |
| K ⁺ | 133 | Ca ²⁺ | 99 | Se ²⁻ | 198 | Br ⁻ | 195 |
| Rb ⁺ | 148 | Sr ²⁺ | 113 | Te ²⁻ | 221 | J ⁻ | 216 |
| Cs ⁺ | 169 | Ba ²⁺ | 135 | | | | |

4.6. მეორადი და შინაგანი პერიოდულობა

პერიოდული სისტემის ქვეჯგუფებში ატომბირთვების მუხტის მონოტონურ ცვლილებას შეესაბამება იონიზაციის ენერგიის, ელექტრონისადმი სწრაფვის, ატომური რადიუსების და ა.შ. არამონოტონური ცვლილება.

პირველი ოთხი იონიზაციის ენერგიის ჯამის და ორბიტალური რადიუსების, ატომბირთვის მუხტის მონოტონურ ზრდასთან დაკავშირებით, ცვლილებების ამსახველ მრუდებზე (C, Si, Ge-Sn, Pb) აღინიშნება შინაგანი მაქსიმუმები და მინიმუმები, რაც მათი ცვლილების არამონოტონური ხასიათის დამადასტურებელია. არამონოტონური ხასიათი შეინიშნება აგრეთვე ნივთიერებათა თვისებების ცვლილებაშიც, რომელიც ფაქტობრივად ამის შედეგია. მაგალითად განვიხილოთ ჰალოგენების მოლეკულების დისოციაციის ენერგიების ცვლილება ატომბირთვის მუხტის ზრდასთან დაკავშირებით.

ცხრილი 4.8.

| | ${}_9\text{F}$ | ${}_{17}\text{Cl}$ | ${}_{35}\text{Br}$ | ${}_{53}\text{I}$ |
|------------|----------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | F_2 | Cl_2 | Br_2 | I_2 |
| E კ.ჯ/მოლი | 159 | 243 | 190 | 149 |

ქვეჯგუფში ელემენტების თვისებათა ცვლილების არამონოტონურ ხასიათს უნოდეს მეორადი პერიოდულობა.

როგორც ცნობილია, ასევე არამონოტონურობა ახასიათებს იგივე თვისებების (იონიზაციის ენერგია, ელექტრონისადმი სწრაფვა, ატომური რადიუსები) ცვლილებას პერიოდში ატომბირთვის მუხტის ზრდის მიმართულებით. ამ სიდიდეების ცვლილება ხასიათდება შინაგანი პერიოდულობით, ამიტომ პერიოდებში ელემენტების თვისებათა არამონოტონურ ცვლილებას შინაგანი პერიოდულობა უნოდეს.

ელექტრონისადმი ყველაზე მაღალი სწრაფვა აქვს VII ჯგუფის p-ელემენტებს (ცხრილი 4.10) ელექტრონისადმი სწრაფვას არ იჩენს s^2 და s^2p^6 . s-Be, Mg, Ca, s^2p^6 -Ne, Ar, Kr ელემენტები, აგრეთვე ელემენტები ნაწილობრივ შევსებული p-ქვედონით (N, P, As):

ცხრილი 4.9.

| | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
|-----------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | s^1 | s^2 | s^2p^1 | s^2p^2 | s^2p^3 | s^2p^4 | s^2p^5 | s^2p^6 |
| E _{კვ} /მოლი | -59,8 | 0 | -27 | -122,3 | 7 | -141,0 | -327,9 | 0 |

ერთატომიან ანიონებში ატომების ელექტრონისადმი სწრაფვა

| Z | ატომი, ანიონი | E_e , კჯ,მოლი | Z | ატომი, ანიონი | E_e , კჯ,მოლი |
|----|------------------|--------------------|----|------------------|--------------------|
| 1 | H | -72,8 | 16 | S | -200,4 |
| 2 | He | 0 | | S- | +590 |
| 3 | Li | -59,8 | 17 | Cl | -348,8 |
| 4 | Be | 0 | 18 | Ar | 0 |
| 5 | B | -27 | 19 | K | -48,4 |
| 6 | C | -122,3 | 20 | Ca | 0 |
| 7 | N | +7 | 21 | Sc | 0 |
| | N ⁻ | +800 | 22 | Ti | -20 |
| | N ²⁻ | +1290 | 23 | V | -50 |
| 8 | O | -141,0 | 24 | Cr | -64 |
| 9 | O ⁻ | +780 | 25 | Mn | 0 |
| 10 | Ne | 0 | 26 | Fe | -24 |
| 11 | Na | -52,7 | 27 | Co | -70 |
| 12 | Mg | 0 | 28 | Ni | -111 |
| 13 | Al | -44 | 29 | Cu | -118,3 |
| 14 | Si | -133,6 | | | |
| 15 | P | -71,7 | | | და ა.შ |

E_e – უარყოფითი ნიშანი(-) განპირობებულია იმით (აღნიშნავს იმას), რომ პროცესი ეგზოთერმულია (სითბო გამოიყოფა), E_e – დადებითი ნიშანი(+) –პროცესი ენდოთერმულია (სითბო შთაინთქმება).

5. ქიმიური ბმა. ქიმიური ბმის ბუნება

ქიმიური ბმის ცნება ქიმიის ერთ-ერთი ფუნდამენტური ცნებაა, ხოლო მოძღვრება ქიმიური ბმის შესახებ – ქიმიის ცენტრალურ პრობლემას წარმოადგენს, ვინაიდან ნივთიერებათა მოლეკულებში ატომებს შორის ურთიერთქმედების და მათ შორის კავშირის ბუნების ცოდნის გარეშე შეუძლებელია ქიმიურ ნივთიერებათა როგორც მრავალფეროვნების მიზეზების, ისე წარმოქმნის და გარდაქმნების მექანიზმების, ნაერთთა რეაქციისუნარიანობის ზუსტი წარმოდგენა, მათი თვისებების პროგნოზირება ექსპერიმენტის ჩატარების გარეშე.

ქიმიურად შეკავშირებული ატომების ერთობლიობა გარკვეულ მიმართებაში მყოფი ატომების ბირთვების და ელექტრონების რთულ სისტემას წარმოადგენს, სადაც ატომებს შორის ქიმიური ბმა ხორციელდება ელექტრონების და ატომების ბირთვების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით. იმის ცოდნა, თუ როგორია შეკავშირებულ ბირთვებს შორის ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების ხასიათი, ნაერთებში ქიმიური ბმების მათემატიკური აღწერის საშუალებას იძლევა.

ქიმიურად ბმულ ატომებს შორის ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების მიხედვით ანსხვავებენ ბმის სამ ძირითად ტიპს:

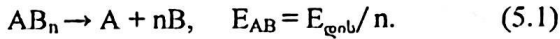
1. კოვალენტური ბმა;
2. იონური ბმა;
3. მეტალური ბმა.

ცნობილია ასევე ნყალბადური ბმა, კოორდინაციული ბმა (კოორდინაციულ ნაერთებში), ვან-დერ-ვაალსური კავშირები და სხვ.

ვიციტ რა ნივთიერების მოლეკულაში ატომების ზუსტი სივრცითი განლაგება (განაწილება) და ბმის ხასიათი, შესაძლებელია მისი აღნაგობის სრულყოფილი დახასიათება. მოლეკულა ნივთიერების მიკრონაწილაკია, რომელიც შედგება ატომებისაგან და დამოუკიდებლად არსებობის უნარი გააჩნია. კვლევის თანამედროვე მეთოდები საშუალებას იძლევა განისაზღვროს მოლეკულის ძირითადი პარამეტრები – ბირთვებს შორის მანძილი (ქიმიური ბმის სიგრძე), სავალენტო კუთხეები და მოლეკულის გეომეტრია, ატომებზე ეფექტური მუხტები, ქიმიური ბმის ენერგია და სხვ.

ქიმიურად შეკავშირებულ ატომთა ბირთვებზე (ბირთვების ცენტრებზე) გამავალ წარმოსახვით წრფეთა შორის კუთხეს სავალენტო კუთხე ეწოდება.

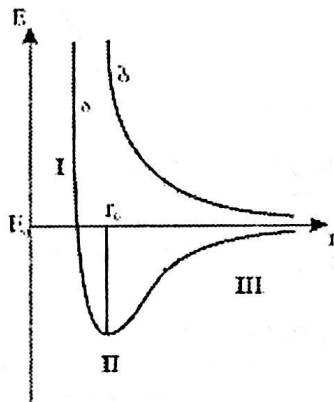
ქიმიური ბმის ენერგია მის მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს, რაც ბმის სიმტკიცეს განსაზღვრავს. ქიმიური ბმის სიმტკიცის ზომად მიღებულია ენერგიის ის მნიშვნელობა, რომელიც ამ ბმის დასარღვევად არის საჭირო. ორატომიანი მოლეკულების შემთხვევაში, ქიმიური ბმის ენერგია შესაბამისი მოლეკულების ატომებად დისოციაციის ენერგიის $E_{\text{დის.}}$ ტოლია. რაც მტკიცეა ატომებს შორის კავშირი, მით მაღალია $E_{\text{დის.}}$: მაგალითად, $E_{\text{N-N}} = 940$ კჯ/მოლი, $E_{\text{N-N}} = 543,5$ კჯ/მოლი. მრავალატომიან მოლეკულებში (მაგალითად: AB_n ტიპის) A-B ატომებს შორის ბმის საშუალო ენერგია E_{AB} მოლეკულის ატომებად დისოციაციის ენერგიის $1/n$ ნაწილს შეადგენს:



მაგალითად, ენერგია, რომელიც იხარჯება წყლის მოლეკულის ატომებად დაშლაზე: ($\text{HOH} \rightarrow 2\text{H} + \text{O}$) ტოლია 324 კჯ/მოლი. წყლის მოლეკულაში კი ორივე H-O ბმა ტოლფასია, ამიტომ ბმის საშუალო ენერგია $E_{\text{O-H}} = E_{\text{დის}}/2 = 324/2 = 162$ კჯ/მოლი.

ქიმიური ბმა, ძირითადად, ე.წ. სავალენტო ელექტრონების ხარჯზე ხორციელდება. s- და p-ელემენტებისათვის სავალენტო ელექტრონებს წარმოადგენს გარე შრის ორბიტალების ელექტრონები, ხოლო d-ელემენტებისათვის გარე შრის s-ორბიტალების და ბოლოსწინა შრის d-ორბიტალების ელექტრონები.

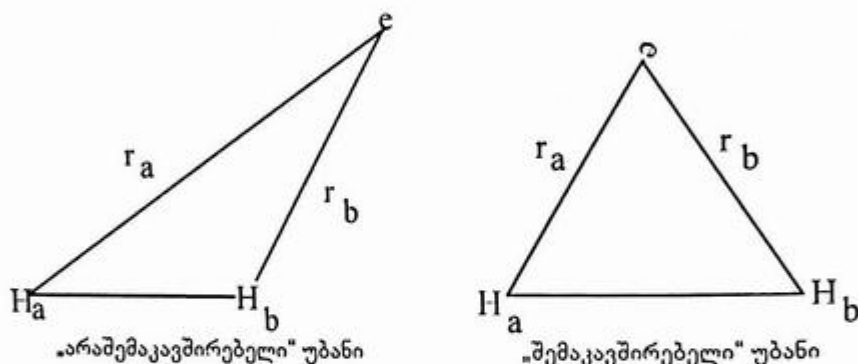
ქიმიური ბმის წარმოქმნის აუცილებელი პირობაა ატომების მიახლოების შედეგად სისტემის სრული ენერგიის შემცირება. ქიმიური ბმის ყველა თეორიას საფუძვლად უდევს პოსტულატი რვაელექტრონიანი შრის $n^2 \cdot n^6$ (ოქტეტის) განსაკუთრებული მდგრადობის შესახებ. ასეთი სტრუქტურა აქვს კეთილშობილ აირებს. He-სათვის მდგრადია $1s^2$ სტრუქტურა. ენერგიის მინიმიზაცია სწორედ მდგრადი სისტემის წარმოქმნის შედეგია და უმარტივეს შემთხვევაში, ხორციელდება, წყალბადის მოლეკულურ იონში, H_2^+ (ასეთი მოლეკულური იონი წარმოიქმნება წყალბადის მოლეკულის ელექტრონების ნაკადით დასხივებისას), როდესაც კავშირი H და H^+ -ს შორის ერთი ელექტრონით ხორციელდება. ენერგიის ბირთვებს შორის მანძილზე დამოკიდებულების გრაფიკს აქვს შემდეგი სახე:



ნახაზი 5.1. მდგრადი H_2^+ მოლეკულური იონისა (ა) და არაშეკავშირებული H და H^+ -სგან შემდგარი სისტემის (ბ) ენერგიის მრუდები

ა მრუდი შეესაბამება H_2^+ -ის ისეთ მდგომარეობას, როდესაც ელექტრონი ე.წ. ბირთვების შემაკავშირებელ უბანშია. მრუდზე გამოიხატება სამი მონაკვეთი: I მონაკვეთი შეესაბამება ბირთვებს შორის იმ მანძილებს, როდესაც ვლინდება განზიდვა (შედარებით მოკლე მანძილზე ადგილი აქვს ენერგიის სწრაფ ცვლილებას – გაზრდას); III მონაკვეთი შეესაბამება ბირთვებს შორის მიზიდვას. II მონაკვეთს გააჩნია მინიმუმი r_0 , რომელიც შეესაბამება H_2^+ -ნაწილაკში H და H^+ -ს შორის განზიდვის და მიზიდვის ძალების ტოლობას, ე.ი. როდესაც მათ შორის ურთიერთგანზიდ-

ვა კომპენსირდება ელექტრონით ბირთვების მიზიდვით. ამ უკანასკნელის ეფექტურობა განისაზღვრება ელექტრონების ბირთვების მიმართ განლაგებით. ეს ნონასნორული მანძილი შეესაბამება ბმის სიგრძეს, ხოლო $E_{\text{კვ}} - D$ დისოციაციის ენერჯიას. მრუდი შეესაბამება ელექტრონის ყოფნას ე.წ. „არაშემაკავშირებელ“ უბანში (არ აუროთ „არაშემაკავშირებელ“ ელექტრონებში). ამ მდგომარეობას „გამთიშავი“ ეწოდება და ბირთვების შეკავშირებას ხელს არ უწყობს. სხვა სიტყვებით, თუ ელექტრონი „მოხვდება“ ე.წ. „შემაკავშირებელ“ უბანში, მაშინ ქიმიური ბმის წარმოქმნა შესაძლებელია, ხოლო თუ ის აღმოჩნდება გამთიშავ (არაშემაკავშირებელ) უბანში, ბმა არ წარმოიქმნება (მრუდზე ენერგეტიკული მინიმუმი არ გვაქვს). შემაკავშირებელი უბანი ჩნდება ორ ბირთვს შორის და ხასიათდება უარყოფითი მუხტის მაღალი სიმკვრივით, რაც დადებითად დამუხტული ბირთვების მიზიდვას განაპირობებს. ასეთი ურთიერთქმედება კი სისტემის ენერჯიას ამცირებს და ქიმიური ბმის წარმოქმნას განაპირობებს.



ნახაზი 5.2 ორბიტოლიან სისტემებში არაშემაკავშირებელი „უბანი“ და შემაკავშირებელი „უბანი“

5.1. კოვალენტური ბმა

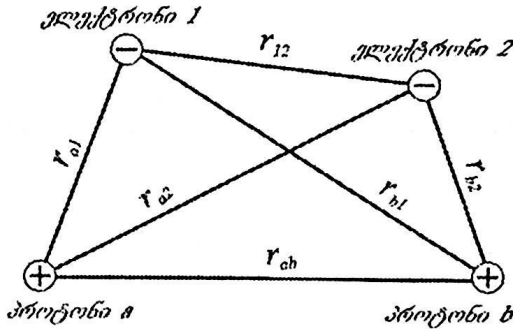
კლასიკური წარმოდგენების თანახმად (ლუისის თეორია), კოვალენტური ბმა წარმოიქმნება საზიარო ელექტრონული წყვილების საშუალებით. დაახლოებით ერთი საუკუნის წინ მიღებული ეს კონცეფცია დაედო საფუძვლად კოვალენტური ბმის თანამედროვე თეორიის შემუშავებას. კოვალენტური ბმის აღწერის ამოცანა დაიყვანება ატომების შეკავშირების შემდეგ მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის ახალი განაწილების ფუნქციის პოვნამდე. რა თქმა უნდა, ამოცანა უშუალოდ უკავშირდება მოლეკულის შემთხვევაში შრედინგერის განტოლების ამოხსნის შესაძლებლობას; თუმცა, ყველაზე მარტივ მაგალითზეც კი (H_2^+), შესაძლებელია მხოლოდ მიახლოებითი ამონახსნის პოვნა.

ცნობილია შრედინგერის განტოლების ამოხსნის 2 მიახლოებითი მეთოდი:

1. ვალენტური ბმების მეთოდი (ჰაიტლერი, ლონდონი);
2. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი (მალიკენი, ჰუნდი).

5.1.1. ვალენტური ბმების მეთოდი

ვალენტური ბმების მეთოდი შემუშავებულ იქნა 1927 წელს გერმანელი ფიზიკოს-თეორეტიკოსების, ვალტერ ჰენრიხ ჰაიტლერისა და ფრიც ვოლფგანგ ლონდონის მიერ. მისი ძირითადი დებულებები განვიხილოთ წყალბადის მოლეკულის მაგალითზე, რომლის სქემა მოცემულია ნახ. 5.3.



ნახაზი 5.3. ნაწილაკებს შორის მანძილი წყალბადის მოლეკულაში

ვალენტური ბმების თეორია გამოდის იმ დებულებიდან, რომ ატომების ყოველი წყვილი მოლეკულაში „შეკავებულია“ ერთი ან რამდენიმე საზიარო ელექტრონული (ანტიპარალელური სპინებით) წყვილით. ამ თეორიით ქიმიური ბმა ორ ცენტრიანია და ორ ელექტრონიანია. მოლეკულაში ყველა ბმა შეიძლება წარმოვადგინოთ როგორც ორ ელექტრონიანი ბმების კომბინაცია.

მოკლედ წარმოვადგინოთ ვალენტური ბმების თეორიის მიხედვით კოვალენტური ბმის მათემატიკური აღწერა. აღვნიშნოთ იზოლირებული H_a ატომის ელექტრონის საკუთარი ფუნქცია Ψ_a -თი, ხოლო ასევე იზოლირებული H_b ატომის ელექტრონის საკუთარი ფუნქცია Ψ_b -თი, (1) და (2) სიმბოლოებით – პირველი და მეორე ელექტრონის სივრცითი კოორდინატები. მაშინ გამოსახულება $\Psi_a(1)$ წარმოადგენს პირველი ელექტრონის H_a ატომის ბირთვის ველში ყოფნის კერძო ალბათობას, ხოლო $\Psi_b(2)$ – მეორე ელექტრონის H_b ატომის ბირთვის ველში ყოფნის კერძო ალბათობას. უმაღლესი მათემატიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ორი კერძო ალბათობის ერთდროულად განხორციელების ალბათობა მათი ნამრავლის ტოლია. ჩვენი შემთხვევისათვის ის სისტემის Ψ ტალღურ ფუნქციას წარმოადგენს:

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \quad (5.2)$$

ელექტრონების განურჩევლობის გამო მათ შეუძლიათ გაუცვალონ ერთმანეთს ადგილები, რის გამოც სისტემის Ψ ტალღური ფუნქცია მიიღებს სახეს

$$\Psi = \Psi_a(2)\Psi_b(1) \quad (5.3)$$

(5.2) და (5.3) გამოსახულებები ტოლფასია. სრული ტალღური ფუნქცია მიიღება მათი წრფივი კომბინაციით:

$$\Psi = c_1\Psi_a(1)\Psi_b(2) + c_2\Psi_a(2)\Psi_b(1), \quad (5.4)$$

სადაც c_1 და c_2 წრფივობის კოეფიციენტებია, რომლებიც ვარიაციული მეთოდით განისაზღვრება.

(ვარიაციული მეთოდის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ სრული ტალღური ფუნქციის სასინჯი სახე გამოიყენება მოლეკულის ენერჯიისა და c_1 და c_2 კოეფიციენტების გამოსათვლელად. ვარიაციული მეთოდის მიხედვით ნებისმიერი ტალღური ფუნქციის გამოყენებით გამოთვლილი სისტემის ენერჯია არ შეიძლება იყოს ზუსტ ენერჯიაზე ნაკლები:

$$E \geq E_{\text{ს}}$$

სადაც E არის სასინჯი ტალღური ფუნქციის საშუალებით გამოთვლილი ენერჯია, ხოლო $E_{\text{ს}}$ - ენერჯიის ზუსტი მნიშვნელობა. ენერჯია არის c_1 და c_2 კოეფიციენტების ფუნქცია:

$$E = E(c_1, c_2)$$

სტაბილური სისტემის ძირითად მდგომარეობას შეესაბამება ენერჯიის მინიმუმი, რომლის მნიშვნელობა უნდა მოიძებნოს პირობებიდან:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_1} \right)_{c_2} = 0 \quad \text{და} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial c_2} \right)_{c_1} = 0$$

მიღებული განტოლებათა სისტემის ამოხსნა გვაძლევს ენერჯიისა და c_1 და c_2 კოეფიციენტების მნიშვნელობებს).

ვარიაციული მეთოდის გამოყენება გვაძლევს ორ ამონახსნს:

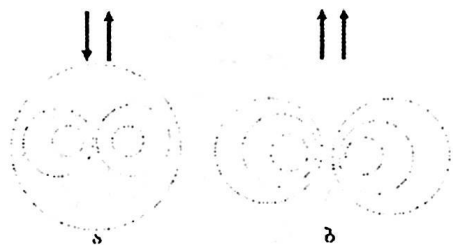
$$c_1 = c_2 \quad \text{და} \quad c_2 = -c_1$$

შესაბამისად შესაძლებელია სრული ანუ მოლეკულური ტალღური ფუნქციის ორი ვარიანტი:

$$\Psi_S = c_S[\Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad (5.5),$$

$$\Psi_A = c_A[\Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1)] \quad (5.6)$$

ინდექსები S და A აღნიშნავენ სიმეტრიულსა და ანტისიმეტრიულს, ე.ი. მიიღება ორი მოლეკულური ტალღური ფუნქცია - სიმეტრიული და ანტისიმეტრიული. პირველ შემთხვევაში (სპინები ანტიპარალელურია), ელექტრონული სიმკვრივე წყალბადის ატომებს შორის იზრდება, ბირთვების შემაერთებელი წარმოსახვითი წრფის ცენტრში აღწევს მაქსიმუმს და წარმოიქმნება ქიმიური ბმა (ნახ. 5.4ა). (მაქსიმალური გადაფარვის პრინციპი). მეორე შემთხვევაში (სპინები პარალელურია), ელექტრონული სიმკვრივე წყალბადის ატომებს შორის მცირდება, ბირთვების შემაერთებელი წრფის ცენტრში ხდება ნულის ტოლი და ქიმიური ბმა არ წარმოიქმნება (ნახ. 5.4ბ). აქედან გამომდინარეობს დასკვნა, რომ კოვალენტური ბმის წარმოქმნისათვის ორი ატომის ელექტრონებს უნდა ჰქონდეთ ანტიპარალელური სპინები.

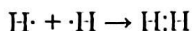


ნახაზი 5.4. წყალბადის ატომების ელექტრონული ღრუბლები ელექტრონების სპინების განსხვავებული ურთიერთორიენტაციის დროს:

- ა - ანტიპარალელური სპინები - ატომები ერთდებიან მოლეკულად;
 ბ - პარალელური სპინები - ატომები განიზიდებიან.

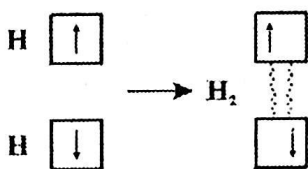
ვალენტური ბმების თეორიის თანახმად კოვალენტური ბმის წარმოქმნა სქემატურად შეიძლება სხვადასხვანაირად გამოისახოს:

ა) საყოველთაოდ მიღებული წარმოდგენა - ბოლო შრის (ე.წ. სავალენტო) ელექტრონები აღინიშნება წერტილით ქიმიური ნიშნის გვერდით, ხოლო საერთო ელექტრონები - ელექტრონული წყვილის სახით, რომელიც შეკავშირებულ ატომებს შორის არის მოთავსებული. წყალბადის მოლეკულის შემთხვევაში გვექნება:



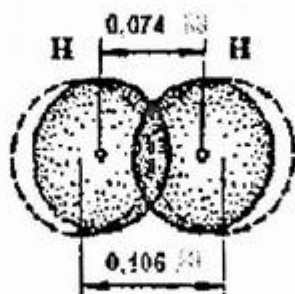
როგორც ვხედავთ, წყალბადის ორივე ატომის ბირთვების ველში იმყოფება ორი ელექტრონი, ე.ი. მიღწეულია დუბლეტური სტრუქტურა (განყვილებული ელექტრონები). საზიარო ელექტრონული წყვილი გრაფიკულად შეიძლება გამოვსახოთ პატარა ხაზით შესაბამისი ატომების ქიმიურ ნიშნებს შორის. მისი რაოდენობა განსაზღვრავს ბმის ჯერადობას (ერთმაგი, ორმაგი, სამმაგი). ამრიგად, წყალბადის მოლეკულაში არის ერთმაგი ბმა: H-H.

ბ) ორბიტალების მეშვეობით:



გ) ელექტრონული ღრუბლების საშუალებით (ნახ. 5.5).

ატომებს შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნისას მათი სავალენტო ელექტრონული ღრუბლები ერთმანეთს გადაფარავენ. რაც მეტია მათი გადაფარვის ხარისხი, მით მტკიცეა კოვალენტური ბმა.



ნახაზი 5.5. წყალბადის მოლეკულაში 1s ორბიტალების გადაფარვის სქემა

სისტემის ენერჯიის ცვლილებას ორივე შემთხვევაში აქვს იგივე ხასიათი (ნახ. 5.1).

ბმას, რომელიც წარმოიქმნება ელექტრონული ღრუბლების გადაფარვით ბირთვების ცენტრების შემაერთებელი წარმოსახვითი წრფის გასწვრივ, ეწოდება σ -ბმა. შემაერთებელი წრფე σ -ბმის სიმეტრიის ღერძს წარმოადგენს. ერთმაგი ბმა ყოველთვის არაპიბრიდული ან პიბრიდული ორბიტალებით (იხ. ქვემოთ) დამყარებული σ -ბმაა.

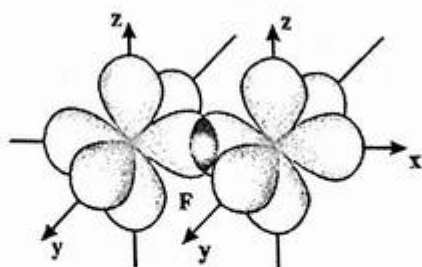
წყალბადის მოლეკულის წარმოქმნა ხორციელდება 1s ორბიტალების გადაფარვით. ამიტომ მიღებულ ბმას ეწოდება σ_{1s} -ბმა. საზიარო ელექტრონული წყვილი იმყოფება ბირთვების ცენტრების შემაერთებელი წარმოსახვითი წრფის ცენტრში (ორივე ატომის ელექტროუარყოფითობა ერთნაირია), რაც განაპირობებს ბმის არაპოლარობას (დანვრილებით იხ. კოვალენტური ბმის თვისებები).

ფთორის მოლეკულის შემთხვევაში გვექნება:



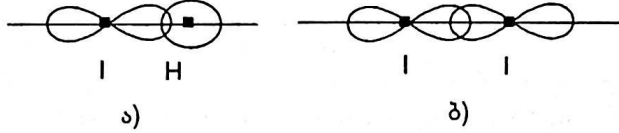
როგორც ვხედავთ, ფთორის ორივე ატომის ბირთვების ველში იმყოფება რვა ელექტრონი, ე.ი. მიღწეულია ოქტეტური სტრუქტურა. ფთორის მოლეკულაში ბმა არის ერთმაგი: F-F.

ფთორის მოლეკულაში p ორბიტალების საშუალებით σ ბმის წარმოქმნა ასე გამოისახება:



ნახაზი 5.6. ფთორის ატომების 2p ორბიტალების გადაფარვის სქემა.

s-ორბიტალი ნებისმიერ ორბიტალთან (მათ შორის ჰიბრიდულთან) მხოლოდ σ -ბმას წარმოქმნის. p-ორბიტალს ნებისმიერ ორბიტალთან შეუძლია σ -ბმის წარმოქმნა ბმის წარმოქმნელი ბირთვების შემაერთებელი წარმოსახვითი წრფის გასწვრივ გადაფარვისას (მაგალითად, HI და I_2 მოლეკულებში. იხ. ნახაზი 5.7).

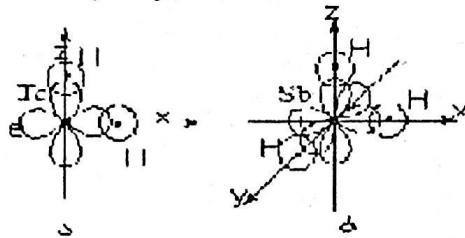


ნახაზი 5.7. იოდწყალბადისა (ა) და იოდის (ბ) მოლეკულების წარმოქმნა

იმ შემთხვევაში, როცა ატომის ორი ან სამივე p-ორბიტალი მონაწილეობს ქიმიურ ბმაში, p-ორბიტალების ერთმანეთის მიმართ 90° -იანი კუთხით განლაგების გამო, წარმოქმნილ ბმებს შორის კუთხეც 90° -თან ახლოს უნდა იყოს.

მართლაც, H_2S და PH_3 -ში იგი 92° -ის, ხოლო H_2Te და SbH_3 -ში 90° -ის ტოლია. (ნახ. 5.8).

როდესაც ატომებს შორის კავშირი ერთზე მეტი ელექტრონული წყვილით ხორციელდება, წარმოიქმნება ორმაგი ან სამმაგი ბმა. იგი დამახასიათებელია მრავალვალენტიანი ატომისაგან წარმოქმნილი მოლეკულებისათვის (N_2 , $C \equiv C$ და სხვ.).



ნახაზი 5.8. ტელურწყალბადისა (ა) და სტიბინის (ბ) მოლეკულების წარმოქმნა.

5.1.2. მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი

(სიმარტივისათვის განიხილება მხოლოდ პირველი და მეორე პერიოდის ელემენტების ჰომო- და ჰეტერობირთვული ორატომიანი მოლეკულები)

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი შემუშავებულ იქნა ამერიკელი ფიზიკოსის და ქიმიკოსის მალიკენის მიერ. ამ მეთოდის ძირითადი პრობლემაა ტალღური ფუნქციის პოვნა, რომელიც აღწერს ელექტრონების მდგომარეობას მოლეკულურ ორბიტალზე. მისი გავრცელებული ვარიანტია ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაცია (აონკ). მიუხედავად იმისა, რომ ვა-

ლენტური ბმების მეთოდი კარგი მიახლოებით და რაც მნიშვნელოვანია, თვალსაჩინოდ აღწერდა ქიმიურ ბმას ნაერთების უმრავლესობაში, ის უძლური აღმოჩნდა აეხსნა, მაგალითად, ერთელექტრონიანი ბმა წყალბადის მოლეკულურ იონში H_2^+ . მბ მეთოდის მიხედვით ეს ნანილაკი არ უნდა არსებობდეს მაშინ, როდესაც ბირთვებს შორის მანძილი $r = 108$ პმ-ს, ხოლო ბმის ენერგია $E_{\text{ბ}}$ შეადგენს 2,65 ევ-ს, ე.ი. წარმოადგენს საკმაოდ მდგრად და რეალურ წარმონაქმნს. ვერ აიხსნა აგრეთვე მდგრადობა იმ მოლეკულებისა, რომლებიც შეიცავენ გაუნწყვილებელ ელექტრონებს - O_2 , NO , NO_2 , ClO_2 .

ვალენტური ბმების მეთოდით შეუძლებელია აიხსნას, თუ რატომ არის O_2^+ მოლეკულურ იონში O_2 -თან შედარებით ქიმიური ბმის უფრო მაღალი ენერგია, ან სხვაგვარად: რატომ გამოიწვია ბმის განმტკიცება O_2 -ში ელექტრონის დაკარგვამ?

განსაკუთრებული ინტერესი გამოიწვია თხევადი ჟანგბადის პარამაგნიტურმა თვისებებმა (პარამაგნიტურია ნივთიერება, რომელსაც აქვს გაუნწყვილებელი ელექტრონი, რის გამოც ის მიიზიდება მაგნიტის მიერ). ყველა აღნიშნული წინააღმდეგობა მეტნაკლები წარმატებით დაძლეულ იქნა მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის მიერ.

მწ მეთოდის მიხედვით, ქიმიური ბმის წარმოქმნაში უშუალოდ მონაწილეობს ელემენტის ბოლო ელექტრონული შრის ყველა ელექტრონი, ე.ი. მოლეკულური ტალღური ფუნქცია წარმოადგენს მოლეკულის წარმომქმნელი ყველა ატომის ბოლო ელექტრონული შრის ყველა ელექტრონის ტალღური ფუნქციის წრფივ კომბინაციას:

$$\Psi_{\text{ბ}} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n \quad (5.7),$$

სადაც $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ არის იმ ატომების ელექტრონების ტალღური ფუნქციები (ატომური ორბიტალები), რომლებისგანაც წარმოქმნილია მოცემული მოლეკულა; c_1, c_2, \dots, c_n - წრფივობის კოეფიციენტები (ორატომიანი მოლეკულის შემთხვევაში, გვიჩვენებს მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნაში 1 და 2 ატომების აწ-ის წილს).

ყველაზე მარტივია შემთხვევა, როდესაც მწ წარმოადგენს ერთიანი ატომების ორი ატომური ორბიტალის წრფივ კომბინაციას. აღნიშნულ ატომები ციფრებით 1 და 2. მაშინ:

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (5.8)$$

ვარიაციული მეთოდის გამოყენება გვაძლევს განტოლებას:

$$c_1^2 = c_2^2 \approx \frac{1}{2} \quad (5.9),$$

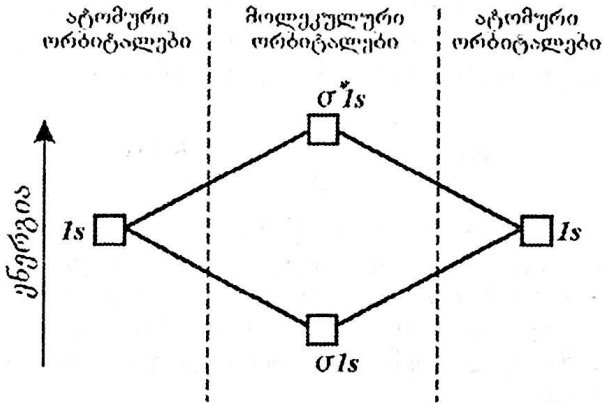
რომელსაც აქვს ორი ამონახსნი:

$$c_1 = c_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{და} \quad c_1 = -c_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5.10)$$

ს კოეფიციენტების ამ მნიშვნელობებს შეესაბამება ორი მოლეკულური ტალღური ფუნქცია:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \text{ და } \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (5.11)$$

მომ-ს მეთოდი გვიჩვენებს, რომ ორი ატომისაგან მოლეკულის წარმოქმნისას შესაძლებელია ელექტრონის ორი მდგომარეობა – ორი მოლეკულური ორბიტალი: ერთი უფრო დაბალი E_1 ენერგიით და მეორე უფრო მაღალი E_2 ენერგიით, ვიდრე საწყისი ატომური ორბიტალების ენერგიაა. სქემატურად ყველაფერი ეს გამოისახება ე.წ. კორელაციური დიაგრამის საშუალებით:



ნახაზი 5.9. დიაგრამა, რომელიც ასახავს ენერგიის მოლეკულური დონეების წარმოქმნას ატომურებიდან.

მოლეკულური ორბიტალები აღინიშნება ატომური ორბიტალების ლათინური სიმბოლოების (s, p, d, f) შესაბამისი ბერძნული ანბანის ასოებით: $\sigma, \pi, \delta, \dots$ მომ-ს, რომლის ენერგია ნაკლებია საწყისი ატომური ორბიტალების ენერგიაზე, ეწოდება **მაკავშირებელი**, ხოლო მომ-ს, რომლის ენერგია მეტია საწყისი ატომური ორბიტალების ენერგიაზე – ეწოდება **გამთიშავი**. მაკავშირებელი ორბიტალისაგან გამოსარჩევად გამთიშავი აღინიშნება ვარსკვლავით (*). მომ-ს აღნიშვნის შემდეგ მიუთითებენ ატომურ ორბიტალს, რომლისგანაც ის არის წარმოქმნილი. მოლეკულური ორბიტალებისათვის სამართლიანია ყველა ის წესი, რაც ატომური ორბიტალებისათვის არის ცნობილი (იხ. ატომის ელექტრონული გარსების და ორბიტალების შევსების წესები). ელექტრონების რაოდენობა მოცემულ მომ-ზე აღინიშნება ზედა მარჯვენა ინდექსით (მომ-სა და ატომური ორბიტალის აღნიშვნას ათავსებენ ფრჩხილებში). მაგალითად, ჩანანური $(\sigma 1s)^2$ ნიშნავს, რომ შემაკავშირებელ მომ-ზე, რომელიც წარმოქმნილია 1s ატომური ორბიტალებისაგან, იმყოფება ორი ელექტრონი, ხოლო, $(\pi^* 2p_x)^1$ – გამთიშავ მომ-ზე, რომელიც წარმოქმნილია $2p_x$ ატომური ორბიტალებისაგან, იმყოფება ერთი ელექტრონი და ა.შ. მომ-ის ენერგია განისაზღვრება იმ ატომური ორბიტალების ტიპით, რომლებისგანაც აგებულია ის და მათ შორის გადაფარვის ხარისხით. ენერგიის მნიშვნელობის ზრდის მიხედვით მომ-ები განლაგებულნი არიან შემდეგ რიგში:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

ელექტრონების ენერგიების მნიშვნელობები σ_{2p} და π_{2p} ორბიტალებზე ერთმანეთთან ახლოსაა და ზოგიერთი მოლეკულისათვის (B_2 , C_2 , N_2) თანმიმდევრობა მათ შორის ზემოთ მოყვანილის შებრუნებულია (ე.ი. $\dots < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \dots$).

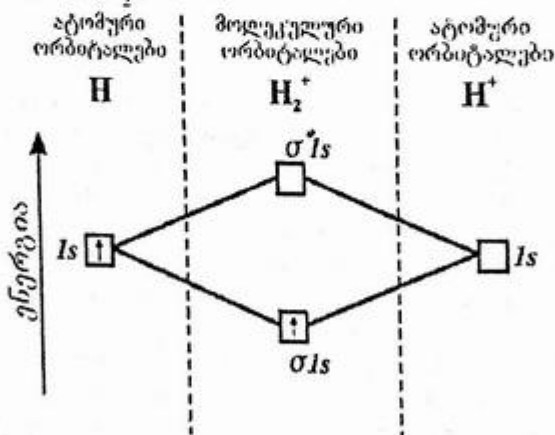
თუ ელექტრონების რაოდენობა მაკავშირებელ მმ-ებზე მეტია, ვიდრე გამთიშავზე, მაშინ მოლეკულა (ნანილაკი) მდგრადია, ხოლო თუ ელექტრონების რაოდენობა მაკავშირებელ მმ-ებზე ტოლია ან ნაკლებია, ვიდრე გამთიშავზე, ე.ი. $\Sigma n_{გაგ} \leq \Sigma n_{გამ}$, მაშინ მოლეკულა (ნანილაკი) არამდგრადია (არ არსებობს).

მმ-ს მეთოდში ცნება ბმის ჯერადობის შესახებ შეცვლილია ცნებით ბმის რიგი (ბ.რ.), რომელიც განისაზღვრება როგორც მაკავშირებელი და გამთიშავი ელექტრონების ჯამების ნახევარსხვაობა:

$$ბ.რ. = \frac{\Sigma n_{გაგ} - \Sigma n_{გამ}}{2} \quad (5.11)$$

მდგრადი მოლეკულებისათვის (ნანილაკებისათვის) მათი ფორმულების შემდეგ კვადრატულ ფრჩხილებში აღინიშნება ელექტრონული ფორმულა მმ-ებისა მათზე ელექტრონების რაოდენობის მითითებით. შრეები, რომელთა ელექტრონები უშუალოდ არ მონაწილეობენ ქიმიური ბმის წარმოქმნაში, შეადგენენ ე.წ. ჩონჩხს. განვიხილოთ ზოგიერთი მოლეკულა (ნანილაკი).

H_2^+ . ჰიპოთეტურად მისი წარმოქმნა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ: $H + H^+ \rightarrow H_2^+$.

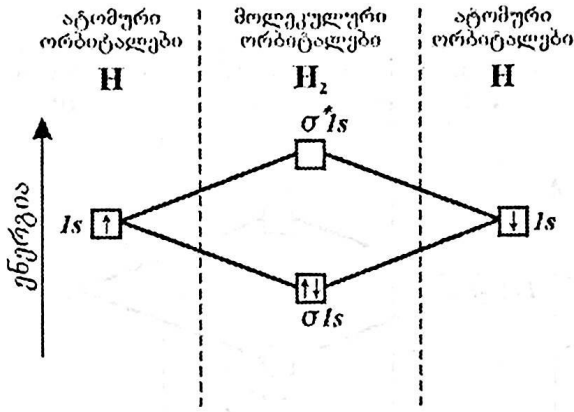


ნახაზი 5.10. წყალბადის მოლეკულური იონის H_2^+ -ის წარმოქმნის ენერგეტიკული სქემა.

ელექტრონული ფორმულა: $H_2^+ [(\sigma_{1s})^1]$.

$$ბ.რ. = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$$

H₂. ჰიპოთეტურად მისი წარმოქმნა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ: $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$.



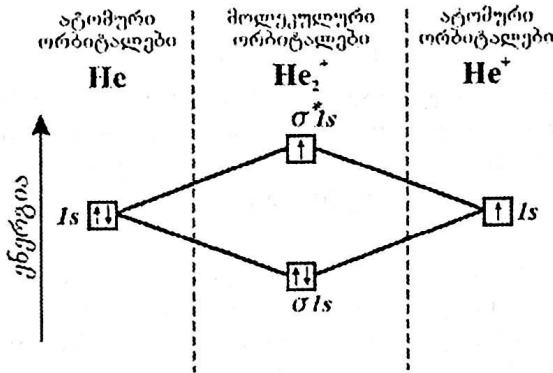
ნახაზი 5.11. წყალბადის მოლეკულის H₂-ის წარმოქმნის ენერგეტიკული სქემა

ელექტრონული ფორმულა: $\text{H}_2[(\sigma_{1s})^2]$.

$$\text{ბ.რ.} = \frac{2-0}{2} = 1$$

შევადაროთ მზ-ის მეთოდით მიღებულ ბმის ჯერადობას (ერთმაგი ბმა).

He₂⁺. ჰიპოთეტურად მისი წარმოქმნა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ: $\text{He} + \text{He}^+ \rightarrow \text{He}_2^+$.

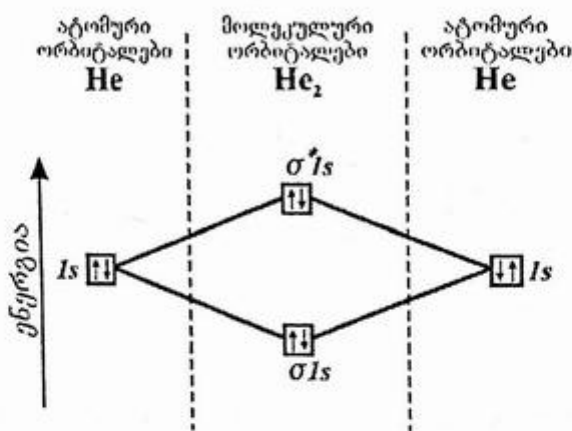


ნახაზი 5.12. ჰელიუმის მოლეკულური იონის He₂⁺-ის წარმოქმნის ენერგეტიკული სქემა

ელექტრონული ფორმულა: $\text{He}_2^+[(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^1]$.

$$\text{ბ.რ.} = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$$

He₂. ჰიპოთეტურად მისი წარმოქმნა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ: 2He → He₂.



ნახაზი 5.13. ჰელიუმის მოლეკულის He₂-ის წარმოქმნის ენერგეტიკული სქემა

$$\text{ბ.რ.} = \frac{2-2}{2} = 0$$

ჰელიუმის, ისევე როგორც სხვა კეთილშობილი აირების, ორატომიანი მოლეკულა არ არსებობს.

აზოტის მოლეკულაში ბმების წარმოქმნა შეიძლება შემდეგი სქემით წარმოვადგინოთ:



სადაც KK გამოსახავს მთლიანად შევსებულ (σ_{1s})²(σ*_{1s})² ორბიტალებს.

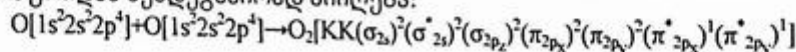
აზოტის ენერგეტიკული სქემიდან და ელექტრონული ფორმულიდან ჩანს, რომ შესაბამისი მოლეკულაში ექვსი ელექტრონი განლაგებულია სამ მაკავშირებელ ორბიტალზე (σ_{2s}, π_{2p_x}, π_{2p_y}) (რასაც შეესაბამება ერთი σ და ორი π ბმა).

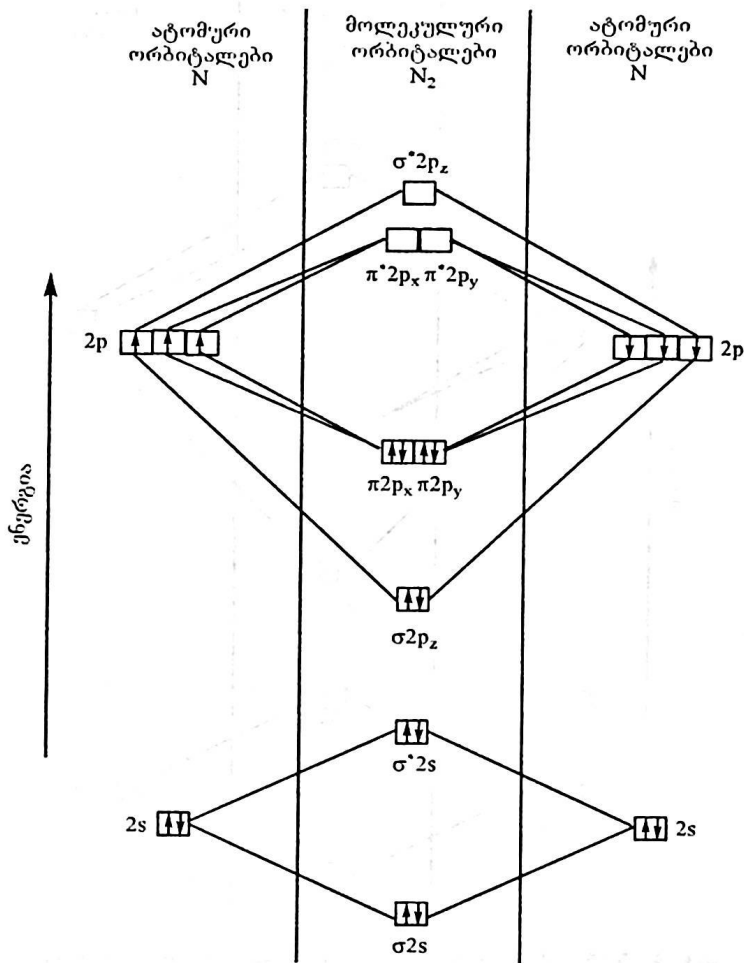
N₂-ის მოლეკულაში ბმის რიგი (ბ.რ.) ტოლია სამის:

$$\text{ბ.რ.} = 8-2/2 = 3 \text{ (შეადარეთ შესაბამისი ბმის ჯერადობას)}$$

ანალოგიური მსჯელობით გამოისახება **ჟანგბადის მოლეკულის (O₂) წარმოქმნის ენერგეტიკული სქემა.**

O₂-ის მოლეკულის ელექტრონული ფორმულა (კონფიგურაცია) ატომურიდან შემდეგნაირად მიიღება:

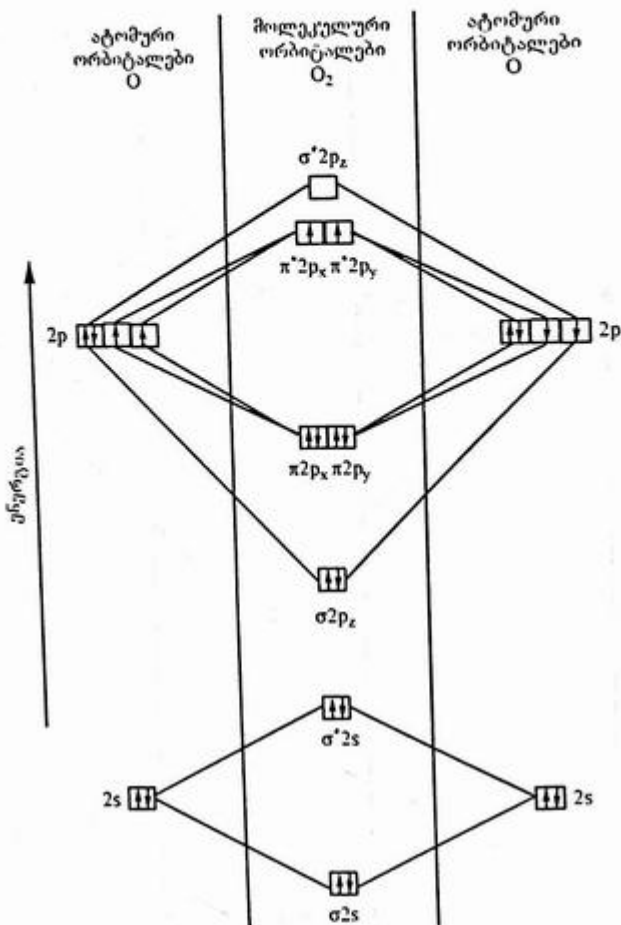




ნახაზი 5.14. აზოტის მოლეკულის (N_2 -ის) მოლეკულური ორბიტალის ენერგეტიკული სქემა

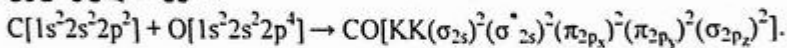
როგორც ნახ. 5.15-დან ჩანს, ჟანგბადის მოლეკულაში სამი წყვილი ელექტრონი $[(\sigma_{2p_z})^2, (\pi_{2p_x})^2, (\pi_{2p_y})^2]$ განლაგებულია სამ მაკავშირებელ მოლეკულურ ორბიტალზე. გამთიშავ ორბიტალებზე კი მოთავსებულია თითო გაუწყვილებელი ელექტრონი, რაც სავსებით შეესაბამება ჰუნდის წესს. O_2 -ის მოლეკულის ამგვარი აღნაგობა კარგად ხსნის თხევად (კონდენსირებულ) მდგომარეობაში მის პარამაგნიტურ თვისებას.

$$\text{ბ.რ.} = (8-4)/2 = 2$$



ნახაზი 5.15. ჟანგბადის მოლეკულის (O_2 -ის) მოლეკულური ორბიტალის ენერგეტიკული სქემა.

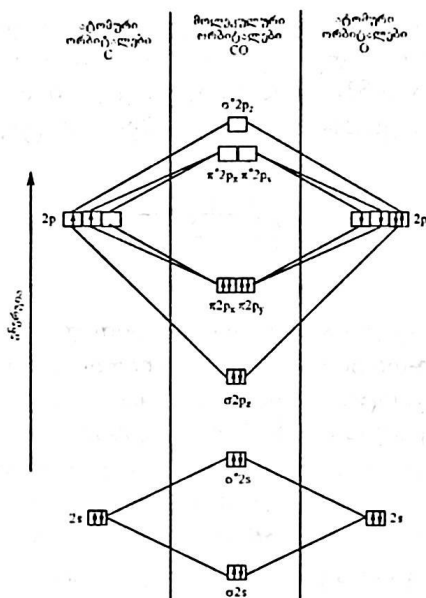
ანალოგიურად გამოვსახოთ ნახშირბადის და ჟანგბადის ატომებისა და CO -ს მოლეკულური ორბიტალის ელექტრონული ფორმულა და ენერგეტიკული სქემა.



CO -ს მოლეკულაში ბმის რიგი უდრის 3-ს:

$$\text{ბ.რ.} = (8-2)/2 = 3$$

იგივე შედეგი მიიღება ვალენტური ბმების მეთოდის გამოყენებისას, სადაც გათვალისწინებულია ჟანგბადის განუზოგადებელი ელექტრონული წყვილით ნახშირბადის ვაკანტური p -ორბიტალის ხარჯზე დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით კოვალენტური ბმის წარმოქმნა.



ნახაზი 5.16. CO-ს მოლეკულური ორბიტალების ენერგეტიკული სქემა.

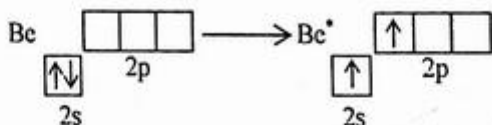
5.1.3. ატომური ორბიტალების ჰიბრიდიზაცია

კოვალენტური ბმების წარმოქმნაში ხშირად მონაწილეობს სხვადასხვა მდგომარეობაში მყოფი ელექტრონები (მაგალითად, s და p), რის გამოც, წარმოქმნილი ბმები არატოლოფასი უნდა იყოს. ისინი ერთმანეთისაგან გადაფარვის ხარისხით და, აქედან გამომდინარე, ბმის თვისებებით (სიგრძე, ენერგია) უნდა განსხვავდებოდეს, რაც ექსპერიმენტულად არ დასტურდება.

ამ მოვლენის ასახსნელად, ამერიკელმა მეცნიერმა ლაინუს პოლინგმა შეიმუშავა წარმოდგენა ელექტრონული ორბიტალების ჰიბრიდიზაციის შესახებ. პოლინგის მიხედვით, ბმის წარმოქმნაში მონაწილეობს სანყისი ორბიტალების „შერევით“ („კომბინაციით“) მიღებული ჰიბრიდული ორბიტალები. წარმოქმნილი ჰიბრიდული ორბიტალების რიცხვი ჰიბრიდიზაციაში მონაწილე სანყისი ორბიტალების რიცხვის ტოლია. ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს ენერგიებით ერთმანეთისაგან მცირედ განსხვავებული ორბიტალები და შედეგად მათი ენერგიების გასაშუალება ხდება, რაც ელექტრონული ორბიტალის ფორმის შეცვლაში გამოიხატება. ჰიბრიდული ორბიტალი ასიმეტრიულია; მას აქვს ცალ მხარეს განვლილი „მოცულობითი რვიანის“ (ჰანტელის) ფორმა და, ბუნებრივია, ასეთი ორბიტალებით ბმის დამყარებისას, არაჰიბრიდულ ორბიტალებთან შედარებით, გადაფარვის ხარისხი მეტია. შედეგად, ჰიბრიდული ორბიტალებით უფრო მტკიცე ბმები მყარდება (უნდა გვახსოვდეს, რომ ეს ყველაფერი მოდელურია და არა რეალური ფიზიკური სისტემები).

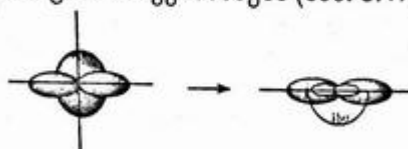
აქ ჰიბრიდიზაციის დროს განსაზღვრული რაოდენობის, განსხვავებული ფორმისა და ენერგიებით ახლოს მყოფი ატომური ორბიტალები ერთმანეთს „შერევა“ („კომბინირდება“), იგივე რაოდენობის ერთნაირი ენერგიებისა და ფორმის ორბიტალების წარმოქმნით.

განვიხილოთ ბერილიუმის ქლორიდის მოლეკულა (ორთქლის მდგომარეობაში). ბერილიუმის აღზნებულ ატომს (აღინიშნება * -ით, რომელიც იწერება ქიმიური სიმბოლოს მარჯვნივ და მალლა) ერთი გაუნყვილებელი ელექტრონი აქვს 2s-, მეორე კი – 2p-ორბიტალზე.

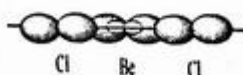


ვინაიდან p-ორბიტალი s-თან შედარებით უფრო განელილია, მისი გადაფარვა ქლორის p-ორბიტალით მეტი ხარისხით უნდა მოხდეს და ამ შემთხვევაში უფრო მტკიცე ბმა უნდა დამყარდეს. ბერილიუმის ქლორიდის ორთქლში მოლეკულის თვისებების შესწავლა ორივე ბმის იდენტურობას და მათი ერთმანეთის მიმართ 180° -ით განლაგებას ამტკიცებს. ბერილიუმის ქლორიდის მოლეკულის ხაზოვანი აღნაგობა აიხსნება ერთი s- და ერთი p-ორბიტალის ჰიბრიდიზაციით, რის შედეგად ერთმანეთის მიმართ 180° -ით განლაგებული (სავალენტო ელექტრონული წყვილების მაქსიმალური განზიდვის თეორიის შესაბამისად), ორი იდენტური ჰიბრიდული ორბიტალი მიიღება. ჰიბრიდიზაციის ამ სახეს (ნახ. 5.17) sp-ჰიბრიდიზაცია (დიაგონალური) ეწოდება.

ამავე დროს ცნობილია, რომ s- და p-ორბიტალები ერთმანეთისგან არა მარტო ფორმით განსხვავდებიან, არამედ ენერგიითაც. აქედან გამომდინარე, წარმოქმნილი ბმებიც უნდა იყოს განსხვავებული სიგრძით, ენერგიით და სხვა თვისებებით. ბერილიუმის ქლორიდის ორთქლში მოლეკულის თვისებების შესწავლამ ამ ბმების სრული იდენტურობა და მათ შორის 180° -იანი კუთხის არსებობა დაამტკიცა. მოლეკულებს აღმოაჩნდა ხაზოვანი ფორმა, რომლის ახსნა შეიძლება Be-ის ერთი s და ერთი p ორბიტალის ჰიბრიდიზაციით, რის შედეგადაც მიიღება სრულიად ტოლფასოვანი ორი ჰიბრიდული ორბიტალი, რომელთა მაქსიმალურ განზიდვას (გილესპის თეორია) სწორედ მათ შორის 180° -იანი კუთხე და მოლეკულის ხაზოვანი ფორმა შეესაბამება (ნახ. 5.17, ნახ. 5.18).



ნახაზი 5.17. sp-ჰიბრიდიზაციის სქემა.



ნახაზი 5.18. BeCl_2 -ის ხაზოვანი მოლეკულის (სამპირთვიანი) მოდელი.

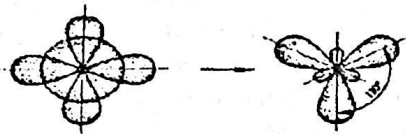
ელექტრონული ორბიტალების ანალოგიური ტიპის ჰიბრიდიზაციას აქვს ადგილი ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდის, ციანწყალბადის, ალკინების (სამმაგ ბმასთან) ნახშირბადებში. ამიტომ ყველა ამ მოლეკულას ან მო-

ლექულის ფრაგმენტს sp -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში მყოფი ნახშირბადის მიმართ აქვთ წრფივი აღნაგობა.

ბორის ალგზნებულ ატომში სამი გაუნყვილებელი ელექტრონია – ერთი $2s$ - და ორი $2p$ -ორბიტალზე.



ამ სამი ორბიტალის კომბინაციით მიიღება სამი ჰიბრიდული ორბიტალი, რომლებიც ერთმანეთისაგან მაქსიმალური დაცილებით, 120° -იანი კუთხით განლაგდებიან ერთ სიბრტყეში. ჰიბრიდიზაციის ამ სახეს sp^2 -ჰიბრიდიზაცია (ტრიგონალური) ეწოდება (ნახ. 5.19).

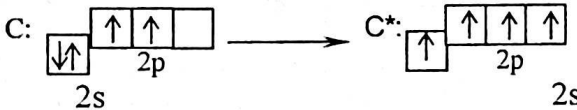


ნახაზი 5.19. sp^2 -ჰიბრიდიზაციის სქემა

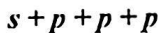
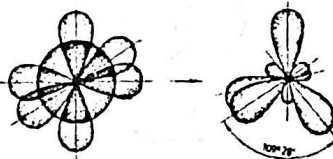
ამგვარი ჰიბრიდული ორბიტალებით მყარდება კოვალენტური ბმები BX_3 ტიპის ნაერთებში. მათში ყველა ბმა ტოლფასია და მოლეკულას ტოლგვერდა სამკუთხედის ფორმა აქვს (ნახ. 5.19).

ნახშირბადი ნაერთებში CH_4 , CCl_4 და სხვ. ოთხ ტოლფას ბმას ამყარებს, რაც ასევე ჰიბრიდიზაციით შეიძლება აიხსნას.

ნახშირბადის ალგზნებულ ატომში ოთხი (ერთი $2s$ - და სამი $2p$ - ორბიტალზე) გაუნყვილებელი ელექტრონია:

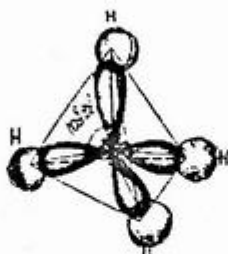


ერთი s და სამი p ორბიტალის ჰიბრიდიზაციით მიღებული ასიმეტრიული ორბიტალები მიმართულია ტეტრაედრის წვეროებისაკენ. კუთხე მათ შორის $109^\circ 28'$ -ია, რაც ორბიტალების მაქსიმალურ დაცილებას და სისტემის მინიმალურ ენერგიას (მინიმალური ურთიერთგანზიდვის გამო) შეესაბამება. ჰიბრიდიზაციის ამ სახეს sp^3 -ჰიბრიდიზაცია (ტეტრაგონალური) ეწოდება (ნახ. 5.20).



ნახაზი 5.20. sp^3 ჰიბრიდიზაციის სქემა

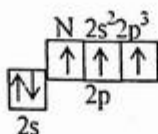
თუ გავითვალისწინებთ, რომ ბმა π -ების მაქსიმალური გადაფარვის მიმართულებით წარმოიქმნება, ადვილი გასაგებია მეთანის მოლეკულის ტეტრაედრული ფორმა:



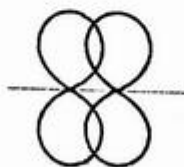
ნახაზი. 5.21. მეთანის მოლეკულის (5 ბირთვიანი მოლეკულა) მოდელი

ჰიბრიდიზაცია ვალენტური ატომური ორბიტალების „შერევა“ („კომბინაცია“) და იგი ხორციელდება იმისდა მიუხედავად, ორბიტალებზე არის გაუნწყვილებელი ელექტრონი, ელექტრონული წყვილი, თუ იგი ვაკანტურია (თავისუფალია). ამიტომ წარმოქმნილი ბმების რიცხვი ჰიბრიდული ორბიტალების რიცხვზე ნაკლები შეიძლება აღმოჩნდეს.

აზოტის ატომის გარე ენერგეტიკული დონის ელექტრონული კონფიგურაცია:

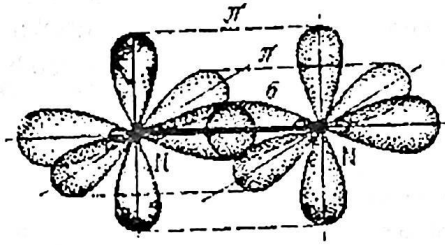


აზოტის მოლეკულაში ატომებს შორის სამმაგი ბმაა. ითვლება, რომ მოლეკულის წარმოქმნისას თითოეული ატომის ერთი s და ერთი p ვალენტური ორბიტალი განიცდის sp -ჰიბრიდიზაციას და მიღებული ორი ჰიბრიდული ორბიტალიდან ერთ-ერთის (რომელზეც გაუნწყვილებელი ელექტრონია) გადაფარვით, ატომბირთვების შემაერთებელი წრფის გასწვრივ, ატომთა შორის მყარდება ერთი σ -ბმა. ჰიბრიდიზაციის არსებობაზე მიუთითებს ექსპერიმენტულად განსაზღვრული σ ბმის ენერგიის მაღალი მნიშვნელობა (543.4 კჯ/მოლი) თეორიულად მოსალოდნელთან შედარებით. აზოტის თითოეულ ატომს რჩება ერთი ჰიბრიდული არაეკვივალენტური და ორი არაჰიბრიდული p_x - და p_z -ორბიტალი. აზოტის ატომების p_y და p_x ორბიტალების გვერდითი გადაფარვით ურთიერთმართობულ სიბრტყეში წარმოიქმნება ორი დამატებითი ბმა, რომელთაც π -ბმებს უწოდებენ (ნახ. 5.22).



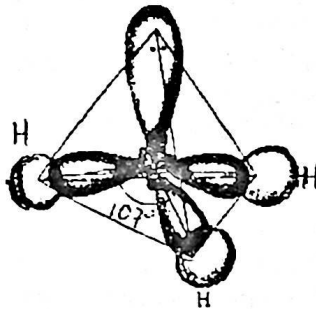
ნახაზი 5.22. π -ბმა

π -ბმა ყოველთვის არაჰიბრიდული ელექტრონული ორბიტალების გადაფარვით მიიღება. დამაკავშირებელ ელექტრონულ ღრუბელს სიმეტრიის ღერძი არ გააჩნია, აქვს მხოლოდ სიმეტრიის სიბრტყე, რომელიც ატომთა ბირთვებზე გადის.



ნახაზი 5.23. აზოტის მოლეკულის მოდელი

მაშასადამე, აზოტის მოლეკულაში ატომებს შორის ხორციელდება სამი ბმა: ერთი σ_{sp} და ორი π_{pp} ბმა.



ნახაზი 5.24. ამიაკის მოლეკულის მოდელი

ამიაკის მოლეკულის წარმოქმნისას აზოტი წყალბადის სამ ატომთან ბმებს sp^3 ჰიბრიდული ორბიტალებით ამყარებს. მეოთხე ჰიბრიდული ორბიტალი (5.24), თავისუფალი ელექტრონული წყვილით, ბმაში არ მონაწილეობს. ასეთ ორბიტალს არაეკვივალენტური ორბიტალი ეწოდება (ნახ. 5.24).

ამრიგად, ამიაკში, მეთანის მსგავსად, ვალენტური ორბიტალების sp^3 - ჰიბრიდიზაცია ხორციელდება. მაგრამ ამ უკანასკნელისაგან განსხვავებით ამიაკში ბმებს შორის კუთხე ტეტრაედრულ კუთხეზე ნაკლებია და 107.3° -ის ტოლია. მაშასადამე, ამიაკში აზოტის ჰიბრიდული ორბიტალები განლაგებულია დამახინჯებული ტეტრაედრის წვეროების მიმართულებით. არაეკვივალენტური ორბიტალი განსხვავებული ფორმისაა და კუთხეც, რომელსაც ბმის წარმოქმნელ ჰიბრიდულ ორბიტალებთან ქმნის, მეტია ჰიბრიდულ ორბიტალებს შორის კუთხესთან შედარებით. მოლეკულა პირამიდის ფორმისაა. ეს ფაქტი შეიძლება შემდეგნაირად აიხსნას: ჰიბრიდიზაციაში s ორბიტალის წილის გაზრდა იწვევს ბმებს შორის კუთხის გაზრდას.

| | | | | |
|-----------------------|------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| ჰიბრიდიზაცია კუთხე | sp 180° | sp ² 120° | sp ³ 109°28' | p ³ (არაჰიბრიდული) 90° |
|-----------------------|------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------------|

სამი არაჰიბრიდული p-ორბიტალი სივრცეში ორიენტირებულია ურთიერთმართობულად და მათ მიერ განხორციელებულ ბმებს შორის კუთხე 90°-ის ტოლია. იმის გამო, რომ ამიაკში კუთხე ტეტრაედრულზე ნაკლებია, შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ამ შემთხვევაში არ ხორციელდება ვალენტური ორბიტალების სრული sp³ ჰიბრიდიზაცია (sp³ ჰიბრიდიზაციის ხარისხი არ აღწევს 100%-ს), s-ორბიტალების ნილი ჰიბრიდიზაციაში რამდენადმე ნაკლებია, რაც, სავალენტო ტეტრაედრული კუთხის შემცირებას იწვევს.

ასეთ სტრუქტურას ადასტურებს ამიაკის ექსპერიმენტულად ნაპოვნი დიპოლური მომენტის მნიშვნელობა, რომელიც ტოლია $4.8 \cdot 10^{-29}$ კ·მ.

თუ დავუშვებდით, რომ ამიაკის მოლეკულა p³ მდგომარეობაში მყოფი, ე.ი. არაჰიბრიდული ატომური ორბიტალების გადაფარვით მიიღება, მაშინ მისი დიპოლური მომენტი ნულის ტოლი უნდა იყოს (ტოლგვერდა სამკუთხედი).

აზოტის ქვეჯგუფის ელემენტების წყალბადნაერთებში (PH₃, AsH₃, SbH₃) ატომური ნომრის ზრდასთან ერთად კუთხე ბმებს შორის თანდათან უახლოვდება 90°-ს, რაც ნიშნავს, რომ ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ბმები არაჰიბრიდული ორბიტალებით მყარდება.

წყლის მოლეკულის უანგბადიც sp³ ჰიბრიდულ მდგომარეობაშია და ამიაკის აზოტის მსგავსად, ამ შემთხვევაშიც, ჰიბრიდული ორბიტალები დამახინჯებული ტეტრაედრის წვეროებისკენ არის მიმართული და კოვალენტური ბმებიც ამ მიმართულებით წარმოიქმნება. ტეტრაედრული კუთხის დამახინჯების ხარისხი ამ შემთხვევაში კიდევ უფრო მაღალია, წყლის მოლეკულაში სავალენტო კუთხე 104,5°-ის ტოლია. უანგბადის ოთხი ჰიბრიდული ორბიტალიდან ორი არის არაეკვივალენტური.



ნახაზი 5.25. წყლის მოლეკულის მოდელი

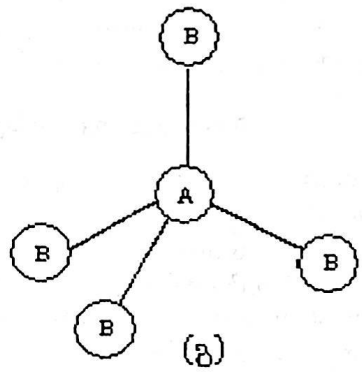
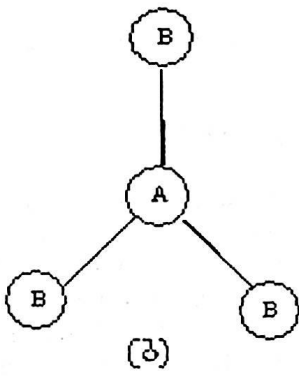
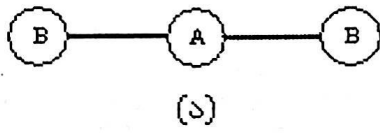
(ცალკე განვიხილოთ აწ ჰიბრიდიზაციის უფრო რთული, სპეციფიკური ტიპები. მესამე და მომდევნო პერიოდის ელემენტებში ჰიბრიდული ღრუბლების წარმოქმნაში მონაწილეობის მიღება შეუძლია d ორბიტალებსაც. ერთი s, სამი p და ერთი d ორბიტალების კომბინაციისას ადგილი აქვს sp³d ჰიბრიდული ორბიტალების ორიენტაციას ტრიგონალუ-

რი ბიპირამიდის წვეროებისაკენ. sp^3d^2 ჰიბრიდიზაციის შემთხვევაში, ექვსი sp^3d^2 -ჰიბრიდული ორბიტალი ორიენტირდება ოქტაედრის წვეროებისაკენ; შვიდი ორბიტალის ორიენტაცია პენტაგონალური ბიპირამიდის წვეროებისაკენ შეესაბამება, მაგალითად, კომპლექსნაერთის მოლეკულის ცენტრალური ატომის სავალენტო ელექტრონების sp^3d^3 ან (sp^3d^2) ჰიბრიდიზაციას.

დასასრულ, შევნიშნოთ, რომ ჰიბრიდული ორბიტალების (ჰMO) შესაბამისი ტალღური ფუნქცია შედგება შესაბამისი (განსახილველი) ელექტრონების (აMO) ტალღური ფუნქციისაგან, რომლებიც კოეფიციენტების გარკვეული მნიშვნელობით შედიან ჰMO-ის ტალღური ფუნქციების ჯამურ გამოსახულებაში. მაგალითად, ნახშირბადის ატომის sp^3 ჰიბრიდიზაციას (4 ჰMO წარმოქმნას) შეესაბამება ტალღური ფუნქცია:

$$\varphi_{\text{ჰიბრ.}} = a\varphi_s + b\varphi_{p_x} + c\varphi_{p_y} + d\varphi_{p_z} \quad (5.12)$$

განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია sp^3d^2 ჰიბრიდიზაცია, რომელშიც მონაწილეობს ერთი s, სამი p და ორი d ორბიტალი. ამ შემთხვევაში მიიღება ოქტაედრის წვეროებისაკენ მიმართული ექვსი ჰიბრიდული ორბიტალი. ბევრი მოლეკულის და იონის (SF_6 , $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$) ოქტაედრული სტრუქტურა სწორედ მათი ცენტრალური ატომების ორბიტალების sp^3d^2 -ჰიბრიდიზაციით არის განპირობებული.

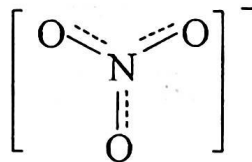


ატომთან არის დაკავშირებული. ამ N-O ბმის სიგრძე ტოლია 0.141 ნმ-ის, რაც შეესაბამება ერთმაგ ბმას. აზოტის ატომი მეოთხე არაჰიბრიდული p-ორბიტალით ჟანგბადის დანარჩენი ორი ატომიდან ერთ-ერთს უნდა დაუკავშირდეს π ბმით. აქედან გამომდინარე, აზოტმუავას მოლეკულის ელექტრონული აღნაგობა შეიძლება შემდეგი სქემით წარმოვიდგინოთ:

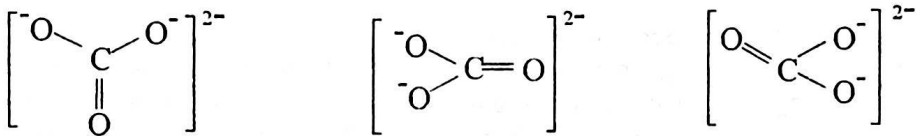


ამ სქემის ნაკლი π ბმის ლოკალიზება და აქედან გამომდინარე, N-O ბმების არატოლფასოვნებაა, რაც ექსპერიმენტს ეწინააღმდეგება. ორივე ბმის სიგრძე ერთნაირია და უდრის 0.121 ნმ-ს. ეს ადასტურებს π ბმის დელოკალიზაციას. π ბმა თანაბრად უნდა ეკუთვნოდეს ჟანგბადის ორივე ატომს, ის არის სამცენტრიანი და დელოკალიზებული. π ბმას, რომელიც აერთიანებს ორზე მეტ ატომს, ე.ი. არის მრავალცენტრიანი, დელოკალიზებული ეწოდება.

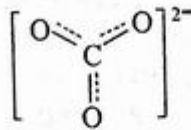
დელოკალიზებული π ბმა არის ნიტრატ-იონშიც. π ბმის წარმომქმნელი ელექტრონული ღრუბელი თანაბრად არის განაწილებული ოთხ ატომს შორის. ამ შემთხვევაში π ბმა ოთხცენტრიანი და დელოკალიზებულია. ნიტრატ-იონში π ბმის დელოკალიზება სქემატურად შეიძლება ასე გამოვსახოთ:



ანალოგიური მსჯელობით შეიძლება იგივე დასკვნამდე მივიდეთ კარბონატ-იონის შემთხვევაშიც. ნახშირბადის ატომი სამი sp^2 ჰიბრიდული ორბიტალით ერთ სიბრტყეში (კუთხე 120°) წარმოქმნის სამ σ ბმას ჟანგბადის სამ ატომთან. ამ ჟანგბადიდან ერთ-ერთის კოვალენტურად გაჯერება მიიღწევა σ -ბმის წარმოქმნით. დანარჩენი ორის კი - ელექტრონის მიერთებით. ვალენტური ბმის თეორიით ასეთი იონის აღნაგობა გამოისახება სქემებით:



ამ სქემებიდან გამომდინარე C-O ბმები უნდა იყოს არატოლფასოვანი, რაც ექსპერიმენტს ეწინააღმდეგება. ამ ფორმულის ნაკლიც π ბმის ლოკალიზებაა. კარბონატ-იონში π ბმა დელოკალიზებულია, იგი თანაბრად ეკუთვნის ჟანგბადის სამივე ატომს, რაც სქემატურად ასე გამოისახება:



დელოკალიზებული ბმების ყველაზე მკვეთრი დამახასიათებელი თვისებები ვლინდება ელექტრონთა სამგანზომილებიანი დელოკალიზაციის დროს, რომელსაც ადგილი აქვს მეტალებში.

5.1.5. კოვალენტური ბმის თვისებები

კოვალენტური ბმა ნებისმიერი სხვა ტიპის ქიმიური ბმის მსგავსად ხა-სიათდება ბმის სიგრძით და ენერგიით. კოვალენტური ბმის სიგრძეს განსაზღვრავს ერთმანეთთან უშუალოდ დაკავშირებულ ბირთვებს შორის მანძილი. კოვალენტური ბმა მით უფრო მტკიცეა, რაც უფრო მცირეა ბმის სიგრძე. პერიოდული სისტემის ქვეჯგუფებში ატომური ნომრის ზრდასთან კავშირში იზრდება რა ქიმიური ელემენტის ატომის რადიუსი, შესაბამისად იზრდება ქიმიური ბმის სიგრძე ამ ელემენტის მიერ წარმოქმნილ ნაერთებში. ამის საილუსტრაციოდ მოვიყვანოთ ჰალოგენწყალბადები:

| ჰალოგენწყალბადი | HF | HCl | HBr | HI |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| ბმის სიგრძე, ნმ | 0,0917 | 0,1274 | 0,1408 | 0,1609 |

კოვალენტური ბმის სიგრძე აგრეთვე დამოკიდებულია ბმის ჯერადობაზე და მცირდება ჯერადობის ზრდასთან ერთად.

| | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|
| | C-C | C=C | C≡C |
| ბმის სიგრძე, ნმ | 0,154 | 0,134 | 0,120 |

კოვალენტური ბმის სიმტკიცის რაოდენობრივ ზომას მისი ენერგია წარმოადგენს. ბმის ენერგია რიცხობრივად იმ ენერგიის ტოლია, რომელიც ატომებს შორის კავშირის დასარღვევად არის საჭირო. ჩვეულებრივ (SI სისტემაში), მისი განზომილებაა კჯ/მოლი. რაც უფრო ნაკლებია ბმის სიგრძე, მით დიდია მისი ენერგიის მნიშვნელობა. რამდენადაც პერიოდული სისტემის ქვეჯგუფებში ატომური ნომრის ზრდასთან ერთად კოვალენტური ბმის სიგრძე იზრდება, შესაბამისად, მცირდება მისი ენერგია.

ქვემოთ მოცემულია კოვალენტური ბმის ენერგიის მნიშვნელობის დამოკიდებულება ჰალოგენწყალბადის აღნაგობაზე (ჰალოგენის ატომურ რადიუსზე):

| | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| ჰალოგენწყალბადი | HF | HCl | HBr | HI |
| ბმის ენერგია, კჯ/მოლი | 564,3 | 470,5 | 364,0 | 297,0 |

ამის საპირისპიროდ, ბმის ჯერადობის გაზრდით მისი ენერგია იზრდება:

| | | | |
|-----------------------|-------|-------|-----|
| ბმის ტიპი | C-C | C=C | C≡C |
| ბმის ენერგია, კჯ/მოლი | 346,0 | 602,4 | 835 |

შევნიშნოთ, რომ ატომური ორბიტალების გადაფარვის განსხვავებული სიმეტრიის და ხასიათის გამო σ-ბმის ენერგია მნიშვნელოვნად აღემატება იგივე ელემენტების ატომებს შორის დამყარებული π-ბმის ენერგიას. ასე, მაგალითად, ნახშირბადატომებს შორის σ-ბმის ენერგია ტოლია 346 კჯ/მოლის, მაშინ როდესაც იმავე ელემენტებს შორის ალკენურ ორმაგ ბმაში π-ბმის ენერგია 256,4 კჯ/მოლს ოდნავ აღემატება.

სხვა ტიპის ქიმიური ბმებისაგან განსხვავებით, წარმოქმნის მექანიზმიდან გამომდინარე, კოვალენტურ ბმას ახასიათებს მიმართულება (გეზურობა) და ნაჯერობა (გაჯერებულობა).

ვინაიდან კოვალენტური ბმის წარმოქმნა დაკავშირებულია ატომური ორბიტალების გადაფარვასთან, რომელიც შესაძლებელია განხორციელდეს არა ნებისმიერი, არამედ მხოლოდ განსაზღვრული მიმართულებით, მას ახასიათებს გეზურობა. კოვალენტური ბმა ყოველთვის წარმოიქმნება შეკავშირებული ატომების ატომური ორბიტალების მაქსიმალური გადაფარვის მიმართულებით. მისი ეს თვისება განსაზღვრავს მოლეკულის სივრცით აღნაგობას, მის გეომეტრიულ ფორმას.

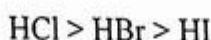
კოვალენტური ბმის ნაჯერობაში (გაჯერებულობაში) იგულისხმება ატომების მიერ კოვალენტური ბმების განსაზღვრული რიცხვის წარმოქმნის უნარი. როგორც ცნობილია, კოვალენტური ბმების წარმოქმნა დაკავშირებულია ატომური ორბიტალების გამოყენებასთან. ასეთი ორბიტალების რიცხვი კი ატომებს მკაცრად განსაზღვრული აქვს. მათი გამოყენების შემდეგ ისინი დამატებით კოვალენტურ ბმებს ვეღარ წარმოქმნიან. მაგალითად ამონიუმ-იონში, (NH₄⁺), აზოტის ატომს გამოყენებული აქვს ოთხივე სავალენტო ორბიტალი, ამიტომ ამონიუმ-იონის აზოტი კოვალენტურად გაჯერებულია – მას უკვე წარმოქმნილი აქვს ოთხი კოვალენტური ბმა.

ანალოგიურად შეიძლება ვიმსჯელოთ წყალბადის ატომის შემთხვევაში. წყალბადის ატომს ერთი ატომური ორბიტალი აქვს, ამიტომ მას მხოლოდ ერთი კოვალენტური ბმის წარმოქმნა შეუძლია, ე.ი. წყალბადის ატომი, რომელმაც სხვადასხვა ნაერთში წარმოქმნა ერთი კოვალენტური ბმა, უკვე კოვალენტურად გაჯერებულია და ა.შ.

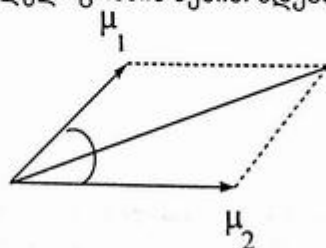
კოვალენტურ ბმას ახასიათებს პოლარობა და პოლარიზებადობა. არაპოლარულისგან განსხვავებით, პოლარულ კოვალენტური ბმის შემთხვევაში, საზიარო ელექტრონული წყვილებით წარმოქმნილი ელე-

ქტრონული ღრუბლის სიმკვრივე უფრო ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომისკენ არის ნანაცვლებული. შედეგად, დადებითი და უარყოფითი მუხტების სიმძიმის ცენტრების სივრცითი დაცილება ხდება. მოლეკულაში განიხილება ელექტრული მუხტის „სიმძიმის“ ორი ცენტრი: დადებითი – ბირთვის სახით და უარყოფითი – ელექტრონების სახით. თუ ეს ორი ცენტრი ერთმანეთს ემთხვევა, მოლეკულა არაპოლარულია, თუ არ ემთხვევა — პოლარული. არაპოლარულ მოლეკულას პირობითად გამოსახავენ ნიშნით \pm , ხოლო პოლარულს — $+ -$, ე.ი. პოლარული მოლეკულა შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც ორი ერთმანეთისგან განსაზღვრული მანძილით დაშორებული, აბსოლუტური მნიშვნელობით ტოლი, მაგრამ საპირისპირო ნიშნის მქონე მუხტისგან შემდგარი სისტემა. ასეთ სისტემებს ელექტრული დიპოლები ეწოდება. მართალია, დიპოლის ჯამური მუხტი ნულის ტოლია, მაგრამ მის გარშემო წარმოიქმნება ელექტრული ველი, რომლის დაძაბულობა მოლეკულის დიპოლური მომენტის პროპორციულია.

დიპოლური მომენტი (μ) ვექტორული სიდიდეა, რომელიც გამოითვლება ფორმულით $\mu = \delta \cdot l$, სადაც δ ეფექტური მუხტია, l — კი დიპოლის სიგრძე. ვექტორი მიმართულია უარყოფითი მუხტის ცენტრიდან დადებითი მუხტის ცენტრისკენ. დიპოლური მომენტის განზომილებაა კლ·მ., ზოგჯერ გამოიყენება არასისტემური ერთეული დებაი (D), $1D = 3.33 \cdot 10^{-30}$ კლ·მ. ფორმულიდან გამომდინარე, მოლეკულა მით უფრო პოლარულია, რაც უფრო მაღალია ატომთა ეფექტური მუხტები (δ) და რაც უფრო მეტია დიპოლის სიგრძე l . ამიტომ მსგავსი აგებულების მქონე მოლეკულების დიპოლური მომენტები შემადგენელ ატომთა ელექტროუარყოფითობის სხვაობის ზრდის მიმართულებით იზრდება. მაგ., HCl, HBr და HI-ის მოლეკულების დიპოლური მომენტები შესაბამისად არის 0,347 კ.მ, 0,263 კ.მ და 0,127 კ.მ, რაც დაკავშირებულია აღნიშნული მიმართულებით ელექტროუარყოფითობის შემცირებასთან:



ორატომიანი მოლეკულები პოლარული ბმით ყოველთვის პოლარულია. მრავალატომიანი მოლეკულები პოლარული ბმით, შეიძლება იყოს როგორც პოლარული, ისე არაპოლარული. ეს დამოკიდებულია მათ სივრცით აღნაგობაზე. მოლეკულა-დიპოლის ელექტრული მომენტი ცალკეული ბმების ელექტრული მომენტების ვექტორული ჯამის ტოლია. შეჯამება ძალთა პარალელოგრამის წესით ხდება (ნახ. 5.27).



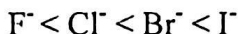
ნახაზი 5.27. ძალთა პარალელოგრამის წესით ელექტრული

მომენტების ვექტორული ჯამის განსაზღვრის სქემა

შეჯამებული დიპოლური მომენტი გამოითვლება ფორმულით:

$$\mu_r = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta \quad (5.13)$$

ამავე მიზეზის გამო, ჰალოგენების იონთა პოლარიზებადობის უნარი იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით:



დადებით იონებად ატომების გარდაქმნა ყოველთვის დაკავშირებულია მათი ზომების შემცირებასთან, ამასთან კატიონის დადებითი მუხტი აძნელებს გარე ელექტრონული ღრუბლების დეფორმაციას. უარყოფით იონებს ყოველთვის მეტი რადიუსი აქვთ შესაბამის ნეიტრალურ ატომებთან შედარებით. გარდა ამისა, უარყოფითი მუხტი იწვევს ელექტრონების განზიდვას და აქედან გამომდინარე, ბირთვთან მათი კავშირის შესუსტებას. ამ მიზეზების გამო, კატიონებთან შედარებით ანიონების პოლარიზებადობის უნარი მნიშვნელოვნად მაღალია.

იონთა მაპოლარიზებელი უნარი, ე.ი. მათი უნარი, მოახდინონ სხვა იონების მიმართ მადეფორმირებელი მოქმედება, დამოკიდებულია ასევე მათ მუხტზე და ზომებზე. რაც უფრო დიდია იონის მუხტი, მით ძლიერია მის მიერ შექმნილი ელექტრული ველი. აქედან გამომდინარე, უფრო ძლიერი მაპოლარიზებელი მოქმედება ახასიათებს დიდმუხტიან იონებს. ერთნაირი მუხტის შემთხვევაში კი მაპოლარიზებელი მოქმედება ძლიერდება იონების ზომის შემცირებასთან ერთად. მაგ., ტუტე მეტალთა კატიონების მაპოლარიზებელი მოქმედება მცირდება შემდეგი თანმიმდევრობით:



ზემოთ უკვე აღვნიშნეთ, რომ ანიონების რადიუსი საერთოდ აღემატება კატიონების რადიუსს, რის გამოც ანიონები იჩენენ კატიონებთან შედარებით ნაკლებ მაპოლარიზებელ მოქმედებას, ე.ი. ანიონები კატიონებთან შედარებით ხასიათდებიან ძლიერი პოლარიზებადობით და ნაკლები მაპოლარიზებელი მოქმედებით.

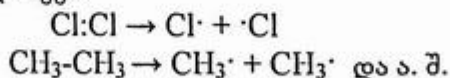
იონთა პოლარიზაცია დიდ გავლენას ახდენს მათი შემცველი ნაერთების თვისებებზე. განსაკუთრებულად მაღალი მაპოლარიზებელი მოქმედებით გამოირჩევა წყალბად-იონი (H^+), რომელსაც აქვს ძალიან მცირე ზომა, ამასთან, საერთოდ არ გააჩნია ელექტრონი, რაც მას ანიონებთან მიახლოების საშუალებას აძლევს, რის გამოც შეუძლია გამოიწვიოს ძლიერი დეფორმაცია. მაგ., Cl^- -იონის რადიუსი 181 პმ-ია, ხოლო ქლორისა და წყალბადის ბირთვებს შორის მანძილი HCl -ის მოლეკულაში არის 127 პმ. მჟავები ბევრი თვისებით ძლიერ განსხვავდება მათ მიერ წარმოქმნილი მარილების თვისებებისაგან, რისი ერთ-ერთი მიზეზიც სწორედ წყალბად-იონის ძლიერი მაპოლარიზებელი მოქმედებაა.

პოლარიზაციის შედეგად შეიძლება მოხდეს კოვალენტური ბმის სრული გახლეჩა მაკავშირებელი ელექტრონული წყვილის ერთ-ერთ ატომზე გადასვლით, რასაც მოჰყვება დადებითი და უარყოფითი

იონების წარმოქმნა. კოვალენტური ბმის ასიმეტრიული გახლეჩისას საპირისპირო იონების წარმოქმნით ხდება პეტეროლიტური გახლეჩა:



როცა კოვალენტური ბმის გახლეჩისას ირღვევა მაკავშირებელი საზიარო წყვილი, წარმოიქმნება არამდგრადი ნაწილაკები – რადიკალები, ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს



დიპოლები შეიძლება იყოს მყისიერი და ინდუცირებული. მყისიერია დიპოლი, რომელიც აღიძვრება ქლორის მოლეკულაში (Cl:Cl) ქლორის რომელიმე ატომიდან მეორისკენ ეფექტური ელექტრონული მუხტის ცვალებადი მყისიერი წანაცვლებით: $\text{Cl}^{\delta-} \rightarrow \text{Cl}^{\delta+}$ და პირიქით, $\text{Cl}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$. ელექტრონების საშუალო განაწილება ნულოვან დიპოლურ მომენტს შეესაბამება.

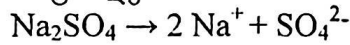
პოლარიზებადობა არის კოვალენტური ბმის უნარი, გარე ველის ზემოქმედებით განიცადოს პოლარიზაცია. ამ დროს ადგილი აქვს საზიარო ელექტრონული ღრუბლის, ან უფრო ზუსტად, მოლეკულური ორბიტალის დეფორმაციას. გარე ველის ზემოქმედებით აღიძვრება დიპოლი, რომელსაც ინდუცირებული ეწოდება. ველის მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ, ინდუცირებული დიპოლური მომენტი ნულის ტოლი ხდება. მაგ., ეთილენის მოლეკულის პოლარიზაცია პროტონის ან Br^- -ის ველში ($\text{CH}_2^{\delta+}=\text{CH}_2^{\delta-}$). ასეთ შემთხვევაში ვლინდება ბმის პოლარიზებადობის უნარი. ამ დროს ადგილი აქვს დადებითი და უარყოფით მუხტების „სიმძიმის“ ცენტრების დაცილებას და არაპოლარული $\text{C}=\text{C}$ ბმა პოლარული ხდება, ხოლო რომელიმე პოლარული ბმა, მაგ., C-Hg კიდევ უფრო პოლარული ხდება, ე.ი. იზრდება მისი პოლარიზაციის ხარისხი.

პოლარიზებადობა დამოკიდებულია ბმის წარმომქმნელი ატომების ზომებზე. რაც უფრო დიდია ბმული ატომის რადიუსი, ანუ მცირეა ატომ-ბირთვის გარე ელექტრონული შრის ელექტრონთან ურთიერთქმედების ენერგია, მით უფრო დიდია მისი პოლარიზაციის უნარი. ამით აიხსნება, რომ C-I ბმის პოლარიზაციის უნარი საგრძნობლად აღემატება C-Cl ბმის პოლარიზაციის უნარს.

ცალკე აღნიშვნის ღირსია, რომ პოლარობა და პოლარიზებადობა არსებით როლს ასრულებს ქიმიურ ნაერთთა რეაქციის უნარიანობის, აგრეთვე მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შეფასებისას.

შევნიშნოთ, რომ არ არსებობს პრინციპული განსხვავება პოლარულ-კოვალენტურ ბმასა და იონურ ბმას შორის. (იხ. ქვემოთ „იონური ბმა“). ეს უკანასკნელი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც პოლარულ-კოვალენტური ბმის ზღვრული პოლარიზაციის შედეგი. ასე, მაგ., ქლორის მოლეკულაში (Cl:Cl) დამყარებული ბმა არაპოლარულ-კოვალენტურია, HCl-ში – პოლარულ-კოვალენტური (ბმის იონურობის ხარისხი 17%-ია), NaCl-ში იონური (ბმის იონურობის ხარისხი 87 %-ია).

ხშირად ნაერთებში, რომლებიც სამი და მეტი ელემენტის ატომები-საგან შედგება, ერთდროულად ბმის სხვადასხვა ტიპებია. მაგ., ნატრიუმის სულფატში Na_2SO_4 , Na - იონური ბმაა, ხოლო სულფატ-იონში – გოგირდის და ჟანგბადის ატომებს შორის – კოვალენტური, ამიტომ ნატრიუმის სულფატის მოლეკულა წყალხსნარებში ნატრიუმის კატიონად და სულფატ-იონად დისოცირდება:



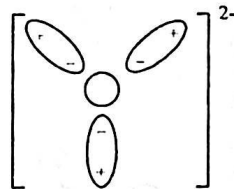
ზოგიერთ ქიმიურ ნაერთში შესაძლებელია ადგილი ჰქონდეს ე.წ. კონტრპოლარიზაციის გამოვლენას (იხ. ქვემოთ), მაგ., CaCO_3 , რის გამო, კალციუმის კარბონატს უნარი აქვს გახურებით დაიშალოს CaO -დ და CO_2 -ად:



მაშინ როდესაც ნატრიუმის და კალიუმის კარბონატები ამ უნარს მოკლებულია.

5.1.6. კონტრპოლარიზაციის ეფექტი

ატომების, იონებისა და მოლეკულების ელექტრონული ღრუბლების დეფორმაციის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან შედეგს, რომელსაც მათი ურთიერთქმედებისას აქვს ადგილი, წარმოადგენს ე.წ. კონტრპოლარიზაციის ეფექტი. განვიხილოთ აღნიშნული ეფექტის არსი და მისი გავლენა ნივთიერებათა თერმულ მდგრადობაზე მეტალთა კარბონატების მაგალითზე. კარბონატ-იონი იზოლირებულ მდგომარეობაში (როდესაც არ განიცდის რაიმე ველის ზემოქმედებას) ძალიან გამარტივებული სახით შეიძლება შემდეგი სქემით წარმოვიდგინოთ:



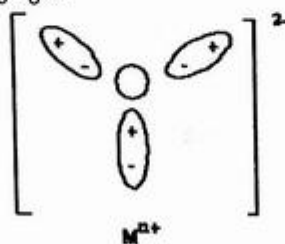
ნახაზი 5.28

ნახაზზე ჟანგბადის ატომები წარმოდგენილია დიპოლების სახით, რომელთა უარყოფითი პოლუსები ნახშირბადის ატომებისკენ არის მიმართული. კარბონატ-იონი კოვალენტური იონია და ელექტრონული სიმკვრივის მაქსიმუმი თავმოყრილია ნახშირბადისა და ჟანგბადის ატომებს შორის. წარმოვიდგინოთ, რომ იზოლირებულ კარბონატ-იონს მიუახლოვდა საკმაოდ მაღალი მუხტის მქონე კატიონი M^{n+} , მაშინ ჟანგბადის იმ ატომის პოლარიზაცია, რომელიც აღმოჩნდება დადებითი მუხტის მოქმედების არეში, შეიცვლება – მოხდება ელექტრონული სიმკვრივის გადანაცვლება კატიონისკენ, რის შედეგადაც ჟანგბადის ამ ატომის

პოლარიზაცია აღმოჩნდება განსხვავებული, ვიდრე კარბონატიონების იმ უანგბადებისა, რომლებიც არ განიცდიან დადებითი მუხტის გავლენას. უანგბად-ატომის უარყოფითი პოლუსი უკვე მიმართული აღმოჩნდება გარე კატიონის მხარეს, ნახშირბადისკენ კი დადებითი პოლუსი ე.ი. მოხდა პოლუსების შეცვლა, რასაც კონტროლარიზაცია ეწოდება. ამას შედეგად მოჰყვება ნახშირბადსა და უანგბადს შორის ელექტრონული სიმკვრივის შემცირება და შესაბამისად, ბმის შესუსტება, ამიტომ კონტროლარიზებული კარბონატი (ნახ. 5.29) თერმულად ნაკლებად მდგრადია. რაც უფრო მეტია კატიონის მუხტი და ნაკლებია რადიუსი, მით უფრო დაბალ ტემპერატურაზე დაიშლება კარბონატი.

ტუტემინათა მეტალების კარბონატები, ტუტე მეტალთა კარბონატებთან შედარებით, გაცილებით ადვილად იშლებიან, რადგან ტუტე მინათა მეტალები წარმოქმნიან მცირე რადიუსის ორმუხტიან კატიონებს. ეს მოვლენა სხვა ოქსომაფალების მარილებისათვისაც არის დამახასიათებელი: ნიტრატები, სულფატები, პერქლორატები და ა.შ. თუმცა ყოველთვის კონტროლარიზაციასა და ნივთიერების თერმულ მდგრადობას შორის არ არის მარტივი დამოკიდებულება. ამას იმ შემთხვევაში აქვს ადგილი, როცა ნივთიერების დაშლის პროცესებზე ერთდროულად რამდენიმე ფაქტორი მოქმედებს. მაგალითად, ცეზიუმის კარბონატი, ტუტე მეტალების კარბონატებს შორის ყველაზე მდგრადი უნდა იყოს, რადგან Cs-ის ერთმუხტიანი კატიონი დიდი რადიუსის გამო ნაკლები მაპოლარიზებული მოქმედებით ხასიათდება. თუმცა, ექსპერიმენტული მონაცემებიდან გამომდინარე, მისი დაშლის ტემპერატურა ლითიუმის კარბონატის დაშლის ტემპერატურაზეც კი უფრო დაბალია.

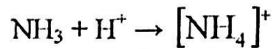
ცხადია, კონტროლარიზაციის ეფექტი არ არის ოქსოანიონების დაშლის პროცესებზე მოქმედი ერთადერთი ფაქტორი. თუმცა, შეიძლება ვთქვათ, რომ იგი ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ფაქტორია და თუ არ იარსებებს ასეთი თანამდევნი მოვლენები, ამ კანონზომიერებაზე დაყრდნობით შეიძლება სწორად იქნას შეფასებული ერთი ტიპის აღნაგობის მქონე ნაერთების ამა თუ იმ ფიზიკური და ქიმიური თვისებების ცვლილების კანონზომიერება.



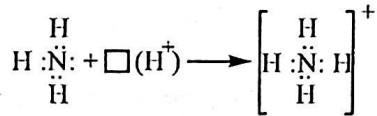
ნახაზი 5.29. კონტროლარიზებული კარბონატი-იონი

5.1.7. კოვალენტური ბმის წარმოქმნის დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმი

დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმი რეალიზდება ამიაკის მოლეკულისა და წყალბადის კატიონისაგან ამონიუმის იონის წარმოქმნისას:



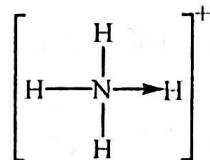
იგივე შეიძლება წარმოვადგინოთ ელექტრონული წყვილებისა და ორბიტალების საშუალებით:



წყალბადის იონის თავისუფალი ორბიტალისა (1s) და აზოტის შევსებული ორბიტალის (2s) გადაფარვით წარმოიქმნება მოლეკულური ორბიტალი, რომელზეც, ისევე როგორც სამ დანარჩენ მოლეკულურ ორბიტალზე, იმყოფება ორი ელექტრონი. მიღებულ ნაწილაკში ოთხივე ბმა ტოლფასოვანია (სიგრძისა და ენერჯიის მიხედვით). წყალბადის იონის დადებითი მუხტი სიმეტრიულად არის გადანაწილებული წარმოქმნილ იონზე, ნაწილაკზე, რომელსაც ამონიუმის კატიონი ეწოდება.

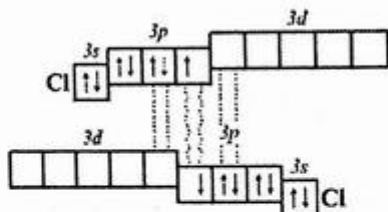
ატომს, მოლეკულას ან იონს, რომელიც კოვალენტური ბმის წარმოქმნისათვის გაიღებს ელექტრონულ წყვილს, ეწოდება დონორი. ატომს, მოლეკულას ან იონს, რომელიც კოვალენტური ბმის წარმოქმნისათვის გაიღებს თავისუფალ ორბიტალს (ანუ შეიძენს ელექტრონებს), ეწოდება აქცეპტორი. ასეთი მექანიზმით დამყარებულ ბმას კი დონორულ-აქცეპტორული (კოორდინაციული) ბმა. ეს უკანასკნელი აღინიშნება ისრით, რომელიც მიმართულია დონორიდან აქცეპტორისაკენ (ამ შემთხვევაში, აზოტიდან წყალბადისაკენ). კოვალენტური ბმის წარმოქმნის ასეთ მექანიზმს ეწოდება დონორულ-აქცეპტორული.

განხილულ მაგალითში დონორს წარმოადგენს ამიაკის მოლეკულა (კონკრეტულად, აზოტის ატომი), ხოლო აქცეპტორს წყალბადის იონი. საზიარო ელექტრონული წყვილების კოვალენტური ბმის აღმნიშვნელი ხაზებით შეცვლისას მივიღებთ:

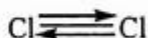


ამასთან უნდა აღინიშნოს, რომ მიღებულ იონში შეუძლებელია დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით წარმოქმნილი ბმის გარჩევა. ამ გზით წარმოქმნილი ბმა არაფრით არ განსხვავდება დანარჩენი კოვალენტური ბმებისაგან. განსხვავება მხოლოდ წარმოქმნის მექანიზმშია. ამრიგად, ამონიუმის იონში ოთხივე კოვალენტური ბმა ტოლფასია.

ქლორის მოლეკულაში ბმის რეალური ენერჯია ბევრად აღემატება შესაბამისი ერთმაგი ბმის თეორიულად გათვლილ ენერჯიას, რაც მიანიშნებს დამატებითი ბმების წარმოქმნაზე. ეს კი შესაძლებელია ქლორის ორივე ატომის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილებისა და თავისუფალი ორბიტალებისაგან დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით ორი კოვალენტური ბმის აღძვრით.

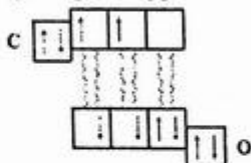


თითოეული ატომი ერთდროულად წარმოადგენს დონორსა და აქცეპტორს:

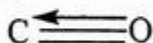


ე.ი. ქლორის მოლეკულაში ფაქტობრივად სამმაგი ბმაა, რაც იწვევს შესაბამისი ბმის სტაბილიზაციას.

როგორც ზემოთ ვნახეთ, ნახშირბადის (II) ოქსიდისათვის მწმ მეთოდი იძლევა ბმის რიგის ისეთ მნიშვნელობას (3), რომელიც არ მიიღება ვალენტური ბმების ჩვეულებრივი მექანიზმით, მაგრამ თუ გავითვალისწინებთ ჟანგბადის ატომში გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილისა და ნახშირბადის ატომში თავისუფალი ორბიტალის არსებობას, გასაგები გახდება დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით შესაძლებელი ბმის აღძვრა:



ამ მოლეკულაში დონორს წარმოადგენს ჟანგბადის ატომი, ხოლო აქცეპტორს – ნახშირბადის ატომი:



5.2. იონური ბმა

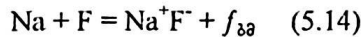
5.2.1. იონური ბმის წარმოქმნის მექანიზმი და ენერგია

ისევე, როგორც კოვალენტური ბმის შემთხვევაში, იონური ბმის თეორიას საფუძვლად უდევს პოსტულატი რვაელექტრონიანი შრის ns^2np^6 (ოქტეტის) განსაკუთრებული მდგრადობის შესახებ. ასეთი სტრუქტურა აქვთ კუთილშობილ აირებს ბოლო შრეზე. გამონაკლისს წარმოადგენს პირველი პერიოდის ელემენტი He, რომლისთვისაც მდგრადია $1s^2$ სტრუქტურა.

იონური ბმა ხორციელდება საპირისპიროდ დამუხტული იონების ელექტროსტატიკური მიზიდვით.

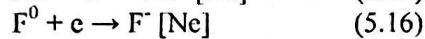
იონური ბმის თეორია შემუშავებულ იქნა მაქს ბორნის მიერ. იონური ბმა აღიძვრება იმ ელემენტებს შორის, რომლებიც მკვეთრად განსხვავდებიან ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობებით. ასეთებია ტუტე და ტუტემინათა მეტალები, ერთი მხრივ, და ჰალოგენები და ჰალოგენები, მეორე მხრივ. განვიხილოთ აირად მდგომარეობაში მყოფი ნატრიუმისა

($X_{\text{Na}} = 0.9$; $I = 5.14$ ევ) და ფთორის ($X_{\text{F}} = 4.0$; $E_{\text{F}} = 3.45$ ევ) ატომებისაგან ნატრიუმის ფთორიდის მოლეკულის წარმოქმნის პროცესი:

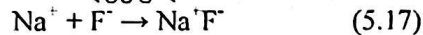


$f_{\text{გა}}$ -ს ეწოდება ბმის ენერგია. ეს არის ენერგია, რომელიც გამოიყოფა აირად მდგომარეობაში მყოფი ატომებისაგან ერთი მოლი ნივთიერების წარმოქმნისას.

ნატრიუმის ($Z = 11$) ელექტრონული ფორმულაა $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, ხოლო ფთორისა ($Z = 9$) $1s^2 2s^2 2p^5$. ნატრიუმმა ელექტრონული ოქტეტის შესაქმნელად უნდა შეიძინოს შვიდი, ან გაცეს ერთი ელექტრონი. მეორე შემთხვევაში, მას მეორე შრეზე ექნება კეთილშობილი აირის ნეონის ელექტრონული სტრუქტურა. ფთორმა ოქტეტის შესაქმნელად უნდა შეიძინოს ერთი, ან გაცეს შვიდი ელექტრონი. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ის მიიღებს ჰელიუმის ელექტრონულ სტრუქტურას. ენერგეტიკულად ნატრიუმისათვის ხელსაყრელია მეორე ვარიანტი, ხოლო ფთორისათვის პირველი:



წარმოქმნილი დადებითად და უარყოფითად დამუხტული იონებისაგან ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალით მიიღება ნატრიუმის ფთორიდის პირობითი მოლეკულა:



საპირისპიროდ დამუხტულ იონებს შორის ურთიერთმოქმედების სრული ენერგია წარმოადგენს მიზიდვისა $U_{\text{მიზ}}$ და განზიდვის $U_{\text{გან}}$ ენერგიების ჯამს:

$$U_{\text{სრ}} = U_{\text{მიზ}} + U_{\text{გან}} \quad (5.18).$$

უსასრულოდ დიდი მანძილიდან r მანძილზე იონების მიახლოებისას მიზიდულობის ენერგია უდრის:

$$U_{\text{მიზ}} = -\frac{ke^2}{r} \quad (5.19).$$

ძალიან მცირე მანძილზე ელექტრონული გარსების ურთიერთქმედების შედეგად ვლინდება განზიდვის ენერგია. 1918 წელს ბორნმა და ალფრედ ლანდემ აჩვენეს, რომ პირველი მიახლოებით განზიდვის ენერგია ტოლია:

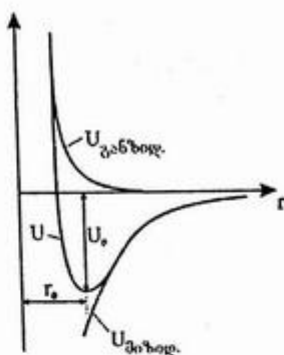
$$U_{\text{გან}} = \frac{B}{r^n}, \quad (5.20)$$

სადაც B ბორნის განზიდვის კოეფიციენტი, n არის ხარისხის მაჩვენებელი, რომელიც იღებს მნიშვნელობებს 5, 7, 9, 10 და 12.

B სიდიდე გამოირიცხება r_0 წონასწორულ მანძილზე მიზიდვისა და განზიდვის ძალების ტოლობის პირობით და (5.20) მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$U_{\text{გან}} = \frac{e^2}{r_0^n} \quad (5.21).$$

ენერგია r_0 წონასწორულ მანძილზე მინიმალურია. ენერგიების ცვლილება იონებს შორის მანძილზე დამოკიდებულებით ნაჩვენებია ნახ. 5.30.

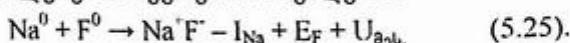


ნახაზი 5.30 პოტენციური ენერჯიის მრუდები იონური მოლეკულისათვის

იონური ბმის წარმოქმნის ზემოთ აღწერილი მექანიზმის სისწორეში დასარწმუნებლად გამოვითვალეთ ბმის ენერჯია და შევადაროთ ის ექსპერიმენტით განსაზღვრულს. (5.15-5.17)-ში გავითვალისწინოთ შესაბამისი ენერჯიები. მაშინ მივიღებთ:



(5.22-5.24) განტოლებების შეკრებით მივიღებთ:



თუ შევადარებთ ერთმანეთს (5.14) და (5.25) განტოლებებს, დავასკვნით, რომ:

$$f_{\text{მ.ბ.}} = -I_{\text{Na}} + E_{\text{F}} + U_{\text{მ.ბ.}} \quad (U_{\text{მ.ბ.}} - \text{მესრის წარმოქმნის ენერჯია}) \quad (5.26).$$

ამასთან:

$$U_{\text{მ.ბ.}} = -U_0 \quad (\text{კრასნოვის მიხედვით}), \quad (5.27)$$

სადაც U_0 არის საპირისპიროდ დამუხტულ იონებს შორის ურთიერთქმედების ენერჯია r_0 ნონასწორულ მანძილზე. (5.18) და (5.27) ტოლობების გავთვალისწინებით (5.26) მიიღებს სახეს:

$$f_{\text{მ.ბ.}} = -I_{\text{Na}} + E_{\text{F}} - U_0 = -I_{\text{Na}} + E_{\text{F}} - U_{\text{მ.ბ.}} - U_{\text{მ.ბ.}} \quad (5.28).$$

$r_0 = 1.93 \cdot 10^{-10}$ მ მანძილისათვის $U_{\text{მ.ბ.}} = -7.5$ ევ.

ბორნის მიერ ნაჩვენები იყო, რომ პირველი მიახლოებით $U_{\text{მ.ბ.}} = -0.1$. $U_{\text{მ.ბ.}}$, ე.ი. $U_{\text{მ.ბ.}} = 0.75$ ევ. (5.28) ტოლობაში შემავალი სიდიდეების მნიშვნელობების შეტანით მივიღებთ:

$$f_{\text{მ.ბ.}} = -5.14 \text{ ევ} + 3.45 \text{ ევ} + 7.5 \text{ ევ} - 0.75 \text{ ევ} = +5.06 \text{ ევ}.$$

ექსპერიმენტით მიღებული მნიშვნელობა ტოლია $+4.98$ ევ-ისა. როგორც ვხედავთ, დამთხვევა მაღალი რიგისაა, რაც ადასტურებს იონური ბმის აღძვრის ბორნის თეორიის ჭეშმარიტებას.

ამრიგად, იონური ბმა ეწოდება საპირისპიროდ დამუხტულ იონებს შორის ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალებით დამყარებულ ბმას.

5.2.2. იონური კრისტალური სტრუქტურის სრული ენერჯია

5.19, 5.20 და 5.21 ფორმულების შეპირისპირებით სისტემის სრული ენერჯიისათვის ვიღებთ: $U_{სრ.} = U_{აბზ.} + U_{განზ.} = -Z_1 Z_2 e^2 / r_{ij} + B / r_{ij}^n$ (5.29).

ერთნაირმუხტიანი იონებისათვის $Z_1 = Z_2 = 1$. თუ გავითვალისწინებთ, რომ r_0 ნონასწორულ მანძილზე $U_{სრ.}$ მინიმალურია, შეიძლება დაინეროს:

$$\left(\frac{\partial U_{სრ.}}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (5.29a)$$

ბორნის მიერ დადგენილ იქნა, რომ:

$$B = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (5.30)$$

B-ს მნიშვნელობის ჩასმით (5.29)-ში მიიღება:

$$U_{სრ.} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n r_0^n} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2}{n r_0} = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (5.31)$$

(5.31) გამოსახულების გამრავლებით იონების მთელ რიცხვზე და იმ შესაკრებების გათვალისწინებით, რომლებიც აღწერენ უფრო მაღალი რიგის მიზიდვა-განზიდვას, მიიღება მთელი იონური კრისტალის ენერჯია (იხ. თეორიული არაორგანული ქიმიის სახელმძღვანელოები).

NaCl-ისათვის:

$$U = \frac{N M_{NaCl} Z^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

გამოთვლებისათვის მოსახერხებელია განტოლება (ფორმულა):

$$U = -1,389 \cdot \frac{M_{NaCl}}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (5.32)$$

5.2.3. იონური ბმის თვისებები

კოვალენტური ბმისგან განსხვავებით იონურ ბმას არა აქვს გეზურობა. ეს იმით აიხსნება, რომ იონის ელექტრულ ველს აქვს სფერული სიმეტრია, ე.ი. მისი მოქმედება ნებისმიერი მიმართულებით ერთნაირი კანონზომიერებით ვლინდება და მანძილის გაზრდით მცირდება. იონებს შორის ურთიერთქმედება ხორციელდება მიმართულებისაგან დამოუკიდებლად.

როგორც ცნობილია, ორი აბსოლუტურად ტოლი და განსხვავებული მუხტის მქონე იონისაგან შედგენილი სისტემა გარემომცველ სივრცეში ქმნის ელექტრულ ველს. ეს ნიშნავს, რომ ერთმანეთთან მიზიდული ორი სხვადასხვა ნიშნიანი მუხტის იონი, ინარჩუნებს სხვა იონებთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების უნარს, ე.ი. იონურ ბმას არ ახასია-

თებს გაჯერებულობა, რაც კოვალენტური ბმის თვისებას წარმოადგენს. ამიტომ მოცემულ იონს შეუძლია შეუკავშირდეს საპირისპიროდ დამუხტული იონების მხოლოდ განსაზღვრულ რიცხვს (კოორდინაციული რიცხვი), რომელიც დამოკიდებულია იონების ფარდობით ზომებსა და ბუნებაზე.

იონების გეზურობის და გაჯერებულობის არქონით არის განპირობებული ხსნარებში იონური ბმის შემცველი მოლეკულების ასოციაციის უნარი (მაღალ ტემპერატურაზე აირად მდგომარეობაში იონური ნაერთები ამ უნარს მოკლებულია).

მყარ მდგომარეობაში ყველა იონურ ნაერთს აქვს არა მოლეკულური, არამედ იონური სტრუქტურა, რომელშიც თითოეული იონი გარემოცულია საპირისპირო იონების მაქსიმალურად განსაზღვრული რიცხვით (მაგალითად, NaCl-ის შემთხვევაში ეს რიცხვი უდრის 6), ასე რომ, მთელი იონური კრისტალი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც გიგანტური მოლეკულის კრისტალური სტრუქტურა.

5.3. ნივთიერებათა აგრეგატული და ფაზური მდგომარეობა

5.3.1. ნივთიერებათა აგრეგატული მდგომარეობის ძირითადი ტიპები

ჩვეულებრივ პირობებში ნივთიერებათა შემადგენელი ატომები, მოლეკულები და იონები, რა თქმა უნდა, ინდივიდუალური სახით არ არსებობენ. ისინი ნივთიერების უფრო მაღალი ორგანიზაციული ფორმის ე.წ. აგრეგატული მდგომარეობის მხოლოდ ნაწილს წარმოადგენენ.

გარემო პირობები განსაზღვრავს ნივთიერებათა შემადგენელი ნაწილაკების პოტენციურ და კინეტიკურ ენერგიებს შორის თანაფარდობას, რაზეც არის დამოკიდებული ნივთიერებათა შემადგენელი ნაწილაკების ერთმანეთის მიმართ მოძრაობის ხასიათი, რის საფუძველზე ნივთიერებები შეიძლება იმყოფებოდეს მყარ, თხევად, აირად ან პლაზმურ მდგომარეობაში.

ნივთიერებათა მყარი აგრეგატული მდგომარეობისათვის დამახასიათებელია ნაწილაკების ურთიერთმოქმედების პოტენციური ენერგიის უფრო მაღალი მნიშვნელობა ამ ნაწილაკების მოძრაობის კინეტიკურ ენერგიასთან შედარებით:

$$E_{პოტ.} > E_{კინ.}$$

გამომდინარე აქედან, მყარ მდგომარეობაში მყოფ ნივთიერებებში ნაწილაკები გადატანით მოძრაობას ვერ ასრულებენ, მათ ერთმანეთის მიმართ უკავიათ განსაზღვრული მდებარეობა და მხოლოდ ირხევიან ამ მდებარეობათა მიმართ.

სითხეებში ნაწილაკების ურთიერთქმედების პოტენციური ენერგია დაახლოებით მათი მოძრაობის კინეტიკური ენერგიის ტოლია:

$$E_{კინ.} \approx E_{პოტ.}$$

თხევადი მდგომარეობა შუალედურს წარმოადგენს მყარ და აირად მდგომარეობებს შორის. რიგი თვისებებით სითხეები ჰგავს აირებს, რომ-

ლებიც ნაწილაკების მოუნესრიგებელი სტრუქტურით ხასიათდებიან და რიგი თვისებებით კი მყარ სხეულებს. აირებს ჰგავს ფორმის უქონლობით (სითხე იმ ჭურჭლის ფორმას იღებს, რომელშიც ასხია), ამასთან შედარებით მაღალი სიმკვრივით და შეკუმშვის დაბალი უნარით თხევადი მდგომარეობა მყარს ჰგავს. ის ფაქტი, რომ სითხეები ფორმას ადვილად იცვლიან, მიუთითებს მოლეკულათშორისი ძალების სისუსტეზე. ამავე დროს სითხეთა დაბალი კუმშვადობის და მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი მოცულობის შენარჩუნების უნარი სითხეთა შემადგენელ ნაწილაკებს შორის მნიშვნელოვანი ურთიერთქმედების ძალების არსებობას ადასტურებს. აქედან გამომდინარე, ასეთი დასკვნის გაკეთება შეიძლება: თხევადი ნივთიერების ნაწილაკებს შორის მოქმედი ძალები საკმაოდ ძლიერია იმისათვის, რომ ხელი შეუშალოს ასეთ ნივთიერებებში არსებული ნაწილაკების მოუნესრიგებელ მოძრაობას, მაგრამ სუსტია იმისათვის, რომ საერთოდ შეაკავოს მათი გადაადგილება ერთმანეთის მიმართ. ამიტომაც სითხეები დენადია.

თხევადი მდგომარეობის განსაკუთრებულ თვისებას შემადგენელი ნაწილაკების ახლო ზონაში მონესრიგებული და შორეული მოუნესრიგებლობა წარმოადგენს. ახლო მონესრიგებულობაში იგულისხმება მოცემული ნაწილაკის ირგვლივ პირველივე სფეროში განლაგებული ნაწილაკების რიცხვის და მათი ერთმანეთის მიმართ განლაგების შენარჩუნება.

უფრო მეტი მონესრიგებულობა მიიღწევა (შორეულიც კი), როცა მოლეკულათშორის არსებულ უნივერსალურ მიზიდვის ძალებს ემატება დამატებითი სპეციფიკური ძალები – როგორსაც წარმოადგენს, მაგალითად, წყალბადური ბმები.

საერთოდ, მონესრიგებულობის ხარისხი სხვადასხვა სითხეში განსხვავებულია. გარდა ამისა, იგი დამოკიდებულია აგრეთვე ტემპერატურაზე (ყველაზე მაღალია ლღობის ტემპერატურის მახლობლობაში), ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით მცირდება და თანდათანობით უახლოვდება აირებისას. კრიტიკულ ტემპერატურაზე მათ შორის განსხვავება ქრება.

სითხეების მიმართ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდის გამოყენებამ ცხადყო, რომ თხევადი მდგომარეობა სტრუქტურით ახლოს დგას ამორფულ სხეულებთან. შინაგანი სტრუქტურის მიხედვით თხევადი და ამორფული სხეულების მსგავსება იძლევა იმის საფუძველს, რომ ამორფული სხეულები განვიხილოთ, როგორც ძალიან მაღალი სიმკვრივის მქონე სითხეები, ხოლო მყარ სხეულებს მივაკუთვნოთ მხოლოდ კრისტალურ მდგომარეობაში მყოფი ნივთიერებები.

რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ამორფული მდგომარეობა თხევადის მსგავსად ხასიათდება შემადგენელი ნაწილაკების არასრულყოფილი მონესრიგებულობით. ბმები სტრუქტურულ ერთეულებს შორის არ არის ტოლფასოვანი. ამიტომ ამორფულ სხეულებს არ ახასიათებთ ერთი განსაზღვრული ლღობის ტემპერატურა – გაცხელებისას ისინი თანდათან რბილდებიან და ლღვებიან.

მიღებულია აგრეთვე მეტალების მინისებური ფორმები. ამ მიზნით მეტალებს ალღობენ და ძალიან სწრაფად აცივებენ. სწრაფი გაცივების გამო მეტალებში ვერ ხერხდება მათი დამახასიათებელი კრისტალური სტრუქტურის ჩამოყალიბება და მიიღება მინისებური მდგომარეობა. მეტალომიდები ხასიათდებიან მაღალი სიმკვრივით და კოროზიისადმი მდგრადობით.

აირადი მდგომარეობა ხასიათდება შემადგენელი მოლეკულების უფრო მაღალი კინეტიკური ენერგიით მათი ურთიერთქმედების პოტენციურ ენერგიასთან შედარებით:

$$E_{კინ.} > E_{პოტ.}$$

ამიტომ აირის მოლეკულები (ატომები) თავისუფლად გადაადგილდებიან მთელ მის მოცულობაში. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალების სისუსტე განაპირობებს აირების დაბალ სიმკვრივეს, მათ სწრაფვას გაფართოებისადმი, მათ უნარს მოახდინონ წნევა იმ ჭურჭლის კედლებზე, რომელშიც იმყოფებიან. მათი მოლეკულები სრულიად ქაოსურად მოძრაობენ, არ ახასიათებთ არც ახლო და არც შორეული მოწესრიგებულობა.

აირის მდგომარეობა სამი პარამეტრით ხასიათდება: წნევა (P), მოცულობა (V) და ტემპერატურა (T). დაბალი წნევისა და მაღალი ტემპერატურის პირობებში ყველა აირის ქცევა ერთნაირია (იდეალური აირი). მათი მდგომარეობა გამოისახება კლაპეირონ-მენდელეევის განტოლებით, რომელიც ამ სამ პარამეტრს ერთმანეთთან აკავშირებს:

$$PV = \nu RT, \quad (5.33)$$

სადაც ν არის აირის რაოდენობა (მოლებით), T – ტემპერატურა კელვინის სკალით, რომელიც ცელსიუსის სკალით გამოსახულ ტემპერატურასთან (t) დაკავშირებულია ფორმულით $T = 273 + t$.

გარეგანი წნევის გაზრდა და ტემპერატურის შემცირება იწვევს აირის მოლეკულების დაახლოებას, ამ შემთხვევაში უკვე თავს იჩენს მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალები, რომელთა სიდიდესაც უკვე აირების ინდივიდუალური თვისებები განსაზღვრავს. ასეთი აირების პარამეტრების გამოსათვლელად კლაპეირონ-მენდელეევის განტოლება უკვე გამოუსადეგარია.

არა მარტო ინდივიდუალური აირები, არამედ აირთა ნარევებიც შემადგენელ მოლეკულებს შორის სუსტი ურთიერთქმედების ძალებით ხასიათდებიან. აირადი ნარევის მაგალითია ჰაერი, რომელიც წარმოადგენს მოცულობით 78 % აზოტის, 21.5 % ჟანგბადის, 1 % კეთილშობილი აირების, ნახშირბადის დიოქსიდის, წყლის ორთქლის და ზოგიერთი სხვა ნივთიერების ნარევს.

აირთა ნარევის მიერ წარმოებული საერთო წნევა წარმოადგენს მისი შემადგენელი აირების პარციალური წნევების ჯამს. მაგალითად, ჰაერის საერთო წნევიდან, რომელიც ტოლია $1.01325 \cdot 10^5$ პა, აზოტის წილი არის $1.01325 \cdot 10^5 \cdot 0.78 = 0.79034 \cdot 10^5$ პა, ხოლო ჟანგბადის – $1.01325 \cdot 10^5 \cdot 0.21 = 0.21278$ პა.

5.3.2. ნივთიერების პლაზმური მდგომარეობა

ნივთიერებების ძლიერი გაცხელებისას რამდენიმე ასეული ათასი ან მილიონის რიგის გრადუსამდე, ძირეულად იცვლება მათი მდგომარეობა. ასეთ პირობებში ნივთიერება გადადის იონიზირებულ აირში – ე.წ. პლაზმაში. პლაზმას, რომლის ტემპერატურა 10-100 ათასი გრადუსის რიგისაა, „ცივს“ უწოდებენ, ხოლო მილიონი გრადუსის რიგის პლაზმას – „ცხელს“. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში პლაზმაში ნეიტრალურ ატომებს არსებობა არ შეუძლიათ და ასეთი პლაზმა წარმოადგენს ელექტრონების, იონების

და ატომბირთვების ნარევის. პლაზმა საერთოდ ელექტრონეიტრალურია, ამავე დროს ახასიათებს ელექტრონული და იონური გამტარობა. პლაზმა სპილენძთან შედარებით 20-ჯერ უფრო კარგი გამტარია.

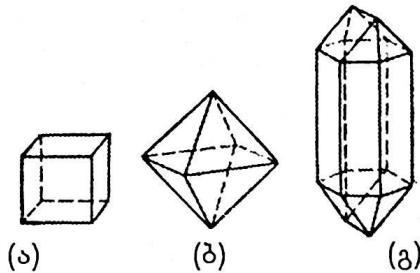
ჩვენს პლანეტაზე, ბუნებაში, პლაზმური მდგომარეობა წარმოიქმნება ჭექა-ქუხილისას, ტექნიკაში – ელექტრული შედელებისას, ნეონის და არგონის ნათურების მანათობელ ნივთიერებებში და ა.შ.

პლაზმურ მდგომარეობაშია სამყაროს 99 %, დედამიწა ამ შემთხვევაში იშვიათი გამონაკლისია. უდიდესი მასის პლაზმა არის მზე.

ამჟამად პლაზმის ფიზიკა და ქიმია მეცნიერების ერთ-ერთი განვითარებადი სფეროა გამომდინარე ამ სფეროში მიღწეული შედეგების პრაქტიკული მნიშვნელობებიდან.

5.4. კრისტალები. კრისტალური სტრუქტურის ტიპები

მყარ ნივთიერებათა უმრავლესობას კრისტალური აღნაგობა აქვს. თითოეული მყარი ნივთიერება განსაზღვრული ფორმის კრისტალებს წარმოქმნის. მაგალითად, NaCl კუბური ფორმით (ა) კრისტალდება, შაბები – ოქტაედრული ფორმით (ბ), ნატრიუმის ნიტრატი – პრიზმის ფორმით (გ) და ა.შ.



ნახაზი 5.31.

კრისტალური ფორმა ნივთიერების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი დამახასიათებელი თვისებაა. კრისტალის შინაგანი აღნაგობა განისაზღვრება მისი შემადგენელი ნაწილაკების: მოლეკულების, იონების ან ატომების განლაგებით. ეს განლაგება შეიძლება წარმოვადგინოთ კრისტალური მესრით ანუ ურთიერთგადამკვეთი სწორი ხაზებით წარმოქმნილი სივრცითი კარკასის სახით. გადაკვეთის წერტილებში იმყოფება შემადგენელი ნაწილაკების ცენტრები.

ამასთან აღსანიშნავია, რომ როგორც ბუნებრივი, ისე ხელოვნურად მიღებული კრისტალები იშვიათად შეესაბამება ზუსტად თეორიულ ფორმებს. ჩვეულებრივ, გამლღვალი ნივთიერების გამყარებისას ადგილი აქვს კრისტალების ერთმანეთთან შეზრდას, ამიტომ თითოეული მათგანის ფორმა აღარ არის სავსებით წესიერი. ხსნარიდან ნივთიერების სწრაფი გამოყოფისას, აგრეთვე, მეტწილად მიიღება არანესიერი კრისტალები, რომელთა ფორმაც დამახინჯებულია კრისტალიზაციის პირობებში არათანაბარი ზრდის შედეგად. მაგრამ როგორ არათანაბრად არ უნდა ხდებოდეს კრისტალის ფორმირება და რაც არ უნდა დამა-

ხინჯებული იყოს მისი ფორმა, კუთხეები, რომლებსაც კრისტალის ნახნაგები ერთმანეთთან წარმოქმნიან, მუდამ ერთნაირი რჩება. ეს კრისტალოგრაფიის ერთ-ერთი ძირითადი კანონია – ნახნაგა კუთხეების მუდმივობის კანონი. ამიტომ კრისტალში ორნახნაგა კუთხეების გაზომვით ყოველთვის შეიძლება ზუსტად იმის დადგენა, რა კრისტალურ სისტემას და რომელ კლასს ეკუთვნის მოცემული კრისტალი.

კრისტალური სხეულების თავისებურებანი მხოლოდ კრისტალების ფორმით არ ამოიწურება, თუმცა კრისტალში ნივთიერება სავსებით ერთგვაროვანია, მაგრამ მის ფიზიკურ თვისებათაგან ბევრი – სიმტკიცე, სითბოგამტარობა, სინათლისადმი მიმართება და სხვა, კრისტალის შიგნით სხვადასხვა მიმართულებით ერთნაირი არ არის. კრისტალური ნივთიერების ამ თავისებურებას ანიზოტროპიას უწოდებენ.

კრისტალების შინაგანი სტრუქტურების გამოკვლევა მოხერხდა XX საუკუნეში, მას შემდეგ, რაც 1912 წელს აღმოჩენილ იქნა რენტგენის სხივების დიფრაქციის მოვლენა, რაზეც არის დამყარებული რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. ამჟამად ამ მეთოდით შესწავლილია ასეულ ათასობით ნივთიერების აღნაგობა. ამავე მეთოდით ხორციელდება ცოცხალი ორგანიზმების შემადგენელი მემკვიდრეობის მატარებელი ნივთიერებების მოლეკულური აღნაგობის დადგენა.

იმის მიხედვით, თუ როგორია კრისტალური მესრის კვანძებში მყოფი ნაწილაკების ბუნება და მოცემულ კრისტალში ამ ნაწილაკებს შორის მოქმედი ძალებიდან რომელს აქვს უპირატესობა, არჩევენ: მოლეკულურ, ატომურ, იონურ და მეტალურ სტრუქტურებს.

მოლეკულური მესრის კვანძები უკავია მოლეკულებს, ისინი ერთმანეთთან მოლეკულათშორისი ძალებით არიან დაკავშირებული. ატომური მესრის კვანძებში ატომები იმყოფებიან, რომლებიც ერთმანეთთან კოვალენტური ბმებით არიან დაკავშირებული. იონური მესრის კვანძებში მონაცვლეობით არიან განლაგებული დადებითი და უარყოფითი იონები, რომლებსაც ერთმანეთთან ელექტროსტატიკური მიზიდვის ძალები აკავშირებს. მეტალური მესრის კვანძები უკავია მეტალის ატომებს ან იონებს, რომელთა შორის კავშირი არალოკალიზებული ელექტრონებით ხორციელდება.

მოლეკულური და ატომური მესრები ახასიათებს კოვალენტურ ნაერთებს. იონური – იონურ ნაერთებს, მეტალური – მეტალებს და მათ შენადნობებს. ატომური მესერი აქვს ალმასს, სილიციუმს, სილიციუმის კარბიდს – კარბორუნდს და სხვა არაორგანულ ნაერთებს, ეს ნივთიერებები ხასიათდებიან დიდი სიმაგრით, არიან ძნელლღობადი და პრაქტიკულად უხსნადები თითქმის ყველა გამხსნელში.

მოლეკულური მესერი აქვს არაიონური ბმის მქონე ყველა ორგანულ ნაერთს, ბევრ არამეტალს (გარდა ნახშირბადისა და სილიციუმისა) და მრავალ არაორგანულ ნივთიერებას. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალები კოვალენტური ბმის ძალასთან შედარებით გაცილებით სუსტია, ასეთი ნივთიერებები ადვილად ლღვება, ადვილად ქროლდება, მეტნაკლებად იხსნებიან სხვადასხვა გამხსნელში, აქვთ ნაკლები სიმაგრე.

იონური მესერი აქვთ მარილების უმრავლესობას და ფუძე ოქსიდების მცირე რიცხვს. სიმტკიცით იონური მესერი ჩამოუვარდება ატომურს, მაგრამ ალემატება მოლეკულურს. იონური ნაერთები ძნელლღობადი და არააქროლადია მსგავსად ატომურისა, მაგრამ ატომური ნაერ-

თებისაგან განსხვავებით ისინი წყალში, როგორც პოლარულ გამხსნელში მეტნაკლებად იხსნებიან მათ შემადგენელ იონებსა და წყლის დიპოლებს შორის წარმოქმნილი იონ-დიპოლური ურთიერთქმედების გამო, რის შედეგადაც მიიღება იონთა ჰიდრატები.

არსებობს ისეთი ნივთიერებებიც, რომელთა კრისტალებში ერთდროულად ნაწილაკებს შორის არსებობს სხვადასხვა ტიპის ურთიერთქმედების ძალები, მაგალითად, გრაფიტში, რომელსაც ფენოვანი სტრუქტურა აქვს, თითოეული ფენის ნახშირბადებს შორის ლოკალიზებული კოვალენტური ბმებია, მაგრამ სხვადასხვა ფენის ნახშირბადები ერთმანეთთან მეტალური ბმით (არალოკალიზებული ელექტრონებით) არიან დაკავშირებული. მრავალი არაორგანული ნაერთის მესერში, მაგალითად, ZnS , $CuCl$ და ა.შ. ნაწილაკებს შორის ბმა ნაწილობრივ იონური და ნაწილობრივ კოვალენტურია.

სხვადასხვა ნივთიერების კრისტალური მესრები ერთმანეთისგან არა მარტო შემადგენელი ნაწილაკების ბუნებით განსხვავდებიან, არამედ აღნაგობითაც. ყოველი მესერი შეიძლება დახასიათდეს თავისი ელემენტარული უჯრედით – კრისტალის უმცირესი ნაწილით, რომელსაც მოცემული მესრის სტრუქტურის ყველა თავისებურება გააჩნია.

$NaCl$ -ის კრისტალურ სტრუქტურაში (მესერში) ყოველი იონი გარემომორტყმულია საპირისპირო ნიშნის ექვსი უახლოესი იონით, $CsCl$ -ში კი – რვა იონით. მოცემულ ნაწილაკთან უშუალოდ დაკავშირებულ ნაწილაკთა რიცხვს ამ ნაწილაკის კოორდინაციული რიცხვი ეწოდება. $NaCl$ -ში Na^+ და Cl^- იონების კოორდინაციული რიცხვი ექვსის ტოლია. იონურ კრისტალურ სტრუქტურაში ყველა ბმა საპირისპირო ნიშნის მქონე უახლოეს იონთან ტოლფასია, ამიტომ იონურ ნაერთებში მოლეკულის ცნება პირობითია, ისევე, როგორც ატომური აღნაგობის ნაერთებში.

მეტალური სტრუქტურა განხილულია მეტალურ ბმასთან (იხ. ქვემოთ).

5.4.1. არაორგანულ ნაერთთა კრისტალური სტრუქტურის ძირითადი ტიპები

კრისტალებში ატომთშორისი ან იონთშორისი მანძილების მიხედვით განასხვავებენ **კუნძულოვან, ჯაჭვურ, ფენოვან და კოორდინაციულ სტრუქტურებს**. კუნძულოვან, ჯაჭვურ და ფენოვან მესრებში შეიძლება გამოიყოს ატომთა ჯგუფები, რომლებიც წარმოქმნიან შესაბამისად იზოლირებულ კუნძულებს, უსასრულო ჯაჭვებს ან ფენებს (ეს სახელწოდებებიც აქედან გამომდინარეობს). კუნძულების, ჯაჭვების და ფენების როლში გვევლინებიან მოლეკულები ან კომპლექსური იონები.

კუნძულოვანი სტრუქტურა შეიძლება ჰქონდეს მოლეკულურ და აგრეთვე რთული იონებისაგან შედგენილ იონურ მესრებს.

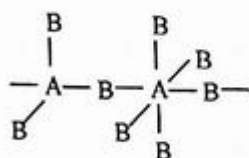
მოლეკულები ან რთული იონები ასრულებენ ამ შემთხვევაში დამოუკიდებელი სტრუქტურული ერთეულების როლს, რომლებიც იკავებენ კრისტალური მესრის შემადგენელ კვანძებს.

მაგალითად, $K_2[SiF_6]$ და $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ -ის კრისტალებში კუნძულების როლს ასრულებენ ოქტაედრული კომპლექსური იონები $[SiF_6]^{2-}$ და $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

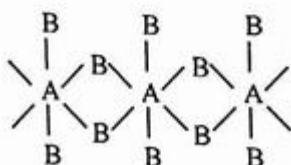
განვიხილოთ ჯაჭვების და ბადეების ზოგიერთი ტიპი. ვთქვათ, A ატომისათვის დამახასიათებელია კოორდინაციული რიცხვი 6 და B ატომთან წარმოქმნის AB₆ ოქტაედრულ დაჯგუფებას. თუ ოქტაედრული ერთეულები ერთმანეთთან დაკავშირებული არ არიან, მაშინ მიიღება კუნძულოვანი სტრუქტურა. მაგალითად, V ჯგუფის ელემენტებისათვის დამახასიათებელია კოორდინაციული რიცხვი 6, რაც შეესაბამება ოქტაედრულ სტრუქტურულ ერთეულს.

6 სავალენტო ელექტრონის მქონე ტელურის ატომისათვის კოორდინაციული რიცხვი 6 რეალიზდება TeF₆-ის ოქტაედრულ მოლეკულაში. ამიტომ ოქტაედრების კომბინაცია საჭირო არ არის და TeF₆-ს აქედან გამომდინარე აქვს კუნძულოვანი სტრუქტურა. მაგრამ 5 სავალენტო ელექტრონის მქონე სტიბიუმისათვის იგივე კოორდინაციული რიცხვის რეალიზება შესაძლებელი ხდება მხოლოდ ოქტაედრების გაერთიანებით ჯაჭვურ პოლიმერად შედგენილობით SbF₅. კალისთვის, რომელსაც 4 სავალენტო ელექტრონი აქვს, აღნიშნული კოორდინაციული რიცხვი მიიღწევა SnF₄ შედგენილობის პოლიმერის წარმოქმნით, ხოლო ინდიუმისათვის (სამი სავალენტო ელექტრონი) IF₃ შედგენილობის სამგანზომილებიანი პოლიმერის წარმოქმნით. სტრუქტურების გართულებას ადასტურებს აღნიშნული ნაერთების თვისებათა მნიშვნელოვანი ცვლა: TeF₆ ჩვეულებრივ პირობებში აირია, SbF₅ ბლანტი სითხეა, SnF₄ და IF₃ კრისტალური ნაერთებია. სტრუქტურის გართულება განაპირობებს აგრეთვე წყალში ხსნადობის შემცირებას და ქიმიური აქტიურობის დაქვეითებას, ე.ი. მოცემული ატომების დამახასიათებელი კოორდინაციული რიცხვის მიღწევა მოითხოვს ჯაჭვური, ფენოვანი და ა.შ სტრუქტურების ჩამოყალიბებას, ანუ ოქტაედრული სტრუქტურების ერთმანეთთან დაკავშირების სხვადასხვა ტიპია შესაძლებელი:

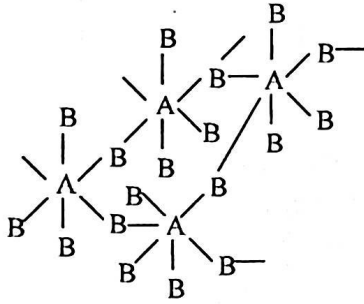
I. შესაძლებელია ოქტაედრული სტრუქტურული ერთეულების ერთმანეთთან ერთი წვეროთი გაერთიანება, წარმოიქმნება AB₅ სტრუქტურული შედგენილობის უსასრულო ჯაჭვი:



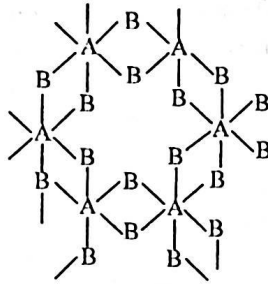
II. მეზობელი ოქტაედრები (AB₆) შეიძლება ორი წვეროთი (წიბოთი) გაერთიანდეს. მაშინ მიიღება AB₄ სტეკიომეტრული შედგენილობის უსასრულო ჯაჭვი:



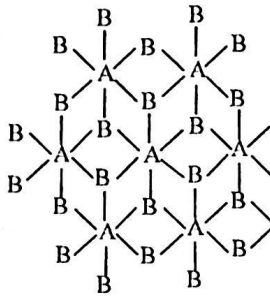
III. თუ AB_6 ოქტაედრული სტრუქტურული ერთეულები ერთიანდებიან ოთხ მეზობელ წვეროსთან, წარმოიქმნება ბრტყელი ორგანზომილებიანი ფენა (ბადე) AB_4 სტეკიომეტრული შედგენილობით:



IV. AB_6 ოქტაედრული სტრუქტურული ერთეულები სამ მეზობელ წიბოსთან შეერთებით წარმოქმნიან AB_3 სტეკიომეტრული შედგენილობის ფენას:



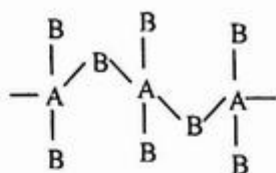
V. AB_6 ოქტაედრები წიბოებით ერთიანდებიან ექვს მეზობელთან AB_2 სტეკიომეტრული ფენის წარმოქმნით:



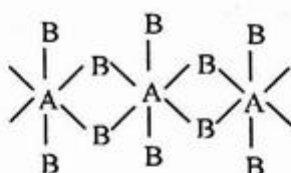
VI. AB_6 ოქტაედრები ერთიანდებიან ექვს მეზობელთან ყველა წვეროთი (ანუ სამ განზომილებაში). ნახაზი 5.32, B.

ანალოგიურად შეიძლება აიხსნას ჯაჭვების, ფენების და კოორდინაციული სტრუქტურების წარმოქმნა AB_4 ტეტრაედრული სტრუქტურული ერთეულების ერთმანეთთან შეერთებისას.

მაგალითად, AB_4 ტეტრაედრების ორ მეზობელთან წვეროთი ან წიბოთი გაერთიანებისას წარმოიქმნება AB_3 და AB_2 შედგენილობის ჯაჭვები:



AB₃

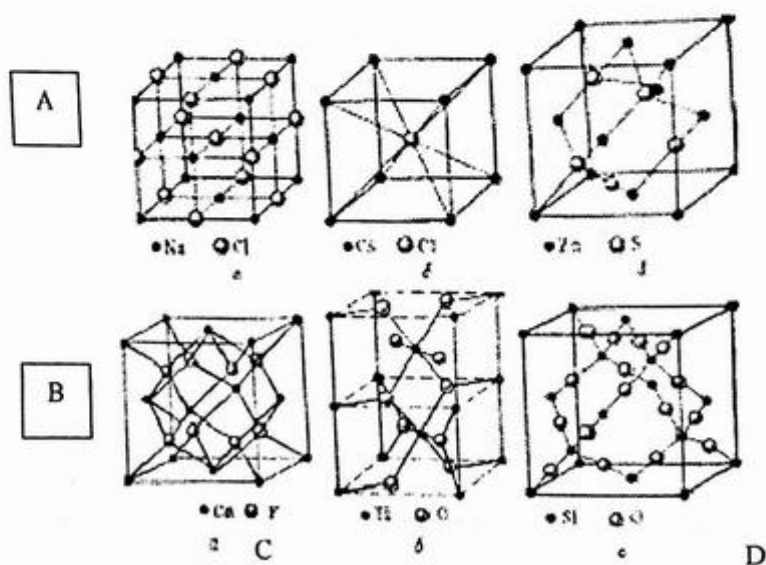


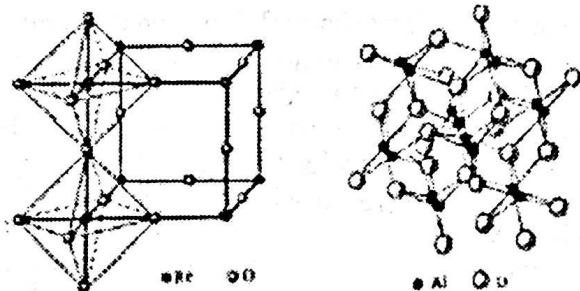
AB₂

თუ AB₄ სტრუქტურული ერთეულები მეზობლებთან დასაკავშირებლად ორივე წვეროს იყენებენ, მიიღება სტერეომეტრული შედგენილობის კოორდინაციული მესერი.

ტეტრაედრული აღნაგობის ოქსიკომპლექსები დამახასიათებელია მესამე პერიოდის არამეტალებისათვის (ჟანგვის მაღალ ხარისხში).

შიიძლება იმის ვარაუდი, რომ SO_4 სტრუქტურული ერთეულებით არის აგებული მათი უმაღლესი ოქსიდებიც და პოლიმერული ოქსოკომპლექსებიც. ამ ვარაუდის საფუძველს იძლევა ოქსიდების Cl_2O_7 -ის, SO_3 , P_2O_5 , SiO_2 და ასევე შესაბამისი ოქსოკომპლექსების აღნაგობის შესახებ ექსპერიმენტული მონაცემები. ქლორ(VII)-ის ოქსიდის მოლეკულა Cl_2O_7 შედგენილია ორი ოქსიქლორატული ClO_4 ტეტრაედრისაგან, რომლებიც შეერთებულია ერთი საერთო წვეროთი (ჟანგბადის ატომით). გოგირდ(VI)-ის ოქსიდში SO_4 -ის ტეტრაედრები ბოგირული ბმის წარმოსაქმნელად იყენებენ ორ-ორ წვეროს, რასაც ჯაჭვური სტრუქტურის წარმოქმნამდე (SO_3) მივყავართ. ოქსოფოსფატური ტეტრაედრები ბოგირული ბმების წარმოქმნისას იყენებენ სამ წვეროს, რის გამოც მიიღება ფენოვანი სტრუქტურა (P_2O_5)₂. SiO_2 -ის კოორდინაციული მესრის მისაღებად ბოგირული ბმების წარმოსაქმნელად სილიციუმ-ჟანგბადოვანი ტეტრაედრების - SiO_4 დაკავშირება ჟანგბადის ოთხივე ატომით წარმოებს.





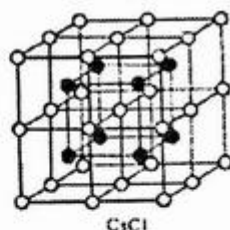
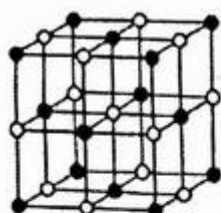
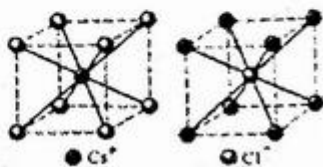
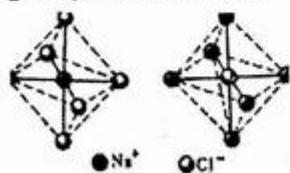
ნახაზი 5.32. კრისტალების კოორდინაციული მესრების უმნიშვნელოვანესი ტიპები
 A - შედგენილობა AB, სტრუქტურა: a - NaCl, b - CaCl₂, c - ZnS (სფალერიტი);
 B - შედგენილობა AB₂, სტრუქტურის ტიპი: a - CaF₂ (ფლუორიტი).
 b - TiO₂ (რუტილი),
 C - შედგენილობა AB₃, სტრუქტურის ტიპი: a - ReO₂;
 D - შედგენილობა A₂B₂, სტრუქტურის ტიპი - α-Al₂O₃

როგორც ვხედავთ, აღნიშნული ერთი კლასის ნაერთებში სტრუქტურა თანდათან რთულდება, მასთან ერთად მკვეთრად იზრდება ლობის ტემპერატურა და ეცემა ქიმიური აქტიურობა. Cl₂O₇ უშუალოდ მოქმედებს წყალთან HClO₄-ის წარმოქმნით. წყალთან ურთიერთქმედებისას საკმაოდ ადვილად წყდება ბოგირული ბმები (SO₃)-ის ჯაჭვურ მოდიფიკაციაში H₂SO₄-ის წარმოქმნით, ხოლო (P₂O₅)₂-ის ფენოვანი მოდიფიკაციის წყალთან ურთიერთქმედება საკმაოდ რთულად მიმდინარეობს. ძლიერი მჟავების თანაობისას, ხანგრძლივი დუღილის პირობებში ხდება ფენოვან პოლიმერში ბმების დახლეჩა და H₃PO₄-ის წარმოქმნა. ხოლო რაც შეეხება სამგანზომილებიან პოლიმერს (SiO₂)₃, ოქსოსილიკატურ ტეტრაედრებს შორის ბმების განწყვეტა წყლით პრაქტიკულად არ ხდება, რის გამოც სილიციუმის დიოქსიდი წყალში პრაქტიკულად უხსნადია.

კოორდინაციული სტრუქტურები. კოორდინაციული ისეთ მესერს ეწოდება, რომელშიც ყოველი ატომი (ან იონი) გარშემორტყმულია მეზობელი ატომების გარკვეული რიცხვით (ერთმანეთისაგან თანაბარი მანძილით და ქიმიური ბმის ერთნაირი ტიპით: იონური, კოვალენტური ან მეტალური). კოორდინაციული სტრუქტურით ხასიათდება Na-ის და Cs-ის ქლორიდები (ნახ. 5.33 და ნახ. 5.34), ალმასის (ნახაზი 5.35), მეტალების მესრები და ა.შ.

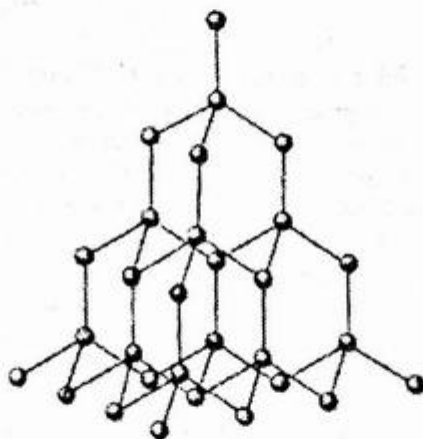
კოორდინაციული კრისტალური მესრის ზოგიერთი უმარტივესი და ფართოდ გავრცელებული სტრუქტურული ტიპები მოცემულია ნახ. 5.32-ზე.

AB სტექიომეტრული შედგენილობის ნივთიერებათა კრისტალებში, სადაც A და B ატომების (იონური) კოორდინაციული რიცხვები ტოლია, ყველაზე მეტად გავრცელებულია ატომების (იონების) კოორდინაციის ტიპები: ოქტაედრულ-ოქტაედრული კოორდინაცია NaCl-ის სტრუქტურული ტიპი კუბურ-კუბური კოორდინაცია CsCl-ის სტრუქტურული ტიპი, ტეტრაედრო-ტეტრაედრული კოორდინაცია ZnS-ის სტრუქტურული ტიპი (ნახაზი 5.32, A).



ნახაზი 5.33.
ნატრიუმის ქლორიდის
სტრუქტურული ტიპი

ნახაზი 5.34. სპილენძის
ქლორიდის
სტრუქტურული ტიპი



ნახაზი 5.35. ალმასის კოორდინაციული ტეტრაედრული სტრუქტურა

AB₂ სტექიომეტრული შედგენილობის ნაერთები, რომლებშიც ატომების (იონების) კოორდინაციულ რიცხვებს შორის თანაფარდობა არის 2:1, მათთვის დამახასიათებელია კუბურ-ტეტრაედრული კოორდინაცია CaF₂-ის სტრუქტურული ტიპი (ნახაზი 5.32, B), ოქტაედრულ-სამკუთხედური კოორდინაცია TiO₂-ის სტრუქტურული ტიპი (ნახაზი 5.32, B).

ტეტრაედრულ-ხაზოვანი (კუთხური) კოორდინაცია SiO_2 -ის სტრუქტურული ტიპი (ნახაზი 5.32, B).

AB_3 სტექიომეტრული შედგენილობის ნაერთების კოორდინაციულ მესერში A და B-ს კოორდინაციული რიცხვების თანაფარდობა არის 3:1. ამ ნაერთების სტრუქტურა უმეტესად ReO_3 -ის სტრუქტურული ტიპის ანალოგიურია (ნახ. 5.32).

A და AB შედგენილობის სტრუქტურული ტიპი: a – NaCl , δ – CsCl , b – ZnS (სფალერიტი); B – AB_2 შედგენილობის: a – CaF_2 (ფლუორიტი), δ – TiO_2 (რუტილი), b – SiO_2 (კრისტობალიტი); B – AB_3 შედგენილობის, ReO_3 -ის სტრუქტურული ტიპი, Γ – A_2B_3 შედგენილობის (კორუნდი) α – Al_2O_3 სტრუქტურული ტიპი. ე.ი. A_2B_3 შედგენილობის ნაერთების კოორდინაციულ კრისტალებში ატომების (იონების) კოორდინაციული რიცხვების თანაფარდობაა 6:4, რაც პასუხობს ოქტაედრულ-ტეტრაედრულ კოორდინაციას. ეს არის α – Al_2O_3 სტრუქტურული ტიპი (ნახ. 5.32).

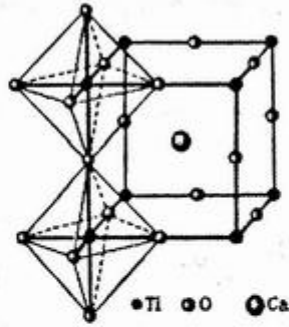
სტრუქტურული ერთეულების დიმერებად, ჯაჭვებად, ფენებად, სამგანზომილებიან კარკასებად გამაერთიანებელი ბოგირების როლში უმეტესად გამოდის ჰალოგენების, ჟანგბადის, გოგირდის, აზოტის ატომები, აგრეთვე O–H, NH_2 და სხვა დაჯგუფებები. ბოგირი შეიძლება იყოს ერთმაგი, ორმაგი, იშვიათად სამმაგი. როცა B = F, O წარმოიქმნება ერთმაგი ბოგირები, ხოლო როცა B = Cl, S წარმოიქმნება ორმაგი ან სამმაგი.

5.4.2. სამეღმენტიანი ნაერთების კოორდინაციული სტრუქტურები

სამი-ოთხი ელემენტისაგან წარმოქმნილი კოორდინაციული ნაერთების სტრუქტურა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ბინარული ნაერთების სტრუქტურის ანალოგიურად. მაგალითად, კორუნდის სტრუქტურის ნაწარმია მინერალ ილმენიტის FeTiO_3 -ის სტრუქტურა, რომლის კრისტალები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც α - Al_2O_3 -ის კრისტალი, რომელშიც ალუმინის ატომების ნაცვლად მორიგეობით განლაგებულია Fe-ისა და Ti-ის ატომები.

ილმენიტში Fe-ის ატომები შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას Mg-ის, Mn-ის, Ni-ის, Co-ის, Cd-ის ატომებით, ხოლო Ti-ის: V-ის, Nb-ის, Rn-ის, Mn-ის და სხვა ატომებით.

ReO_3 -ის სტრუქტურული ტიპის მონათესავე სტრუქტურა აქვს მინერალ პეროვსკიტს CaTiO_3 -ს (ნახ. 5.36). როგორც ნახაზიდან ჩანს, Ti-ის ატომები იკავებენ Re-ის ატომების მდებარეობას, ხოლო Ca-ის ატომები განლაგდებიან ელემენტარული კუბური უჯრედების ცენტრებში. CaTiO_3 -ში Ti-ის თითოეული ატომი გარშემორტყმულია ოქტაედრის წვეროებში ჟანგბადის ექვსი ატომით, ხოლო Ca-ის ატომი – თორმეტი.



ნახაზი 5.36. პეროვსკიტის (CaTiO_3) სტრუქტურა

პეროვსკიტის სტრუქტურულ ტიპად კრისტალდებიან ABX_3 ტიპის ნაერთები. ZnS -ის სტრუქტურული ტიპის ნაწარმად შეიძლება განვიხილოთ მინერალ ქალკოპირიტის (CuFeS_2) სტრუქტურა, რომელშიც Zn -ის ატომების ნაცვლად მორიგეობით არის განლაგებული Cu -ის და Fe -ის ატომები.

5.4.3. იზომორფიზმი და პოლიმორფიზმი

ზოგიერთი ქიმიური ბუნებით მსგავსი, მაგრამ შედგენილობით განსხვავებული ნაერთი სრულიად ერთნაირი ფორმის კრისტალებს წარმოქმნის, რომლებიც მათი სივრცითი მესრების ერთნაირი ან თითქმის ერთნაირი მუდმივებით ხასიათდებიან. ასეთ ნივთიერებებს იზომორფულს (რაც ერთნაირი ფორმისას ნიშნავს), ხოლო მოვლენას, რომელიც სხვადასხვა შედგენილობის ნაერთების ერთნაირი კრისტალური ფორმის წარმოქმნის უნარში გამოიხატება, იზომორფიზმს უწოდებენ.

იზომორფული ნივთიერებებისათვის დამახასიათებელია ხსნარებიდან ერთად გამოლეკვა და შერეული კრისტალების წარმოქმნა, რომლებიც ხასიათდებიან მათი შემადგენელი ნივთიერებების ცვლადი შედგენილობით, რაც დამოკიდებულია თითოეული მათგანის შემცველობაზე ხსნარში. რა თქმა უნდა, გამორიცხული არ არის ხსნარიდან სრულიად განსხვავებული ნივთიერების ერთდროული გამოლეკვაც, მაგრამ ამ შემთხვევაში მიიღება არა შერეული კრისტალები, არამედ ხსნარში არსებული ნივთიერებების კრისტალების უბრალო მექანიკური ნარევი.

იზომორფული ნივთიერებების ტიპურ მაგალითს წარმოადგენს შაბები – ეს არის გოგირდმჭავას ორმაგი მარილები ერთვალენტიანი და სამვალენტიანი მეტალებით (ერთვალენტიანი მეტალი შეიძლება შეცვალოს ამონიუმის ჯგუფმა). მაგალითად, უფერო ალუმინის შაბს და მკვეთრ იისფერ ქრომის შაბს თუ გავხსნით წყალში და ხსნარს დავაყოვნებთ, გამოკრისტალდება შერეული კრისტალები, რომლის ფერიც ხსნარში თითოეული მათგანის შემცველობაზე დამოკიდებული. შერეული კრისტალები სრულიად ერთგვაროვანია, თუმცა აქვს ცვლადი შედგენილობა, ამიტომ მათ მყარ ხსნარებსაც ეძახიან.

ერთმანეთის იზომორფულია აგრეთვე მარილები $KMnO_4$ და $KClO_4$, რომლებიც რომბული ფორმის კრისტალებს ქმნიან ნახნაგებს შორის შესაბამისი კუთხეების თითქმის ერთნაირი მნიშვნელობით.

არც თუ ისე იშვიათად, ბუნებრივი მინერალებიც იზომორფულებია. მაგალითად, PbS იზომორფულია Ag_2S -ის. PbS -ის ბუნებრივი მინერალი ხშირად შეიცავს Ag_2S -ს. ასეთი მინერალები ფაქტობრივად შერეულ კრისტალებს ანუ მყარ ხსნარებს წარმოადგენენ.

იზომორფიზმის მოვლენა 1819 წელს იქნა აღმოჩენილი გერმანელი ქიმიკოსის მიტჩერლიხის მიერ. იზომორფიზმის მოვლენა მდგომარეობს იმაში, რომ ერთნაირი მუხტისა და დაახლოებით ერთნაირი რადიუსის იონები ერთმანეთს ცვლიან კრისტალურ მესერში ამ მესრის ფორმის შეუცვლელად. თუ იონთა რადიუსები მნიშვნელოვნად განსხვავებულია, მათ კრისტალურ მესერში ერთმანეთის შეცვლა არ შეუძლიათ. მაგალითად, $NaCl$ და KCl , რომლებიც ერთი და იგივე ტიპის მესრებს წარმოქმნიან და ქიმიური თვალსაზრისითაც ძალიან მსგავსებია, შერეულ კრისტალებს ვერ წარმოქმნიან, რადგან კალიუმის იონის რადიუსი მნიშვნელოვნად აღემატება ნატრიუმის იონის რადიუსს, ამიტომ მათი კრისტალური სტრუქტურის (მესრის) მუდმივები სრულიად განსხვავებულია და ისინი ერთმანეთის იზომორფული ნაერთები არ არიან.

საწინააღმდეგო მოვლენასთან გვაქვს საქმე, როცა ერთი და იგივე შედგენილობას, გამოკრისტალების პირობებისაგან დამოკიდებულებით, შეესაბამება სხვადასხვა კრისტალური ფორმა. ამ მოვლენას პოლიმორფიზმი ეწოდება. თვითონ ნივთიერებებს კი პოლიმორფული. პოლიმორფული ნივთიერებების თითოეული ფორმა მდგრადია წნევისა და ტემპერატურის განსაზღვრულ ინტერვალში.

პოლიმორფიზმის ერთ-ერთი კარგი მაგალითია გოგირდი. გამლვადი გოგირდის სწრაფი გაცივებით მიიღება მონოკლინური სისტემის გრძელი, ნემსისებრი კრისტალები. ამ კრისტალებს დიდხანს არსებობა მხოლოდ $96^{\circ}C$ -ის ზემოთ შეუძლიათ. უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ეს ფორმა თანდათან გადადის რომბული სისტემის ფორმაში, რომლისგანაც შედგება ბუნებრივი გოგირდი. რომბული გოგირდიც, თავის მხრივ, $96^{\circ}C$ -ზე მაღალ ტემპერატურამდე წელი გაცხელებისას გადადის მონოკლინურ ფორმაში. რომბული და მონოკლინური გოგირდის მოლეკულები S_8 შედგენილობისაა. განსხვავება მათ მიერ წარმოქმნილ კრისტალურ ფორმებშია.

ბევრ მარილსაც აქვს სხვადასხვა პირობებში განსხვავებული კრისტალური ფორმის წარმოქმნის უნარი. მაგალითად, NH_4NO_3 ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე წარმოქმნის რომბული სისტემის კრისტალებს, ხოლო $85^{\circ}C$ -ის ზემოთ ეს ფორმა იცვლება (ამ დროს სითბოც შთაინთქმება) ჰექსაგონალური სისტემის ერთ-ერთი ფორმით.

პოლიმორფიზმის მოვლენა ფართოდ არის გავრცელებული ბუნებაშიც, მაგალითად, TiO_2 ბუნებაში გვხვდება მინერალების რუტილის, ბრუკიტის და ანატაზის სახით, რომლებიც კრისტალური ფორმებით არიან განსხვავებული.

პოლიმორფიზმის საყოველთაოდ ცნობილი მაგალითია ელემენტ ნახშირბადის სამნაირი ფორმა: ალმასი, გრაფიტი და კარბინი. გრაფიტს აქვს ფენოვანი, კარბინს ჯაჭვური და ალმასს – კოორდინაციული მესე-

რი. ზოგიერთ შემთხვევაში პოლიმორფული მოდიფიკაციები ქიმიური ბმის ტიპებითაც განსხვავდებიან: ალმასში კოვალენტური ბმებია, გრაფიტში – კოვალენტურ-მეტალური.

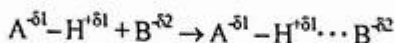
განსხვავებული კრისტალური სტრუქტურის გამო პოლიმორფული მოდიფიკაციები განსხვავდებიან (ზოგჯერ მკვეთრად) ფიზიკური თვისებებით – სიმკვრივით, სიმაგრით, პლასტიკურობით, ელექტროგამტარობით და ა.შ.

ზოგიერთ პოლიმორფულ მოდიფიკაციას აღნიშნავენ ბერძნული ასოებით: α -თი აღნიშნავენ შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მდგრად მოდიფიკაციას, β -თი – უფრო მაღალ ტემპერატურაზე მდგრად მოდიფიკაციას, ხოლო γ და δ -თი – კიდევ უფრო მაღალ ტემპერატურულ მოდიფიკაციებს. მაგალითად, α -Si, რომელსაც ალმასის მსგავსი სტრუქტურა აქვს, მდგრადია 13.2°C -ზე დაბლა, ტეტრაგონალური სტრუქტურის β -Si მდგრადია ჩვეულებრივი პირობებიდან ლღობის ტემპერატურამდე. დაბალტემპერატურული ფორმიდან მაღალტემპერატურულზე გადასვლა მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით, ხოლო შებრუნებული პროცესი სითბოს გამოყოფით. ამ პროცესების თანმხლებ სითბურ ეფექტებს პოლიმორფული გარდაქმნის სითბოს უწოდებენ.

5.5. წყალბადური ბმა

წყალბადური ბმა აღიძვრება ერთი მოლეკულის წყალბადის ატომსა და მეორე (იგივე ან სხვა) მოლეკულის ძლიერი ელექტროუარყოფითი ელემენტების ატომებს (F, O, N, Cl და სხვ.) შორის. სქემატურად წყალბადური ბმა აღინიშნება სამი წერტილით (...).

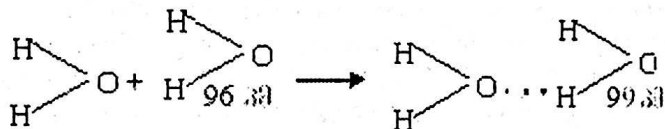
წყალბადური ბმა ქიმიური ბმის სპეციფიკურ ტიპს წარმოადგენს. ბმის ეს ტიპი დამახასიათებელია მხოლოდ „მოდრავი“ წყალბადის ატომის შემცველი ნაერთებისათვის, რაც განპირობებულია წყალბადის ატომის მცირე ზომით და შიგა ელექტრონული შრეების არქონით. თავისი ბუნებით და წარმოქმნის მექანიზმით წყალბადურ ბმას „შუალედური“ მდგომარეობა უკავია კოვალენტურ და იონურ ბმას შორის. წყალბადური ბმის წარმოქმნა აიხსნება დონორულ-აქცეპტორული და ელექტროსტატიკური მექანიზმებით. სქემატურად წყალბადური ბმის წარმოქმნის პროცესი შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



მისი სიმტკიცე ნაკლებია იგივე ელემენტების ატომებს შორის დამყარებული კოვალენტური ბმის სიმტკიცეზე, მაგრამ მისი ენერგია შესაბამისი მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების (ფიზიკური ბუნების) ენერგიას აღემატება. თუ კოვალენტური ქიმიური ბმის ენერგია დაახლოებით 400 კჯ-ის ტოლია, წყალბადური ბმის ენერგია მერყეობს $8-40 \text{ კჯ/მოლის}$ ფარგლებში (ფთორის შემთხვევაში – $25-40 \text{ კჯ/მოლი}$, ჟანგბადის შემთხვევაში – $14-30 \text{ კჯ/მოლი}$ და ა.შ.), ე.ი. შესაბამისი კოვალენტური ბმის ენერგიაზე ნაკლებია თითქმის ერთი რიგით.

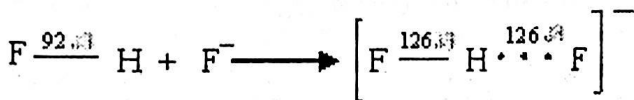
წყალბადური ბმის სიმტკიცე დამოკიდებულია A-H ბმის პოლარობაზე, ე.ი. A ელემენტის ელექტროუარყოფითობაზე. A-H...B წყალბადური ბმის სიმტკიცე მით მეტია, რაც უფრო დიდია A-ს და B-ს ელექტროუარყოფითობის მნიშვნელობა, ე.ი. $-\delta_1/$ და $-\delta_2/$. ხშირად A და B ერთი და იმავე ელემენტის ატომებია.

წყალბადური ბმის წარმოქმნისას A-H ბმის სიგრძე იზრდება წყალბადის ატომის რამდენადმე B-ისკენ გადაწევის გამო. მაგალითად, წყლის მოლეკულაში O-H ბმის სიგრძე 96 პმ-დან 99 პმ-მდე იზრდება (ნახ. 5.37).



ნახაზი 5.37. წყლის მოლეკულებს შორის წყალბადური ბმის წარმოქმნის სქემა

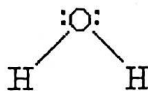
ზოგ შემთხვევაში, მაგალითად, $[HF_2]^-$ იონში, ზემოთ აღნიშნული ორივე ბმის სიგრძე შეიძლება ტოლიც კი აღმოჩნდეს (ნახ. 5.38).



ნახაზი 5.38. წყალბადური ბმები ფთორწყალბადში

მყარ და თხევად ფთორწყალბადში ასოცირებული შეიძლება იყოს მოლეკულათა საკმაოდ დიდი რიცხვი და ჯაჭვს აქვს ზიგზაგისებრი აღნაგობა. შესაძლებელია, როგორც ღიაჯაჭვიანი, ისე ციკლური სტრუქტურის ასოციატების წარმოქმნა.

წყალბადური ბმა ასევე იწვევს წყლის მოლეკულათა ასოციატების წარმოქმნას. მაგ., $(H_2O)_n$. წყლის მოლეკულამ შეიძლება წარმოქმნას ოთხი წყალბადური ბმა, რაც განპირობებულია იმით, რომ მას აქვს ორი წყალბადის ატომი და ორ-ორი არაშეკავშირებული ელექტრონების წყვილი (ზოგჯერ წყლის ასოციაციის ხარისხმა შეიძლება 6-ს მიაღწიოს):

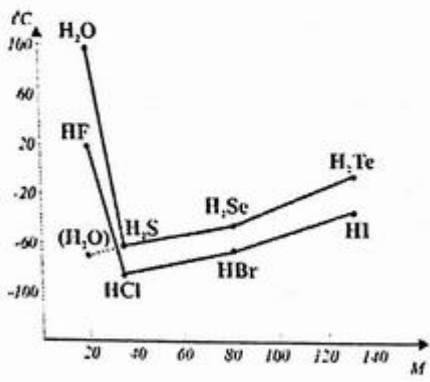


ტემპერატურის გაზრდით წყალბადური ბმები თანდათანობით წყდება (მცირდება ასოციაციის ხარისხი n) და ეს პროცესი მთავრდება დუღილის ტემპერატურაზე, როცა ყველა წყალბადური ბმა განწყვეტილია (გამონაკლისს წარმოადგენს ჭიანჭველმჭავა, სადაც დიმერები შენარჩუნებულია დუღილის ტემპერატურაზეც კი).

ცნობილია წყალბადური ბმის ორი ტიპი: მოლეკულათშორისი და შიგამოლეკულური. მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმა წარმოიქმნება, როდესაც წყალბადის ატომი ურთიერთქმედებს მეორე მოლეკულის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის მქონე ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომთან. ფთორწყალბადის და წყლის მოლეკულები წარმოქმნიან მოლეკულათშორის წყალბადური ბმებს (ნახ. 5.37-5.38). იმ შემთხვევაში, როდესაც წყალბადის ატომი ურთიერთქმედებს იმავე მოლეკულის მასთან არაბმულ ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომთან, წარმოიქმნება შიგამოლეკულური წყალბადური ბმა (იხ. ქვემოთ).

წყალბადური ბმა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ნივთიერების ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებებზე. უნიკალურია წყალბადური ბმების გავლენა წყლის ფიზიკურ თვისებებზე. წყალი რომ ჩვეულებრივ პირობებში სითხეა, ეს წყალბადური ბმებით არის განპირობებული (შეადარეთ მაგ., ამიაკს ოთახის ტემპერატურაზე). ასევე, წყალბადური ბმების არსებობის გამო, ფთორწყალბადი 19.5°C -ზე დაბალ ტემპერატურაზე თხევადია.

წყალბადური ბმების გავლენით გამოწვეული ნივთიერებათა ფიზიკური სიდიდეების ანომალია კარგად ჩანს მე-6 და მე-7 ჯგუფების მთავარი ქვეჯგუფების ელემენტთა წყალბადნაერთების დუილის ტემპერატურის მოლურ მასაზე დამოკიდებულებიდან (ნახ. 5.39). ექსტრაპოლაცია (აღნიშნულია პუნქტირით) აჩვენებს, რომ წყალბადური ბმის არარსებობის შემთხვევაში წყლის დუილის ტემპერატურა იქნებოდა არა 100°C , არამედ -80°C . რეალური დუილის ტემპერატურა მიუთითებს იმაზე, რომ საჭიროა დამატებითი ენერგიის დახარჯვა ყველა წყალბადური ბმის გასაწყვეტად, რის შემდეგაც შესაძლებელი ხდება „განთავისუფლებული“ (არაბმული) მოლეკულების გადასვლა აირად ფაზაში.



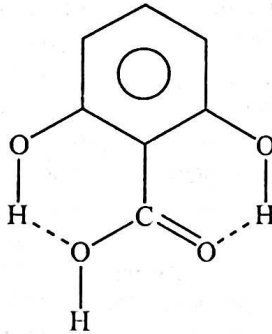
ნახაზი 5.39. პერიოდული სისტემის მეექვსე და მეშვიდე ჯგუფების მთავარი ქვეჯგუფების ელემენტების წყალბადნაერთების დუილის ტემპერატურის დამოკიდებულება მოლურ მასაზე

წყალბადური ბმები გავლენას ახდენენ ფთორწყალბადის ქიმიურ თვისებებზეც. ფთორწყალბადმჟავა არ არის ძლიერი მჟავა, მაშინ როდესაც სხვა ჰალოგენწყალბადმჟავები ძლიერი მჟავებია (აქ გასათვალისწინებელია სხვა

ფაქტორებიც, მაგალითად, ჰალოგენის ატომური რადიუსი, H-X-ბმის სიგრძე და სხვ., იხ. მჟავების სიძლიერე).

შიგამოლეკულური წყალბადური ბმები ფართოდ არის გავრცელებული ცოცხალ ბუნებაში, მაგალითად, ცილებში. ისინი დიდ როლს ასრულებენ ცილების მეორეული სტრუქტურისა და დეზოქსირიბონუკლეინმჟავების „ორმაგი სპირალის“ ჩამოყალიბებაში.

შიგამოლეკულური წყალბადური ბმა დამახასიათებელია ზოგიერთი ორგანული ნაერთისათვისაც, მაგალითად, 2,6-დიჰიდროქსიბენზონის მჟავისათვის:



2,6-დიჰიდროქსიბენზონის მჟავის დისოციაციის მუდმივა ბევრად მეტია, ვიდრე მისი იზომერული 3,5-დიჰიდროქსიბენზონის მჟავისა, რაც გამოწვეულია პირველ ნაერთში წყალბადური ბმის წარმოქმნით კარბოქსილის ჯგუფის ჟანგბადის ატომებსა და ჰიდროქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომებს შორის.

შიგამოლეკულური წყალბადური ბმა დამახასიათებელია აგრეთვე ორთო-ნიტროფენოლისათვის, რაც მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მის ლლობის ტემპერატურაზე და ა.შ.

5.6. მეტალური ბმა

როგორც ცნობილია, მეტალები იონური და კოვალენტური ნაერთებისაგან განსხვავებით ხასიათდებიან მაღალი სითბო- და ელექტროგამტარობით, რაც მეტალის კრისტალურ მესერში თავისუფლად გადაადგილების უნარის მქონე ელექტრონების არსებობის დამადასტურებელია.

მეტალის ატომებს გარე ელექტრონულ შრეზე აქვთ ელექტრონების მცირე რიცხვი (1, 2 ან 3), ამასთან ისინი ხასიათდებიან იონიზაციის დაბალი ენერგიით, რის გამოც სავალენტო ელექტრონები ადვილად გადაადგილდებიან მეტალის მთელ მოცულობაში და სწორედ მათი თავისუფალი მოძრაობის შედეგია მეტალთა ელექტროგამტარობა. მეტალის კრისტალში სავალენტო ელექტრონების რიცხვი ორბიტალების რიცხვზე გაცილებით ნაკლებია. მაგალითად, ტუტე მეტალების თითოეულ ატომს ბმების დასამყარებლად შეუძლია ოთხი ორბიტალისა და მხოლოდ ერთი ელექტრონის გამოყენება. ამ ელექტრონებს შეუძლიათ ერთი ორბიტალიდან მეორეზე გადასვლა, მეორედან მესამეზე და ა.შ., რაც ამ ორბიტალების ენერგეტიკული სიახლოვით არის განპირობებული.

მოლეკულური ორბიტალების თეორიის წარმოდგენებით, ორი ერთნაირი ატომის ურთიერთქმედებისას ორი ტოლფასოვანი ატომური ორბიტალიდან წარმოიქმნება სხვადასხვა ენერჯიის მქონე ორი მოლეკულური ორბიტალი. თუ სამი ატომის ურთიერთქმედებას აქვს ადგილი და მათი სავალენტო ორბიტალები ერთმანეთს გადაფარავს, მაშინ აღიძვრება სამი სხვადასხვა ენერჯიის მქონე მოლეკულური ორბიტალი, რომელიც თანაბრად ეკუთვნის სამივე ატომს (დელოკალიზებული ორბიტალი). ატომთა რიცხვის ზრდასთან ერთად იზრდება ნებადართული ენერგეტიკული მდგომარეობები, ხოლო მეზობელ ენერგეტიკულ დონეებს შორის მანძილი მცირდება. ურთიერთმოქმედ ატომთა მცირე რიცხვის შემთხვევაში ელექტრონის რომელიმე ენერგეტიკული დონიდან უახლოეს – შედარებით მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე გადასაყვანად დიდი ენერჯიაა საჭირო, მაგრამ ატომთა დიდი რიცხვის შემთხვევაში, როგორც ამას ადგილი აქვს მეტალებში, მეზობელი დონეები ენერჯიით იმდენად მცირედ განსხვავდებიან, რომ პრაქტიკულად მიიღება უწყვეტი ენერგეტიკული ზონა. ამდენად, ელექტრონის გადასვლას უახლოეს მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე სჭირდება ძალიან მცირე ენერჯია. ამიტომ ადგილი აქვს ორბიტალების დელოკალიზაციას და ელექტრონებს მთელ მოცულობაში შეუძლიათ მოძრაობა მინიმალური ენერჯიის ხარჯვით.

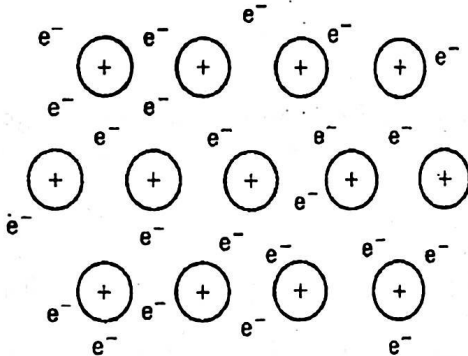
ენერგეტიკული ზონის შემადგენელი მოლეკულური ორბიტალების შევსება ხდება ენერჯიის ზრდის თანმიმდევრობით, ე.ი. ამ შემთხვევაშიც მოქმედებს ენერჯიის მინიმუმის პრინციპი. ამასთან, პაულის პრინციპიდან გამომდინარე, თითოეულ მოლეკულურ ორბიტალზე შეიძლება მხოლოდ ორი ელექტრონის განთავსება.

ტუტე მეტალების შემთხვევაში შიდა შრეების ელექტრონების ატომური ორბიტალები პრაქტიკულად არ გადაიფარებიან. უწყვეტი ენერგეტიკული ზონა ამ შემთხვევაში იქმნება მხოლოდ გარე შრის ელექტრონებით. თუ კრისტალში არის N ატომი, გამოსავალი გარე შრის s -ატომური ორბიტალებიდან წარმოიქმნება M რაოდენობის ენერგეტიკული დონის შემცველი ზონა, რომელშიც თავსდება M რაოდენობის გარე შრის s -ელექტრონი, რომლებიც ავსებენ $N/2$ რაოდენობის ენერგეტიკულ დონეს. სავალენტო ელექტრონებით დაკავებული დონეების ერთობლიობას ჰქვია სავალენტო ზონა. ტუტე მეტალების შემთხვევაში სავალენტო ზონა შეადგენს ენერგეტიკული დონეების მხოლოდ ნახევარს, მეორე ნახევარი რჩება შეუვსებელი და წარმოადგენს ე.წ. გამტარობის ზონას, ე.ი. ელექტრონებით დაკავებული დონეების უშუალო მახლობლობაში იმყოფება თავისუფალი დონეები, რომელზეც ელექტრონი ველის მოქმედებით ელექტრონებს შეუძლია გადასვლა. სწორედ ეს აძლევს ელექტრონებს დენის გადატანის საშუალებას და განაპირობებს მეტალთა გამტარობას.

ატომთა სტრუქტურისა და კრისტალური მესრის სიმეტრიის ხასიათიდან გამომდინარე სავალენტო და გამტარობის ზონამ შეიძლება გადაფაროს ან არ გადაფაროს ერთმანეთი. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში მათ შორის არის ე.წ. აკრძალული ზონა. დიელექტრიკებში აკრძალული ზონის სიგანე ΔE 3 ევ-ზე მეტია. ნახევარგამტარებში 0.1-დან 3 ევ-მდე. მეტალებში კი აკრძალული ზონა არ არის. ამასთან, რა თქმა უნდა მკვეთრი საზღვარი სავალენტო და გამტარობის ზონას შორის არ არის. ელექტრონები სითბური მოძრაობის გამო ადვილად გადადიან სავალენტო ზო-

ნის მაღალი დონეებიდან გამტარობის ზონის დაბალ დონეებზე. სწორედ ამ ელექტრონების მეტალის კრისტალში თავისუფლად გადაადგილების უნარი (რასაც თან ახლავს ენერგიის გადატანა მისი უფრო ცხელი ნაწილიდან უფრო ცივ ნაწილში) განაპირობებს მეტალთა თბოგამტარობასაც, ე.ი. მეტალთა ელექტრო და სითბოგამტარობა განპირობებულია გამტარობის ზონაში ელექტრონების თავისუფლად გადაადგილების უნარით. სწორედ ამიტომ, საუკეთესო დენის გამტარები ამავე დროს მაღალი სითბოგამტარობით გამოირჩევიან.

აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მეტალთა სავალენტო ელექტრონებით განპირობებული ბმა ეკუთვნის კრისტალური მესრის შემადგენელ არა ორ ან რამდენიმე ატომს, არამედ მეტალის კრისტალური მესრის შემადგენელ ყველა ატომს. ამასთან ბმა არის ძლიერ დელოკალიზებული. იონური და კოვალენტური ნაერთებისგან განსხვავებით მეტალებში ელექტრონების მცირე რიცხვი ერთდროულად აკავშირებს ატომბირთვების ძალიან დიდ რიცხვს. ერთ-ერთი თეორიის მიხედვით, მეტალი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც თავისუფალი ელექტრონებით დაკავშირებული დადებითად დამუხტული იონების მჭიდრო წყობა. ამ ელექტრონთა ერთობლიობას ელექტრონულ აირს უწოდებენ, ხოლო ბმას, რომელიც მეტალის დადებით იონებს შორის ამ ელექტრონებით ხორციელდება – მეტალურ ბმას (ნახ. 5.40).



ნახაზი 5.40. მეტალური ბმის მოდელი

მეტალური ბმა ახასიათებს მეტალებს, მეტალთა შენადნობებს და ინტერმეტალურ ნაერთებს.

უნდა აღინიშნოს, რომ ტიპური მეტალური ბმა ხორციელდება ტუტე და ტუტემინათა მეტალებში. გარდამავალი (d) მეტალების კრისტალურ სტრუქტურებში სავალენტო ელექტრონების მხოლოდ მცირე რიცხვია განზოგადებული.

გარდა ზემოაღნიშნულისა (ელექტრო- და სითბოგამტარობა), მეტალთა დამახასიათებელი სხვა თვისებებიც მეტალური ბმით არის განპირობებული. მაგალითად, პლასტიკურობა, გაუმჭირვალეობა, მეტალური ბზინვა.

მეტალზე მექანიკური მოქმედებისას კრისტალური მესრის შემადგენელი ცალკეული ფენების ერთმანეთის მიმართ მხოლოდ გადაადგი-

ლება არის შესაძლებელი. ელექტრონთა დელოკალიზაციის მაღალი ხარისხის გამო ერთმანეთთან დაკავშირებულ ატომებს შორის წარმოებს ელექტრონული სიმკვრივის რამდენადმე გადანაწილება ქიმიური ბმების გახლეჩვის გარეშე. მეტალი არ იმსხვრევა, მხოლოდ დეფორმირდება.

გაუმჭვირვალობა და მეტალური ბზინვაც მეტალთა ენერგეტიკული დონეების სტრუქტურით არის გამოწვეული. დიდი რაოდენობით დაკავებული და თავისუფალი ორბიტალების ენერგეტიკული სიახლოვე არის იმის საფუძველი, რომ ხილული სინათლის ნებისმიერ კვანტს ენერგიით $E = h\nu$, მოეძებნება მეტალის ენერგეტიკულ დონეებს შორის ისეთი წყვილი (ერთი სავალენტო და მეორე გამტარობის ზონიდან), რომელთა ენერგიების სხვაობა არის E . ელექტრონი შთანთქავს რა სინათლის კვანტს, სავალენტოდან გადავა გამტარობის ზონაში. სინათლის შთანთქმის უნარი მეტალს არაგამჭვირვალეს ხდის, მაგრამ ამავე დროს მეტალს ბზინვა ახასიათებს, რომელსაც შთანთქმული კვანტით აღგზნებული ელექტრონის უფრო დაბალ ენერგეტიკულ დონეზე დაბრუნებისას წარმოქმნილი გამოსხივება იწვევს.

მეტალურ ბმას კოვალენტურისაგან განსხვავებით არ ახასიათებს ნაჯერობა და მიმართულება, რომელთა მიზეზიც ისევ და ისევ მეტალუბისათვის დამახასიათებელი ელექტრონთა მაღალი დელოკალიზაციის ხარისხია.

5.7. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება. მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალები

ნეიტრალურ ატომებს ან მოლეკულებს შორის აირად, თხევად მდგომარეობაში, ან მოლეკულებს შორის მოლეკულურ კრისტალებში (მაგალითად, მყარი CO_2) იმ მანძილებზე, რომელიც აღემატება თვით ნაწილაკების ზომებს და რომელზეც ჩვეულებრივი ქიმიური ურთიერთქმედება ქრება, მოქმედებს ძალიან სუსტი მიზიდვის ძალები. მათ მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ანუ ვან-დერ-ვაალსური ძალები ეწოდება, ვინაიდან ასეთი ძალების არსებობაზე აირებში პირველად მიუთითა ჰოლანდიელმა ფიზიკოსმა ი. ვან-დერ-ვაალსმა. მათი ბუნების გარკვევა შესაძლებელი გახდა ნივთიერების აღნაგობის შესწავლის შემდეგ. დადგინდა, რომ ისეთი მოლეკულების ურთიერთქმედება, რომლებშიც სავალენტო ორბიტალები მთლიანად გამოყენებულია ატომებს შორის ქიმიური ბმების წარმოქმნაზე, დაკავშირებული არ არის ელექტრონების გაცემა-შექნასთან (იონური ბმის ანალოგიურად), ან საზიარო ელექტრონული წყვილის წარმოქმნასთან (კოვალენტური ბმის ანალოგიურად). იგი მოქმედებს მანძილებზე, რომელიც გამორიცხავს ელექტრონული ორბიტალების გადაფარვას, ე.ი. ქიმიური ძალების გამოვლენას. მაშასადამე, ვან-დერ-ვაალსური ძალები განსხვავდება ქიმიური ძალებისაგან. გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ ვან-დერ-ვაალსური ძალებიც ელექტრონული ბუნებისაა, მაგრამ განპირობებულია მოლეკულის პოლარობით ან პოლარიზებადობით. ეს ძალები სამი ეფექტის – ორიენტაციულის, ინდუქციურისა და დისპერსიულის მოქმედების შედეგია. თი-

თოეული კი სხვადასხვა წარმოშობის დიპოლურ ურთიერთქმედებასთან არის დაკავშირებული.

$$E = E_{\text{ორ}} + E_{\text{ინდ}} + E_{\text{დისა}}$$

პოლარულ მოლეკულებში ვან-დერ-ვაალსური ძალები აღიძვრება დიპოლების ელექტროსტატიკური მიზიდვის შედეგად. დიპოლები ორიენტირდება ერთმანეთის მიმართ სანინაალმდეგო პოლუსებით, ერთი დიპოლის დადებითი ბოლო მიიზიდება მეორე დიპოლის უარყოფითი ბოლოთი და პირიქით. რაც უფრო დიდია მოლეკულის პოლარობა, ე.ი. რაც უფრო დიდია დიპოლის ელექტრული მომენტი, და რაც უფრო მცირეა მანძილი დიპოლებს შორის, მით უფრო ძლიერია დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედება. პოლარულ მოლეკულებს შორის აღძრულ მიზიდვის ძალებს, რომლებიც განპირობებულია მუდმივი დიპოლების ურთიერთქმედებით, ორიენტაციულ ძალებს უწოდებენ. ორიენტაციული ძალები მნიშვნელოვან როლს ასრულებს პოლარული მოლეკულების (H_2O , NH_3 , HCl და სხვ.) მოლეკულათშორის ურთიერთქმედებაში. ტემპერატურის გაზრდა მოლეკულების სითბური მოძრაობის გაძლიერების გამო არღვევს დიპოლების ურთიერთორიენტაციას და ასუსტებს დიპოლ-დიპოლურ ურთიერთქმედებას.

პოლარული და არაპოლარული მოლეკულების ურთიერთქმედება განსხვავებულია. პოლარული მოლეკულის გავლენით არაპოლარული მოლეკულა განიცდის პოლარიზაციას, მასში დადებითი და უარყოფითი მუხტების სიმძიმის ცენტრები სცილდება ერთმანეთს, რადგან ელექტრონული ღრუბელი და ატომბირთვი სანინაალმდეგო მიმართულებით გადაადგილდება. შედეგად, არაპოლარულ მოლეკულაში აღიძვრება ინდუცირებული დიპოლი, რომელიც ურთიერთქმედებს პოლარული მოლეკულის დიპოლთან. მუდმივი და ინდუცირებული დიპოლების ურთიერთქმედებით განპირობებულ მიზიდვის ძალებს ინდუქციურ ძალებს უწოდებენ. მაშასადამე, ინდუქციური ეფექტი დაკავშირებულია გარემომცველი დიპოლებით მოლეკულის პოლარიზაციასთან. ანალოგიური მოვლენა შეიმჩნევა პოლარული მოლეკულებისთვისაც. ამ შემთხვევაში ინდუქციური ეფექტი ემატება დიპოლ-დიპოლურ ურთიერთქმედებას, რის შედეგადაც იზრდება ურთიერთმიზიდვა. ინდუქციური ურთიერთქმედების ენერგია მატულობს დიპოლის ელექტრული მომენტის და პოლარიზებადობის ზრდისას და მკვეთრად მცირდება დიპოლებს შორის მანძილის გაზრდით.

$$E_{\text{ორიენტ}} = -2/3 (\mu_1 \mu_2 / kTr), \quad (5.34)$$

სადაც μ_1 და μ_2 ორი მოლეკულის დიპოლური მომენტებია, k – ბოლცმანის მუდმივა, T – აბსოლუტური ტემპერატურა, r – ურთიერთქმედ მოლეკულებს შორის მანძილი.

ორიენტაციული ურთიერთქმედებისაგან განსხვავებით, ინდუქციური ურთიერთქმედება დამოკიდებული არ არის ტემპერატურაზე, რადგან მას ადგილი აქვს სივრცეში მოლეკულების ნებისმიერი განლაგების დროს. ინდუქციური ძალები 10-20-ჯერ უფრო სუსტია ორიენტაციულ ძალებზე. შედარებით ძლიერი ინდუქციური ურთიერთქმედება შეიმჩნევა ისეთი მოლეკულებისათვის, რომელთაც ძლიერი პოლარიზებადობა

ახასიათებთ. წყლის დიპოლის ელექტრული მომენტი აღემატება ამიაკისას, მაგრამ ამ უკანასკნელის პოლარიზებადობა მეტია, ამიტომ ინდუქციური ეფექტის ფარდობითი წილი ჯამურ მოლეკულათშორის ურთიერთქმედებაში ამიაკისათვის მეტია, ვიდრე წყლისათვის.

ინდუქციური ურთიერთქმედების ენერგია გამოითვლება ფორმულით:

$$E_{\text{ინდ.}} = 2/r^6 (\mu^2 \cdot \alpha), \quad (5.35)$$

სადაც α არის პოლარიზაციის სიდიდე, μ – დიპოლური მომენტი, r – ურთიერთქმედ მოლეკულებს შორის მანძილი.

არაპოლარულ მოლეკულებს არ გააჩნია მუდმივი დიპოლი და მათ შორის თითქოს არავითარი მიზიდვის ძალები არ უნდა არსებობდეს, მაგრამ მაშინ წნევის გაზრდით და ტემპერატურის შემცირებით ვერ მივალწვედით მათ გათხევადებას. ეს იმის მაჩვენებელია, რომ ასეთ მოლეკულებს შორისაც მოქმედებს მიზიდვის ძალები.

თუ განვიხილავთ ატომს, როგორც ბირთვისა და ელექტრონისაგან შემდგარ სისტემას, მაშინ ყოველ მომენტში (მყისიერად) ბირთვისა და ელექტრონული ღრუბლის მუხტების სიმძიმის ცენტრების არათანხვედრის გამო წარმოიქმნება მყისიერი დიპოლი. ყოველი დიპოლი მოახდენს გავლენას მეზობელ ატომსა თუ მოლეკულაში ასეთივე მყისიერი დიპოლების ორიენტაციაზე. მყისიერი დიპოლები არსებობს დროის მეტად მცირე მონაკვეთის განმავლობაში. დიპოლების მიმართულება ელექტრონების მოძრაობის მიმართულების შესაბამისად განუწყვეტლივ იცვლება, მაგრამ ყოველ მოცემულ მომენტში ადგილი ექნება კვლავ შეთანხმებულ ორიენტაციას: დიპოლები კვლავ სანინაალმდეგო ნიშნის პოლუსებით განლაგდება ერთმანეთის ირგვლივ და ერთმანეთთან მიიზიდება. მყისიერი დიპოლების ურთიერთქმედებით განპირობებულ ძალებს უწოდებენ დისპერსიულ ძალებს. რადგან ელექტრონების მოძრაობაზე ტემპერატურა არ ახდენს შესამჩნევ გავლენას, ამიტომ დისპერსიული ურთიერთქმედებაც არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. დისპერსიული ძალები იზრდება ატომსა თუ მოლეკულაში ელექტრონების რიცხვის გადიდებისას. სწორედ ამ მიზეზის გამო იზრდება მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება ატომური ნომრის ზრდასთან ერთად ჰალოგენების ქვეჯგუფში F_2 -დან I_2 -კენ, კეთილშობილი აირების ქვეჯგუფში – He-დან Xe-კენ (იოდი კრისტალურია, Xe უფრო ადვილად თხევადდება, ვიდრე He, Ar და Kr).

მაშასადამე, მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება განპირობებულია ორიენტაციული, ინდუქციური და დისპერსიული ძალებით და თითოეული მათგანის წილი განისაზღვრება ურთიერთქმედებაში მყოფი მოლეკულების თვისებებით (მაგალითად, პოლარობით და პოლარიზებადობით).

მოლეკულათშორის ურთიერთქმედებაში განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა ენიჭება დისპერსიულ ძალებს. დისპერსიული ძალების ურთიერთქმედების ენერგია გამოითვლება შემდეგი ფორმულით:

$$E = -3/2r^6 \cdot (I_1 \cdot I_2 / I_1 + I_2) \cdot \alpha_1 \alpha_2, \quad (5.36)$$

სადაც α_1 და α_2 არის ორი ურთიერთქმედი მოლეკულის პოლარიზაციის სიდიდეები; I_1 და I_2 იონიზაციის პოტენციალები; r – ურთიერთქმედ მოლეკულებს შორის მანძილი.

მიუხედავად იმისა, რომ დისპერსიული ძალები გაცილებით სუსტია, ვიდრე ორიენტაციული და ინდუქციური ძალები, მათ უნივერსალური ხასიათი აქვთ და მოქმედებენ ნებისმიერ ატომებსა თუ მოლეკულებს შორის, ამ უკანასკნელთა აღნაგობის მიუხედავად. ამასთან, არაპოლარული მოლეკულებისათვის (მაგალითად, N_2 -ის, კეთილშობილი აირების, ნყალბადის, ჟანგბადის, ჰალოგენების მოლეკულები) დისპერსიული ძალებით მიზიდვა მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ერთადერთი სახეა. სწორედ ამ ტიპის ურთიერთქმედების გამო ხდება შესაძლებელი ზემოაღნიშნული აირების გარკვეულ პირობებში გათხევადება.

მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალის ფარდობით სიდიდეზე შეიძლება ვიმსჯელოთ აირების გათხევადების ტემპერატურის მიხედვით: რაც უფრო სუსტია მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება აირის მოლეკულებს შორის, მით უფრო ძნელად გადადის თხევად მდგომარეობაში. ყველაზე ძნელად თხევადდება კეთილშობილი აირები: ჰელიუმი – ძლიერ დაბალ ტემპერატურაზე, რომელიც უახლოვდება აბსოლუტურ ნულს – $4K$ ($-269^{\circ}C$), ნეონი – $27K$ ($-246^{\circ}C$), არგონი – $88 K$ ($-185^{\circ}C$), კრიპტონი – $121K$ ($-152^{\circ}C$), ქსენონი – $165K$ ($-108^{\circ}C$). როგორც ვხედავთ, კეთილშობილ აირებში ატომური ნომრის ზრდასთან ერთად იზრდება მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ძალა, რაც აადვილებს მათ გათხევადებას.

6. კომპლექსური ნაერთები

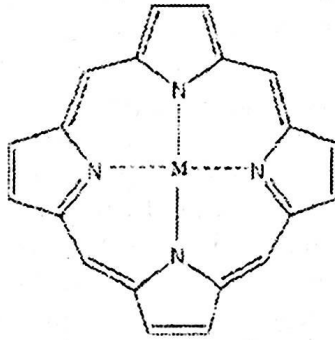
6.1. კომპლექსური ნაერთების ზოგადი დახასიათება. ვერნერის თეორიის ძირითადი დებულებები

ტერმინი კომპლექსური ნაერთი, გერმანელ მეცნიერს ვილჰელმ ოსტვალდს ეკუთვნის, რომელმაც 1889 წელს წამოაყენა წინადადება ნაერთებისთვის, რომლებიც ვალენტურად გაჯერებული და თავისთავად მდგრადი ნაერთების შეერთებით მიიღებოდა ეს სახელი ეწოდებინათ. (მათ სხვადასხვა დროს სხვადასხვა სახელით მოიხსენიებდნენ: ორმაგი მარილები, მოლეკულური ნაერთები, მაღალი რიგის ნაერთები და ა.შ.). ამის შემდეგ ეს ტერმინი დამკვიდრდა და დღესაც გამოიყენება. ამ ტერმინის ქვეშ მოიაზრება უამრავი ნაერთი, მათ შორის, უმარტივესი ამონიუმ $[NH_4]^+$ – იონი და ამავე დროს ასობით და ზოგჯერ ათასობით ატომის შემცველი რთული ნაერთებიც. კომპლექსებს მიეკუთვნება როგორც დიდი ხნის წინ ცნობილი ნაერთები: მეტალთა კათიონების ჰიდრატი და ამიაკატიები, ასევე არც თუ ისე დიდი ხნის წინ მიღებული ტუტე მეტალების კომპლექსები მაკროციკლურ ლიგანდებთან ე.წ. კრაუნ-თეერებთან.

კომპლექსნაერთები ბუნებაში ფართოდ არის გავრცელებული. ისინი დიდ როლს თამაშობენ ბიოლოგიურ და ფიზიოლოგიურ პროცესებში. მათ შორის უმნიშვნელოვანესია ხელატური კომპლექსები: სისხლის ჰემოგლობინი (ჰემოგლობინის მონანილეობით ხდება სისხლის მიერ ცოცხალ ორგანიზმში ჟანგბადის გადატანა), მწვანე მცენარეების ქლოროფილი (ნახ. 6.1) (მცენარეებში, მზის სინათლეზე, ქლოროფილის მონანილეობით მიმდინარეობს ისეთი მნიშვნელოვანი პროცესი, როგორც არის ფოტოსინთეზი: $6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$), ვიტამინი B₁₂, მრავალი ფერმენტი, ანტიბიოტური პრეპარატი ინსულინი და ა.შ. ქიმიური ელემენტების უმრავლესობა ადამიანის ორგანიზმში კომპლექსური ნაერთების სახით არის. კომპლექსები წარმატებით გამოიყენება ანალიზურ ქიმიკაში, კატალიზში, რადიოქიმიკაში, მედიცინაში, ტექნიკაში და ა.შ. ძალიან საინტერესო პერსპექტივები ისახება კომპლექსნაერთების გამოყენების ახალი სფეროების თვალსაზრისითაც [მაგალითად, თანამედროვე საშიში დაავადებების საწინააღმდეგო ბიოაქტიური პრეპარატების, ანტიბიოკოროზიული დამცავი საფრების, ანტიმიკრობული, ბაქტერიციდული და სხვა ამ ტიპის საშუალებების დასამზადებლად, C-H და C-C ბმების გასააქტიურებლად (მაგალითად, ჰომოგენური კომპლექსური კატალიზატორები და ა.შ.), რაც მათ შესწავლას კიდევ უფრო აქტიურს ხდის.

კომპლექსების აღნაგობის შესახებ გამოკვლევები 150 წელზე მეტი ხნის განმავლობაში მიმდინარეობს. მეცნიერები დიდია ხანია იმ დასკვნამდე მივიდნენ, რომ ხშირად კოვალენტურად გაჯერებული, დამოუკიდებლად არსებობის უნარის მქონე ნაერთები ერთმანეთს უერთდება უფრო რთული ნაერთების წარმოქმნით. მაგალითად, სპილენძ(II)-ის სულფატსა და ამიაკს შეუძლიათ ცალ-ცალკე არსებობა ნებისმიერი დროის განმავლობაში. ამავე დროს მათ ერთმანეთთანაც შეუძლიათ ურთიერთქმედება

[Cu(NH₃)₄]SO₄-ის წარმოქმნით, რომლის ხსნარშიც Cu²⁺-ის იონების აღმოჩენა არ ხერხდება, რასაც ამტკიცებს თუნდაც ის ფაქტი, რომ ტუტის ხსნარის დამატებისას, გარკვეულ პირობებში, სპილენძის (II) ჰიდროქსიდი არ ილექება.



ნახაზი 6.1. პემინის და ქლოროფილის ბირთვის ზოგადი სტრუქტურა M = Fe (პემინი), Mg (ქლოროფილი)

კომპლექსნაერთები ისეთი მოლეკულური ნაერთებია, რომლის კომპონენტების შეერთებით მიღებულია ძირითადად დადებითად და უარყოფითად დამუხტული რთული კომპლექსური იონები, რომელთაც როგორც კრისტალში, ისე ხსნარშიც არსებობის უნარი აქვთ. შეიძლება ამ რთული კომპლექსების მუხტი ნულის ტოლიც იყოს (მაგალითად, [Pt(NH₃)₂Cl₂]).

ადრე კომპლექსურ ნაერთებს უწოდებდნენ მხოლოდ იმ მოლეკულურ ნაერთებს, რომლებიც კომპლექსური იონების საკმაოდ მაღალი მდგრადობით ხასიათდებოდა. ნაკლებადმდგრადი, ხსნარში ადვილად დისოცირებადი ნაერთები კი ორმაგ მარილებად იწოდებოდა. შემდგომში ტერმინმა კომპლექსური ნაერთი ტრანსფორმაცია განიცადა. ამჟამად ორმაგ მარილებს განიხილავენ, როგორც ნაკლებადმდგრად კომპლექსურ ნაერთებს.

პირველი მეცნიერული თეორია, რომელმაც ვალენტურად გაჯერებული მარტივი მოლეკულების ურთიერთქმედებით კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნის ახსნა შეძლო, იყო 1893 წელს მოწოდებული შვეიცარიელი მეცნიერის ალფრედ ვერნერის კოორდინაციული თეორია. **ვერნერის თეორიის მიხედვით:**

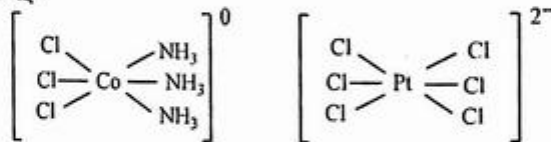
1) ატომებს შეუძლიათ გამოამყლავნონ არა მარტო ჩვეულებრივი ანუ მთავარი ვალენტობა, არამედ დამატებითი ანუ თანაური ვალენტობაც. სწორედ თანაური ვალენტობის გაჯერება ხდება კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნისას, ამასთან თუ მეტალთა კატიონების მთავარი ვალენტობის გაჯერება ხდება მხოლოდ უარყოფითად დამუხტული იონებით, თანაური ვალენტობის გაჯერება შეიძლება მოხდეს როგორც უარყოფითი იონებით, ისე ნეიტრალური მოლეკულებით.

2) ცენტრალური ადგილი კომპლექსურ ნაერთში უკავია კომპლექსნარმომქმნელს – დადებითად დამუხტულ იონს (ჩვეულებრივ, მეტალის). მის გარშემო განლაგებულია მასთან კოორდინირებული საპირისპირო ნიშნის იონები ან/და ნეიტრალური მოლეკულები, ე.წ. ლიგანდები.

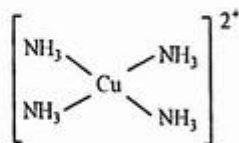
3) კომპლექსნარმომქმნელს ახასიათებს განსაზღვრული კოორდინაციული რიცხვი (პრ). კომპლექსნარმომქმნელის კოორდინაციული რიცხვი განისაზღვრება ბმების იმ საერთო რიცხვით, რომელიც დამყარებულია კომპლექსნარმომქმნელსა და ლიგანდს შორის. ყველაზე ხშირად გავრცელებული კოორდინაციული რიცხვებია 4 და 6. თუმცა მისი მნიშვნელობები სხვადასხვა შეიძლება იყოს. პრ-ის მინიმალური მნიშვნელობა ორის ტოლია. მაგალითად, განვიხილოთ კომპლექსნაერთი $[Ag(NH_3)_2]OH$, სადაც ვერცხლის კოორდინაციული რიცხვი ორის ტოლია, $[La(H_2O)_9](NO_3)_3$ -ში ლანთანის კოორდინაციული რიცხვი ცხრის ტოლია და ა. შ.

4) კომპლექსნარმომქმნელი მასთან კოორდინირებულ საპირისპირო ნიშნის იონებთან (მაგალითად, Cl^- , OH^- , Br^- , CN^- , SCN^-) ან ნეიტრალურ მოლეკულებთან, (მაგალითად, ამიაკი - NH_3 , N_2H_4 - ჰიდრაზინი, ეთილენდიამინი- $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, CO - ნახშირბადის მონოოქსიდი და სხვა) - ლიგანდებთან ერთად ქმნის კომპლექსური ნაერთის რთულ, ე.წ. კომპლექსურ ნაწილს ანუ შიგა სფეროს, რომელიც კომპლექსის ბირთვის წარმოადგენს. შიგა სფერო კომპლექსური ნაერთის ჩანერისას კვადრატული ფრჩხილით გამოიყოფა. კომპლექსის ბირთვი შეიძლება იყოს ნეიტრალური, დადებითად ან უარყოფითად დამუხტული.

მაგალითად:

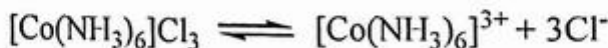


ნეიტრალური



როდესაც ბირთვი მუხტის მატარებელია, კომპლექსნაერთს აქვს გარე სფეროც: $[Co(NH_3)_6]^{3+}Cl_3$.

კომპლექსნაერთის ბირთვისა და გარე სფეროს შორის კავშირი იონური, ამიტომ მისი ხსნარი შეიცავს იონების სახით ბირთვისა და გარე სფეროს:



ე.ი. ზემოაღნიშნული კომპლექსნაერთი ხსნარში ოთხ იონს წარმოქმნის. ასეთი დისოციაცია არ ითვალისწინებს ბირთვის იონებად დაშლას.

ვერნერისეული მთავარი და თანაური ვალენტობით კომპლექსნარმომქმნელსა და ლიგანდს შორის დამყარებული კავშირები ერთნაირია როგორც ბუნებით, ისე სიმტკიცით. მაგალითად, $[PtCl_6]^{2-}$ -ში ქლორის ექვსივე იონი ერთნაირად არის დაკავშირებული პლატინასთან.

ვერნერის კოორდინაციული თეორია წარმოადგენდა მნიშვნელოვან და საინტერესო მიდგომას კომპლექსური ნაერთების კვლევისა და სინთეზის მიმართულებით. თუმცა ის ვერ ხსნიდა და არც შეეძლო აეხ-

სნა ქიმიური ბმის ბუნება (კავშირი კომპლექსნარმოქმნელსა და ლიგანდს შორის) აღნიშნულ ნაერთებში, რადგან იმ პერიოდში ამისთვის არც ექსპერიმენტული და არც თეორიული საფუძველი არ არსებობდა.

არსებობს კომპლექსური ნაერთების კოორდინაციული ფორმულების დადგენის სხვადასხვა ხერხი და მეთოდი:

1. მიმოცვლის რეაქციები. სწორედ ამ ხერხით იქნა დადგენილი $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ -ის სტრუქტურა. ამ ნაერთის ხსნარზე $AgNO_3$ -ის დამატებისას მის შედგენილობაში შემავალი ქლორის ყველა ატომი ილექება $AgCl$ -ის სახით, ე.ი. ქლორის ყველა ატომი გარე სფეროშია და ხსნარში იონურ მდგომარეობაშია. აქედან გამომდინარე ამ ნაერთის კოორდინაციული ფორმულაა $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ -ის ხსნარიდან $AgNO_3$ -ის ხსნარი ქლორის ატომების ნახევარს ლექავს, ე.ი. გარე სფეროში მხოლოდ ორი ქლორ-იონია $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, ხოლო $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ ქლორ-იონზე $AgNO_3$ -თან რეაქციას არ იძლევა. აქედან გამომდინარე მისი კოორდინაციული ფორმულაა $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

2. კომპლექსნაერთების (კომპლექსების) განზავებული ხსნარების მოლური ელექტროგამტარობის შესწავლა. კომპლექსნაერთთა ძლიერ განზავებული ხსნარების მოლური ელექტროგამტარობა განისაზღვრება წარმოქმნილი იონების რიცხვით და მუხტით.

3. კრისტალურ მდგომარეობაში მყოფი კომპლექსების აღნაგობის დადგენის საუკეთესო მეთოდს წარმოადგენს რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. მაგრამ ამისთვის საჭიროა კომპლექსის მიღება საკმაოდ მოზრდილი მონოკრისტალის სახით, რომელიც ყოველთვის არ არის შესაძლებელი.

გარდა ზემოთ განხილული კლასიკური მეთოდებისა, არსებობს კიდევ სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებიც (იხ. კვლევის ფიზიკური მეთოდების სახელმძღვანელოები).

6.2. კომპლექსური ნაერთების კლასიფიკაცია

კომპლექსნაერთების კლასიფიკაციას სხვადასხვა მკვლევარი კომპლექსთა სხვადასხვა ნიშან-თვისებას უდებს საფუძველად, ამიტომ არსებობს კომპლექსნაერთთა რამდენიმე ტიპი:

I. „ვერნერისეული“ კომპლექსები;

II. მეტალთა კარბონილები და მეტალორგანული ნაერთები.

მეორე ჯგუფს მიეკუთვნება კომპლექსნაერთები, რომლებშიც თუნდაც ერთი მეტალ-ნახშირბად ბმა არის, დანარჩენები კი პირველ ჯგუფს მიეკუთვნებიან (მათ შორის მეტალთა ციანიდებიც). მაგრამ კომპლექსნაერთთა თითოეულ აღნიშნულ ჯგუფს მრავალფეროვანი და მრავალრიცხოვანი ნაერთი მიეკუთვნება, რომლებიც კიდევ დამატებით კლასიფიკაციას საჭიროებს.

ნაერთთა განსაზღვრული კლასისადმი მიკუთვნების მიხედვით განასხვავებენ:

1) კომპლექსურ მჟავებს $H[AuCl_4]$, $H_2[SiF_6]$, $H_2[PtCl_4]$ და სხვ.

2) კომპლექსურ ფუძეებს, მაგ., $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ და სხვ.

3) კომპლექსურ მარილებს, მაგ., $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{NO}_3)_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ და სხვ.

ლიგანდების ბუნების მიხედვით განასხვავებენ:

1) აკვაკომპლექსებს, მაგალითად, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

2) ამინოკომპლექსებს (ამიაკატები) მაგალითად, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

3) აციდოკომპლექსებს, სადაც ლიგანდის როლში მჟაური ნაშთის ანიონებია: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ და ა.შ.

ამასთან, ლიგანდს შიდა კოორდინაციულ სფეროში შეიძლება ეკავოს ერთი ან რამდენიმე ადგილი, რაც იმას ნიშნავს, რომ ლიგანდი კომპლექსნარმომქმნელთან შეიძლება იყოს დაკავშირებული ერთი ან რამდენიმე ატომით. ლიგანდის იმ ატომს, რომელიც ახორციელებს კავშირს კომპლექსნარმომქმნელთან დონორულ ატომებს ეძახიან. ლიგანდში არსებული დონორული ატომების რიცხვი (ე.ი. იმ ატომების რიცხვი, რომლებითაც ლიგანდი დაკავშირებულია კომპლექსნარმომქმნელთან) განსაზღვრავს მის დენტანტობას.

ამის მიხედვით განასხვავებენ მონო-, ბი-, ტრი- და ა.შ. პოლიდენტანტურ (ამბიდენტურ) ლიგანდებს.

მონოდენტანტური ლიგანდებია: Cl^- , F^- , H_2O , OH^- , NH_3 , და ა. შ.

ბიდენტანტურია (როცა ლიგანდი ორი ატომით არის დაკავშირებული კომპლექსნარმომქმნელთან) ეთილენდიამინი $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. მისი მოლეკულა კომპლექსნარმომქმნელს აზოტის ორი ატომით უკავშირდება. ლიგანდებს, რომლებიც 3 ან მეტი ატომით არის დაკავშირებული კომპლექსნარმომქმნელთან, უწოდებენ პოლიდენტანტურს (მაგალითად, ეთილენდიამინტეტრამარმჟავა).

კომპლექსური იონის მუხტი კომპლექსნარმომქმნელისა და ლიგანდების მუხტების ალგებრული ჯამის ტოლია. მაგალითად, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{OH}]_2$ -ში კომპლექსური იონის მუხტი უდრის: $(+2) + (4 \cdot 0) = +2$. კომპლექსური იონი შეიძლება იყოს როგორც კატიონი, ისე ანიონი.

კომპლექსური იონის მუხტის მიხედვით კომპლექსნაერთები შეიძლება იყოს:

1. კატიონური: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ და სხვ.

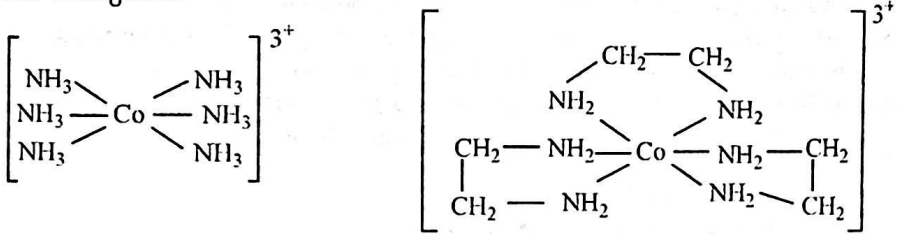
2. ანიონური: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ და სხვ.

არსებობს, აგრეთვე, ნეიტრალური კომპლექსნაერთები, მაგალითად, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ და სხვ. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ნეიტრალურ კომპლექსნაერთებს გარე სფერო არა აქვთ. იონური ტიპის კომპლექსნაერთებიდან ერთნი დისოცირდებიან, როგორც მჟავები, მაგალითად, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$; მეორენი, როგორც ფუძეები მაგალითად, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ და მესამენი, როგორც მარილები, მაგ., $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. იონური სტრუქტურა სხვა მეთოდებთან ერთად დასტურდება კომპლექსნაერთების ხსნართა ელექტროგამტარობის გაზომვით. ცნობილია კომპლექსნაერთები - არაელექტროლიტები, მაგალითად, $\text{Fe}(\text{CO})_5$; $\text{Ni}(\text{CO})_4$ და სხვ.

კომპლექსნაერთებს, რომლებშიც კომპლექსნარმომქმნელი და პოლიდენტანტური ლიგანდი ციკლს წარმოქმნის, ხელატური კომპლექსი ეწოდება. ამასთან პოლიდენტანტური ლიგანდის კავშირი კომ-

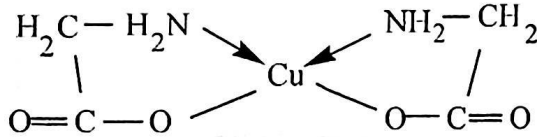
პლექსნარმომქმნელთან უფრო მტკიცეა, ვიდრე იმავე დონორული ატომით დამყარებული კავშირი მონოდენტატურ ლიგანდთან. ამ მიზეზით გაზრდილ კომპლექსნაერთის მდგრადობას – ხელატიფექტს უწოდებენ.

მაგალითად, კობალტის კომპლექსნაერთი ეთილენდიამინთან გაცილებით დიდი მდგრადობით ხასიათდება, ვიდრე კობალტის კომპლექსნაერთი ამიაკთან:

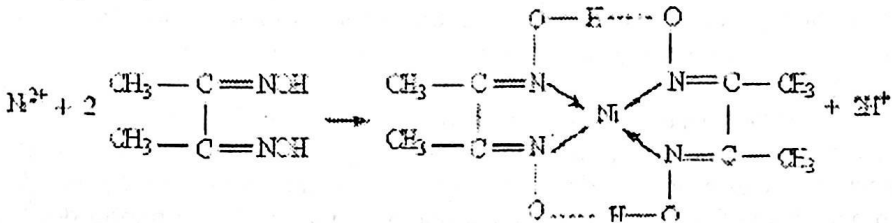


ხელატებს, რომლებშიც ლიგანდსა და კომპლექსნარმომქმნელს შორის ბმა დამყარებულია ერთდროულად, როგორც გაუწყვილებელი, ისე წყვილი ელექტრონების ხარჯზე (დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით), შიგაკომპლექსური (ან შიდაკომპლექსური) ნაერთები ეწოდება.

უმარტივესი ხელატური ნაერთია ამინოძმარმყავას (გლიცინის) კომპლექსი Cu^{2+} -თან:



შიგაკომპლექსურ ნაერთს მიეკუთვნება აგრეთვე ნიკელის დიმეთილგლიოქსიმატი (ალმოაჩინა რუსმა მეცნიერმა ჩუგაევმა 1905 წელს – გამოიყენება Ni^{2+} და Pd^{2+} რაოდენობრივი განსაზღვრისთვის – კომპლექსონომეტრია):

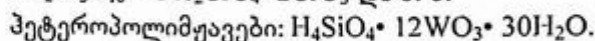
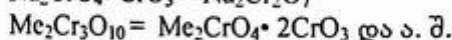
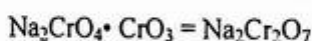


შიგაკომპლექსურ ნაერთებს მიეკუთვნება ჩვენ მიერ ზემოთ განხილული ჰემოგლობინი და ქლოროფილი. ისინი შეიცავენ ტეტრადენტურ მაკროციკლს – პორფირინულ დაჯგუფებას.

კომპლექსნაერთთა განსხვავებულ ტიპებს წარმოადგენს პოლიჰალოგენიდები, პოლიმყავები და მათი მარილები. პოლიჰალოგენიდებში ცენტრალურ იონს წარმოადგენს ჰალოგენის ანიონი, რომელთანაც კოორდინირებულია იგივე ან სხვა ჰალოგენის მოლეკულები. მაგ., $\text{K}[\text{J}(\text{J}_2)_3]$. აღნიშნული კომპლექსი მიიღება J_2 -ის გახსნით KJ -ის ხსნარში (იოდი წყალში ცუდად იხსნება, მაგრამ კარგად იხსნება KJ -ის ხსნარში. ამ შემ-

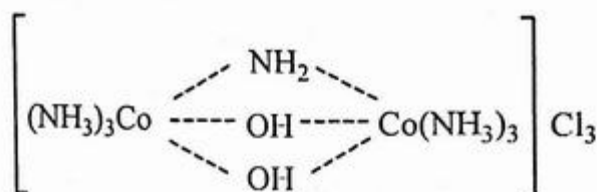
თხვევაში J_2 -ის მოლეკულები როგორც ლუისის მჟავა (ელექტრონული წყვილის აქცეპტორი) მოქმედებს იოდიდ იონებთან, როგორც ლუისის ფუძესთან (ელექტრონული წყვილის დონორი).

პოლიმჟავები წარმოადგენს ანიონური ტიპის კომპლექსებს, რომლებიც შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ჟანგბადიანი მჟავის ანიონთან მჟავის ანჰიდრიდის მიერთების პროდუქტი. ხოლო იმის მიხედვით, არის თუ არა იგივე ან სხვა მჟავას ანჰიდრიდის შეერთების პროდუქტი, განასხვავებენ იზოპოლიმჟავებს და მის მარილებს და ჰეტეროპოლიმჟავებს და მის მარილებს. მაგალითად, ნატრიუმის დიქრომატი იზოპოლიქრომატია, ის არის Na_2CrO_4 -თან CrO_3 -ის მიერთების პროდუქტი:



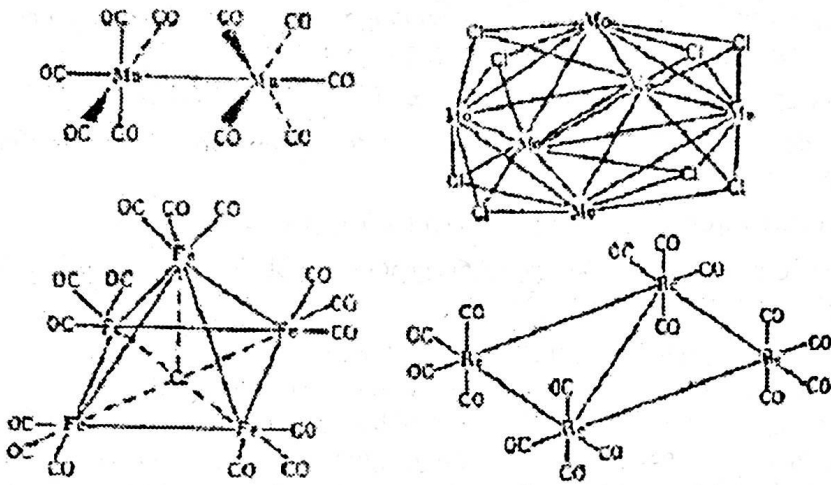
კომპლექსების განსხვავებულ სახეობას წარმოადგენს მრავალბირთვიანი კომპლექსები, რომლებიც თავის მხრივ ორგვარია:

1. როდესაც კომპლექსში არის ერთზე მეტი კომპლექსწარმოქმნელი და ისინი ერთმანეთთან გარკვეული ატომებით ან ატომთა ჯგუფებით (ე. წ. „ხიდურებით“) არიან დაკავშირებული:



2. მრავალბირთვიანი კომპლექსები, სადაც მეტალის ატომები ერთმანეთთან უშუალოდ არიან ბმული, ასეთ მრავალბირთვიან კომპლექსებს კლასტერები ეწოდება (9.2). ისინი ჩვეულებრივი მონობირთვილი კომპლექსებისაგან სრულიად განსხვავებული ნაერთებია.

კვლევის თანამედროვე მეთოდების გამოყენებამ ცხადყო, რომ მათ მიმართ კოორდინაციული ნაერთების შესახებ არსებული თეორიის გამოყენება შეუძლებელია, ამიტომ კლასტერების ქიმია ახალ, დამოუკიდებელ დარგად ჩამოყალიბდა. ამ ნაერთების გამოყენების პერსპექტივები იმდენად მრავალმხრივია, რომ მათი გამოყენების გზების ძიებაში ბუნებისმეტყველების ყველა დარგის სპეციალისტია ჩართული.



ნახაზი 6.2. ზოგიერთი არაორგანული კლასტერის სტრუქტურა

6.3. კომპლექსნაერთების ნომენკლატურა

კომპლექსნაერთის სახელწოდების შედგენისას ჯერ მიუთითებენ ლიგანდებს, შემდეგ კი კომპლექსნარმოქმნელს, თუ კომპლექსი სხვადასხვა ლიგანდს შეიცავს, პირველად ანიონები აღინიშნება, შემდეგ კი ნეიტრალური მოლეკულები. ანიონების ჩამოთვლა ხდება ასეთი მიმართულებით: მარტივი, შემდეგ რთული. $K_3[Fe(CN)_6]$ კალიუმის ჰექსაციანოფერატი – ანიონური კომპლექსი.

ანიონურ კომპლექსნაერთებში კომპლექსნარმოქმნელის სახელწოდებას ემატება დაბოლოება „ატი“.

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ – კატიონური კომპლექსი ჰექსამინოქრომის (III) ქლორიდი.

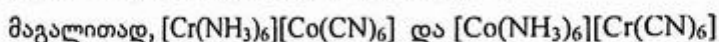
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – ნეიტრალური კომპლექსი დიქლოროდიამინოპლატინა (II) და სხვა.

6.4. კომპლექსნაერთების იზომერია

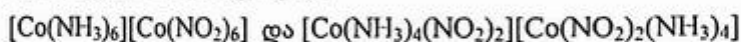
კომპლექსნაერთთა მრავალრიცხოვნების ერთ-ერთი მიზეზი მათი იზომერიის ტიპების სიმრავლეც არის.

კომპლექსებისთვის დამახასიათებელ იზომერთა ტიპები შეიძლება ორ ძირითად ჯგუფად დავყოთ: იზომერია, რომელიც დაკავშირებულია შიგა კოორდინაციული სფეროს შედგენილობის შეცვლასთან (იონიზაციური, კოორდინაციული, ჰიდრატული და ა.შ.) და იზომერია, რომლის დროსაც კომპლექსის შიდა სფეროს შედგენილობა და კოორდინირებულ ლიგანდთა აღნაგობა არ იცვლება (გეომეტრიული, ოპტიკური და ა.შ.).

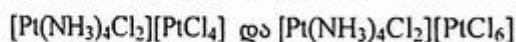
კოორდინაციული იზომერია დამახასიათებელია კატიონურ-ანიონური კომპლექსებისთვის. ისინი ერთმანეთისაგან კომპლექსურ იონებში ლიგანდთა განაწილებით განსხვავდებიან:



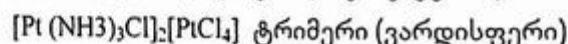
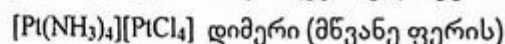
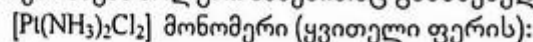
შეიძლება ორივე კომპლექსურ იონში ერთი და იგივე ელემენტი იყოს კომპლექსნარმოქმნელი:



კომპლექსური იონების ცენტრალურ იონებს შეიძლება ჟანგვის ხარისხები ჰქონდეთ განსხვავებული:



კოორდინაციული პოლიმერები ერთმანეთისაგან კომპლექსურ იონებში ლიგანდთა განაწილებით განსხვავდებიან, რაც, როგორც აღვნიშნეთ, დამახასიათებელია აგრეთვე კოორდინაციული იზომერებისთვის, მაგრამ მათგან განსხვავებით, კოორდინაციული პოლიმერები ერთმანეთისაგან მოლური მასებითაც განსხვავდებიან. მაგალითად:

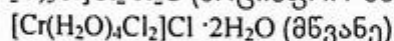
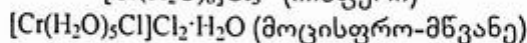
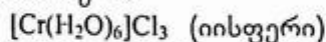


კოორდინაციული პოლიმერების შედგენილობა და აღნაგობა განისაზღვრება მათი ქიმიური თვისებების, ორგანულ გამხსნელებში მოლური მასების, მოლური ელექტროგამტარობის შესწავლითა და ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით.

ჰიდრატული იზომერები განსხვავდებიან ნაერთის შედგენილობაში შემავალი წყლის მოლეკულების ფუნქციით, რაშიც იგულისხმება შიდა და გარე კოორდინაციულ სფეროებში წყლის მოლეკულების განსხვავებული განაწილება.

ჰიდრატული იზომერია – ეს ტერმინი პირველად ვერნერის მიერ იქნა გამოყენებული აკვაკომპლექსებისთვის. ამ ტიპის იზომერიის უფრო ზოგადი ტერმინია სოლვატური იზომერია.

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ამ ემპირიულ ფორმულას პასუხობს ფერით განსხვავებული სამი ჰიდრატული იზომერი:



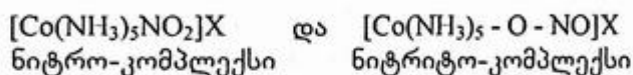
ჰიდრატული იზომერებია აგრეთვე $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ და $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$. აღნიშნული იზომერების აღნაგობის შესახებ მსჯელობენ მიღების მეთოდების მიხედვით და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის საფუძველზე.

იონიზაციური იზომერია. იზომერიის ეს სახე ძალიან ახლოს დგას ჰიდრატულ იზომერიასთან. ამ უკანასკნელისგან განსხვავებით, იონიზაციური იზომერები ერთმანეთისაგან შიდა და გარე სფეროებს შორის იონთა განაწილებით განსხვავდებიან:

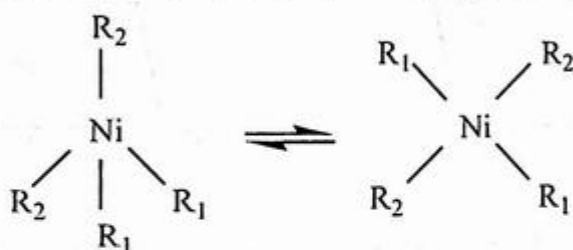


ბმის იზომერია. ამ ტიპის იზომერები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან კომპლექსნარმომქმნელთან ლიგანდის, რომელიც რამდენიმე დონორულ ცენტრს შეიცავს, დაკავშირების ხერხით.

მაგალითად, NO_2^- (ნიტრიტ-იონი) კომპლექსნარმომქმნელთან შეიძლება კოორდინირდეს აზოტის ან ჟანგბადის ატომით. პირველ შემთხვევაში მიიღება ნიტროკომპლექსები, მეორე შემთხვევაში კი ნიტრიტო-კომპლექსები:



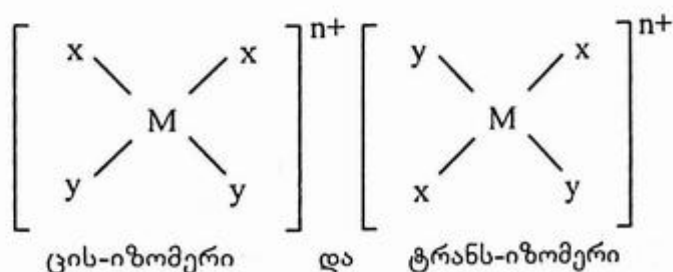
კონფორმაციული იზომერია განპირობებულია ზოგიერთი კომპლექსის უნარით, შეიცვალოს კოორდინაციული პოლიედრის ფორმა, მაგალითად, ტეტრაედრიდან გადავიდეს „ბრტყელ“ კვადრატში:

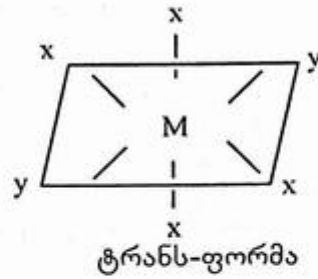
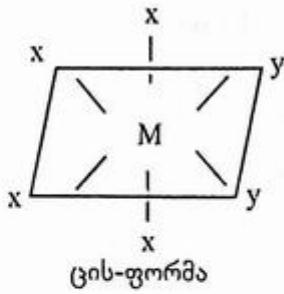


გეომეტრიული იზომერია. ასეთი იზომერიის არსებობისთვის აუცილებელი პირობაა ბრტყელკვადრატულ ან ოქტაედრულ კომპლექსებში სხვადასხვა ტიპის ჩამნაცვლებლების არსებობა (კომპლექსნაერთებში ერთნაირი ლიგანდებით ან ოთხიდან და ექვსიდან მხოლოდ ერთი განსხვავებული ლიგანდის შემთხვევაში, ასეთი იზომერია არ არსებობს).

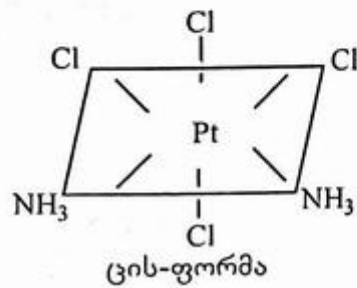
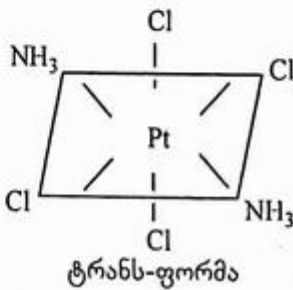
გეომეტრიული იზომერია არ ახასიათებს ტეტრაედრულ კომპლექსებს. გეომეტრიული იზომერიის ერთ-ერთი სახეობა არის ცის-ტრანს იზომერია. ცის-იზომერებში ერთნაირი ლიგანდები ერთ მხარეს არის (მეზობლად), ტრანს-იზომერებში კი – მოპირდაპირე მხარეს.

კომპლექსნაერთებში შედგენილობით $[\text{MX}_3\text{Y}]^{n+}$ და $[\text{MX}_5\text{Y}]^{n+}$ X-ჯგუფის კიდევ ერთი Y-ით ჩანაცვლებას მივყავართ $[\text{MX}_2\text{Y}_2]^{n+}$ და $[\text{MX}_4\text{Y}_2]^{n+}$ შედგენილობამდე, რომლებიც არსებობენ ასეთი იზომერების სახით:



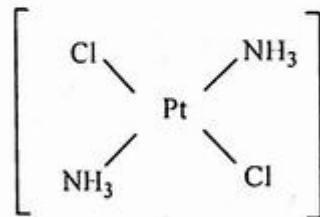
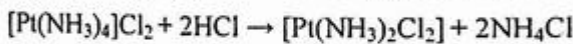


მაგალითად, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ არსებობს ორი იზომერული ფორმის სახით, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან ფერითა და სხვა თვისებებით.

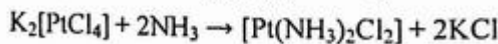


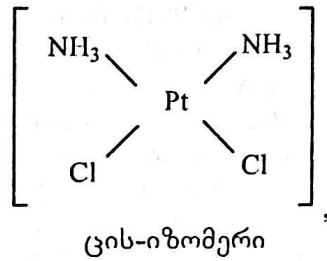
ასეთი ტიპის იზომერია დამახასიათებელია ძირითადად VIII ჯგუფის მეტალბებისთვის, აგრეთვე ქრომისთვის, სპილენძისთვის და ა.შ. ზემოაღნიშნული კომპლექსები შეიძლება იყოს კატიონური, ანიონური და ნეიტრალურიც. ასეთ იზომერებში შეინიშნება ლიგანდთა ძლიერი ურთიერთგავლენა, განსაკუთრებით როცა ლიგანდები ერთმანეთის მიმართ ტრანს-მდგომარეობაშია. ეს მოვლენა აღმოჩენილ იქნა ჩერნიაევის მიერ და ცნობილია ტრანს-გავლენის სახელწოდებით. ამ მოვლენის არსი მდგომარეობს ლიგანდსა და კომპლექსნარმოქმნელს შორის ბმის გაძლიერებაში ან შესუსტებაში ამ ლიგანდის მიმართ ტრანს-მდგომარეობაში მყოფი სხვა ლიგანდის გავლენით.

მაგალითად, განვიხილოთ Pt(II)-ის იზომერები. ტეტრაამინოპლატინა(II)-ის გაცხელებით კონც. HCl-თან მიიღება ტრანს-იზომერი:

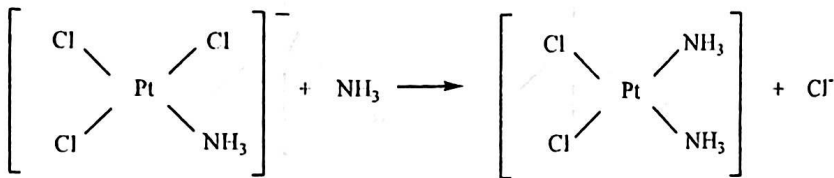
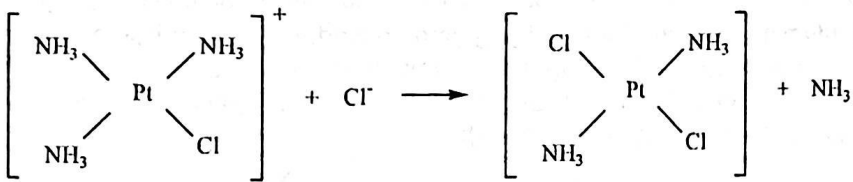
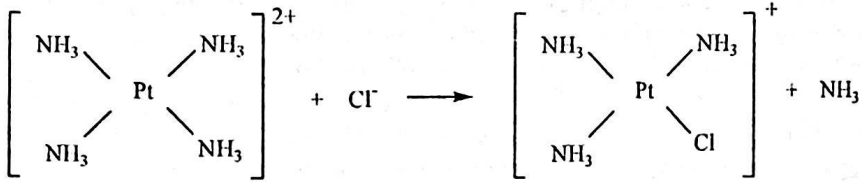


ხოლო $K_2[PtCl_4]$ -ზე NH_3 -ის მოქმედებით – ცის-იზომერი:

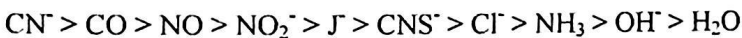




ეს შეიძლება აიხსნას Cl^- -იონის უფრო ძლიერი ტრანს-გავლენით NH_3 -ის მოლეკულასთან შედარებით.



ტრანს-გავლენის ძალის მიხედვით მიღებულია ლიგანდთა ასეთი თანმიმდევრობა:



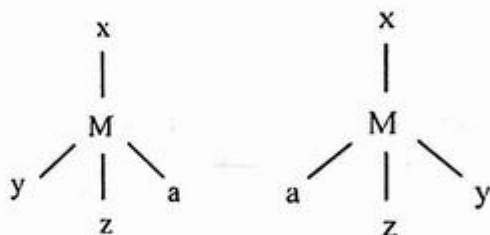
მარცხნიდან მარჯვნივ ტრანს-გავლენა მცირდება. ყოველი მარცხნივ მდგომი ლიგანდი ხელს უწყობს მის მიმართ ტრანს-მდგომარეობაში მყოფი, მარჯვენა ლიგანდის გააქტიურებას (მაგალითად, ჩანაცვლების რეაქციებში შესვლის უნარს), მარჯვნივ მდგომი ლიგანდი კი, პირიქით, აძლიერებს მის მიმართ ტრანს-მდგომარეობაში მყოფი ლიგანდის კავშირს კომპლექსნარმომქმნელთან, ე.ი. ასუსტებს მის რეაქციისუნარიანობას, ე.ი. Cl^- -იონი მის მიმართ ტრანსმდგომარეობაში მყოფ NH_3 -ის მოლეკულას ააქტიურებს, NH_3 კი პირიქით, მის მიმართ ტრანს-მდგომარეობაში მყოფ Cl^- -იონის კავშირს განამტკიცებს კომპლექსნარმომქმნელთან.

ტრანს-გავლენა ძირითადად Pt(II)-ის კომპლექსებისთვის იქნა შესწავლილი, მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ის დამახასიათებელია აგრეთვე Pt(IV), Cr(III), Fe(III), Co(III), Au(III) და ა.შ. კომპლექსებისთვისაც. ამასთან, თოთოეული კომპლექსნარმომქმნელისთვის (განსაზღვრული ჟანგის ხარისხით) არსებობს ტრანს-გავლენის საკუთარი რიგი, რომელიც დაახლოებით ახლოსაა ზემოთ მოყვანილ რიგთან.

ტრანს-გავლენა არის ელექტრული ეფექტი და დაკავშირებულია კომპლექსურ იონში ელექტრონული სიმკვრივის ცვლილებასთან. როცა ლიგანდი ძლიერად იზიდავს ცენტრალურ ატომთან მაკავშირებელი ბმის π -ელექტრონულ სიმკვრივეს, მაშინ ტრანს-მდგომარეობაში მყოფ ლიგანდსა და კომპლექსნარმომქმნელს შორის შესაბამისად მცირდება ელექტრონული სიმკვრივე და ამის შედეგად, M-L-ის π -კავშირი სუსტდება, რაც ლიგანდის რეაქციისუნარიანობის ზრდას იწვევს.

ოპტიკური იზომერია. ოპტიკური იზომერიის ცნების ქვეშ გვესმის ნივთიერების მიერ პოლარიზებული სხივის სიბრტყის ბრუნვის უნარი. ოპტიკურ იზომერებს ყველა სხვა თვისება ერთნაირი აქვთ; მათ განსხვავებული აქვთ მხოლოდ პოლარიზებული სხივის სიბრტყის ბრუნვის მიმართულება (საათის ისრის ან მისი საწინააღმდეგო). ოპტიკური იზომერები „შეუთავსებელ“, ერთმანეთის სარკულ გამოსახულებებს წარმოადგენენ.

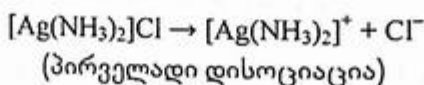
კომპლექსნაერთებში ოპტიკური იზომერია ვლინდება მაშინ, როდესაც კომპლექსნარმომქმნელი ოთხ სხვადასხვა ლიგანდთან, ან ორ ასიმეტრიულ ბიდენტატურ ლიგანდთან არის დაკავშირებული (ასეთ სტრუქტურას ხირალური ენოდება):



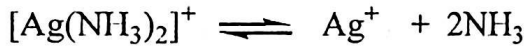
ოპტიკური აქტიურობა დამახასიათებელია აგრეთვე ასიმეტრიული ლიგანდების მქონე შიდაკომპლექსური ნაერთებისთვის.

6.5. კომპლექსნაერთების მდგრადობა ხსნარში

როგორც ცნობილია, კომპლექსის გარე სფეროს ნაწილაკები შიგა სფეროსთან იონური ბმით არის დაკავშირებული, ამიტომ მათი დისოციაცია წყალხსნარებში ადვილად ხდება, დაახლოებით ისე, როგორც ძლიერ ელექტროლიტებში. ამ დისოციაციას პირველადს უწოდებენ. ეს პროცესი შეუქცევადია:



მაგრამ ვინაიდან შიგა სფეროს ნანილაკების (კომპლექსნარმოქმნელის და ლიგანდების) კავშირი მნიშვნელოვნად მტკიცეა, ამიტომ შიგა სფეროს დისოციაცია უმნიშვნელო ხარისხით ხდება (საუბარია მდგრად კომპლექსებზე). ეს პროცესი

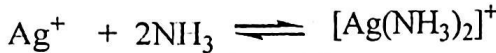


შექცევადია და ხასიათდება არადისოცირებულ კომპლექსურ იონებსა და ნარმოქმნილ იონებს შორის წონასწორობით. ამ ხსნარზე რომელიმე ქლორიდის ხსნარის დამატებისას AgCl -ის ნალექი არ გამოიყოფა (AgCl -ის ხსნადობის ნამრავლია $1.8 \cdot 10^{-10}$), რაც ამ ხსნარში Ag^+ -იონების უმნიშვნელო კონცენტრაციის მანიშნებელია. იგივე ხსნარზე KJ -ის ხსნარის დამატებისას გამოიყოფა AgJ -ის ნალექი (ხსნადობის ნამრავლი $1 \cdot 10^{-16}$), ხოლო H_2S -ის გატარებისას Ag_2S -ის ნალექი (ხსნადობის ნამრავლი $1 \cdot 10^{-51}$). მიმდინარე პროცესები შემდეგი განტოლებით გამოისახება:



ე.ი. თუმცა უმნიშვნელო რაოდენობით, მაგრამ მაინც არის ამ ხსნარში Ag^+ -იონები.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -იონის დისოციაციის პროცესი, ამავე დროს შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ამ კომპლექსური იონის ნარმოქმნის რეაქცია:



მოქმედ მასათა კანონის საფუძველზე ამ სისტემის წონასწორობის კონსტანტა:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (6.1)$$

K -ს მნიშვნელობით შეიძლება მსჯელობა კომპლექსის მდგრადობაზე, ამიტომ აღნიშნულ მუდმივას კომპლექსის მდგრადობის მუდმივა უწოდეს. რაც უფრო გადახრილია წონასწორობა კომპლექსის ნარმოქმნის მხარეს, მით უფრო მაღალი იქნება $K_{\text{მდგ}}$ -ის მნიშვნელობა:

$$K_{\text{უმდგ}} = \frac{1}{K_{\text{მდგ}}} \quad (6.2)$$

$K_{\text{მდგ}}$ -ის შეზღუდვებულ სიდიდეს უმდგრადობის მუდმივას უწოდებენ. ის კომპლექსის დისოციაციის პროცესის წონასწორობის მუდმივას წარმოადგენს. რაც უფრო ნაკლებია უმდგრადობის მუდმივას მნიშვნელობა, მით უფრო მდგრადია კომპლექსი.

6.6. ქიმიური ბმის ბუნება კომპლექსნაერთებში

6.6.1. კომპლექსნაერთების აღწერა ვალენტური ბმების თეორიის თვალსაზრისით

კომპლექსური ნაერთების თვისებებისა და წარმოქმნის მექანიზმის ასახსნელად მრავალი თეორია გამოიყენება. მათ შორის, ისტორიული თვალსაზრისით, ერთ-ერთი პირველია ვალენტური ბმების (ვბ) მეთოდი, რომელიც კომპლექსებისთვის პირველად პოლინგმა გამოიყენა. ის წარმოადგენს ლუისი-ლანგმიური-სიჯვიკის კოორდინაციული თეორიის პირდაპირ განვითარებას. კომპლექსნაერთების აღნაგობის თეორია წარმოიშვა მცდელობიდან გაეცათ პასუხი კითხვაზე, თუ რატომ შეუძლია ბევრ მდგრად მოლეკულას კომპლექსნარმოქმნელთან მიერთება.

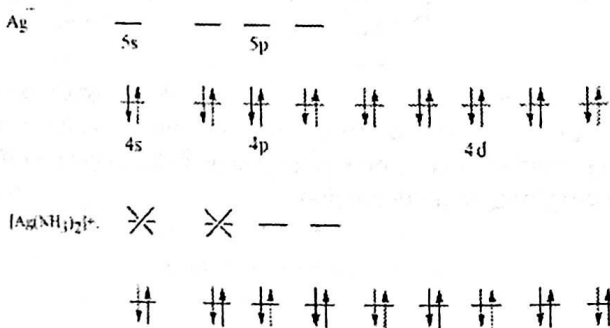
ეს თეორია ამჟამადაც ინარჩუნებს გარკვეულ მნიშვნელობას კომპლექსნაერთების სტერეოქიმიის, მაგნიტური და ზოგიერთი სხვა თვისებების ახსნისათვის.

ამ თეორიის მიხედვით, კომპლექსნაერთების წარმოქმნა კომპლექსნარმოქმნელებსა და ლიგანდებს შორის დონორულ-აქცეპტორული [ლუისის ფუძის (ლიგანდის), როგორც ელექტრონული წყვილების დონორისა და ლუისის მჟავას (კომპლექსნარმოქმნელი), როგორც ელექტრონული წყვილების აქცეპტორის] ურთიერთქმედების ხარჯზე მიმდინარეობს. დამყარებულ კოვალენტურ ბმებს შორის, მინიმუმ, ერთი მაინც უნდა იყოს წარმოქმნილი დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით. ბმა ხორციელდება აქცეპტორის თავისუფალი ორბიტალებისა და დონორის ელექტრონული წყვილებით დასახლებული ორბიტალების გადაფარვით. ამასთან, კომპლექსნარმოქმნელის თავისუფალი ორბიტალები, რომლებიც ბმების წარმოქმნაში მონაწილეობენ (ძირითადად ენერგეტიკულად არაეკვივალენტური არიან), განიცდიან ჰიბრიდიზაციას. მიღებული ჰიბრიდული ორბიტალები ერთმანეთისაგან მხოლოდ სივრცეში მიმართულებით განსხვავდებიან. ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი ჰიბრიდული ორბიტალების რიცხვის ტოლია, ხოლო კომპლექსის სტრუქტურა ჰიბრიდული ორბიტალების რიცხვით განისაზღვრება.

ავსნათ ვბ მეთოდით რამდენიმე კომპლექსის წარმოქმნა.

$[Ag(NH_3)_2]^+$ -ის წარმოქმნა:

Ag^+ -იონის ელექტრონული კონფიგურაცია თავისუფალ მდგომარეობაში ასეთია:

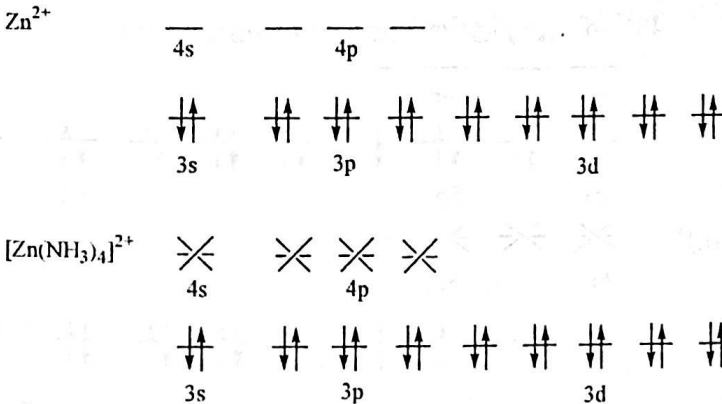


ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს ცენტრალური ატომის s და p ორბიტალების ჰიბრიდიზაციას (sp -ჰიბრიდიზაცია), რასაც შეესაბამება კოორდინაციული რიცხვი 2 და კომპლექსის წრფივი აღნაგობა.

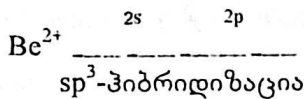
ოთხის ტოლი კოორდინაციული რიცხვის შემთხვევაში კომპლექსნაერთს შეიძლება ჰქონდეს ტეტრაედრული ან ბრტყელი კვადრატის ფორმა. განვიხილოთ ამონიუმის იონის წარმოქმნა. ამიაკის აზოტი იმყოფება sp^3 -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში, რომელსაც შეესაბამება ტეტრაედრის წვეროებისკენ მიმართული ოთხი ჰიბრიდული ორბიტალი, რომელთაგან ერთ-ერთზე არსებული წყვილი ელექტრონის ხარჯზე ამიაკის აზოტი იერთებს H^+ -იონს ამონიუმის იონის წარმოქმნით $[NH_4]^+$, წარმოქმნილ ნაწილაკს ტეტრაედრის ფორმა აქვს. ასეთივე აღნაგობა აქვს $[BF_4]^-$ -იონსაც, რომელშიც ელექტრონული წყვილების დონორი F^- -იონებია, ხოლო აქცეპტორი – sp^3 -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში მყოფი ბორის ატომი.

იგივე გეომეტრიული კონფიგურაცია აქვს თუთიის ქვავჯუფის ელემენტების ზოგიერთ კომპლექსს. მაგალითად, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2-}$ და ა.შ.

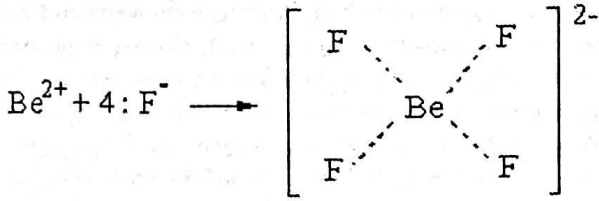
Zn^{2+} -იონს თავისუფალი აქვს 4s და 4p ორბიტალები, რომლებიც განიცდიან ჰიბრიდიზაციას, რასაც, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, შეესაბამება ტეტრაედრის წვეროებისაკენ მიმართული ენერგეტიკულად ეკვივალენტური ოთხი ორბიტალი, რომლებზეც ხდება ლიგანდის ელექტრონული წყვილების ჩასახლება. გამომდინარე აქედან, აღნიშნულ კომპლექსურ იონს ტეტრაედრული აღნაგობა აქვს:



$[BeF_4]^{2-}$ ტეტრაედრული იონის წარმოქმნა შეიძლება შემდეგი სქემით წარმოვადგინოთ:



Be^{2+} იონს აქვს თავისუფალი 2s- და 2p-ორბიტალები. ისინი წარმოადგენენ იმ ოთხი ელექტრონული წყვილის აქცეპტორს, რომელსაც იძლევა ფთორიდ-იონები:

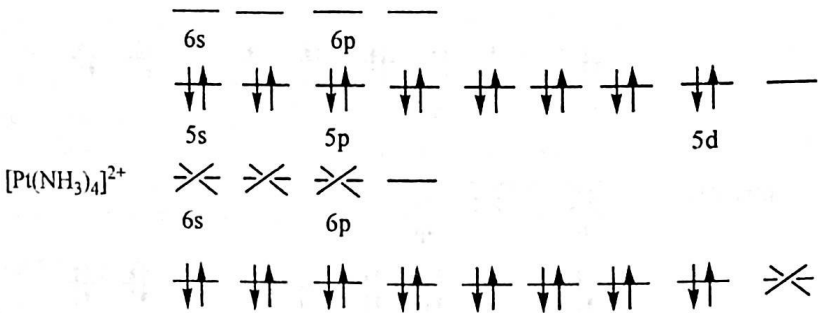


$[\text{BeF}_4]^{2-}$ კომპლექსური იონის ტეტრაედრული აგებულება ეფუძნება ბერილიუმის ვალენტური ორბიტალების sp^3 -ჰიბრიდიზაციას.

გაცილებით მტკიცე ბმები წარმოიქმნება, როცა ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს d-ორბიტალები, ამიტომ d-ელემენტები ტიპური კომპლექს-წარმომქმნელებია. d-ორბიტალების ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობისათვის აუცილებელია ცენტრალურ ატომს ჰქონდეს თავისუფალი, ნაწილობრივ თავისუფალი ან არაგანწყვილებული ელექტრონებით შევსებული d-ორბიტალები.

განვიხილოთ d ელემენტების (რომელთაც ორბიტალებიდან ელექტრონებით შევსებული აქვთ ოთხი) კომპლექსები ოთხის ტოლი კოორდინაციული რიცხვით. ისინი ლიგანდთა ელექტრონებისთვის იყენებენ $(n-1)d, ns$; ხოლო np ორბიტალებიდან ორს, ე.ი. ადგილი აქვს კომპლექს-წარმომქმნელის dsp^2 ორბიტალების ჰიბრიდიზაციას. მაგალითად, განვიხილოთ კომპლექსი $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

Pt^{2+} -ის ელექტრონული კონფიგურაცია



dsp^2 ჰიბრიდიზაცია

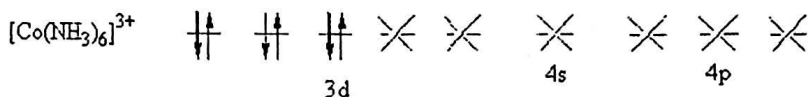
აღნიშნული ტიპის ჰიბრიდიზაციას შეესაბამება კვადრატული კოორდინაცია, ლიგანდები განლაგებულია კვადრატის წვეროებში. კომპლექსი დიამაგნიტურია (არ არის გაუნწყვილებელი ელექტრონები).

კომპლექსის მაგნიტური თვისებები განისაზღვრება ორბიტალებზე ელექტრონების ჩასახლების ხასიათით, გაუნწყვილებელი ელექტრონების არსებობის შემთხვევაში კომპლექსი პარამაგნიტურია, ხოლო ასეთი ელექტრონების არარსებობისას – დიამაგნიტური.

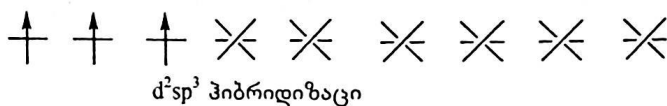
ექვსის ტოლ კოორდინაციულ რიცხვს შეესაბამება ოქტაედრული აღნაგობა. განვიხილოთ კომპლექსი, რომელიც ოქტაედრულია და დია-

მაგრამ ბევრი კომპლექსის აღნაგობის ახსნა ამ მიდგომითაც არ ხერხდება. მაგალითად, აღმოჩნდა, რომ Ni(II)-ის ყველა ოქტაედრული კომპლექსი პარამაგნიტურია, ამავე დროს ყველა მათგანის „იონურის-თვის“ მიკუთვნება შეუძლებელია, რადგან Ni²⁺-ის კომპლექსები ბევრი კინეტიკურად „ინერტულია“ (ლიგანდების მიმოცვლა ძნელად მიმდინარეობს, გაძნელებული მიმოცვლა კოვალენტური ძალების დამახასიათებელია, ამიტომ აუცილებელია ასეთი კომპლექსებისთვის დონორულ-აქცეპტორული ურთიერთქმედების გათვალისწინება).

ვალენტური ბმების მეთოდს ასეთი შემთხვევებისთვის შემოაქვს შიგა და გარეორბიტალური კომპლექსების ცნება. ერთიც და მეორეც წარმოიქმნება დონორულ-აქცეპტორული ურთიერთქმედებით, იმ განსხვავებით, რომ ერთ შემთხვევაში ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს (n-1)d ორბიტალები (შიგაორბიტალური), მეორე შემთხვევაში კი nd ორბიტალები (გარეორბიტალური), რომელთაც შიგა d ორბიტალებთან შედარებით მაღალი ენერგია აქვთ. თუმცა, ყველა წინააღმდეგობის ახსნა ამ მიდგომითაც შეუძლებელი აღმოჩნდა.



d^2sp^3 ჰიბრიდიზაცია



მათ შორის პირველი დიამაგნიტურია, მეორე – პარამაგნიტური.

როგორც განხილული მაგალითებიდან ჩანს, ვალენტური ბმის მეთოდს კომპლექსური ნაერთების ბევრი თვისების ახსნა არ შეუძლია. მაგალითად, ის ვერ ხსნის, თუ რატომ ხდება ზოგიერთ კომპლექსში გაუნყვილებელი ელექტრონების შენარჩუნება და მაღალსპინური კომპლექსების წარმოქმნა. ეს მეთოდი ვერ ხსნის კომპლექსების შთანთქმის სპექტრებს, არ ითვალისწინებს კომპლექსწარმომქმნელსა და ლიგანდს შორის π-დატიური ურთიერთქმედების არსებობას, რომელიც მნიშვნელოვნად ზრდის კომპლექსების მდგრადობას. ეს მეთოდი საერთოდ ვერ ხსნის „სენდვიჩური“ და ზოგიერთი სხვა რთული კომპლექსების აღნაგობას.

6.6.2. კრისტალური ველის თეორია

კრისტალური ველის თეორია ემყარება ცენტრალურ იონსა და ლიგანდებს შორის ურთიერთქმედების ელექტროსტატიკურ ხასიათს. ამ თეორიის მიხედვით, კომპლექსწარმომქმნელსა და ლიგანდს შორის ბმა იონური ან იონ-დიპოლურია. ეს თეორია ითვალისწინებს ცენტრალური

იონის d -ორბიტალების განსხვავებულ სივრცით განლაგებას და აქედან გამომდინარე, მათი ენერგიების განსხვავებულად შეცვლას ლიგანდის ელექტრონულ ღრუბლებთან ურთიერთქმედების შედეგად.

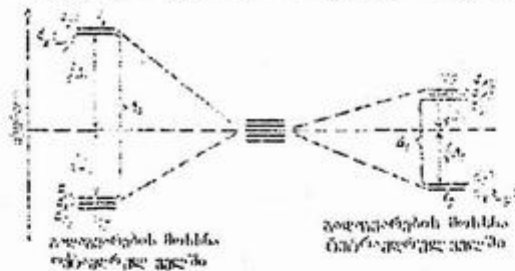
კრისტალური ველის თეორია თავდაპირველად გამოყენებულ იქნა კრისტალური ნივთიერებების თვისებათა ასახსნელად და სახელწოდებაც აქედან მიიღო. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ეს თეორია თანაბრად მისაღებია გეომეტრიულად სწორად განლაგებულ ელექტრულად მოქმედ ნაწილაკებისგან აგებული ნებისმიერი სისტემის მიმართ, როგორცაა, მაგალითად, კომპლექსური იონები.

ეს თეორია არ ითვალისწინებს ლიგანდთა ზომებს და ელექტრონულ აღნაგობას. ლიგანდები ამ შემთხვევაში განიხილებიან, როგორც წერტილოვანი უარყოფითი მუხტები ან დიპოლები, რომლებიც სივრცეში ისე ორიენტირდებიან, რომ მათ შორის არსებული ურთიერთგანზიდვის ენერგია იყოს მინიმალური. ექვსის ტოლი კოორდინაციული რიცხვის შემთხვევაში, ეს პირობა ლიგანდთა ოქტაედრული განლაგებისას მიიღწევა, ხოლო 4-ის ტოლი d შემთხვევაში – ტეტრაედრული (ზოგჯერ კვადრატულ) განლაგებისას.

გარდამავალი მეტალების d ელექტრონები განაწილებულია (პაულის პრინციპის და ჰუნდის წესების შესაბამისად) ერთი და იმავე დონის ხუთი d ორბიტალზე ($d_x^2-y^2$, d_z^2 , d_{xy} , d_{xz} და d_{yz}), რომლებიც თავისუფალ ატომში ან იონში ენერგეტიკული თვალსაზრისით ტოლფასია. ისინი ერთმანეთისაგან მხოლოდ სივრცითი ორიენტაციით განსხვავდებიან. ასეთ ორბიტალებს გადაგვარებულს უწოდებენ. თუ წარმოვიდგენთ, რომ ლიგანდები ქმნიან თანაბარი განაწილების სფერულ ელექტროსტატიკურ ველს, რომლის ცენტრშიც არის ცენტრალური იონი, ამ შემთხვევაში d -ორბიტალების ენერგია ლიგანდების განმზიდავი ძალის მოქმედებით იცვლება, მაგრამ ყველასი ერთნაირად, ისე რომ, მათი გადაგვარებულობა არ მოიხსნება. ყველა d ორბიტალი რჩება ენერგეტიკულად ტოლფასი. მაგრამ სხვა მდგომარეობასთან გვაქვს საქმე, როცა იონი ლიგანდთა ოქტაედრულ, ტეტრაედრულ ან სხვა ტიპის გარემოცვაშია (ნაკლებ სიმეტრიულში, ვიდრე სფეროა). ამ შემთხვევაში, სხვადასხვანაირად ორიენტირებული d ორბიტალების მიმართ ლიგანდთა ველის გავლენა ერთნაირი ვერ იქნება და, შესაბამისად, მათი ენერგიებიც განსხვავებულად იცვლება. მათი ენერგიები აღარ იქნება ენერგეტიკულად ტოლფასი. ასეთ პირობებში გადაგვარებულობა იხსნება. ლიგანდთა ოქტაედრული გარემოცვისას d -მეტალების იონთა ორბიტალები, რომლებიც ოქტაედრის ღერძების გასწვრივ არის მიმართული, რომლის წვეროებშიც ლიგანდებია, განიცდიან მეტ ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას, ვიდრე ის d ორბიტალები (d_{xy} , d_{xz} და d_{yz}), რომლებიც ამ ღერძებს შორის არსებული კუთხის ბისექტრისას გასწვრივაა. ამიტომ $d_x^2-y^2$ და d_z^2 ორბიტალების ენერგია ოქტაედრულ კომპლექსებში აღმოჩნდება უფრო მაღალი, ხოლო d_{xy} , d_{xz} და d_{yz} ორბიტალების კი უფრო დაბალი, იმ ენერგიასთან შედარებით, რომელიც მათ აქვთ გადაგვარებულ მდგომარეობაში, ე.ი. თუ თავისუფალ ან ჰიპოთეტურ სფერული სიმეტრიის ველში გარდამავალი მეტალის ატომის ან იონის ყველა ხუთი d ორბიტალი ენერგიით ერთნაირია, ოქტაედრულ ველში ისინი ორი

განსხვავებული ენერგიის მქონე ჯგუფად იყოფა: ენერგეტიკულად ხელსაყრელი d_{xy} , d_{xz} და d_{yz} ორბიტალები, რომლებსაც აღნიშნავენ l_{2g} -თი და ორი ენერგეტიკულად არახელსაყრელი ორბიტალი $d_{x^2-y^2}$ და d_z^2 რომელსაც e_g -თი აღნიშნავენ.

l_{2g} და e_g ორბიტალების ენერგიათა სხვაობას გახლეჩის ენერგიას უწოდებენ და აღნიშნავენ Δ -თი. მისი ექსპერიმენტული განსაზღვრა კომპლექსური ნაერთის შთანთქმის სპექტრის საფუძველზე ხდება. ოქტაედრულ კომპლექსებში გახლეჩის ენერგია l_{2g} -ორბიტალებზე მყოფი თითოეული ელექტრონისთვის, გადაგვარებული ორბიტალების ენერგიასთან შედარებით $3/5\Delta_{ოქტ}$ -ით დაბალია, ხოლო e_g -ორბიტალებზე $2/5\Delta_{ოქტ}$ -ით მაღალი. ნახ. 6.3 მოცემულია l_{2g} და e_g ორბიტალების გახლეჩის სქემა.



ნახაზი 6.3. ცენტრალური იონის d ორბიტალების გახლეჩის სქემა ლიგანდთა ოქტაედრული და ტეტრაედრული სიმეტრიის ველში

Δ -ს მნიშვნელობა დამოკიდებულია კომპლექსის კონფიგურაციაზე, ლიგანდისა და კომპლექსნარმომქმნელის ბუნებაზე. კომპლექსის სხვადასხვა სივრცით კონფიგურაციას Δ -ს განსხვავებული მნიშვნელობა შეესაბამება.

ლიგანდთა ტეტრაედრული გარემოცვისას d_{xy} , d_{xz} და d_{yz} ორბიტალები ლიგანდთა ველის უფრო ძლიერ გავლენას განიცდიან, ვიდრე $d_{x^2-y^2}$ და d_z^2 ორბიტალები. ამიტომ ელექტრონებს e_g ორბიტალებზე უფრო დაბალი ენერგია აქვთ, ვიდრე l_{2g} -ორბიტალებზე. ამასთან, ტეტრაედრული გარემოცვისას გახლეჩის ენერგიის მნიშვნელობა ოქტაედრულთან შედარებით დაბალია. თუ ლიგანდები და მათი დაშორება კომპლექსნარმომქმნელისგან ერთნაირია, ტეტრაედრული გარემოცვის Δ -ს მნიშვნელობა ოქტაედრულის $4/9$ -ს შეადგენს. ($\Delta_{ტეტრ.} = 4/9\Delta_{ოქტ.}$). ტეტრაედრულ კომპლექსნაერთებში l_{2g} -ქვედონის თითოეული ელექტრონის ენერგია $2/5\Delta_{ტეტრ.}$ -ით უფრო მაღალია, ხოლო e_g -ზე $3/5 \Delta_{ტეტრ.}$ -ით უფრო დაბალია ხუთჯერ გადაგვარებულ მდგომარეობასთან შედარებით.

გახლეჩის ენერგია გარდამავალ მეტალთა ჟანგვის ხარისხის ზრდასთან ერთად იზრდება, რამდენადაც ჟანგვის ხარისხის ზრდასთან ერთად ცენტრალურ იონსა და ლიგანდს შორის მანძილი მცირდება და ურთიერთქმედება ძლიერდება.

გარდა ამისა, გახლეჩის ენერგია იზრდება $3d$, $4d$, $5d$ -მიმართულებით გარდამავალ მეტალებში პერიოდის ნომრის ზრდასთან ერთად, Δ 30-35%-ით იზრდება. ეს გამოწვეულია d -ორბიტალების სივრცითი განეწილობის ზრდით, რაც აძლიერებს ლიგანდებთან ურთიერთქმედებას.

| | | |
|------------|-----------------------------------|--|
| მაგალითად, | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $\Delta_{\text{ოქტ.}} = 3000 \text{ სმ}^{-1}$ |
| | $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $\Delta_{\text{ოქტ.}} = 34000 \text{ სმ}^{-1}$ |
| | $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | $\Delta_{\text{ოქტ.}} = 41000 \text{ სმ}^{-1}$ |

ერთი და იგივე ცენტრალური იონისა (ერთნაირი ჟანგვის ხარისხით) და ერთნაირი კონფიგურაციის კომპლექსებისთვის Δ -ს მნიშვნელობა დამოკიდებულია ლიგანდის მიერ შექმნილი ველის სიძლიერეზე. კომპლექსთა შთანთქმის სპექტრების ექსპერიმენტული და კვანტურ-მექანიკური გათვლების საფუძველზე მიღებულია ლიგანდთა სპექტროქიმიური რიგი. ლიგანდები, რომლებიც ამ მწკრივში ამოიკამდეა, ქმნიან ძლიერ ველს, ხოლო მარჯვნივ მდგომნი – სუსტ ველს:

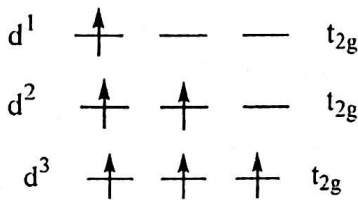


კრისტალური ველის თეორია საკმაოდ მარტივად და თვალსაჩინოდ ხსნის კომპლექსთა მაგნიტურ თვისებებს, შთანთქმის სპექტრებსა და რიგ სხვა თვისებებს. ამისათვის საჭიროა ლიგანდების ველში მოქცეული ცენტრალური იონის d-ორბიტალებზე ელექტრონების განაწილების ცოდნა. ეს უკანასკნელი დამოკიდებულია გახლეჩის ენერჯიისა (Δ) და იმ ენერგეტიკულ დანახარჯს (p) შორის თანაფარდობაზე, რაც საჭიროა ელექტრონების გასაწყვილებლად.

როცა გახლეჩის ენერჯიაზე მაღალი აღმოჩნდება ერთი და იგივე ორბიტალის ელექტრონების განზიდვის ენერჯია (სუსტი ველის შემთხვევა), მაშინ ორბიტალები თანდათანობით შეივსება თითო ელექტრონით და შემდეგ დაიწყება განწყვილება. ამ შემთხვევაში მიიღება მაღალ-სპინური (სპინ-თავისუფალი), პარამაგნიტური კომპლექსები. ძლიერი ველის შემთხვევაში ($\Delta > p$), ჯერ ბოლომდე ივსება დაბალი ენერჯიის ორბიტალები – ოქტაედრულ კომპლექსებში და მხოლოდ ამის შემდეგ დაიკავებს ელექტრონი მაღალი ენერჯიის ორბიტალებს. ამიტომ მიიღება დიამაგნიტური, დაბალ-სპინური კომპლექსები.

ცენტრალური იონის ელექტრონული სტრუქტურებისა და სპექტროქიმიურ რიგში ლიგანდების მდებარეობის მიხედვით, კომპლექს-ნარმოქმნა დაკავშირებულია სხვადასხვა სიდიდის ენერჯიის მოგებასთან. ამ ენერჯიას კრისტალური ველის სტაბილიზაციის (აჰსა) ენერჯიას უწოდებენ. სტაბილიზაციის მიღწევა ხდება ლიგანდთა ველით გახლეჩილი მოცემული დონის ნაკლები ენერჯიის ქვედონეზე ცენტრალური ატომის ელექტრონების განთავსებით.

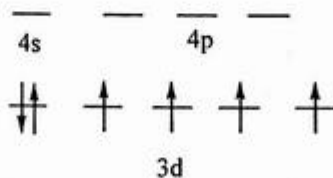
განვიხილოთ ლიგანდთა ოქტაედრულ გარემოცვაში მყოფი ცენტრალური იონის ელექტრონების განაწილება: ელექტრონები რა თქმა უნდა პირველ ყოვლისა დაიკავებს ნაკლები ენერჯიის e_g -ორბიტალებს.



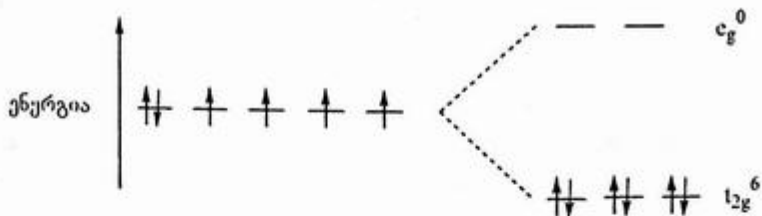
ელექტრონები, ჰუნდის წესის შესაბამისად, რჩება გაუნწყვილებელი. ამასთან, ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან ერთად, კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგია იზრდება ($t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^3$).

d^1 კონფიგურაციის შემთხვევაში კი მეოთხე ელექტრონს ორი შესაძლებლობა აქვს. ლიგანდთა ძლიერი ველის შემთხვევაში ($\Delta > p$) გაგრძელდება t_{2g} ორბიტალებზე ელექტრონების ჩასახლება, ე.ი. მოხდება ელექტრონთა განწყილება და არ მოხდება ელექტრონის გადასვლა ენერგეტიკულად არახელსაყრელ e_g ორბიტალებზე. კვსე მომდევნო ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან თანდათან გაიზრდება t_{2g}^6 -მდე. ამ დროს e_g ვაკანტურია და კ.ვ.ს. ენერგია არის მაქსიმალური $კვსე = 2/5 \Delta_{ოქტ} \cdot 6 = 12/5 \Delta_{ოქტ}$. ეს არის ლიგანდის ძლიერ ოქტაედრულ ველში ენერგიის ყველაზე მაღალი მოგების შემთხვევა.

Co^{3+} თავისუფალ იონში d-ელექტრონების განაწილება ასეთია:
 $Co^{3+} (d^6)$



გათვლილია, რომ Co^{3+} -იონში ერთი და იგივე ორბიტალების ელექტრონ-ელექტრონის განზიდვის ენერგია 252 კ.ჯ/მოლი/მოლის ტოლია, ხოლო 3d ორბიტალების გახლეჩის ენერგია ამიაკის მოლეკულების ოქტაედრულ ველში – 265 კ.ჯ/მოლის ($\Delta > p$).



განხილული კომპლექსი დაბალსპინური და დიამაგნიტურია, მაგრამ d^6 -ის ზემოთ d-ელექტრონების რიცხვის ზრდისას, ისინი იძულებული არიან დაიკავონ ენერგეტიკულად არახელსაყრელი e_g ორბიტალები, რაც იწვევს კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგიის შემცირებას, ხოლო თუ e_g მთლიანად შეივსება (e_g^4), ეს ენერგია გახდება ნულის ტოლი.

$$t_{2g}^6 \quad კვსე = 2/5 \Delta_{ოქტ} \cdot 6 = 12/5 \Delta_{ოქტ}$$

$$e_g^4 \quad კვსე = 3/5 \Delta_{ოქტ} \cdot 4 = 12/5 \Delta_{ოქტ}$$

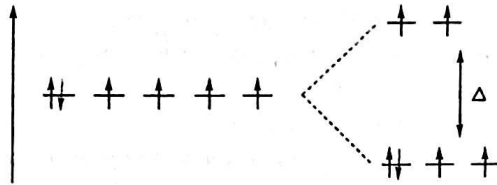
ე.ი. მოხდება ენერგიათა კომპენსირება და ჯამი ნულის ტოლი გახდება.

სუსტი ველის ლიგანდების ოქტაედრული გარემოცვისას ($\Delta < p$), მეოთხე d ელექტრონი, რომელსაც არა აქვს ორბიტალზე მყოფი ელექტრონის განზიდვის დასაძლევად საჭირო ენერგია, იკავებს ერთ-ერთ e_g ორბიტალს და ამით ამცირებს კრისტალური ველის სტაბილიზაციის

ენერგიას (t_{2g}^3, d^1_{eg}). მეხუთე d ელექტრონის შემთვევაში (d^2_{eg}) მოხდება d ორბიტალების სანახევროდ მთლიანი შევსება - $t_{2g}^3e_g^2$ და კვსა გახდება ნულის ტოლი.

მაგალითისთვის განვიხილოთ კომპლექსი $[CoF_6]^{3-}$.

3d ორბიტალების გახლეჩის ენერგია F^- -იონების ოქტაედრულ ველში 156 კ.ჯ./მოლის ტოლია (ე.ი. $\rho > \Delta$).



კომპლექსში ხორციელდება $t_{2g}^4e_g^2$ კონფიგურაცია. კომპლექსში თავისუფალ იონთან შედარებით ელექტრონების რიცხვი არ შეცვლილა. აქედან გამომდინარე, $[CoF_6]^{3-}$ კომპლექსი მაღალსპინური და პარამაგნიტურია.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, Co^{3+} (d^6) იონის (ძლიერ ოქტაედრულ ველში), კვსა = $12/5\Delta_{ოქტ.}$

$Co(II)$ -ის (d^7) კვსა = $2/5\Delta_{ოქტ.} \cdot 6 - 3/5\Delta_{ოქტ.} \cdot 5 = 9/5\Delta_{ოქტ.}$ ე.ი. უფრო ნაკლებია. ასეთივე ელექტრონული კონფიგურაცია აქვს $Ni(III)$ -ს (d^7).

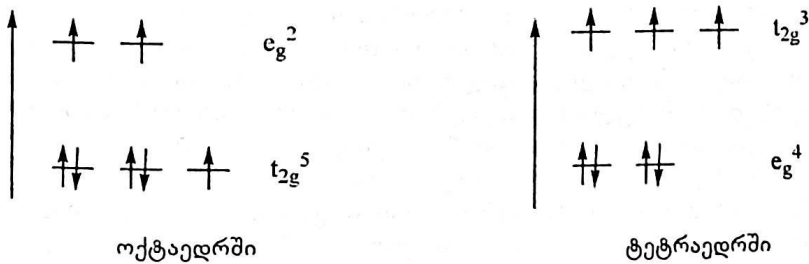
კრისტალური ველის სტაბილიზაციის ენერგიის დაბალ მნიშვნელობებს ლაბილური კომპლექსები შეესაბამება და პირიქით.

კრისტალური ველის თეორიის მიხედვით ოქტაედრული კომპლექსები ენერგეტიკული თვალსაზრისით უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე ტეტრაედრული, თუმცა არის შემთხვევები, როცა ორივე კონფიგურაციის წარმოქმნას დაახლოებით ერთნაირი ალბათობა აქვს.

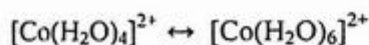
მაგალითად, განვიხილოთ $Co(II)$ -ის კომპლექსები. d-ელექტრონების განაწილება ლიგანდთა სუსტი ოქტაედრული ველის შემთხვევაში შემდეგნაირად ხდება: $t_{2g}^5e_g^2$. ტეტრაედრში $e_g^4t_{2g}^3$.

$$კვსა (ოქტ.) = 2/5\Delta_{ოქტ.} \cdot 5 - 3/5\Delta_{ოქტ.} \cdot 5 = 4/5\Delta_{ოქტ.}$$

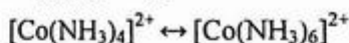
$$კვსა (ტეტრ.) = 3/5\Delta_{ტეტრ.} \cdot 4 - 2/5\Delta_{ტეტრ.} \cdot 3 = 6/5\Delta_{ტეტრ.}$$



რამდენადაც $\Delta_{ტეტრ.} = 4/9\Delta_{ოქტ.}$, $6/5\Delta_{ტეტრ.} = 6/5 \cdot 4/9\Delta_{ოქტ.} = 4/5\Delta_{ოქტ.}$ ე.ი. ამ ენერგიათა მნიშვნელობები დაახლოებით ერთნაირია $3/5\Delta_{ოქტ.}$ და $4/5\Delta_{ოქტ.}$ ამიტომ $Co(II)$ -ის კომპლექსებში (სუსტი ველი) ადგილი აქვს ამ ორი ფორმის წონასწორული წარმოსახვის წარმოქმნას:



ასევე ამიაკურ კომპლექსებშიც:



Ni(II)-ის იონში (d^8) ძლიერი და სუსტი ოქტაედრული ველის შემთხვევაში, ელექტრონების ერთნაირ განაწილებას აქვს ადგილი $1z_g^6 e_g^2$. თუმცა კვადრატული სიმეტრიის ძლიერ ველში, სუსტ ველთან შედარებით, ენერჯიის დამატებით მოგებას აქვს ადგილი. იმასთან დაკავშირებით, რომ კვადრატული სიმეტრია d-ორბიტალების გადაგვარებულიობის დამატებით მოხსნას იწვევს.

აქედან გამომდინარე, თუ Ni^{2+} -იონი მოხვდება ძლიერი ველის ლიგანდების გარემოცვაში, რომელთა მოქმედებისას მიღებული გახლეჩის ენერჯია აკომპენსირებს e_g ქვედონეზე ელექტრონების განყვილებისათვის საჭირო ენერჯიას, შეიძლება ამ შემთხვევაში კვადრატული კონფიგურაცია აღმოჩნდეს ყველაზე ხელსაყრელი.

კრისტალური ველის თეორიით შესაძლებელია კომპლექსთა არა მარტო მაგნიტური თვისებების, არამედ მათი სპეციფიკური შეფერილობის ახსნაც. მაგალითად, Ti^{3+} -იონს აქვს ერთი d ელექტრონი (d^1). რომელიც ნორმალური, არააღგზნებული მდგომარეობისას იმყოფება ერთ-ერთ d ორბიტალზე.

კრისტალური ველის თეორიის თანახმად, d^1 ელექტრონი ოქტაედრულ კომპლექსში $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ დაიკავებს დაბალი ენერჯიის $1z_g$ ორბიტალს ($1z_g^1 e_g^0$). გარკვეული ენერჯიის ($\Delta=238$ კ.ჯოული/მოლი) დახარჯვით შესაძლებელია მისი აღგზნება და გადაყვანა e_g ორბიტალზე. ამ გადასვლის დროს შთანთქმული ენერჯიის შესაბამისი სინათლის ტალღის სიგრძე არის 500 ნმ. ეს განაპირობებს $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ კომპლექს-იონის იისფერ შეფერვას. ასეთი განხილვა გასაგებს ხდის Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} და Cd^{2+} იონების მიერ უფერო კომპლექსების წარმოქმნას. ამ იონებს აქვთ d^{10} კონფიგურაცია – როცა ყველა d ორბიტალი შევსებულია. ასე რომ, ელექტრონების გადასვლა $1z_g$ -დან e_g -ზე შეუძლებელია, Cu^{2+} იონი კი შეფერილ კომპლექსებს წარმოქმნის, რამდენადაც მას d^9 კონფიგურაცია აქვს და ამის გამო $1z_g$ -დან e_g -ზე ერთი ელექტრონის გადასვლის შესაძლებლობა.

კრისტალური ველის თეორია, როგორც განხილული მაგალითებიდან ჩანს, თვისობრივად კარგად ხსნის კომპლექსებისთვის დამახასიათებელ ისეთ მნიშვნელოვან თვისებებს, როგორიცაა სივრცითი სტრუქტურა, მაგნიტური და ოპტიკური თვისებები. მაგრამ გამომდინარე იქიდან, რომ ეს თეორია კომპლექსწარმოქმნისას ემყარება მხოლოდ იონური ბმების დამყარებას, ამ თეორიით გაანგარიშებული სიდიდეები ექსპერიმენტულს მაშინ ემთხვევა კარგად, როცა ნამდვილად გვაქვს საქმე იონურ ბმებთან, წინააღმდეგ შემთხვევაში კი არა. ამავ დროს ეს თეორიაც არ ითვალისწინებს π -დატვირთი ბმების წარმოქმნას კომპლექსწარმოქმნელსა და ლიგანდს შორის.

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი იხილეთ გვ. 293, დანართის სახით.

7. ქიმიური თერმოდინამიკის საწყისები

ქიმიური გარდაქმნები მიმდინარეობს ურთიერთმოქმედი ატომების, მოლეკულების თუ იონების ელექტრონული სტრუქტურების ცვლილებით, რასაც მოსდევს არსებული ქიმიური ბმების რღვევა და ახალი ბმების წარმოქმნა. უფრო ხშირად, ამ პროცესს თან სდევს ენერგიის გამოყოფა (როცა ურთიერთქმედების შედეგად ხდება არსებულთან შედარებით უფრო მტკიცე ქიმიური ბმების დამყარება) ან შთანთქმა (როცა არსებულთან შედარებით უფრო სუსტი ქიმიური ბმები წარმოიქმნება). ამიტომ ყველა ქიმიური პროცესისათვის დამახასიათებელია არა მარტო გარკვეული თვისებრივი ცვლილებები და რეაგენტების და რეაქციის პროდუქტების რაოდენობებს შორის მკაცრად განსაზღვრული სტექიომეტრული თანაფარდობები, არამედ სრულიად განსაზღვრული ენერგეტიკული ეფექტებიც.

მატერიის ერთი ფორმის მეორეში გადასვლასა და მის თანმხლებ ენერგეტიკულ ეფექტებს შორის არსებული მჭიდრო ურთიერთკავშირი დამახასიათებელია ბუნებაში მიმდინარე ყველა პროცესისათვის.

თერმოდინამიკა არის მეცნიერება იმ პროცესების მიმდინარეობის პირობების შესახებ, რომელთა განხორციელებაც დაკავშირებულია ენერგიის ცვლილებასთან სითბომიმოცვლის და სხვადასხვა სახის მუშაობის შესრულების ფორმით.

თერმოდინამიკის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს ამოცანას წარმოადგენს ინდივიდუალურ ნივთიერებათა თერმოდინამიკური მახასიათებლების მნიშვნელობათა განსაზღვრა, რომელთა ცოდნაც ამა თუ იმ პროცესის განხორციელების პროგნოზის, მისი მიმდინარეობის პირობების, ნივთიერებათა წონასწორული კონცენტრაციების, ე.ი. რეაქციის პროდუქტების გამოსავლიანობის, განსაზღვრის საშუალებას იძლევა.

7.1. თერმოდინამიკაში გამოყენებული ძირითადი ცნებები და განსაზღვრებები

თერმოდინამიკის ძირითადი ცნებებია:

- სისტემა;
- ფაზა;
- კომპონენტი;
- პროცესი;
- წონასწორობა;
- შინაგანი ენერგია;
- სითბო;
- მუშაობა;
- ენტროპია;
- ენთალპია;

სისტემა წარმოადგენს ნივთიერებათა ნებისმიერად შერჩეულ ერთობლიობას, რომელიც გარემომცველი გარემოსაგან გამოყოფილია ზედაპირით არის გამოყოფილი. გარე სამყაროსთან დამოკიდებულების მიხედვით სისტემა არის ღია, ჩაკეტილი ან იზოლირებული. ღიაა

სისტემა, რომელიც გარემოსთან აწარმოებს ნივთიერ და ენერგეტიკულ გაცვლას. სისტემა ჩაკეტილია, როდესაც გარემოსთან მხოლოდ ენერგეტიკული გაცვლა მიმდინარეობს, ხოლო იზოლირებული სისტემის შემთხვევაში გარემოსთან არ მიმდინარეობს არც ენერგეტიკული და არც ნივთიერი მიმოცვლა. საჭიროა აღინიშნოს, რომ რეალური სისტემები შეიძლება მხოლოდ მიახლოებით აკმაყოფილებდეს ამ პირობებს. მაგალითად, განვიხილოთ სისტემა: დიუარის ჭურჭელში მოთავსებული წყალი და მისი ორთქლი. შეიძლება ვთქვათ, რომ ეს სისტემა რამდენადმე უახლოვდება იზოლირებულს, რადგან სითბოს გაცვლა ამ დროს გარემოსთან არ ხდება და ამავე დროს ჭურჭლის კედლის ხსნადობაც წყალში უმნიშვნელოა. რეალური სისტემა არასდროს არ არის აბსოლუტურად იზოლირებული ან აბსოლუტურად ჩაკეტილი.

სისტემა შეიძლება იყოს ჰომოგენური ან ჰეტეროგენური. ჰომოგენურს უწოდებენ სისტემას, რომელიც ერთგვაროვანია და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით განსხვავებულ მის შემადგენელ ნაწილებს შორის არ არსებობს გამყოფი ზედაპირი (წარმოდგება ბერძნული სიტყვისგან „ჰომოს“, რაც ერთნაირს ნიშნავს). სისტემას, რომელიც შედგება თვისებებით განსხვავებულ და გამყოფი ზედაპირების მქონე შემადგენელი ნაწილებისგან, უწოდებენ ჰეტეროგენურს (წარმოდგება ბერძნული სიტყვისაგან „ჰეტეროს“, რაც სხვადასხვას ნიშნავს).

ფაზა არის სისტემის ჰომოგენური ნაწილი, რომელსაც აქვს ერთნაირი შედგენილობა და გამოყოფილია სისტემიდან რაიმე (გამყოფი) ზედაპირით და აქვს (მოცულობის ნებისმიერ ერთეულში) ერთნაირი თერმოდინამიკური და ფიზიკური თვისებები. საჭიროების შემთხვევაში, შესაძლებელია ფაზის გამოყოფა სისტემის დანარჩენი ნაწილიდან. ჰომოგენური სისტემა შედგება ერთი ფაზისაგან, ჰეტეროგენური კი რამდენიმე ფაზისაგან. ამის მიხედვით განასხვავებენ ორფაზიან, სამფაზიან და ა.შ. სისტემებს.

თერმოდინამიკაში სისტემის მდგომარეობა განისაზღვრება რამდენიმე ექსპერიმენტული პარამეტრის ერთობლიობით: ტემპერატურა, წნევა, ენერგია, ნივთიერებათა მასები და ა.შ. აღნიშნულ პარამეტრებს მდგომარეობის კოორდინატებს უწოდებენ. განასხვავებენ ორი ტიპის მდგომარეობის პარამეტრს: ექსტენსიურს და ინტენსიურს. ექსტენსიური პარამეტრები პროპორციულია სისტემის შემადგენელ ნივთიერებათა რაოდენობისა (მოცულობა, მასა, ზედაპირის ფართობი და სხვ.), ინტენსიური კი დამოკიდებული არ არის ნივთიერებათა რაოდენობაზე (ტემპერატურა, წნევა, მოლური მოცულობა და სხვ.).

სისტემა წონასწორულ მდგომარეობაშია, როცა პარამეტრები მასში თავისთავად მიმდინარე პროცესების შედეგად დროში არ იცვლება, ე.ი. არ იცვლება მთლიანად სისტემის მაკროსკოპული თვისებები. სისტემის მდგომარეობის თუნდაც ერთი პარამეტრის ცვლილებაც კი წარმოადგენს პროცესს. განასხვავებენ წონასწორულ, შექცევად და შეუქცევად პროცესებს. პროცესი წონასწორულია, როცა სისტემაში უწყვეტად მიმდინარეობს წონასწორული მდგომარეობების თანმიმდევრული რიგი. შექცევადი პროცესი არის წონასწორული პროცესი, რომელიც პირდაპირი და შებრუნებული მიმართულებით შეიძლება ისე წარიმართოს, რომ გარემომცველ სამყაროში ამის შედეგად არ მოხდება არავითარი ცვლილება

მუშაობის ან სითბოს ფორმით. შეუქცევადია პროცესი, რომლის მიმდინარეობაც დაკავშირებულია გარემოზე (ან პირიქით, გარემოდან სისტემაზე) ენერგიის გადაცემასთან – სითბოს, მუშაობის და სხვა სახით. სისტემაში გარემოს ზემოქმედების გარეშე მიმდინარე პროცესები თავისთავად მიმდინარეა. თავის მხრივ, ამ პროცესებმა შეიძლება გარემოს გადასცეს სითბო, შეასრულოს მუშაობა, ამიტომ ეს შეუქცევადი პროცესებია.

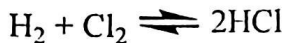
ნონასნორული სისტემის კომპონენტებს უწოდებენ მის შემადგენელ დამოუკიდებელ ნაწილებს, რომელთა მინიმალური რიცხვით შეიძლება გამოსახული იქნას ნებისმიერი ფაზის შედგენილობა. თითოეული კომპონენტი წარმოადგენს ქიმიურად ინდივიდუალურ ნივთიერებას, რომელიც შეიძლება გამოყოფილ იქნას სისტემიდან და რომელსაც შეუძლია იზოლირებული სახით იარსებოს ხანგრძლივი დროის განმავლობაში. ფიზიკური სისტემების შემთხვევაში, როცა შეინიშნება რაიმე ქიმიური ურთიერთქმედება სისტემის შემადგენელ ნაწილებს შორის, კომპონენტების რიცხვი სისტემის შემადგენელი ინდივიდუალური ქიმიური ნაერთების რიცხვის ტოლია. ხოლო ქიმიური სისტემების შემთხვევაში ეს რიცხვი ყოველთვის არ ემთხვევა ერთმანეთს.

ქიმიურ სისტემებში კომპონენტების რიცხვი ტოლია ამ სისტემაში შემავალ ინდივიდუალურ ნაერთთა რიცხვს გამოკლებული სისტემაში მიმდინარე ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელ რეაქციათა რიცხვი. მაგალითად, ნონასნორული სისტემა, რომელიც წარმოადგენს KCl , $NaNO_3$, $NaCl$ და KNO_3 -ის წყალხსნარს, შედგება ხუთი ინდივიდუალური ნივთიერებისაგან (წყლის ჩათვლით), რომელთაგან ოთხი ერთმანეთთან შემდეგი რეაქციით არის დაკავშირებული:



კომპონენტთა რიცხვი ამ სისტემაში არის $5 - 1 = 4$ -ს. ქიმიური ნონასნორობა სისტემაში მაშინ დამყარდება, როცა პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციის სიჩქარეები ერთმანეთს გაუტოლდება.

თუ ნონასნორობაში მონაწილე ყველა რეაგენტი ერთ ფაზაშია, ნონასნორული სისტემა ჰომოგენურია, ხოლო თუ ერთი რეაგენტიც კი სხვა ფაზაშია, მაშინ ნონასნორული სისტემა ჰეტეროგენურია.



ა. ა. ა.



თხ. თხ. თხ. თხ.

ჰეტეროგენური ნონასნორული სისტემაა $CaCO_3$ -ის დაშლა დახურულ ჭურჭელში:



მყ. მყ. ა.

ნონასნორული სისტემის თავისუფლების ხარისხთა რიცხვს უწოდებენ იმ პარამეტრების ანუ დამოუკიდებელი ცვლადების (ტემპერატურა, წნევა, კონცენტრაცია) რიცხვს, რომლის მნიშვნელობაც ცნობილ საზღვრებში შეიძლება შეიცვალოს ნებისმიერად, სისტემის

წონასწორობის დაურღვევლად, ე.ი. მისი ბუნებისა და ფაზათა რიცხვის შეუცვლელად. სისტემას, რომელსაც არ გააჩნია თავისუფლების არც ერთი ხარისხი, ნონვარიანტულს (ინვარიანტულს) უწოდებენ. თუ სისტემას ერთი თავისუფლების ხარისხი აქვს, ის მონოვარიანტულია, თუ ორი – ბივარიანტული და ა.შ. მონოვარიანტული სისტემის მაგალითია ორფაზიანი წონასწორული სისტემა წყალი და მისი ორთქლი. ცნობილ საზღვრებში ნებისმიერად შეიძლება შეიცვალოს ერთ-ერთი პარამეტრის მნიშვნელობა – ტემპერატურის ან წნევის. ერთი პარამეტრის ცვლილება წონასწორობის შენარჩუნების პირობებში გამოიწვევს მეორე პარამეტრის ადეკვატურ ცვლილებას.

ნონვარიანტული სისტემის მაგალითია სამფაზიანი და ერთკომპონენტური სისტემა წყალ-წყლის ორთქლი. სამივე ფაზის თანარსებობა ტემპერატურის და წნევის სრულიად განსაზღვრული მნიშვნელობებისათვის არის შესაძლებელი ($T=273,16$, ანუ $0,01^{\circ}\text{C}$, $P=6,104 \cdot 10^2$ პა) ამ პარამეტრების შეცვლა წონასწორობის დაურღვევლად და ფაზათა რიცხვის შეუცვლელად შეუძლებელია. უფრო მაღალი ტემპერატურის ან უფრო მაღალი წნევის პირობებში, ვიდრე $0,01^{\circ}\text{C}$ და $6,104 \cdot 10^2$ პასკალია, მყარი ფაზა ქრება და მიიღება ორფაზიანი სისტემა წყალი-წყლის ორთქლი. ამერიკელმა ფიზიკოსმა ჯიბსმა თერმოდინამიკურად დაასაბუთა ფაზათა წონასწორობის კანონი, რომელსაც ჯიბსის ფაზათა წესი ეწოდა.

წონასწორულ თერმოდინამიკურ სისტემაში, რომელზეც მოქმედებს მხოლოდ ტემპერატურა და წნევა, თავისუფლების ხარისხთა (C) და ფაზათა რიცხვის (F) ჯამი ორით მეტია კომპონენტების რიცხვზე (K):

$$C + F = K + 2 \quad (7.1)$$

ამ ტოლობიდან გამომდინარე ერთკომპონენტური და ორფაზიანი სისტემის წყალი-წყლის ორთქლი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი ერთის ტოლია, ხოლო ერთკომპონენტური და სამფაზიანი სისტემის წყალი-წყალ-წყლის ორთქლი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი 0-ის ტოლია. ფაზათა წესს დიდი მნიშვნელობა აქვს სისტემათა ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევების პრაქტიკაში. თვითონ ეს წესი სისტემის თვისებათაგან რომელიმეს განსაზღვრის საშუალებას არ იძლევა, მაგრამ ის არის ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების სანყისი საფეხური, რომელიც ექსპერიმენტის უფრო მიზანდასახულად დაგეგმვის საშუალებას იძლევა, რამდენადაც უკვე წინასწარ იქნება ცნობილი, რა პარამეტრები შეიცვლება, თუ სხვების მნიშვნელობათა უცვლელად შენარჩუნება (დასტაბილება) მოხდება.

სისტემების თერმოდინამიკური აღწერისას სარგებლობენ ე.წ. მდგომარეობის ფუნქციებით, რომლებიც შეიძლება ერთმნიშვნელოვნად იქნას განსაზღვრული P , V , T პარამეტრების საშუალებით. აღნიშნულ ფუნქციათა მნიშვნელობები დამოკიდებულია სისტემის სანყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არ არის დამოკიდებული იმ გზაზე, რითაც სისტემა ამ მდგომარეობამდე მივიდა. სისტემის მდგომარეობის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ფუნქციას წარმოადგენს შინაგანი ენერგია (U). ის წარმოადგენს სხვადასხვა ენერგიის ჯამს, რომელშიც შედის სისტემის შემადგენელი მოლეკულების, ატომების, იონების მოძრაობის და

ურთიერთქმედების ენერგიები, ბირთვთაშორისი და შიგაბირთვული ენერგიები და ა.შ. შინაგანი ენერგიის ყველა შემადგენლის რაოდენობრივი აღრიცხვა შეუძლებელია და არც არის აუცილებელი. საკმარისია მხოლოდ მისი ცვლილების ცოდნა სისტემის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისას.

7.2. თერმოდინამიკის კანონები

7.2.1. თერმოდინამიკის I კანონი

თერმოდინამიკის I კანონი შეიძლება ასე ჩამოვყალიბოთ: სისტემის შინაგანი ენერგიის საერთო მარაგი რჩება მუდმივი, როდესაც არ არსებობს ენერგიის ცვლა გარემომცველ სამყაროსთან, ე.ი. ენერგია, რომელიც მიენიჭება სისტემას, ხმარდება მისი შინაგანი ენერგიის ზრდას და გარეშე ძალების დასაძლევად შესრულებულ მუშაობას.

$$Q = \Delta U + A \quad (7.2)$$

ეს განტოლება წარმოადგენს თერმოდინამიკის I კანონის მათემატიკურ გამოსახულებას.

გარე ძალების დასაძლევად შესრულებული მუშაობის ფიზიკური არსის გასაგებად განვიხილოთ სისტემა – ცილინდრში მოთავსებული აირი, რომელიც გარემოსაგან გამოყოფილია ხახუნის გარეშე გადაადგილების უნარის მქონე დგუშით.

თუ დგუში დამაგრებულია უძრავად, მაშინ $V = \text{const}$. სისტემისათვის გადაცემული მთელი ენერგია ხმარდება მხოლოდ შინაგანი ენერგიის გაზრდას.

$$Q_v = \Delta U \quad (7.3)$$

ამ დროს გაფართოების მუშაობა არ სრულდება, რადგან $V = \text{const}$. მაგრამ, თუ დგუშს თავისუფლად გადაადგილების საშუალებას მივცემთ, აირი გაფართოვდება და შესრულდება მუშაობა $A = F \cdot h = PSh$, სადაც F – დგუშზე მოქმედი ძალაა, h – დგუშის გადაადგილების სიმაღლე, P – წნევა, S – დგუშის ზედაპირის ფართობი.

$$\Delta V = S \cdot h = V_2 - V_1, \text{ ამიტომ: } A = P\Delta V = P(V_2 - V_1); \Delta U = U_2 - U_1$$

$$\text{აქედან გამომდინარე, } Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (7.4)$$

$$U + PV = H, \quad (7.5)$$

სადაც H არის ენთალპია, ე.ი. $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$.

ენტალპია, ისევე, როგორც შინაგანი ენერგია, მდგომარეობის ფუნქციაა და შინაგან ენერგიაზე მეტია გაფართოების მუშაობით, ე.ი. იზობარულ პირობებში სისტემისათვის გადაცემული ენერგია იხარჯება ენთალპიის გაზრდაზე.

ეგზოთერმული პროცესების დროს სისტემის შინაგანი ენერგია და ენთალპია მცირდება. ამიტომ ამ შემთხვევაში ΔU -ს და ΔH -ს აქვს უარყოფითი ნიშანი. ენდოთერმული რეაქციების შემთხვევაში სითბო შთა-

ინთქმება. შესაბამისად, იზრდება სისტემის შინაგანი ენერგია და ენთალპია და მათ დადებითი ნიშნები აქვთ.

7.2.2. ენტროპია და თერმოდინამიკის II კანონი

თერმოდინამიკის I კანონი (რომელიც იგივე ენერგიის შენახვის კანონია), ამტკიცებს იზოლირებულ სისტემაში ყველა სახის ენერგიათა ჯამის მუდმივობას. ენერგია არაფრისგან არ წარმოიქმნება და უკვალოდ არ ქრება. ენერგიის სხვადასხვა ფორმები ურთიერთგარდაიქმნება მკაცრი, ეკვივალენტური რაოდენობით. მაგრამ თერმოდინამიკის I კანონი თავისთავად მიმდინარე პროცესების მიმართულების განსაზღვრის საშუალებას არ იძლევა. თუმცა იყო მცდელობა, რომ ეს კანონი გამოეყენებინათ პროცესის მიმართულების დასადგენად. მაგალითად, თერმოდინამიკის I კანონიდან გამომდინარე ბერთლოს პრინციპი, რომლის თანახმად, თავისთავად მიმდინარე პროცესები წარიმართება შინაგანი ენერგიისა და ენთალპიის შემცირების მიმართულებით (სითბოს გამოყოფით), ზოგიერთ შემთხვევაში ნამდვილად იძლევა ქიმიური პროცესის მიმდინარეობის განსაზღვრის შესაძლებლობას. მაგრამ ეს ემპირიული წესი შეზღუდული აღმოჩნდა, რადგან ენდოთერმული რეაქციების მნიშვნელოვანი ნაწილი მიმდინარეობს თავისთავად. გარდა ამისა, დადგინდა, რომ ზოგიერთი რეაქცია, რომელიც გარკვეულ პირობებში სითბოს გამოყოფით მიმდინარეობს, სხვა პირობებში შეიძლება სითბოს შთანთქმით წარიმართოს.

პასუხის გასაცემად კითხვაზე – შეიძლება თუ არა პროცესის თავისთავად მიმდინარეობა და რა მიმართულებით – შემოტანილია მდგომარეობის ახალი ფუნქცია – ენტროპია (S). ენტროპია მდგომარეობის ფუნქციაა. მისი მნიშვნელობა არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობის გზაზე, არამედ დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე. ამ ახალი ფუნქციის ფიზიკური არსის გასაგებად დავაკვირდეთ ინდივიდუალური კრისტალური ნივთიერების ლლობის პროცესს. ლლობა მიმდინარეობს მუდმივი ტემპერატურის პირობებში ($T = \text{const}$) და თან ახლავს სითბოს შთანთქმას. შთანთქმულ სითბოს უნდა გაეზარდა სისტემის შინაგანი ენერგია, რაც აისახებოდა სისტემის ტემპერატურის გაზრდაში. მაგრამ ლლობის პროცესში ტემპერატურა არ იცვლება, ე.ი. არ იცვლება სისტემის შინაგანი ენერგია. სად მიდის შთანთქმული ენერგია? რას ხმარდება ის? კრისტალური ნივთიერების ლლობისას მიმდინარეობს მოწესრიგებული კრისტალური სტრუქტურის რღვევა და ნივთიერების გადასვლა თხევად მდგომარეობაში, რომელიც ნაწილაკების მოწესრიგებელი განლაგებით ხასიათდება, ე.ი. სისტემაში ადგილი აქვს მოწესრიგებლობის ხარისხის გაზრდას. სწორედ სისტემის მოწესრიგებლობის ხარისხის გაზრდაზე იხარჯება კრისტალისათვის გადაცემული ენერგია:

$$\Delta H_{\text{ლლ}} = T_{\text{ლლ}} \cdot \Delta S_{\text{ლლ}} \quad (7.6)$$

ΔS -ის სიდიდე ახასიათებს სისტემაში მიმდინარე იმ პროცესს, რომელზეც შთანთქმული ენერგია იხარჯება. **S არის ენტროპია, სისტემის თვისება, მისი მოუწესრიგებლობის ზომა.**

შექცევადი პროცესების შემთხვევაში ენტროპიის ცვლილება (ΔS) პროცესის სითბოს (Q) პროცესის ტემპერატურასთან (T) შეფარდების ტოლია:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq Q/T \quad (7.7)$$

აქედან გამომდინარე, ენტროპიის განზომილებაა ჯ/მოლი·K⁻¹.

ეს დამოკიდებულება ნარმოადგენს თერმოდინამიკის II კანონის მათემატიკურ გამოსახულებას, რომელიც შესაძლებლობას იძლევა შექცევადი პროცესებისათვის განისაზღვროს ენტროპიის მნიშვნელობები.

თუ სისტემა იზობარული და შექცევადია ($Q = \Delta H$), მაშინ:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

შეუქცევადი პროცესებისთვის კი ყოველთვის სამართლიანია პირობა:

$$\Delta S > Q/T, \quad (7.8)$$

რაც იმას ნიშნავს, რომ თერმულად იზოლირებულ სისტემაში თავისთავად მიმდინარე პროცესების ენტროპია იზრდება, ე.ი. იზოლირებულ სისტემაში პროცესის მიმდინარეობის შესაძლებლობების პროგნოზირებისათვის აუცილებელია ენტროპიის ცვლილების განსაზღვრა:

$$\Delta S = S_{\text{საბ.}} - S_{\text{საწყ.}} \quad (7.9)$$

თუ $\Delta S > 0$

მაშინ პროცესი თერმოდინამიკურად შესაძლებელია;

ხოლო, თუ $\Delta S < 0$, მაშინ პროცესი თერმოდინამიკურად შესაძლებელი არ არის.

წონასწორობის დროს სისტემის ენტროპია მაქსიმალურია.

7.2.3. ენტროპია და თერმოდინამიკური ალბათობა

ამერიკელმა ფიზიკოსმა ბოლცმანმა ენტროპია სისტემის მოცემული მდგომარეობის რეალიზაციის თერმოდინამიკურ ალბათობასთან (w) დააკავშირა შემდეგი ფორმულით:

$$S = k \ln w, \quad (7.10)$$

სადაც, k ბოლცმანის მუდმივაა ($k = R/N_A$, R – აირების უნივერსალური მუდმივაა, N_A – ავოგადროს რიცხვი), w – თერმოდინამიკური ალბათობა; ის იმ საშუალებების (მიკრომდგომარეობების) რიცხვის ტოლია, რომლითაც სისტემის ეს კონკრეტული მდგომარეობა მიიღწევა.

ბოლცმანის ჰიპოთეზის მიხედვით, პროცესი მაშინ მიდის თავისთავად და ამ პროცესის მიმდინარეობისას ენტროპია მაშინ იზრდება, როცა საბოლოო მდგომარეობა თერმოდინამიკურად უფრო საალბათოა, ვიდ-

რე სანყისი, ე.ი. როცა საბოლოო მდგომარეობა საშუალებათა (მიკრომდგომარეობათა) უფრო მეტი რიცხვით მიიღწევა.

კრისტალური მდგომარეობა ხასიათდება ნაწილაკების მოწესრიგებული, ხოლო აირი მოუწესრიგებელი განაწილებით. აქედან გამომდინარე, კრისტალური მდგომარეობიდან აირადში გადასვლა უფრო სააღბათოა, ვიდრე პირიქით. ნივთიერების ღლობა, აორთქლება, გახსნა – დაკავშირებულია ენტროპიის გაზრდასთან. ენტროპია იზრდება აგრეთვე იმ ქიმიური პროცესების მიმდინარეობისას, რომლებიც დაკავშირებულია აირების მოლთა რიცხვის გაზრდასთან.

7.2.4. თერმოდინამიკის III კანონი

აბსოლუტურ ნულზე წყდება კრისტალის წარმომქმნელი ნაწილაკების რხევითი მოძრაობა. ისინი თითქოს ჩერდებიან კრისტალური მესრის კვანძებში. ამიტომ იდეალურ კრისტალში აბსოლუტურ ნულზე თერმოდინამიკურ ალბათობას (w) მხოლოდ ერთი მნიშვნელობა აქვს:

$w = 1$. ასეთი კრისტალის ენტროპია ნულის ტოლია, ე.ი.:

$$S^0 = k \ln w = k \ln 1 = 0$$

თერმოდინამიკის III კანონის ფორმულირება შემდეგში მდგომარეობს: აბსოლუტურ ნულზე იდეალურად სრულყოფილი კრისტალის ენტროპია ნულის ტოლია. მაგრამ, თუ კრისტალის სტრუქტურა არ არის იდეალურად სწორად აგებული, მაშინ დარღვეული სტრუქტურა მხოლოდ ერთი საშუალებით არ მიიღწევა. w უკვე აღარ უდრის ერთს და აბსოლუტურ ნულზეც კი მისი ენტროპიის მნიშვნელობა ნულზე მეტი იქნება.

როგორც ცნობილია, სისტემის მდგომარეობა სტანდარტულად ითვლება, თუ $T = 298\text{K}$ და $P = 1$ ატმ (101.303 კპა). მაშინ ენტროპიის ცვლილება $T = 0$ -დან $T = 298\text{K}$ -ზე გადასვლისას ასე გამოისახება:

$$\Delta S^0 = S_{298}^0 - S_0^0 = S_{298}^0 - 0 = S_{298}^0$$

სტანდარტული პირობების შესაბამის ენტროპიის მნიშვნელობებს სტანდარტულ ენტროპიებს უწოდებენ, რომლებიც შესაბამის ცხრილებშია მოცემული.

7.2.5. ჯიბისა და პელმპოლცის ენერგიები. პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის კრიტერიუმები

როგორც აღვნიშნეთ, იზოლირებულ სისტემაში პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის კრიტერიუმს ენტროპიის ზრდა წარმოადგენს. არაიზოლირებულ სისტემაში კი ასეთ კრიტერიუმს წარმოადგენს გაფართოების ($P\Delta V$) და ქიმიური მუშაობის ($A_{ქიმი}$) შესრულების შესაძლებლობა. ქიმიურ მუშაობაში იგულისხმება ალებულ ნივთიერებათა საბოლოო პროდუქტებად გარდასაქმნელი მუშაობა.

არაიზოლირებული სისტემისათვის თავისთავად მიმდინარე პროცესი სააღბათოა თუ $A_{ქიმი} > 0$. $A_{ქიმი}$ -ის სიდიდის შესაფასებლად განვიხილოთ

თერმოდინამიკის I კანონი ისეთი შექცევადი პროცესისათვის, როდესაც შესაძლებელია სითბოს მიმოცვლა, ქიმიური და გაფართოების მუშაობის შესრულება:

$$\Delta U = Q - A_{\text{გაფ.}} - A_{\text{ქიმ.}} \quad (7.11)$$

თუ (7.11) განტოლებაში შევიტანთ $A_{\text{გაფ.}}$ და Q -ს მნიშვნელობებს, მივიღებთ:

$$-A_{\text{ქიმ.}} = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S \quad (7.12)$$

იზოთერმული პროცესებისთვის, რომლებიც მუდმივი მოცულობის პირობებში ($V = \text{const}$) მიმდინარეობს, უფრო მოხერხებულია $A_{\text{ქიმ.}}$ გამოისახოს ახალი ფუნქციის (F) ცვლილებით (ΔF):

$$(A_{\text{ქიმ.}})_{V,T} = \Delta U - T\Delta S = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) = F_2 - F_1 = \Delta F \quad (7.13)$$

$$\text{ე.ი. } \Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (7.14)$$

მდგომარეობის ფუნქცია F არის ჰელმჰოლცის თავისუფალი ენერგია ($F = U - TS$); ის ახასიათებს შინაგანი ენერგიის იმ ნაწილს, რომელიც შეიძლება გარდაიქმნას მუშაობად.

აქედან გამომდინარე, შინაგანი ენერგია მთლიანად არ გარდაიქმნება მუშაობად. მისი გარკვეული ნაწილი იკარგება სითბოს სახით და მას ბმულ ენერგიას უწოდებენ.

თუ პროცესი მუდმივი ტემპერატურისა ($T = \text{const}$) და წნევის ($P = \text{const}$) პირობებში მიმდინარეობს, ე.ი. იზოთერმულ-იზობარულია, მაშინ:

$$(A_{\text{ქიმ.}})_{P,T} = \Delta H - T\Delta S = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = \Delta G = G_2 - G_1 \quad (7.15)$$

$$\text{ე.ი. } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.16)$$

მდგომარეობის ფუნქცია G არის ჯიბსის თავისუფალი ენერგია ($G = H - TS$). ჰელმჰოლცისა და ჯიბსის თავისუფალი ენერგიის ცვლილება ΔF და ΔG არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობის გზაზე, არამედ დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე. ეს ფუნქციები ასახავს რეაქციის მიმდინარეობაზე როგორც შინაგანი ენერგიის შემცირების, ისე სისტემის უფრო სააღბათო მდგომარეობაში გადასვლის ტენდენციების გავლენას. ამ ფუნქციების ნიშანი არის ამა თუ იმ რეაქციის თავისთავად მიმდინარეობის შესაძლებლობის კრიტერიუმი. ჯიბსისა და ჰელმჰოლცის ენერგიების ცვლილების უარყოფითი მნიშვნელობები არის პროცესის ამ მიმართულებით თავისთავად განხორციელების პირობა. ამასთან, რაც უფრო მეტია (ΔF -ისა და ΔG -ის უარყოფითი მნიშვნელობები, მით უფრო მეტია ამ პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის ალბათობა.

საჭიროა იმის აღნიშვნაც, რომ ΔF -ის და ΔG -ის უარყოფითი მნიშვნელობები ამ პროცესის მხოლოდ მიმდინარეობის შესაძლებლობას მიუთითებს და არავითარ შემთხვევაში არ ნიშნავს მისი პრაქტიკულად განხორციელების აუცილებლობას. თუ პროცესის სიჩქარე ძალიან დაბალია, მიუხედავად იმისა, რომ $\Delta G < 0$ ან $\Delta F < 0$, პროცესი პრაქტიკუ-

ლად არ წავა და ამ შემთხვევაში რეაქციის განხორციელებისათვის საჭიროა კატალიზატორის შერჩევა. დაბალ ტემპერატურაზე T-სა და შესაბამისად, TΔS-ის მნიშვნელობები დაბალია. ამ შემთხვევაში:

$$|\Delta H| \gg |T\Delta S|$$

განტოლებაში $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ მეორე წევრი შეიძლება უგულებელვყოთ, რის შედეგადაც მივიღებთ:

$$\Delta G \approx \Delta H$$

მაღალ ტემპერატურაზე კი საპირისპირო თანაფარდობა მიიღება:

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|$$

ამიტომ:

$$\Delta G \approx -T\Delta S$$

გამომდინარე აქედან, გარკვეული მიახლოებით შეიძლება ასეთი დასკვნის გაკეთება: დაბალ ტემპერატურაზე შეიძლება თავისთავად წარმართოს ეგზოთერმული რეაქციები, ხოლო მაღალ ტემპერატურაზე რეაქციები, რომელთა მიმდინარეობაც ენტროპიის გაზრდასთან არის დაკავშირებული. რა თქმა უნდა, ისეთი რეაქციების ჩატარებაც შეიძლება, როცა $\Delta G > 0$, მხოლოდ ასეთი რეაქციები თავისთავად არ მიმდინარეობს. მათი განხორციელებისათვის საჭიროა ენერჯიის დახარჯვა. ასეთი რეაქციაა მაგალითად, წყლისგან წყალბადისა და ჟანგბადის მიღება, რაც წყლის ელექტროლიზით მიმდინარეობს. ამ შემთხვევაში ენერჯიის წყაროს შესაძლებელია წარმოადგენდეს აკუმულატორი.

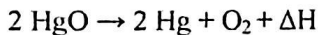
8. თერმოქიმიის საფუძვლები

ქიმიური გარდაქმნების მიმდინარეობა დაკავშირებულია მორეაგირე ნივთიერებათა მოლეკულების შემადგენელი ატომებიდან ახალი მოლეკულების წარმოქმნასთან. ასე ვთქვათ, „ქრება“ ალებული და წარმოიქმნება ახალი ნივთიერებები. მიმდინარეობს ალებულ ნივთიერებებში არსებული ქიმიური ბმების რღვევა და ახალი ბმების წარმოქმნა, რასაც ახლავს ატომების, იონებისა და მოლეკულების ელექტრონული სტრუქტურების ცვლილება და რაც შესაბამისად ცვლის მათ ენერგიებს. ამიტომ ქიმიური პროცესები ყოველთვის მიმდინარეობს ენერგიის გამოყოფით ან შთანთქმით.

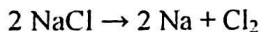
ქიმიური ენერგია ყველაზე ხშირად სითბურ ენერგიად გარდაიქმნება, თუმცა არის სხვა სახის ენერგიებად გარდაქმნის შემთხვევებიც, როგორცაა სხივური (მაგალითად, ნახშირის გავარვარება, მაგნიუმის წვა ჟანგბადში, სტიბიუმის წვა ქლორში და ა.შ.), ელექტრული (გალვანური ელემენტი), მექანიკური და სხვა სახის ენერგიები.

ნახშირის წვისას სინათლის გამოყოფა დაკავშირებულია გამოყოფილი სითბოს ხარჯზე მის გავარვარებასთან, ე.ი. ნათება ამ შემთხვევაში სითბოს გამოყოფამ გამოიწვია, მაგრამ არის პროცესები, როცა შინაგანი ენერგია პირდაპირ გარდაიქმნება სხივურ ენერგიად. ეს არის ე.წ. ცივი ნათება ანუ ლუმინესცენცია. მეტად მნიშვნელოვანია შინაგანი და ელექტრული ენერგიების ურთიერთგარდაქმნების პროცესები. აფეთქების რეაქციების შემთხვევაში შინაგანი ენერგია მექანიკურ ენერგიად გარდაიქმნება.

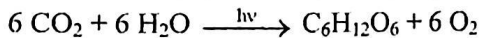
შესაძლებელია პირიქით, სითბური ენერგიის ქიმიურ ენერგიად გარდაქმნა. მაგალითად, ვერცხლისწყლის (II) ოქსიდის დაშლა მაღალ ტემპერატურაზე. ამ შემთხვევაში სისტემისთვის გადაცემული სითბო შთანთქმება რა მორეაგირე მოლეკულების მიერ, გარდაიქმნება რეაქციის პროდუქტების წარმოქმნისათვის საჭირო ენერგიად:



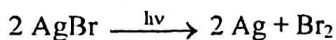
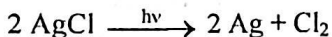
ელექტრული ენერგიის ქიმიურ ენერგიად გარდაქმნა ხორციელდება ელექტროლიზის დროს:



ხოლო სხივური ენერგიის გამოყენება ხორციელდება ფოტოქიმიური რეაქციების დროს. ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული და მნიშვნელოვანი ფოტოქიმიური რეაქცია არის ფოტოსინთეზი (გამოიყენება მზის სხივური ენერგია):



ასევე ფოტოქიმიური რეაქცია არის ვერცხლის ჰალოგენიდების დაშლა დასხივებისას, რაც ფოტოგრაფიული პროცესების საფუძველია:



ქიმიური რეაქციები მიმდინარეობს მუდმივი მოცულობის ($V = \text{const}$), ან მუდმივი წნევის ($P = \text{const}$) პირობებში, შესაბამისად, პროცესი იზოქორული ან იზობარულია.

ქიმიური პროცესის ენერგეტიკულ ეფექტს განაპირობებს სისტემის შინაგანი ენერჯის (U) ან ენთალპიის (H) ცვლილება. ΔH ენთალპიის ცვლილებას ხშირად სითბურ შემცველობასაც უწოდებენ, რადგან იზობარული პროცესებისას ΔH სითბური ეფექტის ტოლია, ე.ი. იზობარული პროცესების სითბური ეფექტი სისტემის ენთალპიის ცვლილებით განისაზღვრება:

$$Q_p = \Delta H \quad (8.1)$$

რამდენადაც ქიმიურ რეაქციათა უმრავლესობა მიმდინარეობს მუდმივი წნევის პირობებში, ენერგეტიკული ეფექტების შეფასება ხდება სისტემის ენთალპიის ცვლილებით.

ქიმიური რეაქციის დროს გამოყოფილ ან შთანთქმულ სითბოს რაოდენობას, გაანგარიშებულს მიღებული ნივთიერების ერთი მოლისთვის, რეაქციის სითბური ეფექტი ეწოდება. ქიმიური თერმოდინამიკის იმ ნაწილს, რომელიც ქიმიური რეაქციების სითბურ ეფექტს სწავლობს, თერმოქიმია ეწოდება. ქიმიური რეაქციების სითბური ეფექტების შესწავლა აუცილებელია სხვადასხვა პროცესის სითბური ბალანსის შესადგენად, ქიმიური ბმების სიმტკიცისა და ნივთიერებათა რეაქციისუნარიანობის შესაფასებლად და ა.შ.

სითბური ეფექტის მიხედვით ქიმიური რეაქციები დაყოფილია ორ ჯგუფად: ეგზოთერმული და ენდოთერმული. სითბოს გამოყოფით მიმდინარე რეაქციებს ეწოდება ეგზოთერმული, ხოლო სითბოს შთანთქმით მიმდინარეს – ენდოთერმული. სითბური ეფექტის განსაზღვრა შეიძლება ექსპერიმენტულად – კალორიმეტრული მეთოდით და თერმოქიმიური გათვლებითაც. მართალია, სისტემის შინაგანი ენერჯისა და ენთალპიის ზუსტი მნიშვნელობების განსაზღვრა შეუძლებელია, მაგრამ თერმოქიმიური გამოთვლებისთვის ამას არსებითი მნიშვნელობა არა აქვს, რამდენადაც საჭიროა მათი არა აბსოლუტური მნიშვნელობების, არამედ მათი მნიშვნელობების ცვლილების ცოდნა.

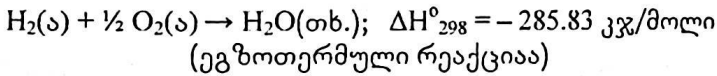
რადგან ეგზოთერმული რეაქციების დროს სითბო გამოიყოფა, სისტემის შინაგანი ენერჯია და ენთალპია მცირდება, აქედან გამომდინარე, ასეთი რეაქციებისთვის ΔU -სა და ΔH -ს აქვთ უარყოფითი ნიშნები. ენდოთერმული რეაქციების შემთხვევაში კი, რამდენადაც სითბო შთანთქმება, ΔU -სა და ΔH -ს დადებითი ნიშნები აქვთ.

იმისათვის, რომ შესაძლებელი იყოს სხვადასხვა პროცესის ენერგეტიკული ეფექტების შედარება, თერმოქიმიურ გამოთვლებს ანარმოებენ მიღებული ნივთიერების ერთი მოლისთვის სტანდარტულ პირობებში. სტანდარტულ პირობებად მიჩნეულია 101.325 კპა წნევა და 25°C ტემპერატურა ანუ 298.15K. სტანდარტული სითბური ეფექტი აღინიშნება ΔH°_{298} -ით ან ΔU°_{298} -ით.

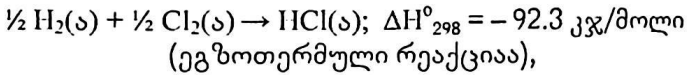
ქიმიურ განტოლებას, რომელშიც მითითებულია რეაქციის სითბური ეფექტი, თერმოქიმიური განტოლება ეწოდება. თერმოქიმიურ განტოლებებში კოეფიციენტებს შეიძლება წილადი მნიშვნელობებიც ჰქონდეთ, რამდენადაც რეაქციის სითბური ეფექტი განისაზღვრება მიღებული ნივთიერების ერთი მოლისთვის. გარდა ამისა, რადგან ნივთიერების ერთი ფაზური მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლა გარკვეულ სითბურ ეფექტთან არის დაკავშირებული, თერმოქიმიური განტოლებებ-

ბის შედგენისას უნდა აღინიშნოს რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების აგრეგატული მდგომარეობაც.

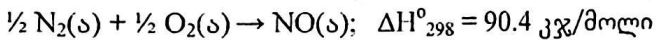
მაგალითი – წყლის სინთეზის რეაქციის თერმოქიმიური განტოლება:



მარტივი ნივთიერებებიდან HCl-ის სინთეზის რეაქციის თერმოქიმიური განტოლებაა:



ხოლო მარტივი ნივთიერებებიდან NO-ს წარმოქმნის რეაქცია ენდოთერმულია:

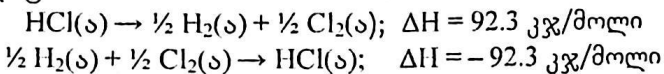


მარტივი ნივთიერებებიდან სითბოს გამოყოფით წარმოქმნილ ნაერთებს ეგზოთერმული ნაერთები ეწოდება. მაგალითად, H₂O, HCl ეგზოთერმული ნაერთებია, ქიმიური ნაერთების უმრავლესობა ეგზოთერმულია. ხოლო მარტივი ნივთიერებებიდან სითბოს შთანქმით წარმოქმნილ ნაერთებს ეწოდება ენდოთერმული. ისინი ნაკლები მდგრადობით ხასიათდებიან.

8.1. თერმოქიმიის კანონები. თერმოქიმიის პირველი კანონი

თერმოქიმიის კანონები ემყარება ენერჯიის მუდმივობის კანონს. თერმოქიმიის კანონის (ლავეუაზიე, ლაპლასი, 1780 წ.) თანახმად, ერთი მოლი ნივთიერების მარტივ ნივთიერებებად დაშლის სითბური ეფექტი მარტივი ნივთიერებებიდან იმავე პირობებში ამ ნივთიერების 1 მოლის წარმოქმნის სითბოს ტოლია საპირისპირო ნიშნით.

მართლაც:



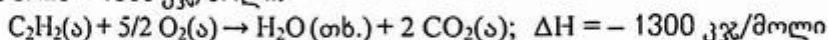
ლავეუაზიე-ლაპლასის კანონი სამართლიანია რთული ნივთიერებების ურთიერთქმედებით მიღებული ნაერთებისთვისაც. ამიტომ უფრო ზოგადი სახით თერმოქიმიის პირველი კანონი (ლავეუაზიე-ლაპლასის კანონი) ასე გამოითქმება: **პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სითბური ეფექტები ერთმანეთის ტოლია, მაგრამ ნიშნით საწინააღმდეგო.**

რაც უფრო მეტი ენერჯია გამოიყოფა ამა თუ იმ ნივთიერების წარმოქმნისას, მით უფრო მეტი ენერჯია დაიხარჯება მისი დაშლისას. ამიტომ დიდი ენერჯიის გამოყოფით წარმოქმნილი ნაერთები მტკიცეა და თერმულად მდგრადი.

თერმოქიმიურ გამოთვლებში ფართოდ გამოიყენება ნივთიერების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპია. წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის ქვეშ იგულისხმება სტანდარტულ პირობებში მარტივი ნივთიე-

რეგებიდან 1 მოლი ნივთიერების წარმოქმნის რეაქციის სითბური ეფექტი. თვითონ მარტივი ნივთიერებების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიები ნულის ტოლია.

სანვავად გამოყენებული ნივთიერებების მნიშვნელოვანი მახასიათებელია მათი წვის ენთალპია. ეს სიდიდეც 1 მოლი ნივთიერებებისთვის არის განსაზღვრული. მაგალითად, 1 მოლი აცეტილენის წვის ენთალპია არის - 1300 კჯ/მოლი:

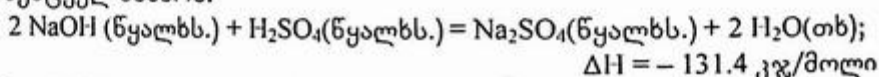


8.2. თერმოქიმიის მეორე კანონი

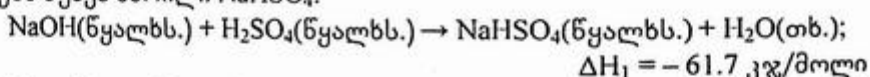
თერმოქიმიის მეორე კანონს (1840 წ.) ჰესის კანონი ეწოდება. ამ კანონის თანახმად, რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არ არის დამოკიდებული რეაქციის შუალედურ სტადიებზე, ე.ი. არ არის დამოკიდებული იმ გზაზე, რითაც სისტემა მივიდა საწყისიდან საბოლოო მდგომარეობამდე.

განვიხილოთ ჰესის კანონი შემდეგ მაგალითზე: ერთი მოლი Na_2SO_4 -ის შემცველი ხსნარი შეიძლება ორი გზით მოვამზადოთ:

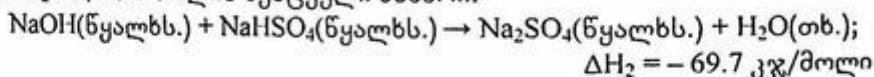
1. $NaOH$ -ის 2 მოლის შემცველი ხსნარი შევურიოთ H_2SO_4 -ის 1 მოლის შემცველ ხსნარს:



2. ა) $NaOH$ და H_2SO_4 თითო მოლის შემცველი ხსნარები შევურიოთ, მიიღება მჟავა მარილი $NaHSO_4$:

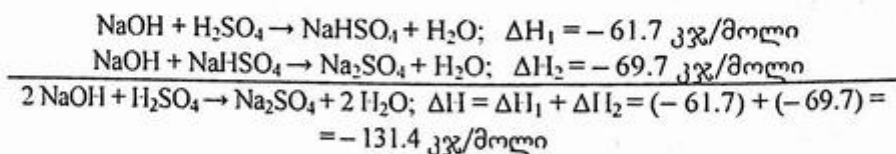


ბ) მიღებული მჟავა მარილის ხსნარს კიდევ დავამატოთ $NaOH$ -ის 1 მოლის შემცველი ხსნარი. მოხდება განეიტრალება ბოლომდე და მიიღება Na_2SO_4 -ის 1 მოლის შემცველი ხსნარი:



ჰესის კანონის თანახმად, სითბური ეფექტი ორივე შემთხვევაში უნდა იყოს ერთნაირი.

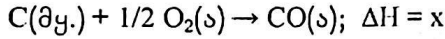
ჩვეულებრივი ქიმიური განტოლებების მსგავსად, შესაძლებელია თერმოქიმიური განტოლებების შეკრებაც:



ერთი მოლი Na_2SO_4 -ის წარმოქმნის სითბური ეფექტი არ არის დამოკიდებული იმ საფეხურებზე, რა გზითაც წავა მისი მიღების რეაქცია,

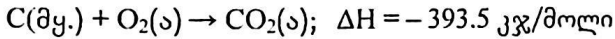
მთავარია, იგი მივიღოთ ერთი და იგივე ნივთიერებებიდან, ე.ი. სისტემის საწყისი და საბოლოო ნივთიერებები უნდა იყოს ერთნაირი.

ჰესის კანონი ისეთი რეაქციების სითბური ეფექტების განსაზღვრის შესაძლებლობასაც იძლევა, რომელთა უშუალოდ გაზომვა პრაქტიკულად თითქმის შეუძლებელია. ამის მაგალითად, განვიხილოთ გრაფიტის და ჟანგბადიდან CO-ს წარმოქმნის ენთალპია:

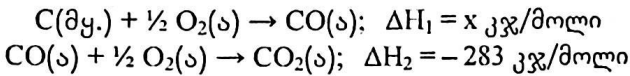


ამ რეაქციის სითბური ეფექტის ექსპერიმენტული განსაზღვრა ძალიან ძნელია, რამდენადაც გრაფიტის წვისას ჟანგბადის თუნდაც შეზღუდულ რაოდენობაში მიიღება CO-სა და CO₂-ის ნარევი. მაგრამ CO-ს წარმოქმნის ენთალპიის გამოთვლა შესაძლებელია, რამდენადაც ექსპერიმენტულად შესაძლებელია CO₂-ის წარმოქმნისა (ΔH_1) და CO-ს წვის (ΔH_2) ენთალპიების განსაზღვრა.

გრაფიტის სრული წვის თერმოქიმიური განტოლებაა:



CO-ს წარმოქმნის ენთალპიის გამოსათვლელად დავწეროთ გრაფიტისა და CO₂-ის ორ სტადიად წარმოქმნის რეაქცია:

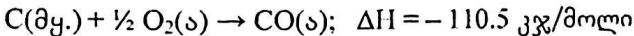


ამ ორი განტოლების შეკრებით მივიღებთ:



ე.ი. $x - 283 = -393.5$, $x = -110.5 \text{ კჯ/მოლი}$.

აქედან გამომდინარე, შეიძლება შევადგინოთ გრაფიტის CO-მდე წვის თერმოქიმიური განტოლება:



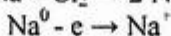
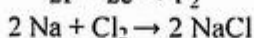
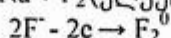
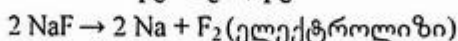
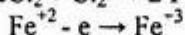
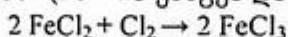
ჰესის კანონიდან გამომდინარეობს პრაქტიკული თვალსაზრისით მეტად მნიშვნელოვანი შედეგი: ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი ტოლია მიღებული ნივთიერებების წარმოქმნის სტანდარტულ ენთალპიათა ჯამისა და საწყისი ნივთიერებების წარმოქმნის სტანდარტულ ენთალპიათა ჯამის სხვაობისა. ეს შედეგი ექსპერიმენტის გარეშე რეაქციათა სითბური ეფექტების გამოთვლის საშუალებას იძლევა.

თერმოქიმიური გამოთვლების საშუალებით შესაძლებელია განისაზღვროს ქიმიური ბმისა და კრისტალური მესრის ენერგიები, გახსნის, ჰიდრატაციის, ფაზური გარდაქმნების სითბური ეფექტები და ა.შ.

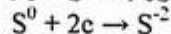
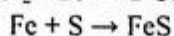
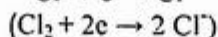
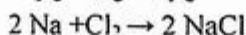
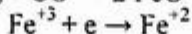
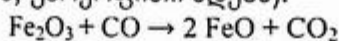
9. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები

ქიმიურ რეაქციებს, რომლებიც მიმდინარეობს მორეაგირე ნივთიერებებში შემავალი ატომების ჟანგვის ხარისხის ცვლილებით, ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები ეწოდება. ამ რეაქციების დროს ადგილი აქვს ერთი ატომიდან, მოლეკულიდან, იონიდან მეორე ატომზე, მოლეკულასა და იონზე ელექტრონების გადასვლას. ატომის, მოლეკულის, იონის მიერ ელექტრონების გაცემის პროცესს ჟანგვა ეწოდება, ხოლო ელექტრონების მიერთების პროცესს – აღდგენა.

ელექტრონების გაცემისას, ე.ი. ჟანგვისას, დადებითად დამუხტული იონის ჟანგვის ხარისხის (ე.ხ.) მნიშვნელობა იზრდება, თუ 0-ია, დადებითი ხდება, ხოლო უარყოფითი იონისა, მცირდება ან ნულის ტოლი ხდება. მაგალითად, რეაქციებში (Fe^{+2} -ის ჟანგვა და F^- -ის ჟანგვა):



ელექტრონების შექმნისას, ე.ი. აღდგენისას, ადგილი აქვს ატომის, მოლეკულის, იონის ჟანგვის ხარისხის (დადებითის) შემცირებას (თუ ჟანგვის ხარისხი ნულია, უარყოფითი ხდება):



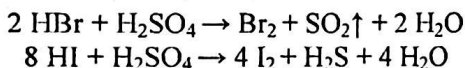
ატომს, მოლეკულას, იონს, რომელიც გაცემს ელექტრონებს, აღმდგენი ეწოდება, ხოლო ატომს, მოლეკულას, იონს, რომელიც მიიერთებს ელექტრონებს – მჟანგავი.

ზემოთ განხილულ რეაქციებში აღმდგენია CO ; მჟანგავია Cl_2 და S . უნდა შევნიშნოთ, რომ ჟანგვას ყოველთვის ახლავს აღდგენა და პირიქით. ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში მჟანგავის მიერ შექმნილი და აღმდგენის მიერ გაცემული ელექტრონების რიცხვი ტოლია.

მჟანგავი + ne \rightleftharpoons აღმდგენი (n ელექტრონების რიცხვია)

ძლიერი მჟანგავებია ჰალოგენები (მათ შორის ყველაზე ძლიერია – F_2), რომელთა ატომებიც გამოირჩევიან ელექტრონისადმი მაღალი სწრაფვით. ამასთან ჰალოგენები მაქსიმალურ მჟანგავ უნარს იმ ნაერთებში ავლენენ, რომლებშიც მათი ჟანგვის ხარისხის მნიშვნელობა მაქსიმალურია (HClO_4 , HBrO_4). პირიქით, ნაერთებს, რომლებშიც მათი ჟანგვის ხარისხი მინიმალურია (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) მჟანგავი უნარი არ გააჩნიათ. Cl^- , Br^- , I^- (გარდა F^-) მხოლოდ აღმდგენებია და მათი აღმდგენი უნარი ძლიერდება იონის რადიუსის ზრდასთან ერთად $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, ასე რომ მათ შორის ყვე-

ლაზე ძლიერი აღმდგენი I⁻ იონია. Cl⁻ იონი კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას ვერ აღადგენს, ამიტომ H₂SO₄ HCl-თან რეაქციაში არ შედის. HBr და HI, გაიზარდა რა აღმდგენი უნარი, რეაქციაში შედიან კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან, როგორც მჟანგავთან. HBr-ი SO₄²⁻-იონის S⁺⁶ აღადგენს SO₂-მდე, ხოლო HI, როგორც უფრო ძლიერი აღმდგენი S⁻²-მდე (H₂S).



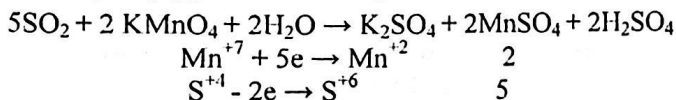
მეტნაკლებად მჟანგავი უნარი სხვა არამეტალეზსაც ახასიათებთ ნაერთებში, სადაც მათი ჟანგვის ხარისხები არის დადებითი, ნულოვანი ან უაღრესად უარყოფითი. მჟანგავი თვისება მეტალთა დადებით იონებსაც ახასიათებთ, ამასთან რაც უფრო ძლიერი აღმდგენია მეტალი, მით უფრო სუსტი მჟანგავია მისი დადებითი იონი. მეტალები, მარტივი ნივთიერების სახით ყოველთვის აღმდგენებია და პერიოდებში ატომური ნომრის ზრდის მიმართულებით მათი აღმდგენი უნარი მცირდება (იონიზაციის ენერგია იზრდება), ხოლო მთავარ ქვეჯგუფებში ბირთვის მუხტის ზრდის მიმართულებით (იონიზაციის ენერგია მცირდება) იზრდება, არამეტალების ჟანგვითი უნარი პირიქით, პერიოდებში იზრდება, მთავარ ქვეჯგუფებში მცირდება, ყველაზე ძლიერი მჟანგავი და აღმდგენი ელექტროული დენია. მას შეუძლია დაჟანგოს F⁻, აღადგინოს ტუტე მეტალების კატიონები მათი ნაერთების ნალღობიდან.

უნდა აღინიშნოს, რომ ნივთიერებები მჟანგავი ატომის მაქსიმალური ჟანგვის ხარისხით ყოველთვის მჟანგავია (KMnO₄, K₂Cr₂O₇,...). ხოლო აღმდგენი ატომის მინიმალური ჟანგვის ხარისხით ყოველთვის აღმდგენია. მაგრამ არის ნივთიერებები, რომელთაც შეუძლიათ პირობების მიხედვით გამოვიდნენ მჟანგავის და აღმდგენის როლშიც, ე.ი ეს ნივთიერებები ჟანგვა-აღმდგენითი თვისებების მიხედვით ორმაგ ბუნებას ამჟღავნებენ. ამის ერთ-ერთი მიზეზია ნივთიერებაში ისეთი ატომის არსებობა, რომელსაც შუალედური ე.ხ. ახასიათებს, რის გამოც (გააჩნია, რომელ ნაერთთან შედის რეაქციაში) პირობების მიხედვით შეუძლია გასცეს ან შეიძინოს ელექტრონი.

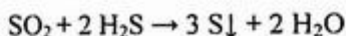
მაგალითის სახით განვიხილოთ SO₂-ის დაჟანგვა კალიუმის პერმანგანატით წყალხსნარში.

SO₂-ში, გოგირდის ჟანგვის ხარისხი ტოლია +4-ის, რომელიც გოგირდისთვის არც მინიმალურია (-2) და არც მაქსიმალური (+6), ამიტომ მას ელექტრონის გაცემაც შეუძლია და შექნაც.

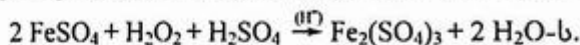
KMnO₄-თან ურთიერთქმედებისას (კალიუმის პერმანგანატი ყოველთვის მჟანგავია), SO₂ აღმდგენია (პერმანგანატის ხსნარი უფერულდება, წარმოიქმნება უფერო Mn²⁺ იონები):



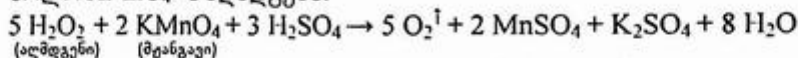
ხოლო როცა SO₂ რეაქციაში შედის H₂S-თან (ეს უკანასკნელი ყოველთვის აღმდგენია), SO₂ გამოდის მჟანგავის როლში (ხსნარი იმღვრება გოგირდის გამოყოფის გამო):



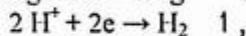
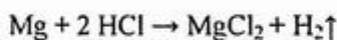
წყალბადის პეროქსიდსაც პირობების მიხედვით შეუძლია გამოვიდეს როგორც მჟანგავის ისე აღმდგენის როლში. მაგ. FeSO_4 -ს ის ჟანგავს.



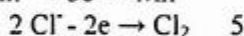
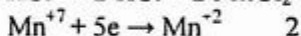
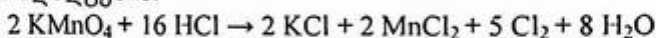
ხოლო KMnO_4 -ს აღადგენს.



ზოგჯერ ორმაგი ბუნების მიზეზი ერთსა და იმავე მოლეკულაში შეიძლება ორი ისეთი ატომის არსებობა იყოს, რომელთაგან ერთი ავლენს მჟანგავ უნარს, მეორე აღმდგენს. მაგალითად, ქლორწყალბადი (და მისი წყალხსნარი - მარილმჟავა). მარილმჟავა მეტალებთან მოქმედებისას H^+ -იონების ხარჯზე მჟანგავია:



ხოლო მარილმჟავას Cl^- -იონები ძლიერ მჟანგავებთან, მაგალითად, KMnO_4 -თან აღმდგენია:



ტექნიკური მნიშვნელობის ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში (პროცესებში) უმნიშვნელოვანესი აღმდგენებია: მეტალები (Al, Sn, Zn და სხვ.), H_2 , CO, SO_2 , SnCl_2 , NH_3 , ელექტრული დენი კათოდზე და ა.შ., ხოლო მჟანგავებია: კონც. HNO_3 , MnO_2 , კონც. H_2SO_4 , KMnO_4 , Ag_2O , PbO_2 , NaClO , KClO , $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$, H_2O_2 , ელექტრული დენი ანოდზე და სხვ.

9.1. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების კლასიფიკაცია

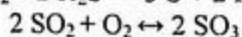
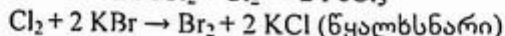
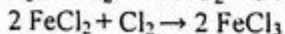
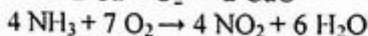
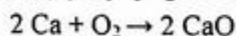
ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები სამ ძირითად ტიპად იყოფა:

1. მოლეკულათშორისი (ატომთშორისი);

2. შიგამოლეკულური;

3. დისმუტაციის ანუ დისპროპორციონირების.

მოლეკულათშორისი ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების დროს მჟანგავი და აღმდგენი სხვადასხვა ნივთიერებაა. ამასთან, როგორც მჟანგავის, ისე აღმდგენის როლი შეიძლება შეასრულოს სხვადასხვა ჟანგვის ხარისხის მქონე ერთი და იგივე ელემენტის ატომმაც:

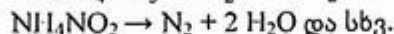
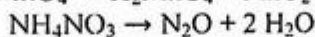
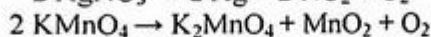
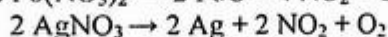
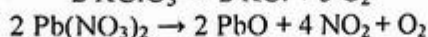
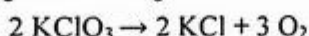


შიგამოლეკულური ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმდინარეობისას ერთი და იმავე ნივთიერების შემადგენელი ელემენტების ატომე-

ბის ჟანგვის ხარისხები იცვლება, ამასთან, ნივთიერებაში შემავალი მა-
ლალი ჟანგვის ხარისხის მქონე ელემენტის ატომი ჟანგავს ამავე ნივთი-
ერებაში შემავალი დაბალი ჟანგვის ხარისხის მქონე ელემენტის ატომს:

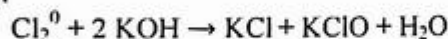


ეს ატომები ან სხვადასხვა ელემენტისა ან ერთი და იგივე ელე-
მენტის სხვადასხვა ჟანგვის ხარისხებით:

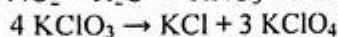
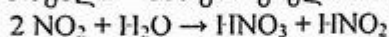


**დისმუტაციის ანუ თვით ჟანგვა-აღდგენის (დისპროპორციონი-
რების) რეაქციების მიმდინარეობისას ერთდროულად ადგილი აქვს
ერთნაირი ჟანგვის ხარისხის მქონე ერთი და იმავე ქიმიური ელემენტის
ატომების ჟანგვის ხარისხის კლებას და მატებას.**

მაგალითად:



(ჟაველის წყალი – მათეთრებელი საშუალება)



9.6.2. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების განტოლებების შედგენა

სხვადასხვა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის ჩატარებისას და სათანა-
დო რაოდენობრივი გაანგარიშებისას, ძალზე დიდი მნიშვნელობა ენიჭე-
ბა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების განტოლებების სწორად შედგენას,
რაც რეაქციის მიმდინარეობის სწორად განსაზღვრასთან ერთად, მო-
რეაგირე ნივთიერების და რეაქციის პროდუქტების წინ სტექიომეტრულ
კოეფიციენტთა სწორად შერჩევაში მდგომარეობს.

საყოველთაოდ მიღებული შეთანხმებისამებრ, ჟანგვა-აღდგენის რე-
აქციების განტოლებების შედგენისას ჯერ იწერება აღმდგენის, შემდეგ
ჟანგავის და ბოლოს, რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ნივთიერების
(რეაქციის პროდუქტის) შესაბამისი ფორმულები. რეაქციის პროდუქტებ-
ში კი – ჯერ იწერება აღმდგენის და ჟანგვის (ჟანგვის) პროდუქტი, შემდეგ
ჟანგავის აღდგენის პროდუქტი, ბოლოს ნებისმიერი სხვა პროდუქტი.

ცნობილია ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში კოეფიციენტების შერჩე-
ვის ორი მეთოდი:

I. ელექტრონული ბალანსის მეთოდი;

II. ნახევარრეაქციების ანუ ელექტრონულ-იონური ბალანსის მეთოდი.

I. ელექტრონული ბალანსის მეთოდი ეფუძნება ქიმიურ რეაქციაში
მონაწილე ნივთიერებებში შემავალი იმ ელემენტების მიერ გაცემულ და
მიერთებულ ელექტრონთა რიცხვის გათანაბრებას, რომელთა ჟანგვის
ხარისხი იცვლება. ელექტრონული ბალანსის მეთოდით კოეფიციენტე-
ბის შესარჩევად მიმართავენ შემდეგ სტადიებს:

1) წერენ რეაქციის განტოლების შესაბამის სქემას, რომლის მარცხენა და მარჯვენა ნაწილებში (რეაგენტები და რეაქციის პროდუქტები) მიუთითებენ იმ ელემენტის ჟანგვის ხარისხს, რომლებიც რეაქციის მიმდინარეობისას იცვლება.

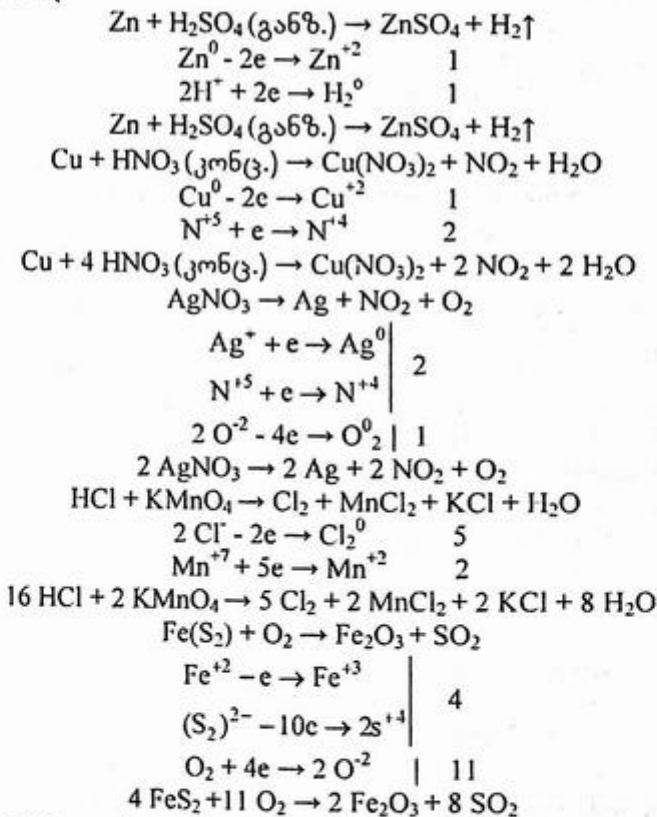
2) საზღვრავენ გაცემული და შეძენილი ელექტრონების რიცხვს;

3) ელექტრონულ განტოლებებში ახდენენ ისეთი კოეფიციენტების შერჩევას, როდესაც აღმდგენის შემადგენლობაში შემავალი ელემენტის ატომის მიერ გაცემული ელექტრონების რიცხვი გაუტოლდება მჟანგავის შემადგენლობაში შემავალი იმ ელემენტის მიერ პირობითად მიერთებული ელექტრონების რიცხვს, რომლის ჟანგვითი ხარისხი შეიცვალა.

4) ახდენენ რეაქციის სხვა პროდუქტებისათვის კოეფიციენტის შერჩევას, რომლის დროსაც ყურდნობიან მასის მუდმივობის კანონს, ან მატერიალური ბალანსის დაცვის პრინციპს.

5) ჟანგვა-აღდგენითი (ელექტრონების გაცემა-შეძენის) სქემის დახმარებით შერჩეული კოეფიციენტები გადააქვთ შესაბამისი რეაქციის განტოლებაში.

მაგალითად:



ელექტრონული ბალანსის მეთოდი საკმაოდ მოსახერხებელია ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში კოეფიციენტების შესარჩევად, მაგრამ უნაკლო არ არის, თუნდაც იმიტომ, რომ ამ შემთხვევაში ბალანსის შედგენისას იწერება ატომები ისეთი ჟანგვის ხარისხებით, რომელთაც სინამ-

დვილში დამოუკიდებელი არსებობა არ შეუძლიათ, ისინი რთული იონების ან მოლეკულების შემადგენლებია. ამავე დროს რეაქციის განტოლების დასრულება, როცა მხოლოდ მარცხენა ნაწილია მოცემული, ამ შემთხვევაში უფრო ძნელია. გარდა ამისა ბევრი ჟანგვა-აღდგენითი რეაქცია მიმდინარეობს წყალხსნარებში ძლიერი ელექტროლიტების მონაწილეობით, ამიტომ ელექტრონების გადასვლა ხორციელდება არა ცალკეულ ატომებს ან მოლეკულებს შორის, არამედ იონებს შორის.

II მეთოდი, ანუ ელექტრონულ-იონური ბალანსის (ნახევარრეაქციების) მეთოდი, განსხვავებით ელექტრონული ბალანსის მეთოდისაგან, გამოიყენება მხოლოდ წყალხსნარებში მიმდინარე რეაქციების განტოლებების შედგენისას, რომლებიც ასახავს წყალხსნარებში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების იონურ ხასიათს. ამ ხერხის გამოყენებით ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის განტოლების შედგენისას ჟანგვა და აღდგენა ცალკე, დამოუკიდებელ პროცესად განიხილება, რომლებიც მიმდინარე პროცესის ნახევარს ასახავენ. აქედან გამომდინარეობს სახელწოდება „ნახევარრეაქციების“ მეთოდი.

თითოეული ნახევარრეაქციის დანერისას დაცული უნდა იქნეს შემდეგი პირობები (ცხრილი 9.1):

- თუ საწყისი იონი (მოლეკულა) უფრო მეტ ჟანგბადს შეიცავს, ვიდრე რეაქციის პროდუქტი, გამონთავისუფლებული ჟანგბადის ატომები მჟავა არეში უკავშირდება წყალბად-იონებს წყლის მოლეკულების წარმოქმნით;

ნეიტრალურ და ტუტე არეში „იბოჭება“ იმავე რაოდენობის წყლის მოლეკულებით ორჯერ მეტი ჰიდროქსიდ-იონების წარმოქმნით;

- იმ შემთხვევაში, როდესაც საწყისი (რეაგენტი) იონი ან მოლეკულა უფრო ნაკლებ ჟანგბადს შეიცავს, ვიდრე რეაქციის პროდუქტები, დანაკლისის შევსება მჟავა და ნეიტრალურ არეში ხორციელდება იმავე რაოდენობის წყლის მოლეკულების, ხოლო ტუტე არეში - ორჯერ მეტი ჰიდროქსიდ-იონების ხარჯზე.

- თითოეულ ნახევარრეაქციაში მორეაგირე იონების მუხტების ჯამური ცვლილება რეაქციაში მონაწილე (გაცემული და შეძენილი) ელექტრონების რიცხვის ტოლი უნდა იყოს. ამავე დროს, აღმდგენის და მჟანგავის მიერ შესაბამისად გაცემული და მიერთებული ელექტრონების რიცხვი ერთმანეთს უნდა გაუტოლდეს.

ელექტრონული ბალანსის მეთოდთან შედარებით ელექტრონულ-იონური ბალანსის (ნახევარრეაქციების) მეთოდს შემდეგი უპირატესობა აქვს:

1. თითოეული ნახევარრეაქციის შედგენისას მხედველობაში მიიღება არა ჰიპოტეტური, არამედ, სარეაქციო ხსნარში რეალურად არსებული იონები (შევნიშნოთ, რომ მცირედ დისოცირებული, უხსნადი ან აირადი ნაერთები გამოისახება მოლეკულური ფორმით);

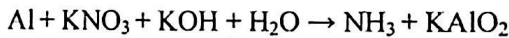
2. ნათლად არის გამოვლენილი რეაქციის არის (მჟავა, ტუტე, ნეიტრალური) როლი პროცესის წარმართვისას;

3. საჭირო არ არის რეაქციის ყველა პროდუქტის ცოდნა, მათი დადგენა შეიძლება ქიმიური განტოლების შედგენისას.

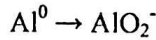
| არე | n - მოსაცილებელი უანგბადის ატომების რიცხვი | გამონათვისუფლებული უანგბადით წარმოიქმნება | n - მისამატებელი უანგბადის ატომების რიცხვი | უანგბადის მოშორების შემდეგ მიიღება |
|------------|--|---|--|------------------------------------|
| მჟავა | 2n H ⁺ | n H ₂ O | n H ₂ O | 2n H ⁺ |
| ნეიტრალური | n H ₂ O | 2n OH ⁻ | n H ₂ O | 2n H ⁺ |
| ტუტე | n H ₂ O | 2n OH ⁻ | 2n OH ⁻ | n H ₂ O |

მაგალითები:

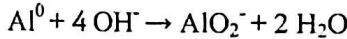
მაგალითი 1. მეტალური ალუმინის ურთიერთქმედება კალიუმის ნიტრატთან ტუტე არეში. რეაქციის სქემა:



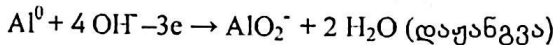
ნახევარრეაქციებს ვადგენთ შემდეგი მსჯელობით: უანგვის ხარისხი ეცვლება აზოტს და ალუმინს. მეტალური ალუმინი გარდაიქმნება AlO_2^- -ად. დაუანგვის ნახევარრეაქციის გათვალისწინებით ვადგენთ სქემას:



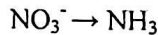
ტუტე არეში რეაქციის წარმართვისას უანგბადის ატომების წყაროდ გვევლინება კალიუმის ტუტის ჰიდროქსიდ-იონები (OH^-). ერთი ატომი ალუმინის AlO_2^- -ად გარდაქმნისათვის საჭიროა ჰიდროქსიდის ოთხი იონი ($4OH^-$)



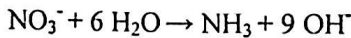
განტოლების სქემის მარცხენა ნაწილში 4 უარყოფითი მუხტია, ხოლო მარჯვენა ნაწილში -1. მაშასადამე, პროცესის მსვლელობისას გაიცემა სამი ($4 - 1 = 3$) ელექტრონი:



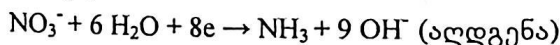
აღდგენის პროცესის შესაბამისი ნახევარრეაქციის გათვალისწინებით ვადგენთ სქემას:



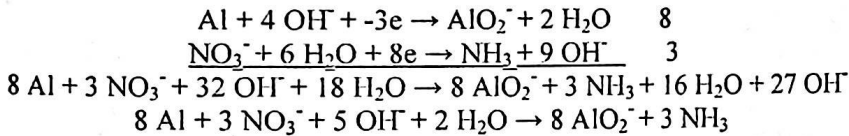
ამ პროცესის მიმდინარეობისას NO_3^- -ში არსებული აზოტის ატომი „სცილდება“ უანგბადის 3 ატომს და უერთდება წყალბადის სამ ატომს. ტუტე არეში ეს შესაძლებელია სარეაქციო ნარევეში არსებული წყლის მოლეკულების მონაწილეობით. წყლის სამი მოლეკულა იქნება საჭირო NO_3^- -ის უანგბადის სამი ატომის შესაკავშირებლად და კიდევ H_2O -ს სამი მოლეკულა NH_3 -ის წარმოსაქმნელად:



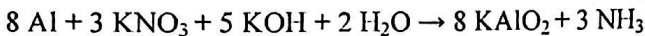
რეაქციის სქემის მარჯვენა ნაწილის ჯამური მუხტი -9-ის ტოლია, ხოლო მარცხენა ნაწილისა -1. მაშასადამე, პროცესში მონაწილეობს 8e (წერენ მარცხენა მხარეს):



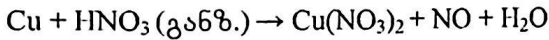
დაჟანგვის პროცესში „გამოთავისუფლებული“ ელექტრონების რიცხვის შეფარდება ალდგენის პროცესში მიერთებული ელექტრონების რიცხვთან ტოლია 3:8. შესაბამისად, ჯამური რეაქციის განტოლების მისაღებად აუცილებელია შევკრიბოთ ალდგენისა და დაჟანგვის რეაქციების შესაბამისი განტოლებები, ამასთან, პირველი გავამრავლოთ 8-ზე, ხოლო მეორე 3-ზე:



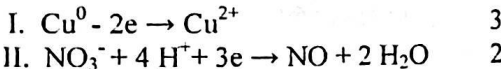
მოლეკულური ფორმით:



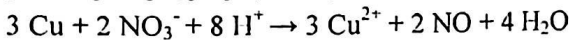
მაგალითი 2. შევადგინოთ ნახევარრეაქციები და იონური განტოლებები პროცესისათვის:



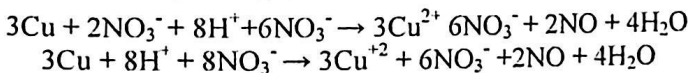
როგორც ცნობილია, სპილენძი განზავებულ აზოტმჟავაში Cu^{2+} -მდე იჟანგება. მჟანგავია NO_3^- იონი, რომელიც აზოტ(II) ოქსიდამდე (NO) ალდგება. ამ მონაცემების საფუძველზე შეიძლება შევადგინოთ ორი ნახევარრეაქცია: პირველი, მეტალური სპილენძისაგან 2e-ის დაკარგვით სპილენძის(II) იონების – Cu^{2+} წარმოქმნა (I) და NO_3^- -დან 2O^{2-} -ის ჩამოცილებით NO-ს წარმოქმნა. NO_3^- -დან ჟანგბადის ორი იონის – O^{2-} „მოსახლენად“ საჭიროა ოთხი H^+ , რომელსაც NO_3^- 3e-ის მიერთებასთან ერთად განახორციელებს (II):



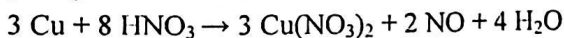
ალდგენის მიერ გაცემული და მჟანგავის მიერ მიერთებული ელექტრონების რიცხვის და შესაბამისად კოეფიციენტების გათვალისწინებით, ამ ორი ნახევარრეაქციის შეჯამებით, მივიღებთ მიმდინარე ჟანგვა-ალდგენითი რეაქციის შემოკლებულ იონურ ტოლობას:



სრული იონური ტოლობის მისაღებად შემოკლებულ იონურ-მოლეკულურ განტოლების ორივე მხარეს ყოველ იონს მის საპირისპირო იონს მივუწერთ.

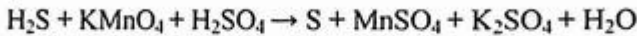


მოლეკულური ფორმა:

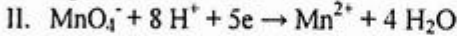
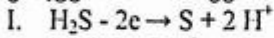


ანალოგიურად შეიძლება, ნახევარრეაქციების მეთოდის გამოყენებით, კალიუმის პერმანგანატის ხსნარში გოგირდწყალბადის დაჟანგვის რეაქციის განტოლებაში ნივთიერებებისათვის კოეფიციენტების შერჩევა (თუ ვიცით რეაქციაში შესული ნივთიერებები და რეაქციის პროდუქ-

ტები). ამ პროცესში მჟავა არეს პერმანგანატის ხსნარში გოგირდმჟავას დამატებით ქმნიან:

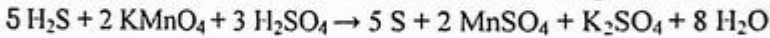
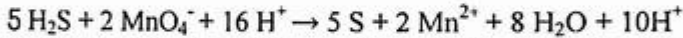


ვადგენთ ორ ნახევარრეაქციას:



(გოგირდის გამოყოფის გამო ხსნარი იმღვრევა)

ან შეჯამებულად (5-ზე და 2-ზე „გამრავლების“ გათვალისწინებით):



9.3. არის, ტემპერატურის, კონცენტრაციის და კატალიზატორის გავლენა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმდინარეობაზე

9.3.1. რეაქციის არის გავლენა

ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს მჟავა (H^+ -იონების სიჭარბისას), ნეიტრალურ (H_2O) და ტუტე არეში (ჰიდროქსიდ-იონების სიჭარბისას).

სარეაქციო არე არსებით გავლენას ახდენს:

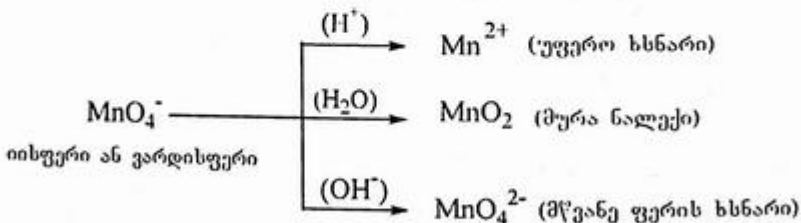
1. რეაქციის მიმდინარეობის ხასიათზე;
2. მორეაგირე ნივთიერების შემადგენელი ატომების ჟანგვის ხარისხების ცვლილების ხასიათზე;

3. ცალკეულ შემთხვევებში, სარეაქციო ნარევის ფერის ცვლილებაზე.

KMnO_4 , როგორც მჟანგავი, მრავალ რეაქციაში გამოიყენება. ზოგიერთ მათგანს არსებითი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. შესაბამისი რეაქციების მიმართულება დამოკიდებულია არა მარტო რეაქციის ისეთ პირობებზე, როგორცაა კონცენტრაცია და ტემპერატურა, არამედ რეაქციის არეზეც. კერძოდ, დადგენილია, რომ MnO_4^- -ის იონი მჟავა არეში აღდგება Mn^{2+} -მდე, ნეიტრალურში – MnO_2 -მდე, ხოლო ტუტე არეში – MnO_4^{2-} -მდე, რასაც, სათანადოდ, სარეაქციო ნარევის ფერის ცვლილება ახლავს. რეაქციის არის გავლენის ზოგადი სქემა შემდეგნაირად შეიძლება გამოვსახოთ (პერმანგანატის შემთხვევა).

დაჟანგული ფორმა:

აღდგენილი ფორმა:

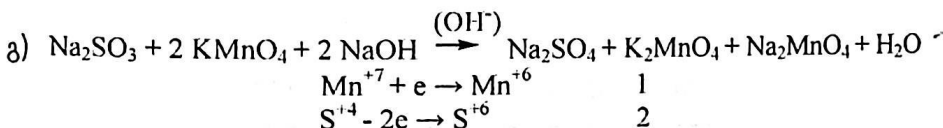
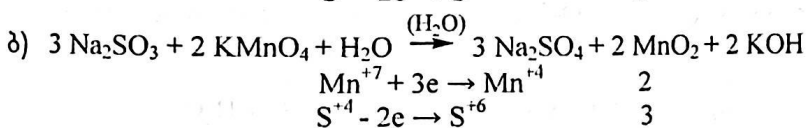
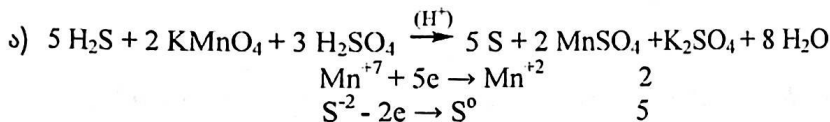


(სქემა)

პერმანგანატის ან სხვა ძლიერი (ენერგიული) მჟანგავების გამოყენების შემთხვევაში, მჟავა არის შესაქმნელად ძირითადად იყენებენ გოგირდმჟავას, ვინაიდან აზოტმჟავას გამოყენება შეზღუდულია მისი ძლიერი მჟანგავი უნარის გამო, ხოლო მარილმჟავა თვითონ იჟანგება აირადი ქლორის გამოყოფით.

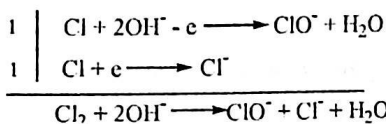
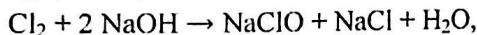
ჩვეულებრივ, ტუტე არის შესაქმნელად გამოიყენება ნატრიუმის და კალიუმის ჰიდროქსიდების წყალხსნარები.

განვიხილოთ კონკრეტული რეაქციები, რომელთა მიმართულების ხასიათზე არსებით გავლენას ახდენს სარეაქციო არე:



9.3.2. ტემპერატურის გავლენა

ტემპერატურის გავლენა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის მიმართულებაზე ნათლად ჩანს შემდეგი მაგალითიდან. ტუტის განზავებულ ხსნარზე ქლორის მოქმედებისას ოთახის ტემპერატურაზე წარმოიქმნება ჰიპოქლორიტი და ქლორიდი:



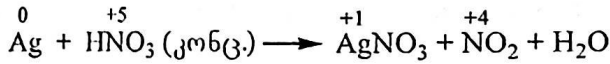
გაცხელებისას, ძლიერ ტუტე არეში ქლორის გატარებისას მიიღება ქლორატი და ქლორიდი:



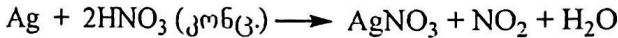
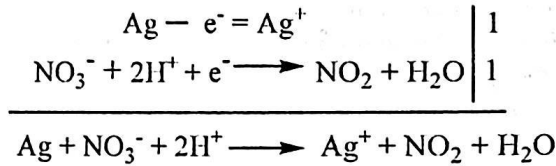
9.3.3. კონცენტრაციის გავლენა

კონცენტრაციის გავლენა განვიხილოთ მეტალებზე აზოტმჟავას მოქმედების მაგალითზე.

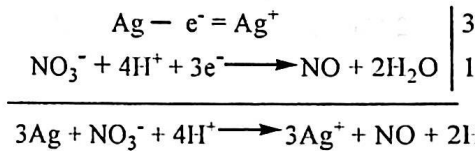
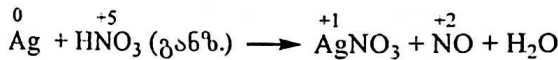
განვიხილოთ, როგორ რეაგირებს კონცენტრირებული და განზავებული აზოტმჟავა ვერცხლთან. კონცენტრირებული აზოტმჟავა მძიმე მეტალებთან მოქმედებისას აღდგება NO_2 -მდე. გარდა ამისა, წარმოიქმნება მარილი AgNO_3 და წყალი, რეაქციის სქემა ასეთია:



რეაქციის განტოლებაში კოეფიციენტებს ვპოულობთ ნახევარრეაქციის მეთოდით:



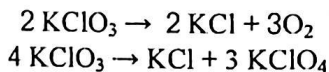
განზავებული აზოტმჟავა ვერცხლთან (მძიმე მეტალთან) ურთიერთქმედებისას აღდგება NO-მდე, აგრეთვე წარმოიქმნება მარილი AgNO₃ და წყალი:



ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების როლი ქიმიაში, ტექნოლოგიურ პროცესებში და ყოველდღიურ ცხოვრებაში ფასდაუდებელია. ეს პროცესები უდევს საფუძვლად მეტალებისა და შენადნობების მიღებას, წყალბადის, ჰალოგენების, აზოტოვანი სასუქების, ტუტეების, სამკურნალო პრეპარატების მიღებას და ა.შ. უამრავ პროცესს. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმდინარეობა მჭიდრო კავშირშია ბიოლოგიური მემბრანების ფუნქციონირებასთან, სუნთქვასა და საჭმლის მონელების პროცესებთან. აკუმულატორების მუშაობა, მეტალთა ნაკეთობების დაფარვა მდგრადი მეტალური საფარით, მეტალთა გასუფთავება და სხვა უამრავი მნიშვნელოვანი პროცესი ჟანგვა-აღდგენითია.

9.3.4. კატალიზატორის გავლენა

ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის მიმართულებაზე არსებით გავლენას ახდენს კატალიზატორი. ის არა მარტო აჩქარებს რეაქციას, არამედ განსაზღვრავს მის მიმართულებას. მაგალითად, კალიუმის ქლორატი (ბერთოლეს მარილი) კატალიზატორების თანდასწრებით იშლება კალიუმის ქლორიდის და ჟანგბადის წარმოქმნით, მაშინ როდესაც უკატალიზატოროდ ორი ახალი მარილი – კალიუმის პერქლორატი და კალიუმის ქლორიდი მიიღება:



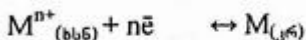
9.3.5. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმართულება. ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალები

ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების განხილვისას ხშირად გამოიყენება გამოთქმები: ძლიერი მჟანგავი, აქტიური აღმდგენი. მაგალითად, კალიუმის პერმანგანატი მჟავა არეში უფრო ძლიერი მჟანგავია ვიდრე ტუტე და ნეიტრალურ არეში, მაგრამ ეს შეფასების მხოლოდ თვისებრივი მხარეა და არა რაოდენობრივი. საჭიროა ამა თუ იმ ჟანგვა-აღდგენითი წყვილის ძალა შეფასდეს რაოდენობრივად და შესაძლებელი გახდეს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების მიმართულების განსაზღვრა. ასეთ სიდიდეს ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალი წარმოადგენს.

ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების, ისევე როგორც ნებისმიერი სხვა რეაქციის მიმართულება, განისაზღვრება იზოთერმულ-იზობარული პოტენციალის ცვლილებით. მაგრამ, გარდა ამისა, ხსნარში ან ხსნართან შეხებისას მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში მონაწილე ნივთიერებების აქტივობის რაოდენობრივი დახასიათება ხდება ე.წ. ელექტროდული პოტენციალების, ანუ როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალების გამოყენებით.

სტანდარტულ პირობებში მიმდინარე რეაქციებისთვის ჯიბის ენერჯიის ცვლილებასა და ელექტროდულ პოტენციალს შორის კავშირი გამოისახება განტოლებით $-\Delta G = nFE^0$, სადაც ΔG ჯიბის ენერჯიის ცვლილებაა, F - ფარადეის რიცხვი, n - ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში მონაწილე ელექტრონების რაოდენობა მოლებით, E^0 - კი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი. გახსნილ ნივთიერებათა სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები (ისევე როგორც ΔG) განისაზღვრება ხსნარებისათვის გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით 1მოლი/ლ, აირადი ნივთიერებების შემთხვევაში, წნევით 101,325 კა. ტემპერატურა სტანდარტული პირობებისათვის მიღებულია 25°C ანუ 298K.

რა არის ელექტროდული პოტენციალი და როგორ ხდება პრაქტიკულად მისი განსაზღვრა? ნებისმიერი მეტალის მოთავსებისას მისივე იონების შემცველ ხსნარში მეტალ-ხსნარის გამყოფ ზედაპირზე აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა, რომელსაც მეტალის ელექტროდული პოტენციალი ეწოდება.



მეტალსა და ხსნარს შორის აღძრული პოტენციალთა სხვაობის უშუალოდ გაზომვა ძალიან ძნელია, მაგრამ გაცილებით ადვილია გაზომვა ორ ისეთ სისტემას შორის, რომლებიც გალვანური ელემენტის სახით იქნებიან შეერთებული. ნებისმიერი გალვანური ელემენტი შედგება ორი ნახევარელემენტისაგან, რომელთაგან თითოეული წარმოადგენს ჟანგვა-აღდგენით წყილს, ე.ი. სისტემას, რომელიც შედგება ქიმიური ელემენტის ან იონის დაჟანგული და აღდგენილი ფორმებისაგან.

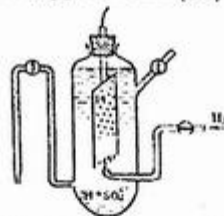
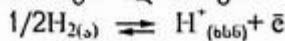
ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალების განსაზღვრისას საჭიროა იმის გათვალისწინება, რომ მათი მნიშვნელობები გარდა ამ წყვილში შემაჯავლი მჟანგავისა და აღმდგენის ძალისა, დამოკიდებულია ხსნარში მისი იონების კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე. ამიტომ მიღებული შედეგების შედარების შესაძლებლობისათვის აუცილებელია ერთნაირი

კონცენტრაციის (აქტივობის) ხსნარების გამოყენება (კონკრეტულად ერთი მოლი/ლ ტოლი კონცენტრაციებით); ტემპერატურა – 25°C ანუ 298K. ასეთ პირობებში მიღებული პოტენციალების მნიშვნელობები წარმოადგენს სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალებს (აღინიშნება E⁰-ით).

უფრო ზუსტად რომ ვთქვათ, სტანდარტული ის პოტენციალია, რომელიც აქვს მოცემულ ჟანგვა-აღდგენით სისტემას პროცესში მონაწილე ყველა კომპონენტის ერთეულის ტოლი აქტივობის შემთხვევაში, 298K ტემპერატურის პირობებში. ამასთან შესაძარბელი შედეგების მისაღებად აუცილებელია სხვადასხვა ჟანგვა აღდგენითი წყვილის კომბინირება ერთსა და იმავე სტანდარტულ წყვილთან. ამისთვის გამოიყენება ე.წ. წყალბადის ნორმალური ელექტროდი, წარმოდგენილი 2H⁺/H₂ წყვილით, წყალბადიონების კონცენტრაციით 1 მოლი/ლ, აირადი წყალბადის წნევით 1 ატმ წყალბადის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის მნიშვნელობა პირობითად ნულის ტოლად არის მიჩნეული.

წყალბადის ნორმალური ელექტროდის მოწყობილობა მოცემულია ნახ. 9.1.

დისპერსიული პლატინის ფენით (პლატინის შავა) დაფარული პლატინის ფირფიტა მოთავსებულია გოგირდმჟავას წყალხსნარში წყალბადიონების ერთი მოლი/ლ კონცენტრაციით. ხსნარში ფირფიტის გასწვრივ ქვემოდან ზემოთ ტარდება სუფთა წყალბადის ნაკადი ატმოსფერული წნევის პირობებში. ფირფიტის ზედაპირზე მიმდინარე პროცესები ასე გამოისახება:



ნახაზი 9.1. წყალბადის ნორმალური ელექტროდის მოწყობილობა

როდესაც დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების აქტივობები ხსნარში ერთეულის ტოლია და გაზომვა წარმოებს 25°C-ზე წყალბადის სტანდარტული ელექტროდის მიმართ – მიღებული ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალები არის სტანდარტული.

ზოგიერთი ჟანგვა-აღდგენითი სისტემის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში 9.2.

რომელიმე წყვილის, მაგალითად, Fe³⁺/Fe²⁺, სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის განსაზღვრის მიზნით მისი წყალბადის ელექტროდთან კომბინირებით იღებენ გალვანურ ელემენტს, რომლის ე.მ.დ. იქნება ამ წყვილის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი. ამ ელემენტის ე.მ.დ. აღმოჩნდა 0.77 ვოლტის ტოლი, ამიტომ:

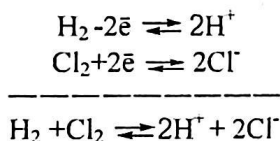
$$ე.მ.დ. = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{2H^+/H_2} = 0.77 \text{ ვოლტი}$$

რადგან E⁰_{2H⁺/H₂ პირობითად ნულის ტოლია, ამიტომ E⁰_{Fe³⁺/Fe²⁺ = + 0.77 ვოლტს, რაც, იმას ნიშნავს, რომ წყალბადის სტანდარტულ ელექტროდთან მიმართებაში ის ითამაშებს დადებითი პოლუსის როლს, ხოლო პოტენციალის უარყოფითი მნიშვნელობის შემთხვევაში იქნებოდა უარყო-}}

ფიტი პოლუსი და ელემენტის მუშაობისას ელექტრონებს გადასცემდა წყალბადონებს H_2 - მდე აღსადგენად.

Fe^{3+}/Fe^{2+} წყვილის მიღებული მნიშვნელობა +0.77 ვოლტი არის წყალბადის მოლეკულებისაგან Fe^{3+} იონების მიერ ელექტრონების წართმევის უნარის საზომი, ე.ი. Fe^{3+} იონები ჟანგავს წყალბადის მოლეკულებს.

თუ Fe^{3+}/Fe^{2+} წყვილს შეუწყვილებთ წყალბადის სტანდარტული ელექტროდის ნაცვლად $Cl_2/2Cl^-$ -ს, მიღებული ელემენტის მუშაობა გამოისახება სქემით:



ცხრილი 9.2.

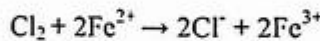
ზოგიერთი ჟანგვა-აღდგენითი სისტემის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების მნიშვნელობები

| დაჟანგული ფორმა | ელექტრონების რიცხვი | აღდგენილი ფორმა | $\Phi^0_{298^\circ}$ |
|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Li^+ | 1 | Li | -3.05 |
| Ca^{2+} | 2 | Ca | -2.87 |
| Na^+ | 1 | Na | -2.71 |
| H_2 | 2 | $2H^+$ | -2.25 |
| Al^{3+} | 3 | Al | -1.66 |
| Mn^{2+} | 2 | Mn | -1.18 |
| Zn^{2+} | 2 | Zn | -0.76 |
| Fe^{2+} | 2 | Fe | -0.44 |
| Cd^{2+} | 2 | Cd | -0.44 |
| Zn^{2+} | 2 | Zn | -0.14 |
| Pb^{2+} | 2 | Pb | -0.13 |
| $2H^+$ | 2 | H_2 | 0.00 |
| $SO_4^{2-} + 2H^+$ | 2 | $SO_3^{2-} + H_2O$ | 0.22 |
| Cu^{2+} | 2 | Cu | 0.34 |
| I_2 | 2 | $2I^-$ | 0.54 |
| Fe^{3+} | 1 | Fe^{2+} | 0.77 |
| Ag^+ | 1 | Ag | 0.80 |
| Hg^+ | 2 | Hg | 0.85 |
| $NO_3^- + 4H^+$ | 3 | $NO + 2H_2O$ | 0.96 |
| Br_2 | 2 | $2Br^-$ | 1.07 |
| $MnO_2 + 4H^+$ | 2 | $Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1.23 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$ | 6 | $2Cr^{3+} + 7 H_2O$ | 1.33 |
| Cl_2 | 2 | $2Cl^-$ | 1.36 |
| $ClO_3^- + 6H^+$ | 6 | $Cl^- + 3H_2O$ | 1.45 |
| $MnO_4^- + 8H^+$ | 5 | $Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1.51 |
| $MnO_4^- + 4H^+$ | 3 | $MnO_2 + 2H_2O$ | 1.68 |
| F_2 | 2 | $2F^-$ | 2.87 |

$Cl_2/2Cl^-$ წყვილის სტანდარტული პოტენციალი მეტია, ვიდრე Fe^{3+}/Fe^{2+} წყვილისა:

$$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ ვოლტს}$$

ცხადია, რომ Cl_2 -ის, როგორც მჟანგავის აქტივობა, Fe^{3+} -იონების მჟანგავ აქტივობაზე გაცილებით მაღალია. შესაბამისად, Cl^- უფრო სუსტი აღმდგენია ვიდრე Fe^{3+} , ე.ი. რაც უფრო მაღალია მოცემული წყვილის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის მნიშვნელობა, მით უფრო ძლიერი მჟანგავია მისი დაჟანგული ფორმა და მით უფრო სუსტი აღმდგენია მისი აღდგენილი ფორმა. ყველაზე ძლიერი მჟანგავია ფთორი ($E^0 = +2.87$ ვოლტს), ძლიერი მჟანგავების რიცხვს მიეკუთვნება აგრეთვე MnO_4^- - იონები მჟავა გარემოში ($E^0 = +1.5$ ვ). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ მჟავა გარემოში ($E^0 = +1.36$ ვოლტს) და ა.შ. ძლიერი აღმდგენებია ტუტე და ტუტემინათა მეტალები, აგრეთვე Mg , Al , Zn და სხვ. ძლიერი აღმდგენია AsH_3 , აგრეთვე V^{2+} , Ti^{3+} და ა.შ. F^- პრაქტიკულად არ არის აღმდგენი, რადგან არ არსებობს მჟანგავი, რომელიც მას ელექტრონს დააკარგვინებს. F^- იონებისაგან ელექტრონების დაკარგვა მხოლოდ ელექტროლიზის გზით შეიძლება. როცა კომბინირებულია ორი ჟანგვა-აღდგენითი წყვილი, ორიდან უფრო ძლიერი მჟანგავი ელექტრონებს ართმევს უფრო ძლიერ აღმდგენს, რის შედეგადაც მიიღება უფრო სუსტი აღმდგენი და მჟანგავი. მაგალითად, ორი წყვილიდან $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ და $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ უფრო ძლიერი მჟანგავია Cl_2 ($E^0 = +1,36$ ვ) და უფრო ძლიერი აღმდგენია Fe^{2+} იონები ($E^0 = +0.77$ ვ), ამიტომ შესაბამისად, რეაქცია ამ ორ წყვილს შორის შემდეგი მიმართულებით მიდის:



რეაქცია წავა გამოსავალთან შედარებით უფრო სუსტი აღმდგენის (Cl^-) და სუსტი მჟანგავის წარმოქმნის მიმართულებით. ამრიგად, სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების მნიშვნელობების საშუალებით შესაძლებელია ხსნარებში მიმდინარე სხვადასხვა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის მიმართულების განსაზღვრა. მაგრამ ელექტროდული პოტენციალების მნიშვნელობები არ არის უცვლელი. ისინი დამოკიდებულია ხსნარში დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების კონცენტრაციებზე (აქტივობაზე), ტემპერატურაზე, გამხსნელის ბუნებაზე, არის pH-ზე და აშ. აღდგენილი და დაჟანგული ფორმების ელექტროდული პოტენციალის დამოკიდებულება დაჟანგული და აღდგენილი ფორმების კონცენტრაციებზე და ტემპერატურაზე გამოისახება ნერნსტის განტოლებით:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_{\text{მჟანგავი}}]}{[C_{\text{აღმდგენი}}]}$$

სადაც E^0 არის წყვილის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი, R აირების უნივერსალური მუდმივაა (8.31 ჯოული/მოლი, გრად.), T - აბსოლუტური ტემპერატურა კელვინით, F ფარადეის რიცხვია (96 500 კულონი/ეკ.). n - გაცემული ან შეძენილი ელექტრონების რიცხვი. თუ ამ განტოლებაში შევიტანთ მუდმივების რიცხვით მნიშვნელობებს და ნატურალური ლოგარითმიდან გადავალთ ათობითზე, ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს (20°C):

$$E = E^0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[C_{\text{მკანზავი}}]}{[C_{\text{აღმდგენი}]}$$

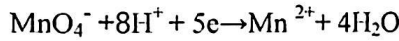
მაგალითად, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ წყვილისათვის:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

თუ მაგალითად, $[\text{Fe}^{3+}] = 1$ მოლი/ლ და $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0001$ მოლი/ლ, მაშინ

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{1}{10^{-4}} = 1,002 \text{ ვოლტ.}$$

ხოლო რეაქციისთვის:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

მხედველობაში ვიღებთ, რომ წყლის კონცენტრაცია მუდმივია სტანდარტული პირობებისათვის, ე.ი როდესაც

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}^+] = 1 \text{ მოლ/ლ}$$

მივიღებთ $E = E^0 = 1,51$ ვოლტს.

10. დისპერსიული სისტემები. ხსნარები

10.1. ხსნარები. ხსნართა ტიპები.

ნივთიერებათა გახსნის კანონზომიერებები.
გამხსნელები. წყალი – უნიკალური გამხსნელი.
ნივთიერებათა ხსნადობა, ხსნადობის
რაოდენობრივი დახასიათება

ხსნარები დისპერსიულ სისტემებს წარმოადგენს. დისპერსიული ენოდება მიკროპეტროგენურ სისტემებს, რომელშიც ერთი ნივთიერების ნაწილაკები განაწილებულია მეორე ნივთიერების ნაწილაკებს შორის. ამ ნივთიერებას დისპერსიული ფაზა ეწოდება, ხოლო დისპერსიული სისტემის იმ ნაწილს, რომელშიც დისპერსიული ფაზა არის განაწილებული – სადისპერსიო არე.

დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების ზომის მიხედვით განასხვავებენ სამი ტიპის დისპერსიულ სისტემას: უხეში დისპერსიული სისტემები – სუსპენზიები და ემულსიები ნაწილაკების ზომით 1 მკ (10^{-4} სმ)-ზე მეტი, კოლოიდური ხსნარები (დისპერსიული ფაზების ნაწილაკები 1 – 0.1 მკ-ის რიგისა) და ჭეშმარიტი ხსნარები – დისპერსიულობის მაქსიმალური ხარისხით. გახსნილი ნივთიერება დანაწილებულია მოლეკულებამდე ან იონებამდე.

განვიხილოთ ჭეშმარიტი ხსნარები.

ჭეშმარიტი ხსნარი არის ჰომოგენური სისტემა, რომელიც შედგება ორი ან მეტი კომპონენტისაგან, რომელთა რაოდენობრივი თანაფარდობა საკმაოდ ფართო ზღვრებში შეიძლება შეიცვალოს.

ყველა ხსნარი შედგება გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერებისაგან. გამხსნელს, ჩვეულებრივ, იმ კომპონენტს ეძახიან, რომელიც იმავე აგრეგატულ მდგომარეობაშია, როგორშიც ხსნარი, ხოლო როცა ორივე ერთსა და იმავე აგრეგატულ მდგომარეობაშია, მაშინ გამხსნელი ის ნივთიერებაა, რომელიც უფრო დიდი რაოდენობით არის აღებული.

ერთგვაროვნებით ხსნარი ქიმიურ ნაერთს გავს. გარდა ამისა, ხსნარის დამზადებისას, ისევე როგორც ნაერთის წარმოქმნისას, ადგილი აქვს სითბურ ეფექტს, რაც გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების ქიმიური ურთიერთქმედების დამადასტურებელია. აღსანიშნავია, რომ ხსნარებსა და ნაერთებს შორის მნიშვნელოვანი განსხვავებაც არის. ხსნარები ხასიათდება ცვლადი შედგენილობით, მაშინ, როცა ნაერთებს, ძირითადად, მუდმივი შედგენილობა აქვს. ცვლადი შედგენილობით ხსნარი მექანიკურ ნარევს მოგვაგონებს, თუმცა მისგან ერთგვაროვნებით განსხვავდება. აქედან გამომდინარე, ხსნარი არც ნაერთია და არც ნარევი, მას უკავია შუალედური მდგომარეობა ქიმიურ ნაერთებსა და მექანიკურ ნარევებს შორის.

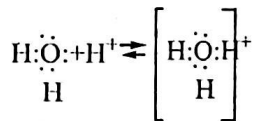
10.1.1. გახსნის პროცესის ძირითადი თეორიები და კანონზომიერებები

გახსნის პროცესის შესახებ ორი ძირითადი თეორია არსებობს: ფიზიკური და ქიმიური. ფიზიკური თეორიის მიხედვით (ვანტ-ჰოფი, არე-

ნიუსი) გამხსნელი განიხილება ინერტულ არედ, რომელშიც თანაბრად არის განაწილებული გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკები, მათ შორის ქიმიური ურთიერთქმედების გარეშე.

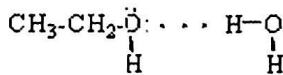
გახსნის ქიმიურ თეორიას საფუძველი დ.ი. მენდელეევი ჩაუყარა XIX საუკუნის 60-იან წლებში. ექსპერიმენტულ მონაცემებზე დაყრდნობით მან წამოაყენა თეორია ხსნარებში გამხსნელი და გახსნილი ნივთიერებების ქიმიური ურთიერთქმედების პროდუქტების არსებობის შესახებ. ურთიერთქმედების პროდუქტები კომპლექსებია, რომელთაც ზოგადად სოლვატებს უწოდებენ, ხოლო წყალხსნარების შემთხვევაში – ჰიდრატებს.

ჰიდრატაცია, როგორც საერთოდ, სოლვატაცია, გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების ბუნებისაგან დამოკიდებულებით სხვადასხვა გზით ხორციელდება: დონორულ-აქცეპტორული, იონ-დიპოლური, დიპოლ-დიპოლური, შეიძლება წყალბადური ბმების წარმოქმნასაც ჰქონდეს ადგილი. მაგალითად, პროტონისა და ამიაკის ჰიდრატები მიიღება დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით.



იონ-დიპოლურ ურთიერთქმედებას ადგილი აქვს წყალში იონური ნაერთების გახსნისას, ხოლო დიპოლ-დიპოლურ ურთიერთქმედებას წყალში პოლარული ნაერთების გახსნისას.

გარდა ენერგეტიკული ფაქტორისა, გახსნის პროცესის ქიმიურ ხასიათზე სხვა ფაქტორებიც მიუთითებენ. მაგალითად, ეთილის სპირტის წყალში გახსნისას ხსნარის მოცულობა აღებული ნივთიერების (სპირტი და წყალი) საერთო მოცულობის 3.5 %-ით მცირდება, რაც ჰიდრატების წარმოქმნასთან არის დაკავშირებული. ამჯერად, სპირტისა და წყლის მოლეკულების დაკავშირება წყალბადური ბმებით ხორციელდება:



ზოგჯერ გახსნას ფერის ცვლილებაც ახლავს. მაგალითად თეთრი ფერის CuSO_4 -ის წყალში გახსნისას CuSO_4 -ის ცისფერი ხსნარი მიიღება, რაც სპილენძის აქვაკომპლექსის წარმოქმნასთან არის დაკავშირებული. აქედან გამომდინარე, ხსნარებს შეიძლება ასეთი განმარტება მივცეთ: ხსნარი არის ორი ან მეტკომპონენტიანი ჰომოგენური სისტემა, რომელიც შედგება გამხსნელის, გახსნილი ნივთიერებისა და მათი ურთიერთქმედების პროდუქტებისაგან.

10.1.2. გახსნის პროცესის თერმოდინამიკა

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, ხსნარის დამზადებას ახლავს სითბური ეფექტი. ზოგიერთი ნივთიერების წყალში გახსნისას სითბო გამოიყოფა, რის შედეგადაც სისტემის ენთალპია მცირდება.

ენტალპიის ცვლილებას, რომელსაც აქვს ადგილი 1 მოლი ნივთიერების გახსნისას, ამ ნივთიერების გახსნის ენთალპია ეწოდება. თუ გახ-

სნის პროცესი ეგზოთერმულია, გახსნის ენთალპიას აქვს უარყოფითი მნიშვნელობა, $\Delta H < 0$. ტუტეების (NaOH, KOH) წყალში გახსნის ენთალპია უარყოფითია. $\Delta H_{\text{გახ.}}(\text{KOH}) = -55.6$ კჯ/მოლი.

ამონიუმის ნიტრატის წყალში გახსნა ენდოთერმული პროცესია, ე.ი. მისი გახსნის ენთალპია დადებითია. $\Delta H_{\text{გახ.}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 26.4$ კჯ/მოლი.

კრისტალური ნივთიერების გახსნა პირობითად შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც რამდენიმე საფეხურად მიმდინარე პროცესი: პირველ ეტაპზე ხდება კრისტალური სტრუქტურის (მესრის) რღვევა, რაზეც გარკვეული ენერგია იხარჯება. ეს საფეხური ყველა შემთხვევაში მიდის ენერგიის ხარჯვით, ე.ი. ენდოთერმულია ($\Delta H_{\text{კრ}} > 0$), წარმოქმნილი ნაწილაკები (მოლეკულები ან იონები, ატომური სტრუქტურის ნაერთები წყალში პრაქტიკულად უხსნადია) ურთიერთქმედებენ გამხსნელის მოლეკულებთან კომპლექსების – ე.წ. სოლვატების (წყლის შემთხვევაში ჰიდრატების) წარმოქმნით. ეს საფეხური სითბოს გამოყოფით მიმდინარეობს. სოლვატაცია ეგზოთერმული პროცესია ($\Delta H_{\text{კიდრ}} < 0$), გარდა ამისა, ადგილი აქვს აგრეთვე გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკების დიფუზიას გამხსნელში, რაზეც ენერგია იხარჯება ($\Delta H_{\text{დიფ}}$).

გახსნის სრული ენთალპია ($\Delta H_{\text{გახ}}$), შეიძლება გამოვთვალოთ ამ სამი წევრის ჯამის სახით: $\Delta H_{\text{გახ}} = (+)\Delta H_{\text{კრ}} + (-)\Delta H_{\text{კიდრ}} + (\Delta H_{\text{დიფ}})$, $\Delta H_{\text{დიფ}}$ იმდენად უმნიშვნელოა, რომ ის შეიძლება უგულებელვყოთ:

$$\Delta H_{\text{გახ}} = (+)\Delta H_{\text{კრ}} + (-)\Delta H_{\text{კიდრ}} \quad (10.1)$$

გახსნის პროცესი სითბოს გამოყოფით წავა თუ შთანთქმით, ამ ორი წევრის თანაფარდობაზეა დამოკიდებული.

თუ კრისტალური სტრუქტურის დაშლაზე მეტი ენერგია დაიხარჯა, ვიდრე გამოიყო, ჰიდრატაციის დროს გახსნა მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმით (მაგ. NH_4NO_3) და პირიქით, თუ ჰიდრატაციის სითბო კრისტალური სტრუქტურის რღვევისათვის საჭირო ენერგიას გადააჭარბებს, მაშინ მყარ ნივთიერებათა (მაგ. NaOH, KOH) გახსნისას ადგილი ექნება სითბოს გამოყოფას:

$$|\Delta H_{\text{კრ}}| < |\Delta H_{\text{კიდრ}}|$$

აირების გახსნა ერთ საფეხურად მიმდინარეობს (მისი მოლეკულების დაშორებაზე ენერგია არ იხარჯება). ეს საფეხური მისი მოლეკულების ჰიდრატაციაა, რომელიც ყოველთვის ეგზოთერმული პროცესია, ამიტომ აირის გახსნა ყოველთვის სითბოს გამოყოფით მიმდინარეობს ($\Delta H < 0$).

გახსნის პროცესის დროს ენტროპიის ცვლილებასაც აქვს ადგილი. კერძოდ, ნივთიერებათა გახსნა მიმდინარეობს სისტემის ენტროპიის ზრდით, რადგან ერთი ნივთიერების (გახსნილის) მეორე ნივთიერებაში (გამხსნელში) თანაბარი განაწილებისას მკვეთრად იზრდება სისტემის მიკრომდგომარეობების რიცხვი. ამიტომ, მიუხედავად იმისა, რომ ბევრი კრისტალური ნივთიერების გახსნა ენდოთერმული პროცესია ($\Delta H > 0$), გახსნისას სისტემის ჯიბის თავისუფალი ენერგიის ცვლილებას აქვს უარყოფითი მნიშვნელობა ($\Delta G < 0$), რის გამოც გახსნის პროცესი თავისთავად მიმდინარეობს.

10.1.3. ჰიდრატები და კრისტალჰიდრატები

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, გახსნა ერთდროულად მიმდინარე ფიზიკური და ქიმიური პროცესების ერთობლიობაა. გახსნის პროცესის ქიმიურ ხასიათს პირველ რიგში პროცესის დამახასიათებელი ენთალპიის ცვლილება ამტკიცებს. გამხსნელის და გახსნილი ნივთიერების ურთიერთქმედების პროდუქტები სოლვატებია, წყლის შემთხვევაში კი ჰიდრატები.

ჰიდრატები, როგორც წესი, არამდგრადი ნაერთებია, ბევრ შემთხვევაში გამხსნელის აორთქლებისას ისინი იშლებიან, მაგრამ ზოგიერთი ჰიდრატი მტკიცეა და ხსნარიდან გახსნილი ნივთიერების გამოყოფისას, წყლის მოლეკულების განსაზღვრული რაოდენობა რჩება ამ ნივთიერების კრისტალის შედგენილობაში. მყარ ნივთიერებებს, რომელთა კრისტალები წყლის მოლეკულებს შეიცავენ, კრისტალჰიდრატები ეწოდებათ, ხოლო მათ შედგენილობაში შემავალ წყალს კრისტალიზაციური წყალი. მაგალითად, სპილენძის (II) სულფატის კრისტალჰიდრატის (შაბიამნის) შედგენილობა გამოისახება ფორმულით $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ამ კრისტალჰიდრატში CuSO_4 -ის ყოველ ერთ მოლეკულაზე მოდის წყლის ხუთი მოლეკულა. ნატრიუმის სულფატის კრისტალჰიდრატის, ე.წ. გლაუბერის მარილის ფორმულაა $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, კალციინრებული (სარეცხი) სოდის – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ და ა.შ.

კრისტალჰიდრატებში მარილისა და წყლის მოლეკულებს შორის კავშირის სიმტკიცე განსხვავებულია. ზოგიერთი მათგანი ოთახის ტემპერატურაზეც კი კარგავს კრისტალიზაციურ წყალს, მაგალითად, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. ზოგიერთი კრისტალჰიდრატის გასაუწყლოებლად საკმარისად მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელებაა საჭირო. მაგალითად, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -დან საერთოდ არ ხერხდება წყლის გამოყოფა.

10.1.4. ხსნადობა.

ხსნადობის რაოდენობრივი დახასიათება

ხსნადობა არის ნივთიერების უნარი გაიხსნას წყალში ან სხვა გამხსნელში. წყალი იაფი და უნიკალური გამხსნელია. თხევად გამხსნელში კრისტალური ნივთიერების გახსნა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ: როცა გასახსნელი ნივთიერების კრისტალი თხევად გამხსნელში შეგვაქვს, მისი ზედაპირიდან ხდება ცალკეული მოლეკულების (ან იონების) მოწყვეტა, რომლებიც დიფუზიის გამო თანაბრად ნაწილდება ხსნარის მთელ მოცულობაში. კრისტალიდან ნაწილაკების ჩამოცილება, ერთი მხრივ, მათი საკუთარი რხევითი მოძრაობით და, მეორე მხრივ, გამხსნელის მოლეკულებთან ურთიერთქმედებით არის განპირობებული. ეს პროცესი ამ ნივთიერების სრული გახსნით დამთავრდებოდა, რომ არა ხსნარში მიმდინარე მეორე, მისი საწინააღმდეგო პროცესი – კრისტალიზაცია.

ხსნარში გადასული ნივთიერების ნაწილაკები მოძრაობისას ეჯახება რა ჯერ კიდევ გაუხსნელი კრისტალის ზედაპირს, მიიზიდება მის მიერ და ბრუნდება ამ კრისტალის შედგენილობაში – კრისტალურ სტრუქტურას „მიშენდება“. ამასთან, თავდაპირველად, ხსნარში გადასული ნაწილაკების რიცხვი გაცილებით მეტია, ვიდრე გახსნის შემდგომ ეტაპებზე. მაგრამ

გახსნილი ნაწილაკების რიცხვის ზრდასთან ერთად იზრდება ხსნარიდან გამოყოფილი ნაწილაკების რიცხვიც, დაბოლოს, დადგება მომენტი, როცა ხსნარში გადასული და ხსნარიდან გამოყოფილი ნაწილაკების რიცხვი გატოლდება. ამ მოვლენას მაშინ აქვს ადგილი, როდესაც გახსნის სიჩქარე გაუტოლდება გამოკრისტალების სიჩქარეს. ამ დროს მყარდება დინამიკური წონასწორობა ნივთიერების გახსნილ და გაუხსნელ ნაწილებს შორის.

ხსნარს, რომელიც დინამიკურ წონასწორობაშია გახსნილ ნივთიერებასთან, ნაჯერი ხსნარი ეწოდება, ე.ი ნივთიერების გახსნა მიმდინარეობს ხსნარის გაჯერებამდე. ცნობილია ნაჯერი ხსნარის სხვაგვარი განმარტებაც: ნაჯერია ხსნარი, რომელშიც მოცემული ნივთიერება მოცემულ ტემპერატურაზე მეტად აღარ იხსნება.

ხსნარი უჯერია, თუ იმავე ტემპერატურაზე მასში კიდევ შეიძლება იგივე ნივთიერების გახსნა. ხსნარი შეიძლება გახსნილი ნივთიერების მიმართ იყოს ზენაჯერი. ხსნარს, რომელიც უფრო მეტ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს, ვიდრე ნაჯერი ხსნარი იმავე ტემპერატურაზე, ზენაჯერი ეწოდება. ზენაჯერი ხსნარების მისაღებად ამზადებენ ცხელ ნაჯერ ხსნარებს და შემდგომ მათ ფრთხილად აცივებენ. თუ გაცივების დროს არ მოხდა ნივთიერების გამოკრისტალება, ამ შემთხვევაში ცივი ხსნარი იქნება ზენაჯერი. ზენაჯერ ხსნარებს იყენებენ მყარ ნივთიერებათა გასასუფთავებლად. ამ მეთოდს გადაკრისტალებას უწოდებენ. ზენაჯერი ხსნარები არამდგრადია, მასში იგივე ნივთიერების ან იზომორფული ნივთიერების მცირე ზომის კრისტალის (კრისტალიზაციის ცენტრი) შეტანა საკმარისია ნივთიერების გამოსაკრისტალებლად. ამ დროს კრისტალიზაციის პროცესი მიმდინარეობს ხსნარის მთელ მოცულობაში. ამასთან, გამოკრისტალებული ნივთიერება სუფთაა, მინარევი რჩება ხსნარში, რადგან მინარევისათვის ხსნარი უჯერია.

ნივთიერების ხსნადობის რაოდენობრივ მახასიათებელს წარმოადგენს ხსნადობის კოეფიციენტი, რომელიც არის მოცემულ ტემპერატურაზე ნაჯერი ხსნარის დასამზადებლად საჭირო ნივთიერების მასის ფარდობა გამხსნელის მოცულობასთან (V). მას უბრალოდ ხსნადობასაც უწოდებენ (S). ხსნადობის განზომილებაა გ/ლ:

$$S = m_{\text{ნივთ}} / V_{\text{გამხ}} \quad (10.2)$$

თუ გამხსნელის მოცულობა არის ერთი ლიტრი, მაშინ $S = m_{\text{ნივთ}}$ ე.ი. ხსნადობა გვიჩვენებს მოცემულ ტემპერატურაზე გახსნილი ნივთიერების ზღვრულ (მაქსიმალურ) მასას გამხსნელის 1 ლიტრში.

ხსნადობის მიხედვით განასხვავებენ კარგად ხსნად, მცირედ ხსნად და პრაქტიკულად უხსნად ნივთიერებებს. თუ 100 გრამი გამხსნელი (მაგალითად, წყალი) 10 გრამზე მეტ ნივთიერებას ხსნის, ეს ნივთიერება კარგად ხსნადია. ასეთი ნივთიერებებია: NaOH, KOH, NH_4NO_3 , NH_3 , HCl, სპირტი და ა.შ. თუ 100 გრამ წყალში 1 გრამზე ნაკლები ნივთიერება იხსნება, იგი მცირედ ხსნადია. მცირედ ხსნადი ნივთიერებებია: NaHCO_3 , Ca(OH)_2 , N_2 , O_2 , CaSO_4 და ა.შ. ხოლო თუ 100 გრამ წყალში 0.01 გრამზე ნაკლები ნივთიერება იხსნება, ის პრაქტიკულად უხსნად ნივთიერებად ითვლება. პრაქტიკულად უხსნადია მინა, ვერცხლი, ნავთი, მცენარეული ზეთი, კეთილშობილი აირები და ა.შ. არ არსებობს აბსოლუტურად უხსნადი ნივთიერება. არსებობს პრაქტიკულად უხსნადი ნივთიერება.

ატომური კრისტალური სტრუქტურის მქონე ნივთიერებები (ალმასი, გრაფიტი და ა.შ.) პრაქტიკულად უხსნადია. რადგან არც ერთ გამხსნელს არ შეუძლია ნახშირბადის ან სილიციუმის ატომებთან წარმოქმნას ისეთი სოლვატები, რომელთა წარმოქმნის ენერგია (მაგალითად, ალმასში და გრაფიტში) $C-C$ ან $Si-O$ ბმებს დაარღვევდა.

10.1.5. ხსნადობის დამოკიდებულება ნივთიერებათა ბუნებაზე, ტემპერატურასა და წნევაზე

ნივთიერებათა ბუნებაზე ხსნადობის დამოკიდებულების შესახებ უძველესი დროიდან ცნობილია ემპირიული (ცდაზე დამყარებული) წესი, რომლის თანახმადაც „მსგავსი იხსნება მსგავსში“. იონური და პოლარული ნაერთები უკეთესად იხსნება პოლარულ გამხსნელებში (წყალი, სპირტი, თხევადი ამიაკი და ა.შ.), ხოლო არაპოლარული ნაერთები არაპოლარულ გამხსნელებში. თუმცა, ზემოთ ფორმულირებული ემპირიული წესი აბსოლუტური არ არის და ცნობილია გამონაკლისები (მაგალითად, ზოგიერთი ნივთიერების ხსნადობა ბენზოლში).

შეიძლება ითქვას, რომ დღემდე არ არსებობს ნივთიერებათა ბუნებაზე ხსნადობის დამოკიდებულების შესახებ მწყობრი თეორია. ეს გასაგებიცაა, რადგან ამ დამოკიდებულებას განსაზღვრავს მრავალი ფაქტორი. პირველ რიგში, ქიმიური ბმის ბუნება, როგორც გასახსნელ, ისე გახსნილ ნივთიერებაში. წყალი პოლარული გამხსნელია, ამიტომ წყალში უკეთესად უნდა გაიხსნას იონური და პოლარული ნივთიერებები, რადგანაც, ორივე შემთხვევაში, გამხსნელის და გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკებს შორის აღიძვრება ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება: იონური ნაერთების შემთხვევაში – იონ-დიპოლური, პოლარული ნაერთების შემთხვევაში კი – დიპოლ-დიპოლური. ამ ურთიერთქმედების შედეგია მყარი ნივთიერების კრისტალიდან მისი შემადგენელი ნაწილაკების გადასვლა ხსნარში. უნდა აღინიშნოს, რომ ყველა იონური ნაერთი წყალში ერთნაირად არ იხსნება. ამ შემთხვევაში, უკვე მნიშვნელობა აქვს იონების მუხტსა და რადიუსს. რაც უფრო ნაკლებია იონების მუხტი და მეტია რადიუსი, კულონური ურთიერთქმედება იონებს შორის ნაკლებია და წყლის დიპოლები უფრო ადვილად ახდენს ამ იონების დაშორებას. მაგალითად, შევადაროთ ტუტეების ხსნადობა წყალში. მათი ხსნადობა იზრდება ასეთი თანმიმდევრობით: $Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$.

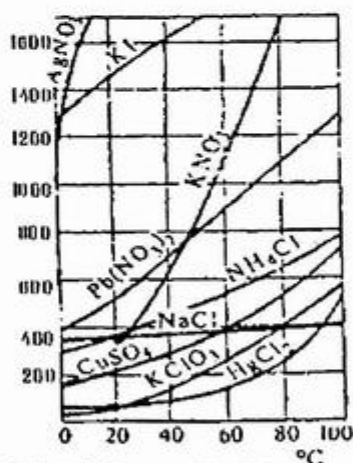
$Ca(OH)_2$ მცირედ ხსნადია, $Ba(OH)_2$ კარგად ხსნადი ტუტეა: იონთა მუხტები ამ შემთხვევაში ერთნაირია, განსხვავება არის კატიონების რადიუსებში: რადიუსების ზრდა ამცირებს იონებს შორის კულონურ ურთიერთქმედებას, რაც იწვევს ხსნადობის გაზრდას.

როგორც აღვნიშნეთ, არაპოლარული ნაერთები კარგად იხსნებიან არაპოლარულ გამხსნელებში. მაგალითად, ნახშირწყალბადები. მაგრამ ეთილენური ნახშირწყალბადები გოგირდმჟავაშიც იხსნება, რაც მათი ქიმიური ურთიერთქმედებით არის გამოწვეული, ე.ი. თუ გასახსნელი ნივთიერება და გამხსნელი ერთმანეთთან ქიმიურად ურთიერთქმედებს, ეს ნივთიერება ამ გამხსნელში გაიხსნება. როგორც ცნობილია, მეტალეზი არც ერთ გამხსნელში არ იხსნებიან, გარდა მჟავებისა. მჟავებში მათი

გახსნა ქიმიური ურთიერთქმედებით და წყალში ხსნადი ნაერთების წარმოქმნით არის გამოწვეული.

კრისტალური ნივთიერების შემთხვევაში დიდი მნიშვნელობა აქვს იმ თანაფარდობას, რომელიც არსებობს კრისტალური ნივთიერების შემადგენელ ნაწილაკებს შორის არსებულ ბმის ენერგიასა და ჰიდრატაციის ენერგიას შორის. რაც უფრო აღემატება ჰიდრატაციის ენერგია გასახსნელი ნივთიერების შემადგენელ ნაწილაკთა შორის ბმის ენერგიას, მით უფრო მაღალი იქნება ამ ნივთიერების წყალში ხსნადობა.

ნივთიერებათა ხსნადობა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. მყარი ნივთიერების ხსნადობა თხევად გამხსნელში უმეტეს შემთხვევაში ტემპერატურის აწევას იზრდება. ტემპერატურაზე ხსნადობის დამოკიდებულება სხვადასხვა მყარი ნივთიერებისათვის განსხვავებულია და ყველაზე მოხერხებულად ეს დამოკიდებულება გამოისახება გრაფიკულად, ე.წ. ხსნადობის მრუდებით. ამ მრუდების ასაგებად აბსცისთა ღერძზე იზომება ტემპერატურა, ორდინატთა ღერძზე კი – ამ ტემპერატურის შესაბამისი ხსნადობა. ხსნადობის მრუდებზე დაკვირვება გვიჩვენებს, რომ მყარ ნივთიერებათა ხსნადობის ცვლილება ტემპერატურის მიხედვით სხვადასხვა ნივთიერებისთვის განსხვავებულია. ასე, მაგალითად, კალიუმის, ვერცხლის, ტყვიის (II) ნიტრატების ხსნადობა ტემპერატურის ზრდით მნიშვნელოვნად იზრდება, NaCl -ის ხსნადობის მრუდი კი თითქმის პარალელურია აბსცისთა ღერძისა (ნახ. 10.1).



ნახაზი 10.1. მყარი ნივთიერებების ხსნადობის მრუდები

ცნობილია ისეთი მყარი ნივთიერებებიც, რომელთა ხსნადობა ტემპერატურის გაზრდით მცირდება. ასეთია ტუტეები, ზოგიერთი მარილი, მაგალითად, Li_2CO_3 და ა.შ. რთული ფორმა აქვს Na_2SO_4 -ის ხსნადობის მრუდს. ტემპერატურის გაზრდისას მისი ხსნადობა მკვეთრად იზრდება, 32°C -ზე აღწევს მაქსიმუმს და შემდეგ იწყებს შემცირებას. 32°C -ზე Na_2SO_4 -ის ხსნადობა მაქსიმალურია. 32°C -მდე ნაჯერ ხსნართან წონასწორობაში იმყოფება $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, რომლის გახსნაც სითბოს შთანქმით მიმდინარეობს, ამიტომ ტემპერატურის გაზრდით ხსნადობა იზრდება. 32°C -ის ზე-

მოდ ხსნართან წონასწორობაში მყოფი მყარი ფაზა არის უწყლო მარილი, Na_2SO_4 , რომლის გახსნა სითბოს გამოყოფით მიმდინარეობს. ამიტომ მცირდება ხსნადობა.

მყარი ნივთიერების წყალში გახსნისას სისტემის მოცულობა უმნიშვნელოდ იცვლება, ამიტომ მყარი ნივთიერებების ხსნადობა წნევაზე პრაქტიკულად დამოკიდებული არ არის.

10.2. აირადი ნივთიერებების ხსნადობა. ჰენრის კანონი. დალტონის კანონი

აირის წყალში გახსნა ეგზოთერმული პროცესია. ტემპერატურის აწევისას აირების ხსნადობა სითხეში მცირდება. მართლაც, ყოველდღიური ცხოვრებიდან ცნობილია, რომ თბილ ოთახში ცივი წყლით სავსე ჭიქის კედლებზე შეინიშნება აირის ბუშტები, რაც გამოწვეულია ტემპერატურის აწევის შედეგად ხსნარში არსებული აირების ხსნადობის შემცირებით.

ამავე დროს ცნობილია ცალკეული გამონაკლისებიც. მაგალითად, წყალბადის ხსნადობა თხევად ამიაკში და ზოგიერთი აირებისა ორგანულ გამხსნელებში ტემპერატურის აწევისას იზრდება. ასეთ შემთხვევაში გახსნას თან ახლავს ენდოთერმული პროცესები. წყლისათვის ამგვარი ფაქტები არ არის ცნობილი. წყალში აირის ხსნადობა ტემპერატურის აწევისას ყოველთვის მცირდება, რადგან ჰიდრატაცია ყოველთვის ეგზოთერმული პროცესია.

სითხეში აირის გახსნისას მისი მოცულობა მნიშვნელოვნად მცირდება. ამის გამო სითხეში აირის ხსნადობა დამოკიდებულია წნევაზე. ეს დამოკიდებულება გამოისახება **ჰენრის კანონით**: მუდმივ ტემპერატურაზე გახსნილი აირის მასა ხსნარის ზემოთ მისი წნევის პირდაპირპროპორციულია:

$$p = kP, \quad (10.3)$$

სადაც p აირის მასური წილია (მასური წილი) ხსნარში, k – პროპორციულობის კოეფიციენტი (ჰენრის კონსტანტა), P – აირის წნევა ხსნარს ზემოთ. k დამოკიდებულია აირისა და გამხსნელის ბუნებაზე და არა წნევაზე. მართლაც, ვთქვათ, V მოცულობა წყალში იხსნება 1 მგ აირი, რომელიც $t^\circ\text{C}$ და P წნევის პირობებში იკავებს V' მოცულობას. ჰენრის კანონის თანახმად, $2P$ წნევის პირობებში გაიხსნება 2 მგ აირი. წნევის ორჯერ გადიდებისას აირის სიმკვრივე ასევე ორჯერ გაიზრდება, რის გამოც 2 მგ აირი დაიკავებს იგივე V' მოცულობას.

ამრიგად, მუდმივ ტემპერატურაზე ერთი და იგივე მოცულობის გამხსნელში გახსნილი აირის მოცულობა მუდმივია და არ არის დამოკიდებული წნევაზე. ამის გამო, აირების ხსნადობას ჩვეულებრივ გამოხატავენ არა მასის, არამედ მოცულობის ერთეულებით (უთითებენ 100 მლ გამხსნელში გახსნილი აირის მოცულობას).

სითხეში აირთა ნარევის ხსნადობა ემორჩილება **დალტონის კანონს**, რომელიც შემდეგში მდგომარეობს: თუ სითხის ზემოთ აირთა ნარევა, თითოეული აირი გაიხსნება პარციალური წნევის პროპორციულად. მოვიყვანოთ კონკრეტული მაგალითი. გავიხსენოთ, რომ ჰაერში

ჟანგბადისა და აზოტის მოცულობითი წილებია შესაბამისად 21 % და 79%. თუ აირების საერთო წნევაა 1 ატმ ანუ $P = 101.325$ კპა, მაშინ ჟანგბადის პარციალური წნევა იქნება $P(O_2) = 21.278$ კპა, აზოტის $P(N_2) = 80.046$ კპა. $20^\circ C$ -ზე 100 მლ წყალში იხსნება 3.1 მლ ჟანგბადი და 1.54 მლ აზოტი. მაშინ ზევით გამოთვლილი პარციალური წნევის მნიშვნელობის შესაბამისად, 100 მლ წყალში გაიხსნება $3.1 \cdot 21.278/101.325 = 0.65$ მლ ჟანგბადი და $1.54 \cdot 80.046/101.325 = 1.2$ მლ აზოტი.

ჰენრისა და დალტონის კანონები სამართლიანია განზავებული ხსნარებისათვის მცირე წნევისა და სითხის მიმართ აირის ქიმიური ინერტულობის პირობებში.

ასევე სპეციფიკურია სითხეების გახსნა. სხვადასხვა სითხე იხსნება ერთმანეთში, ზოგი შეუზღუდავად, მაგალითად, ეთილის სპირტი წყალში. ზოგიერთი სითხე მეორეს მხოლოდ გარკვეულ ზღვრამდე ერევა. მაგალითად, ფენოლის ხსნადობა წყალში შეზღუდულია. ასეთ შემთხვევაში, ნივთიერებათა შერევისას მიიღება ორფაზიანი სისტემა: ზედა ფენა ფენოლის ნაჯერი ხსნარია წყალში, ქვედა ფენა კი – წყლის ნაჯერი ხსნარია ფენოლში. უმრავლეს შემთხვევაში ტემპერატურის აწევისას ურთიერთხსნადობა იზრდება მანამდე, ვიდრე არ მიიღწევა სითხეების შეუზღუდავი ხსნადობის შესაბამისი ტემპერატურა. ტემპერატურას, რომლის დროსაც სითხეთა შეზღუდული ხსნადობა გადადის შეუზღუდავში, გახსნის კრიტიკული ტემპერატურა ეწოდება.

თუ ორ, ერთმანეთში უხსნადი სითხის შემცველ სისტემაში, შევიტანთ მესამე ნივთიერებას, რომელიც თითოეულ ამ სითხეში იხსნება, მაშინ მესამე ნივთიერება ამ სითხეში განაწილდება თითოეული კომპონენტის შესაბამისი ხსნადობის პროპორციულად. ეს მოვლენა ასახულია განაწილების კანონში, რომელიც შემდეგში მდგომარეობს: ნივთიერება, რომელიც იხსნება ორ ერთმანეთში შეურეველ გამხსნელში, მათ შორის განაწილდება ისე, რომ თანაფარდობა ამ სითხეებში მათ კონცენტრაციებს შორის მუდმივი ტემპერატურის პირობებში იქნება მუდმივი და არ იქნება დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების საერთო რაოდენობაზე:

$$K_{D(X)} = C_{1(X)} / C_{2(X)}, \quad (10.4)$$

სადაც $C_{1(X)}$ და $C_{2(X)}$ X ნივთიერების კონცენტრაციებია პირველ და მეორე გამხსნელში; $K_{D(X)}$ არის ერთმანეთში უხსნად ორ სითხეში ნივთიერების განაწილების კოეფიციენტი. მაგალითად, ქლოროფორმსა და წყალს შორის იოდის განაწილების კოეფიციენტი არის 130, რაც იმას ნიშნავს, რომ თუ იოდის წყალხსნარს დავასხამთ ქლოროფორმს (რომელიც წყალს არ ერევა), შევანჯღრევთ და დავაყოვნებთ. წონასწორობის დამყარების შემდეგ იოდი ქლოროფორმში წყალთან შედარებით 130-ჯერ მეტი აღმოჩნდება, მიუხედავად გახსნილი იოდის საერთო რაოდენობისა, ე.ი ქლოროფორმის საშუალებით შესაძლებელია იოდის ექსტრაგირება წყალხსნარიდან.

10.3. ხსნადობის ნამრავლი

ნაჯერი ხსნარი წარმოადგენს ჰეტეროგენურ წონასწორობულ სისტემას, რომელსაც ნივთიერების გაუხსნელი კრისტალები მის გახსნილ ნაწილთან ქმნის. ელექტროლიტების, მაგალითად, მარილების წყალხსნა-

რების შემთხვევაში ხსნარში გადადის არა მოლეკულები, არამედ იონები. ამიტომ, მარილების ნაჯერ წყალხსნარში წონასწორობა მყარდება მყარ მარილსა და მისი დისოციაციით წარმოქმნილ იონებს შორის. მაგალითად, CaSO_4 -ის წყალხსნარში წონასწორულ სისტემას ქმნის გაუხსნელი და მისი დისოციაციით წარმოქმნილი Ca^{2+} და SO_4^{2-} იონები.

როგორც ცნობილია, შექცევადი პროცესები რაოდენობრივად ხასიათდება წონასწორობის მუდმივათი (K), რომელიც ტოლია მიღებულ და აღებულ ნივთიერებათა (ან იონების) წონასწორული კონცენტრაციების ფარდობისა:

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CaSO}_4]$$

(კვადრატული ფრჩხილებით გამოსახვენ წონასწორულ კონცენტრაციებს).

ამ წილადის მნიშვნელი – გახსნილი მყარი მარილის კონცენტრაცია ნაჯერ ხსნარში მუდმივი სიდიდეა. ორი მუდმივას ნამრავლიც მუდმივაა, ამიტომ შეიძლება დავწეროთ:

$$K' = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

ე.ი. ელექტროლიტების ნაჯერ წყალხსნარში მისი იონების წონასწორული კონცენტრაციების ნამრავლი მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი სიდიდეა. ეს სიდიდე რაოდენობრივად ახასიათებს ელექტროლიტის გახსნის შესაძლებლობას, მას **ხსნადობის ნამრავლს** უწოდებენ და აღნიშნავენ სიმბოლოთი „ხნ“.

თუ K' -ს შევცვლით ხნ_{CaSO₄}-ით, მივიღებთ:

$$\text{ხნ}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

ხსნადობის საშუალებით ადვილია ხსნადობის ნამრავლის რიცხვითი მნიშვნელობების დადგენა. მაგალითად, CaSO_4 -ის ხსნადობა 20°C არის $1.5 \cdot 10^{-2}$ მოლი/ლ. ეს იმას ნიშნავს, რომ CaSO_4 -ის ნაჯერ ხსნარში Ca^{2+} და SO_4^{2-} იონების წონასწორული კონცენტრაციებია $1.5 \cdot 10^{-2}$ მოლი/ლ. შესაბამისად, ამ მარილის ხსნადობის ნამრავლი იქნება:

$$\text{ხნ}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.5 \cdot 10^{-2})^2 = 2.25 \cdot 10^{-4}$$

იმ შემთხვევაში, როდესაც ელექტროლიტი შეიცავს ორ ან რამდენიმე ერთნაირ იონს, ხსნადობის ნამრავლის გამოთვლის დროს ამ იონების კონცენტრაცია აღებული უნდა იყოს შესაბამისი ხარისხის მაჩვენებლით, მაგალითად:

$$\text{ხნ}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

ხსნადობის ნამრავლის ცოდნა საშუალებას გვაძლევს გადავჭრათ ისეთი საკითხები, რომლებიც დაკავშირებულია ქიმიურ რეაქციებში ნალექის წარმოქმნასთან ან მის გახსნასთან, რაც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ანალიზური ქიმიისათვის. მხედველობაში უნდა იქნას მიღებული, რომ ხსნადობის ნამრავლი, რომელიც გამოთვლილია აქტიურობის კოეფიციენტის გათვალისწინების გარეშე, წარმოადგენს მუდმივ სიდიდეს მხოლოდ მცირედხსნადი ელექტროლიტებისათვის იმ პირობით, რომ ხსნარში მყოფი სხვა იონების რაოდენობა არის მცირე. ეს იმით აიხსნება, რომ აქტიურობის კოეფიციენტი ერთთან ახლოსაა მხოლოდ ძლიერ განზავებული ხსნარებისათვის.

კარგად ხსნადი ელექტროლიტებისათვის იონების კონცენტრაციების ნამრავლი ნაჯერ ხსნარში შეიძლება ძლიერ შეიცვალოს სხვა ნივთიერებების თანაობისას. ეს გამოწვეულია იონების აქტიურობის კოეფიციენტის ცვლილებით. ამის გამო, ხსნადობის ნამრავლის გათვლებს, რომლებიც გაანგარიშებულია აქტიურობის კოეფიციენტის გათვალისწინების გარეშე, მიყვავართ არასწორ შედეგებამდე.

10.4. ხსნარის შედგენილობის რაოდენობრივი გამოსახვის ხერხები

ნებისმიერი ხსნარის მნიშვნელოვან მახასიათებელს მისი შედგენილობა წარმოადგენს. გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას, რომელსაც შეიცავს ხსნარის განსაზღვრული რაოდენობა, ხსნარის კონცენტრაციას უწოდებენ. ხსნარის კონცენტრაციის მიახლოებითი შეფასებისათვის პრაქტიკაში ხშირად გამოიყენება ცნებები: კონცენტრირებული და განზავებული.

ხსნარი, რომელიც გახსნილი ნივთიერების მნიშვნელოვან რაოდენობას შეიცავს (გამომდინარე მისი ხსნადობიდან), ითვლება კონცენტრირებულად. მაგალითად, HCl-ის 37 %-იანი ხსნარი მაქსიმალურად კონცენტრირებულია, გოგირდმუჟავას კონცენტრაცია კი მის კონცენტრირებულ ხსნარში 98 %-ს შეიძლება აღემატებოდეს. განზავებული ხსნარი კი გახსნილი ნივთიერების გაცილებით მცირე რაოდენობას შეიცავს.

არსებობს ხსნარის შედგენილობის გამოსახვის რამდენიმე ხერხი:

1. გახსნილი ნივთიერების მასური წილით (ω):

გახსნილი ნივთიერების მასური წილი გახსნილი ნივთიერების მასის ხსნარის მასასთან ფარდობის ტოლია:

$$\omega_{\text{გახსნ}} = \frac{m_{\text{გახსნ}}}{m_{\text{ხსნ}}} \quad \text{ან} \quad \omega_{\text{გახსნ}} \% = 100 \frac{m_{\text{გახსნ}}}{m_{\text{ხსნ}}} \quad (10.5)$$

გახსნილი ნივთიერების მასური წილი უგანზომილებო სიდიდეა. მაგალითად, 20 %-იანი შაქრის ხსნარი ნიშნავს, რომ ამ ხსნარის 100 გრამი შეიცავს 20 გრამ გახსნილ ნივთიერებას და 80 გრამ ანუ 80 მლ წყალს, ე.ი. პროცენტით გამოსახული გახსნილი ნივთიერების მასური წილი გვიჩვენებს 100 გრამ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების მასას.

გახსნილი ნივთიერების მოლური წილი (φ) ტოლია გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვის ფარდობისა ხსნარში შემავალი ყველა ნივთიერების (მათ შორის გამხსნელისაც) მოლების რიცხვის ჯამთან:

$$\varphi_{(x)} = \frac{v_{(x)}}{v_{(x)} + v_{\text{გამხ}}} \quad (10.6)$$

სადაც φ_x არის გახსნილი ნივთიერების მოლური წილი, $v_{(x)}$ – მისი მოლების რიცხვი. გამხსნელის მოლური წილი, რომელიც აღინიშნება ბერძნული ასოთი ϕ , შემდეგი განტოლებით გამოისახება:

$$\phi_{\text{გამხ}} = \frac{v_{\text{გამხ}}}{v_{(x)} + v_{\text{გამხ}}} \quad (10.7)$$

სადაც v_x გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვია, ხოლო v გამხსნელისა.

2. ხსნარში ნივთიერების მოლური კონცენტრაცია (C_x) განისაზღვრება გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვის ხსნარის მოცულობასთან ფარდობით:

$$C_x = \frac{v_x}{v_{\text{ხსნ}}} = \frac{m_x}{M_{(x)} v_{\text{ხსნ}}}, \quad (10.8)$$

სადაც v_x გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვია, m_x – მისი მასა (გ), M_x – ამ ნივთიერების მოლური მასა.

მოლური კონცენტრაციის განზომილებაა მოლი/ლ. ის გვიჩვენებს 1 ლიტრ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების მოლების რაოდენობას. $C_{\text{HCl}} = 0.1$ მოლი/ლ ნიშნავს, რომ ამ ხსნარის 1 ლიტრი შეიცავს 0.1 მოლ ანუ 3.65 გ HCl-ს. მოლურ კონცენტრაციას M -ითაც აღნიშნავენ. მაგალითად, 0.1 M ნიშნავს, რომ ხსნარი არის 0.1 მოლური, ე.ი. მისი 1 ლიტრი შეიცავს 0.1 მოლ გახსნილ ნივთიერებას. 2 M ნიშნავს, რომ ხსნარი არის 2 მოლური, ე.ი. მისი 1 ლიტრი შეიცავს 2 მოლ გახსნილ ნივთიერებას და ა.შ.

3. ხსნარის მოლალობა (C_m) განისაზღვრება გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვის ფარდობით გამხსნელის მასასთან:

$$C_{m(x)} = \frac{v_x}{m_{\text{გამხ}}} = \frac{m_x}{M_x m_{\text{გამხ}}}, \quad (10.9)$$

სადაც, v_x გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვია, m_x – ამ ნივთიერების მასა (გ), M_x – მისი მოლური მასა, $m_{\text{გამხ}}$ – გამხსნელის მასა.

ვთქვათ, HCl-ის ხსნარის მოლალობა არის 0.1, ეს ნიშნავს, რომ 1000 გრამ წყალში გახსნილია 0.1 მოლი ანუ 3.65 გრამი HCl.

4. ხსნარის ნორმალობა განისაზღვრება გახსნილი ნივთიერების ეკვივალენტების რაოდენობის ფარდობით ხსნარის მოცულობასთან:

$$C_{\text{ეკ}}(x) = \frac{v_{\text{ეკ}}}{v_{\text{ხსნ}}} \quad (10.10)$$

$C_{\text{ეკ}}(\text{NaOH}) = 0.1$ ნიშნავს, რომ ამ ხსნარის 1 ლიტრი შეიცავს 0.1 ეკვივალენტს ანუ 0.1 მოლ NaOH-ს (ერთმუჯვური ფუძეებისათვის ეკვივალენტების და მოლების რიცხვია ტოლია), ე.ი. 4 გრამს. ნორმალობას N -თაც აღნიშნავენ. 2N ნიშნავს, რომ ხსნარი ორნორმალურია, ე.ი. მისი ერთი ლიტრი შეიცავს გახსნილი ნივთიერების ორ ეკვივალენტს.

5. ხშირად ხსნარის კონცენტრაციას გამოსახავენ ტიტრით. ტიტრი გვიჩვენებს გახსნილი ნივთიერების მასას, გამოსახულს გრამებით, რომელსაც შეიცავს ხსნარის 1 მლ.

ტიტრი და მოლური კონცენტრაცია ერთმანეთთან დაკავშირებულია ფორმულით:

$$T_x = \frac{C_{(x)} M_{(x)}}{1000}, \quad (10.11)$$

სადაც $C_{(x)}$ x ნივთიერების მოლური კონცენტრაციაა, $M_{(x)}$ – x ნივთიერების მოლური მასაა.

ხსნარის ტიტრი ნორმალობასთან დაკავშირებულია შემდეგი ფორმულით:

$$T_x = \frac{C_{(x)} M_{\text{კკ}(x)}}{1000} \quad (10.12)$$

სადაც C_x არის ხსნარის ნორმალობა, $M_{\text{კკ}(x)}$ – x ნივთიერების ეკვივალენტის მოლური მასა.

10.5. ხსნარების კოლიგატიური თვისებები

კოლიგატიური ხსნარების ისეთ თვისებებს ეწოდება, რომლებიც ხსნარში მხოლოდ ნაწილაკთა რიცხვზეა დამოკიდებული.

კოლიგატიურ თვისებებს მიეკუთვნება: ოსმოსური წნევა, გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარის ზედაპირზე, ხსნარის დუღილის ტემპერატურა, ხსნარის გაყინვის ტემპერატურა.

10.5.1. ოსმოსი და ოსმოსური წნევა

როგორც ცნობილია, ხსნარი არის ერთგვაროვანი სისტემა, სადაც გახსნილი ნივთიერება სითბური მოძრაობის შედეგად თანაბრად არის განაწილებული მის მთელ მოცულობაში.

კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს ფრთხილად დავასხათ წყალი (ისე, რომ არ მოხდეს ხსნარის და წყლის შერევა), წარმოიქმნება ორფენიანი სისტემა, რომელიც თანდათან გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკების ურთიერთშერევის გამო, მთელ მოცულობაში ერთნაირ შეფერილობას იღებს.

ქაოსურად მოძრავი გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკები გადაადგილდებიან როგორც უფრო კონცენტრირებული ხსნარიდან განზავებულში, ისე პირიქით. ამასთან, დროის ერთეულში კონცენტრირებულიდან განზავებულში გადასული ნაწილაკების რიცხვი ყოველთვის მეტია, ვიდრე პირიქით – განზავებული ხსნარიდან კონცენტრირებულში გადასული წყლის მოლეკულების რიცხვი. განხილულ შემთხვევაში გახსნილი და გამხსნელი ნივთიერების ნაწილაკები დიფუნდირდებიან ურთიერთსაპირისპირო მიმართულებით, ე.ი. ადგილი აქვს ორმხრივ დიფუზიას. მისი შედეგია კონცენტრაციის გათანაბრება მთელ მოცულობაში, რასაც შეესაბამება სისტემის ენტროპიის მაქსიმუმი.

დიფუზია ეწოდება მოლეკულების სითბური მოძრაობის შედეგად ხსნარში ნივთიერების კონცენტრაციის გათანაბრების თავისთავად მიმდინარე პროცესს. დიფუზიას განაპირობებს სისტემის სწრაფვა ენტროპიის მაქსიმუმისაკენ. დიფუზია წარმოადგენს მთელი რიგი ქიმიური პროცესის მალიმიტირებელ სტადიას. ის აგრეთვე განსაზღვრავს მრავალი ბიოლოგიური პროცესის მიმდინარეობას, რამდენადაც ფერმენტული რეაქციები მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს.

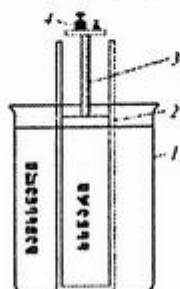
მაგრამ სრულიად განსხვავებულ პროცესებს აქვს ადგილი, თუ ორ სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარს ან ხსნარსა და გამხსნელს შორის მოვათავსებთ ტიხარს, რომელიც ატარებს გამხსნელს და არ ატარებს გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკებს. ასეთ ტიხრებს ნახევრადპელნევადს უწოდებ-

ბენ. ნახევრადშელწვეადი ტიხრების მაგალითს წარმოადგენს მემბრანები. ცნობილია ბუნებრივი (მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის), სინთეზური და ხელოვნური მემბრანები. ნახევრადშელწვეადი ტიხრის როლი აგრეთვე შეიძლება შეასრულოს ნაწილობრივ გამომწვარმა თიხამ.

ნახევარგამტარი მემბრანის გავლით მხოლოდ გამხსნელის მოლეკულები გადადიან ხსნარში ან უფრო განზავებული ხსნარიდან კონცენტრირებულში, რის გამო, მაღალი კონცენტრაციის ხსნარის დონე აინევს. ამ მოვლენას ოსმოსი ეწოდება.

ნახევრადშელწვეადი მემბრანის გავლით მიმდინარე გამხსნელის ცალმხრივ დიფუზიას ოსმოსი ეწოდება. ოსმოსის მოვლენაში გასარკვევად ჩავატაროთ ცდა. გამოვიყენოთ ხელსაწყო, რომელიც აღწერილია ქვემოთ მოცემულ ნახაზზე (ნახ. 10.2).

ცდის დასაწყისში სითხის დონე ორივე ჭურჭელში ერთნაირია, მაგრამ ხელსაწყოს მოსვენებულ მდგომარეობაში დაყოვნებისას შეიმჩნევა წყლის მოლეკულების შაქრის ხსნარში გადასვლა ნახევრადშელწვეადი მემბრანის გავლით, რის გამოც ვინრო მილში სითხის დონე თანდათან აინევს და მიანევს რა გარკვეულ სიმაღლეს, შემდეგ უცვლელი რჩება. ამ დროს მილში ასული სითხის ჰიდროსტატიკური წნევა უტოლდება იმ ძალას, რომელიც გამხსნელის მოლეკულებს აიძულებს გადავიდეს ხსნარში. წნევას, რომელიც წარმოიქმნება ჰიდროსტატიკური წნევის სახით და რომელიც წყვეტს ოსმოსის მოვლენას, ოსმოსური წნევა ეწოდება, ე.ი. ოსმოსური ეწოდება წნევას, რომელიც მოქმედებს ნახევრადშელწვეად მემბრანაზე კონცენტრირებული ხსნარის მხრიდან და წყვეტს ოსმოსის მოვლენას.



ნახაზი 10.2. ოსმოსური წნევის ხელსაწყო.

როდესაც ჰიდროსტატიკური წნევა გაუტოლდება იმ ძალას, რომელიც აიძულებს გამხსნელის მოლეკულებს სუფთა გამხსნელიდან (ან განზავებული ხსნარიდან) გადავიდეს უფრო კონცენტრირებულში – დამყარდება წონასწორობა, რაც იმას ნიშნავს, რომ დროის ერთეულში განზავებული ხსნარიდან კონცენტრირებულში გადასული გამხსნელის მოლეკულების რიცხვი ტოლი ხდება კონცენტრირებული ხსნარიდან განზავებულში გადასული გამხსნელის მოლეკულების რიცხვის.

რა აიძულებს გამხსნელის მოლეკულებს გაიაროს ნახევრადშელწვეადი მემბრანა და გადავიდეს უფრო კონცენტრირებულ ხსნარში, რა იწვევს ოსმოსის მოვლენას? როგორც დადგინდა, ამის მიზეზი არის გამხსნელის მოლეკულების სწრაფვა, რომელიც შეიძლება შევადაროთ აირის მოლეკულების თანაბარ განაწილებას მის მიერ დაკავებულ მთლიან მოცულობაში.

სხვადასხვა ხსნარის ოსმოსური წნევის განსაზღვრის საფუძველზე დადგინდა, რომ ოსმოსური წნევის სიდიდე დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე (პფეფერი) და ტემპერატურაზე (ვანტ-ჰოფი):

$$\begin{aligned}\pi_{\text{ოსმ}} &= k_1 C, \\ \pi_{\text{ოსმ}} &= k_2 T\end{aligned}$$

ვანტ-ჰოფმა განაზოგადა მიღებული შედეგები (მან დაინახა ანალოგია აირებსა და ხსნარებს შორის, რის საფუძველზეც ხსნარებს მიუყენა აირების კანონები) და არაელექტროლიტთა განზავებული ხსნარებისათვის ოსმოსური წნევის ხსნარის კონცენტრაციაზე და ტემპერატურაზე დამოკიდებულება გამოსახა ფორმულით:

$$\pi_{\text{ოსმ}} = C_M RT, \quad (10.13)$$

სადაც, C ხსნარის მოლური კონცენტრაციაა, T - აბსოლუტური ტემპერატურა, R - აირების უნივერსალური მუდმივა.

როგორც ცნობილია, მოლური კონცენტრაცია: $C_M = n/V$ ($V=1$ ლ, C რიცხობრივად უდრის n -ს).

თავის მხრივ:

$$n = \frac{m}{M},$$

სადაც n არის გახსნილი ნივთიერების რაოდენობა (მოლელების რიცხვი, ხშირად მოლელების რიცხვს აღნიშნავენ ბერძნული ასოთი „ ν “), V - ხსნარის მოცულობა, m - გახსნილი ნივთიერების მასა, M - გახსნილი ნივთიერების მოლური მასა.

შევიტანოთ ეს მნიშვნელობები (10.13) ფორმულაში. მაშინ გვექნება:

$$\pi_{\text{ოსმ}} = \frac{mRT}{M}$$

ამ ფორმულით შესაძლებელია გახსნილი ნივთიერების (არაელექტროლიტის) მოლური მასის განსაზღვრა.

ოსმოსის მოვლენას დიდი მნიშვნელობა აქვს მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების სიცოცხლისათვის. უჯრედული გარსები წარმოადგენს მემბრანებს, რომლებიც შეღწევადაა წყლისათვის, მაგრამ არ ატარებს უჯრედშიგა სითხეში გახსნილ ნივთიერებებს. უჯრედში შეღწეული წყლის გამო ვითარდება ჰიდროსტატიკური წნევა (ოსმოსური წნევა), რომელიც განაპირობებს უჯრედის გარსის დაჭიმულობას და დრეკადობას, რაც უზრუნველყოფს ბიოლოგიური ქსოვილის ელასტიკურობას. ამავე დროს, უჯრედში და ქსოვილში წყლის შემცველობა აუცილებელია იქ მიმდინარე სხვადასხვა ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური პროცესების მიმდინარეობისათვის.

ცოცხალ უჯრედს ნახევარშეღწევადობის უნარს პროტოპლაზმის გარსი ანიჭებს. მაგალითად, ერთროციტების პროტოპლაზმური გარსი შეუღწევადაა რიგი კატიონებისათვის (მაგალითად, Na^+ , K^+), თუმცა კარგად ატარებს ანიონებს და წყლის მოლეკულებს. თუ მცენარეული ან ცხოველური უჯრედი მოხვდება წყლის გარემოში, უჯრედი შეინოვს წყალს (ენდოსმოსი), რაც გამოიწვევს უჯრედის გაჯირჯევას. თუ ეს პროცესი

გაგრძელდა, უჯრედის გარსი გაიხევა და შიგთავსი გადმოიღვრება. ამ მოვლენას ჰემოლიზი ეწოდება. მარილის კონცენტრირებულ ხსნარებში კი საპირისპირო მოვლენა აღინიშნება – უჯრედის შეკუმშვა (პლაზმოლიზი), რომელიც წყლის მოლეკულების დაკარგვით არის გამოწვეული (ეგზოოსმოსი), ე.ი. მისი გადასვლა გარე კონცენტრირებულ ხსნარში.

ხსნარებს, რომელთა ოსმოსური წნევა სტანდარტული ხსნარის ოსმოსური წნევის ტოლია, იზოტონური ხსნარები ეწოდება, უფრო მაღალი ოსმოსური წნევის ხსნარებს ჰიპერტონული, უფრო დაბალისას კი ჰიპოტონური.

ადამიანის სისხლი, ლიმფა, ქსოვილური სითხეები მრავალი ნივთიერების მოლეკულებისა და იონების ხსნარებს წარმოადგენს. მათი ჯამური ოსმოსური წნევა 37°C -ზე $7.4 - 7.8$ ატმ ტოლია. ასეთ წნევას ავითარებს 0.86% -იანი NaCl -ის ხსნარი, რომელიც სისხლის იზოტონურია. მას ფიზიოლოგიურ ხსნარს უწოდებენ.

ადამიანს და მაღალორგანიზებულ ცხოველებს გააჩნიათ სისხლის მუდმივი ოსმოსური წნევა, რასაც იზოოსმია ეწოდება. იზოოსმიის დარღვევა ორგანიზმისათვის მომაკვდინებელია.

როცა სამკურნალო მიზნით ორგანიზმში წყალხსნარების შეყვანა ხდება, ამ ხსნარებს უნდა გააჩნდეთ ისეთივე ოსმოსური წნევა, როგორც სისხლის პლაზმას, ე.ი. უნდა იყოს მისი იზოტონური.

10.5.2. ხსნარის ორთქლის წნევა

ცნობილია, რომ ყოველ ქიმიურად სუფთა გამხსნელს გააჩნია ნაჯერი ორთქლის წნევის განსაზღვრული მნიშვნელობა, რომელიც მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი სიდიდეა. ტემპერატურის გაზრდისას ნაჯერი ორთქლის წნევა იზრდება. მაგალითად, წყლის ზედაპირზე 0°C -ზე (273K) ორთქლის წნევა არის 4.4 მმ ვ. ს. ამ ტემპერატურაზე წყალი და ყინული ქმნიან წონასწორულ სისტემას. ტემპერატურის 100°C -მდე გაზრდისას წყლის ზედაპირზე ნაჯერი ორთქლის წნევა ტოლი ხდება $P = 760$ მმ ვ. ს. (1 ატმ, 101.325 კპა). თუ წყალში გავხსნით რაიმე არააქროლად ნივთიერებას, მაგალითად, შაქარს, მაშინ იმავე ტემპერატურაზე ხსნარის ზედაპირზე არსებული ნაჯერი ორთქლის წნევა სუფთა წყალთან შედარებით უფრო ნაკლები აღმოჩნდება. ეს, ერთი მხრივ, გამოწვეულია გახსნილი და გამხსნელი ნივთიერებების ურთიერთქმედებით, რასაც ახლავს ჰიდრატების წარმოქმნა და რის გამოც თავისუფალი, ე.ი. აქროლების უნარის მქონე წყლის მოლეკულების რაოდენობა მცირდება, მეორე მხრივ, ხსნარის შემთხვევაში მცირდება აორთქლების ზედაპირი (ხსნარის ზედაპირის ნაწილი არააქროლადი გახსნილი ნივთიერების მოლეკულებს უკავია) და გამხსნელის აორთქლების სიჩქარე, რაც აგრეთვე ამცირებს ორთქლის მდგომარეობაში გადასული მოლეკულების რიცხვს.

დადგინდა, რომ სუფთა გამხსნელთან შედარებით ხსნარის ზედაპირზე არსებული ორთქლის წნევა ყოველთვის უფრო დაბალია.

აღვნიშნოთ სუფთა გამხსნელის ზედაპირზე ნაჯერი ორთქლის წნევა P_0 -ით, ხსნარის ზედაპირზე P -ით. მაშინ ხსნარის ზედაპირზე არსებუ-

ლი ორთქლის წნევის ფარდობითი დაწევა (დეპრესია) შემდეგი წილადით გამოისახება:

$$\frac{P_0 - P}{P_0}$$

სხვადასხვა არააქროლადი სითხის და მყარი ნივთიერების (არაელექტროლიტების) ხსნარების შესწავლის საფუძველზე ფრანგი მეცნიერის რაულის მიერ ჩამოყალიბებულ იქნა კანონი (რაულის კანონი), რომელიც ერთმანეთთან აკავშირებს არაელექტროლიტთა განზავებული ხსნარების ორთქლის წნევის ფარდობით დაწევას (დეპრესიას) და ხსნარის კონცენტრაციას.

ამ კანონის მიხედვით, სუფთა გამხსნელთან შედარებით, ხსნარის ორთქლის წნევის დაწევა გახსნილი ნივთიერების მოლური წილის პირდაპირპროპორციულია. ალვნიშნით სუფთა გამხსნელის რაოდენობა მოლელებში n_0 -ით, გახსნილი ნივთიერების – n -ით. ხსნარში არსებული მოლელების საერთო რიცხვი იქნება $(n_0 + n)$ და რაულის კანონი მათემატიკურად ასე გამოისახება:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0},$$

სადაც, $(P_0 - P)/P_0$ ორთქლის წნევის ფარდობითი დაწევაა (დეპრესია), ხოლო $n/(n + n_0)$ – გახსნილი ნივთიერების მოლური წილი:

$$\begin{aligned} \frac{P_0 - P}{P_0} &= 1 - \frac{P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0} && \text{აქედან} \\ \frac{P}{P_0} &= 1 - \frac{n}{n + n_0} = \frac{n + n_0 - n}{n + n_0} = \frac{n_0}{n + n_0} \end{aligned}$$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_0}{n + n_0} \quad P = P_0 \frac{n_0}{n + n_0}$$

$n_0/(n + n_0)$ არის გამხსნელის მოლური წილი, ალვნიშნით γ_0 -ით:

$$P = P_0 \gamma_0$$

ამრიგად, ხსნარის ზედაპირზე არსებული ორთქლის წნევა სუფთა გამხსნელის ორთქლის წნევისა და გამხსნელის მოლური წილის ნამრავლის ტოლია.

ხსნარებს, რომლებიც ემორჩილებიან რაულის კანონს, იდეალური ხსნარები ეწოდება. ხსნარში გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციის ძლიერ შემცირებით შეიძლება მივალწიოთ იდეალური ხსნარის მდგომარეობას, ამ შემთხვევაში გახსნილი ნივთიერების მოლეკულებს შორის მანძილები იმდენად დიდია, რომ მათ შორის ურთიერთქმედება შეიძლება უგულებელვყოთ. მთელ რიგ რეალურ შემთხვევებში ადგილი აქვს რაულის კანონიდან გადახრას.

10.5.3 ხსნარის დუღილის და გაყინვის ტემპერატურები. ებულიოსკოპია და კრიოსკოპია

ყოველი ინდივიდუალური ნივთიერება ხასიათდება ერთი აგრეგატული მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის მკაცრად განსაზღვრული ტემპერატურით. მაგალითად, ნორმალური ატმოსფერული წნევის პირობებში თხევადი წყალი მყარ მდგომარეობაში გადადის 0°C -ზე, ხოლო აირადში 100°C -ზე. წყალში არააქროლადი ნივთიერების გახსნისას დუღილის ტემპერატურა იზრდება, გაყინვის ტემპერატურა კი მცირდება.

უამრავი ექსპერიმენტული მონაცემი ამტკიცებს, რომ ხსნარის დუღილის ტემპერატურა ყოველთვის უფრო მაღალია, ვიდრე სუფთა გამხსნელის, გაყინვის ტემპერატურა კი უფრო დაბალი. მუდმივი წნევის პირობებში არაელექტროლიტთა განზავებული ხსნარების დუღილის ტემპერატურის აწევა და გაყინვის ტემპერატურის დაწევა ხსნარის კონცენტრაციის პროპორციულია. კონცენტრაციებს ამ შემთხვევაში გამოსახავენ 1000 გრამ გამხსნელში გახსნილი ნივთიერების მოლების რიცხვით, ე.ი. მოლალობით. ამასთან, კრისტალიზაციის და დუღილის პროცესში ხსნარის კონცენტრაცია იცვლება. აქედან გამომდინარე, ხსნარი დულს და იყინება არა ერთ განსაზღვრულ ტემპერატურაზე, არამედ ტემპერატურის ინტერვალში. ხსნარის გაყინვის და დუღილის ტემპერატურებად მიღებულია კრისტალიზაციის და დუღილის დაწყების ტემპერატურები.

ხსნარის და გამხსნელის დუღილის ტემპერატურათა სხვაობას დუღილის ტემპერატურის აწევას უწოდებენ და აღნიშნავენ $\Delta t_{\text{დღ}}$ -ით, ხოლო გაყინვის ტემპერატურათა სხვაობას – გაყინვის ტემპერატურის დაწევას, აღნიშნავენ $\Delta t_{\text{გაყ}}$ -ით, ხსნარის დუღილისა და გაყინვის ტემპერატურებს შესაბამისად აღნიშნავენ $t_{\text{დღ}}$ და $t_{\text{გაყ}}$. სუფთა გამხსნელებისას კი $t_{\text{დღ}}$ და $t_{\text{გაყ}}$:

$$\Delta t_{\text{დღ}} = t_{\text{დღ}} - t_{\text{დღ}}^{\circ}$$

$$\Delta t_{\text{გაყ}} = t_{\text{გაყ}} - t_{\text{გაყ}}^{\circ}$$

ხსნარი დუღილს იმ ტემპერატურაზე იწყებს, როცა მისი ნაჯერი ორთქლის წნევა ატმოსფერულ წნევას გაუტოლდება. მაგალითად, წყალი 101.325 კპა წნევის პირობებში დულს 100°C -ზე. სწორედ ამ ტემპერატურაზეა წყლის ორთქლის წნევა 101.325 კპა. როდესაც წყალში რაიმე არააქროლადი ნივთიერებაა გახსნილი, მის ზედაპირზე არსებული ნაჯერი ორთქლის წნევა უფრო დაბალია და ის რომ ატმოსფერულს გაუტოლდეს (101.325 კპა), საჭიროა ხსნარი 100°C -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გაცხელდეს. ანალოგიურად შეიძლება აიხსნას ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის შემცირება.

სუფთა გამხსნელთან შედარებით ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევა და გაყინვის ტემპერატურის დაწევა შეესაბამება ლე-შატელიეს პრინციპს. განვიხილოთ ხსნარის გაყინვა. ვთქვათ, წონასწორობაშია ყინული და წყალი 0°C -ზე.



წყალში ნივთიერებების გახსნისას წყლის მოლეკულების კონცენტრაცია ხსნარში მცირდება და ზემოთ აღნიშნული წონასწორობა ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად იმ მიმართულებით გადაინაცვლებს, რომელიც თხევადი წყლის კონცენტრაციას გაზრდის, ე.ი. ყინულის ლლობის მიმართულებით. ახალი წონასწორობის დასამყარებლად აუცილებელი გახდება ტემპერატურის შემცირება.

ხსნარების დუღილისა და გაყინვის პროცესების შესწავლის საფუძველზე რაულმა დაადგინა შემდეგი კანონზომიერება:

სუფთა გამხსნელთან შედარებით ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევა და გაყინვის ტემპერატურის დაწევა გახსნილი ნივთიერების მოლალური კონცენტრაციის პროპორციულია:

$$\Delta t_{\text{დღ}} = EC_m$$

$$\Delta t_{\text{გაყ}} = KC_m,$$

სადაც C_m არის ნივთიერების მოლალური კონცენტრაცია, E – არის ებულიოსკოპური მუდმივა, K – კრიოსკოპული მუდმივა. $C_m = 1000 \frac{m_1}{m_2} M$, სადაც M გახსნილი ნივთიერების მოლური მასაა (გ/მოლი), m_1 – გახსნილი ნივთიერების მასა (გ), m_2 – გამხსნელის მასა (გ).

E -სა და K -ს ფიზიკური არსის გასაგებად დავუშვათ, რომ $C_m(X) = 1$ მოლი/კგ, მაშინ $\Delta t_{\text{დღ}} = E$ და $\Delta t_{\text{გაყ}} = K$.

E წარმოადგენს მოლალური ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევას, ე.ი. გვიჩვენებს, რა სიდიდით აიწევს ხსნარის დუღილის ტემპერატურა 1000 გ წყალში რომელიმე არაელექტროლიტის ერთი მოლის გახსნისას. K წარმოადგენს მოლალური ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწევას. ის გვიჩვენებს, რა სიდიდით მცირდება ხსნარის გაყინვის ტემპერატურა 1000 გრამ წყალში რომელიმე არაელექტროლიტის ერთი მოლის გახსნისას. მაგალითად, ხსნარი, რომელიც შეიცავს 1000 გრამ წყალში გახსნილ 34.2 გრამ შაქარს (0.1 მოლი), დუღილს იწყებს 100.052°C -ზე. თუ შაქრის კონცენტრაცია გაორმაგდება (68.4 გრამი), ხსნარი ადუღდება 100.104°C -ზე. შარდოვანას 0.1 მოლის (6 გრამი) 1000 გრამ წყალში გახსნით მიღებული ხსნარის დუღილის ტემპერატურაც 100.052°C -ია, ხოლო კონცენტრაციის გაორმაგების შემთხვევაში ისევ 100.104°C .

ანალოგიურად შეიძლება ხსნარების გაყინვის ტემპერატურების გამოკვლევა. აღმოჩნდა, რომ საქაროზას, შარდოვანას, გლუკოზას და სხვა ნივთიერებების ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნარები ერთნაირ ტემპერატურაზე დულს და იყინება. მაგალითად, თუ 1000 გრამ წყალში გახსნილია 34.2 გ საქაროზა (0.1 მოლი), ხსნარი იყინება -0.186°C -ზე. კონცენტრაციის გაორმაგებისას საქაროზას ხსნარი გაიყინება -0.372°C -ზე, ე.ი. ებულიოსკოპური და კრიოსკოპული მუდმივები დამოკიდებულია მხოლოდ გამხსნელის ბუნებაზე და არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების ბუნებაზე. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ წყლისთვის კრიოსკოპული მუდმივა K ტოლია 1.86, ებულიოსკოპური E კი 0.52. ბენზოლისათვის $K = 5.07$; $E = 2.6$.

ხსნარების დუღილისა და გაყინვის ტემპერატურების გაზომვაზეა დამყარებული უცნობი ნივთიერებების მოლური მასის განსაზღვრის

ებულისკოპური და კრიოსკოპული მეთოდები. ორივე მეთოდი ფართოდ გამოიყენება ქიმიკაში. სხვადასხვა გამხსნელის გამოყენებით შესაძლებელია მრავალი ნივთიერების მოლური მასის განსაზღვრა. ბიოლოგიური სისტემებისათვის უფრო გამოსაყენებელია კრიოსკოპული მეთოდი, რადგან დუღილისას მრავალი ბიოლოგიური სტრუქტურა იშლება.

ფორმულებში $\Delta t_{\text{დულ}} = EC_m$ და $\Delta t_{\text{გაყ}} = KC_m$ შევიტანოთ C_m -ის მნიშვნელობა, მივიღებთ მოლური მასის გამოსათვლელ ფორმულებს:

$$\Delta t_{\text{დულ}} = \frac{E m_1 \cdot 1000}{M m_2}$$

$$\Delta t_{\text{გაყ}} = \frac{K m_1 \cdot 1000}{M m_2}$$

ელექტროლიტების ხსნარებისათვის დუღილის ტემპერატურის ანევა და გაყინვის ტემპერატურის დაწევა თეორიულთან შედარებით ყოველთვის მეტია. მაგალითად, NaCl-ის 1 მოლალური ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწევა ($\Delta t_{\text{გაყ}} = 3.36^\circ\text{C}$) თითქმის ორჯერ მეტია არაელექტროლიტის ანალოგიური კონცენტრაციის ხსნართან შედარებით. ეს მოვლენა ელექტროლიტების იონიზაციით აიხსნება, რომელიც ზრდის ხსნარში ნაწილაკების რიცხვს.

10.6. კოლოიდური ხსნარები

თხევად ხსნარებს შორის კოლოიდური ხსნარები გამორჩეულად მნიშვნელოვანია. შეიძლება ვთქვათ, რომ ბუნებაში კოლოიდური ხსნარები (ზოლები) უფრო გავრცელებულია, ვიდრე ჭეშმარიტი. ისეთი უმნიშვნელოვანესი ბიოლოგიური სისტემები, როგორცაა სისხლი, ლიმფა, ცოცხალი უჯრედის პროტოპლაზმა და ა.შ. კოლოიდური ხსნარებია. ბიოლოგიური ხსნარების შედგენილობისა და თვისებების შესწავლა საშუალებას იძლევა შექმნილ იქნას მათი ხელოვნური ანალოგები, რომლებიც წარმატებით გამოიყენება მედიცინაში.

კოლოიდურ ხსნარებთან, მათ კოაგულაციასა და ლაბის (გელის) წარმოქმნასთან არის დაკავშირებული ისეთი სამრეწველო პროცესები, როგორც არის წებოს, ლაქების დამზადება, ქსოვილების ღებვა, ტყავის თრიმვლა, ხელოვნური ბოჭკოების წარმოება და ა.შ.

კოლოიდურ ხსნარებს გახსნილი ნივთიერების ზომის მიხედვით (1-0.1მკ) შუალედური ადგილი უკავია უხეშ დისპერსიულ სისტემებსა და ჭეშმარიტ ხსნარებს შორის.

კოლოიდური ხსნარები – ზოლები (შეუიარაღებელი თვალით) ერთგვაროვანია და ჰგავს ჭეშმარიტ ხსნარებს, მაგრამ მათი ერთმანეთისაგან განსხვავება შეიძლება სინათლის სხივის გამოყენებით, რომელსაც არ ატარებს კოლოიდური ხსნარი და ატარებს ჭეშმარიტი ხსნარი. კოლოიდური ხსნარის ნაწილაკების ზომები ჭეშმარიტი ხსნარის ნაწილაკებთან შედარებით დიდია, ამიტომ მათ შეუძლიათ სინათლის სხივის გაბნევა, რის გამოც სინათლის სხივის გზა კოლოიდურ ხსნარში ჭეშმარიტისაგან განსხვავებით, თვალსაჩინოა. ამ მოვლენას ტინდალის ეფექტს უწოდებენ.

ზოლების მიღება შეიძლება დისპერგირების (დანილადების) ან კონდენსაციის მეთოდით. კონდენსაციის მეთოდით კოლოიდური ნაწილაკები წარმოიქმნება ატომების ან მოლეკულების გარკვეულ პირობებში ურთიერთქმედებით. მაგალითად, წყალში ჩაშვებული პლატინის ელექტროდებს შორის დენის გატარებისას ელექტრულ რკალში წარმოიქმნება პლატინის ორთქლი, რომლის კონდენსაციით მიიღება პლატინის ზოლი.

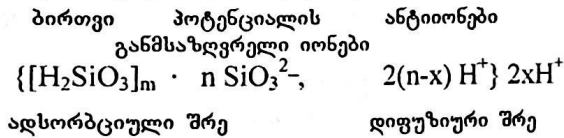
კოლოიდური ხსნარები მრავალი სხვადასხვა ქიმიური რეაქციის შედეგად მიიღება. მაგალითად, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის ზოლი მიიღება მდულარე წყალში FeCl_3 -ის ხსნარის წვეთობით დამატებისას. ხსნარი იღებს მუქი ჩაის ფერს, რაც $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ის კოლოიდური ხსნარის ფერია. სილიციუმმჟავას კოლოიდური ხსნარი მიიღება ნატრიუმის ან კალიუმის სილიკატების განზავებულ ხსნარზე მარილმჟავას მოქმედებით. ამ შემთხვევაში მიიღება სილიციუმმჟავას ზოლი, რომელიც დაყოვნებისას გადადის გელის მდგომარეობაში, რაც სილიციუმმჟავას პოლიმერულ ფორმაში გადასვლასთან არის დაკავშირებული.

კოლოიდური ხსნარები მდგრადი სისტემებია, რაც კოლოიდურ ნაწილაკებზე ერთსახელიანი მუხტების არსებობით აიხსნება. ეს მუხტები ხელს უშლის კოლოიდური ნაწილაკების დამსხვილებას და გამოლექვას. კოლოიდური ნაწილაკების მუხტს განაპირობებს ხსნარიდან იონების ადსორბცია ან კოლოიდური ნაწილაკების ნაწილობრივი დისოციაცია. მაგალითად, სილიციუმმჟავას კოლოიდურ ნაწილაკებს უარყოფითი მუხტი აქვთ, რადგან ამ ნაწილაკებიდან ხდება ნაწილობრივ H^+ -იონების დაკარგვა, ხოლო მეტალოა ჰიდროქსიდების კოლოიდურ ნაწილაკებს აქვთ დადებითი მუხტი კოლოიდური ნაწილაკების მიერ OH^- -იონების დაკარგვის გამო. გამომდინარე აქედან, როცა საჭიროა კოლოიდური ხსნარიდან ნივთიერების გამოლექვა, ე.წ. კოაგულაცია, საჭიროა კოლოიდურმა ნაწილაკმა დაკარგოს მუხტი, რაც მიიღწევა ელექტროლიტის დამატებით. ამასთან, საჭიროა ისეთი ელექტროლიტის დამატება, რომელიც კოლოიდური ნაწილაკების მუხტის საპირისპირო ნიშნის დიდმუხტიან იონებს შეიცავს. მაგალითად, უარყოფითი მუხტის მქონე სისხლის ერითროციტების დალექვა გაადვილებულია ხსნარით, რომელიც შეიცავს Fe^{3+} და Al^{3+} იონებს. ბუნებაში კოაგულაცია შეინიშნება მდინარეთა შესართავებთან, სადაც მდინარის წყლის კოლოიდური ნაწილაკები ილექება ზღვის წყალში გახსნილი მარილების მოქმედებით, რაც მეჩჩების წარმოქმნის მიზეზი ხდება.

ხსნარში მყოფ კოლოიდურ ნაწილაკს მისი საპირისპირო ნიშნით დამუხტულ იონთან ერთად მიცელა ეწოდება. კოლოიდურ ნაწილაკს, რომელიც ატარებს გარკვეული ნიშნის მუხტს, გრანულა ეწოდება. გრანულის იმ შემადგენელ ნაწილს, რომელიც კოლოიდის თვისების მატარებელია, გრანულის გული (ბირთვი) ეწოდება. გრანულის საპირისპიროდ დამუხტულ იონს კი – ანტიიონი.

მაგალითის სახით განვიხილოთ სილიციუმმჟავას კოლოიდური ნაწილაკის სტრუქტურა. მისი ბირთვი (გული) H_2SiO_3 -ის მოლეკულებისაგან შედგება. ის ელექტრონეიტრალურია. თუ სილიციუმმჟავას კოლოიდური ხსნარი მიღებულია სილიკატზე (მაგალითად, Na_2SiO_3) მარილმჟავას მოქმედებით, წარმოქმნილი სილიკატ-იონები SiO_3^{2-} ადსორბირდები-

ან ბირთვის ზედაპირზე. ეს იონები კი განაპირობებენ კოლოიდური ნა-
ნილაკების ელექტრულ პოტენციალს. მათი საპირისპირო იონების (ან-
ტიიონების) ნაწილი ხსნარში რჩება და წარმოქმნის დიფუზიურ შრეს,
ნაწილი კი ადსორბირდება და წარმოქმნის ადსორბციულ შრეს, ე.ი. ბირ-
თვი და მის ზედაპირზე ადსორბირებული იონების შრე, ერთად აღებუ-
ლი, წარმოადგენს გრანულას, ხოლო გრანულა, მის იგვლივ მყოფი იონე-
ბის დიფუზიურ შრესთან ერთად, არის მიცელა. ამრიგად, მიცელა
ხსნარში წარმოქმნის გრანულას და დიფუზიურ შრეს:



ცნობილია მოლეკულური კოლოიდური სისტემები, რომელთაც წარ-
მოქმნის ორგანული და მაღალმოლეკულური ნაერთები, სადაც დისპერ-
სიული გარემო შეიძლება იყოს წყალი ან სხვა გამხსნელი (მაგალითად,
ორგანული გამხსნელი). კოლოიდური ხსნარი შეიძლება მივიღოთ ცილე-
ბის, სახამებლის და სხვა მაღალმოლეკულური ნაერთების შეტანით
წყალში და განაწილებით. ამგვარი სისტემები წარმოადგენს ჰიდროფი-
ლურ კოლოიდებს (ზოგადად, ლიოფილური – „გამხსნელის მოყვარული“).
ცნობილია ლიოფობური („გამხსნელის მოძულე“, წყლის, როგორც დის-
პერსიული გარემოს, გამხსნელის შემთხვევაში – ჰიდროფობური). ასეთი
კოლოიდური სისტემები ლაბილურია და გაცხელებით ან მცირე რაოდე-
ნობა ელექტროლიტის (მაგალითად, მარილის ხსნარი) შეტანით ადვილად
გამოილექება. ამ პროცესს კოლოიდური ხსნარის კოაგულაცია ეწოდება.
კოლოიდური ნაწილაკების გამოლექვა შეიძლება გამოიწვიოს ხსნარის
გაცივებამაც. ასეთ პირობებში მიღებულ ნალექს გელს უწოდებენ. გელი,
როგორც წესი, დიდი რაოდენობით შეიცავს გამხსნელს. აღსანიშნავია,
რომ მოლეკულური კოლოიდური სისტემები შექცევადი კოლოიდებია,
ე.ი. ისინი ხსნარიდან ერთხელ გამოყოფის შემდეგ, ისევ გამხსნელთან შე-
ხებით, შეიძლება კოლოიდურ მდგომარეობაში კვლავ გადავიყვანოთ.

კოლოიდური ნაწილაკების კოაგულაციისგან დაცვის მიზნით, კოლო-
იდურ ხსნარებს უმატებენ ე.წ. დამცველ კოლოიდებს, რომლებიც ლიო-
ფილური კოლოიდური ნაწილაკის ირგვლივ წარმოქმნის თხელ აფსკს და
იცავს მათ შეერთებისა (აგრეგაციის) და კოაგულაციისაგან. დამცველ
კოლოიდებად უფრო ხშირად იყენებენ ჟელატინს, გუმბარაბიკს, სახამე-
ბელს და სხვ. ლიოფილების (ლიოფილური კოლოიდების) ელექტროლი-
ტებით კოაგულაციას ზოგჯერ გამომარილებასაც უწოდებენ.

**11. ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია.
დისოციაციის მექანიზმი. დისოციაციის თეორიის
ძირითადი დებულებები. დისოციაციის ხარისხი და
დისოციაციის მუდმივა, ოსტვალდის განზავების კანონი.
აქტივობის კოეფიციენტი.**

**11.1. ელექტროლიტური დისოციაციის
მექანიზმი და იონთა ჰიდრატაცია**

გახსნილი ნივთიერების დამუხტულ ნაწილაკებად დაშლის იდეა ტარტუს უნივერსიტეტის პროფესორს გროტკუსს ეკუთვნის, მოგვიანებით (1833წ.), ამ დამუხტულ ნაწილაკებს ფარადეიმ იონები უწოდა (იონი ბერძნულად „მოხეტიალეს“ ნიშნავს). თუმცა ორივე მათგანი ნივთიერების დამუხტულ ნაწილაკებად დაშლას შეცდომით ელექტრული დენის მოქმედებას მიაწერდა. ეს აზრი მეცნიერებაში არენიუსის გამოკვლევებამდე არსებობდა.

გასული საუკუნის 80-იანი წლები ის პერიოდია, როცა ინტენსიურად შეისწავლებოდა ხსნარების ფიზიკური და ქიმიური თვისებები. აღმოჩნდა, რომ ბევრი ცნობილი ნივთიერების (მჟავების, ფუძეების, მარილების) წყალხსნარები არ ექვემდებარებოდა ამ დროს უკვე ცნობილ ვანტ-ჰოფის და რაულის კანონებს. ეს წინააღმდეგობა შევედმა მეცნიერმა სვანტე არენიუსმა ელექტროლიტების „იონიზაციის“ თეორიით ახსნა.

ცნობილი იყო, რომ ზოგიერთი ნივთიერება წყალხსნარში და გამლღვალ მდგომარეობაში ელექტრულ დენს ატარებდა, მეორენი კი იგივე მდგომარეობაში – არა. დენის გამტარ ნივთიერებებს ელექტროლიტები უწოდეს, არაგამტარს კი არაელექტროლიტები.

ელექტროლიტების გამტარობას წყალხსნარში ან ნალღობში მათი იონებად დაშლა განაპირობებს, ე.ი ელექტროლიტების წყალხსნარში და ნალღობში დენის გადამტანი იონებია, მათ იონური გამტარობა ახასიათებთ, განსხვავებით მეტალებისაგან, რომლებშიც დენის გადამტანი ელექტრონებია. ხოლო მიზეზი, თუ რატომ იშლება ზოგიერთი ნივთიერების მოლეკულა იონებად და სხვების არა, მათი ქიმიური აღნაგობით არის განპირობებული.

იონებად იშლება ნაერთები იონური ან ძლიერ პოლარულ კოვალენტური ბმებით, ხოლო ნაერთები არაპოლარული ან სუსტად პოლარული კოვალენტური ბმებით, არ დისოცირდება. ელექტროლიტებია ტუტეები, მჟავები და მარილები. ამასთან, მარილებისა და ტუტეებისაგან განსხვავებით, რომლებიც იონური ნაერთებია, მჟავები (როგორც ნაერთები ძლიერ პოლარული კოვალენტური ბმებით) მხოლოდ წყალხსნარში განიცდის იონებად დაშლას. არაელექტროლიტია ორგანულ ნაერთთა უმრავლესობა – ნახშირწყლები, ნახშირწყალბადები, სპირტები და ა.შ., აგრეთვე ბევრი არაორგანული ნაერთი.

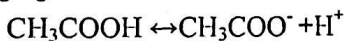
წყალხსნარში ან ნალღობში ელექტროლიტების იონებად დაშლას ელექტროლიტური დისოციაცია ეწოდება, ხოლო თეორიას, რომელიც გამლღვალ ან გახსნილ მდგომარეობაში ელექტროლიტების განსაკუთრებულ თვისებებს მათი იონებად დაშლით ხსნის – ელექტროლიტური

დისოციაციის თეორია. ამ თეორიის ძირითადი შინაარსი შეიძლება შემდეგი დებულებების სახით გადმოვცეთ:

1. ელექტროლიტები წყალში გახსნისას ან გაღვობისას იშლებიან იონებად. წარმოქმნილ იონთა მუხტების ალგებრული ჯამი ნულის ტოლია, ამიტომ ელექტროლიტის ხსნარი ელექტრონეიტრალურია.

2. ელექტროლიტის წყალხსნარში და ნალღობში იონები ქაოსურად მოძრაობენ, მაგრამ დენის გატარებისას ქაოსური მოძრაობა იცვლება მონესრიგებულთ: დადებითი იონები – კატიონები მოძრაობას იწყებენ უარყოფითი ელექტროდის – კათოდისაკენ, ხოლო უარყოფითი იონები – ანიონები დადებითი ელექტროდის – ანოდისაკენ. კატიონები კათოდზე აღდგებიან, ანიონები ანოდზე იჟანგებიან. ელექტროლიტის ხსნარში ან ნალღობში დენის გატარებისას ელექტროდებზე მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენით პროცესებს ელექტროლიზი ეწოდება, ე.ი ელექტროლიზი დენის მოქმედებით მიმდინარე ქიმიური (ელექტროქიმიური) პროცესია.

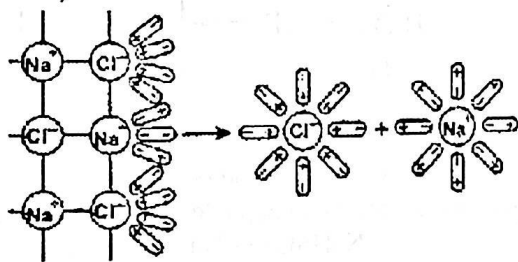
3. ძლიერი ელექტროლიტებისაგან განსხვავებით სუსტი და საშუალო ელექტროლიტების დისოციაცია შექცევადი პროცესია. ამიტომ აღნიშნული ელექტროლიტების დისოციაციის გამომსახველ ტოლობაში შექცევადობის ნიშანი იწერება:



ელექტროლიტების იონებად დაშლა მხოლოდ ძლიერ პოლარულ გამხსნელებში მიმდინარეობს, მაგალითად წყალში, რადგან ელექტროლიტების იონებად დაშლა მათი იონების ან პოლარული მოლეკულების გამხსნელის დიპოლებთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების შედეგად მიიღწევა.

განვიხილოთ იონური და ძლიერ პოლარულკოვალენტურბმნიანი ნაერთების ელექტროლიტური დისოციაციის მექანიზმი წყალხსნარებში.

იონური ნაერთის მაგალითად განვიხილოთ NaCl. იონური ნაერთის წყალში მოხვედრისას კრისტალის ზედაპირზე არსებულ იონებსა და წყლის დიპოლებს შორის წარმოქმნილი იონ-დიპოლური ურთიერთქმედების შედეგად ხდება იონებს შორის ბმების შესუსტება და ჰიდრატირებული იონების წარმოქმნა. იონთა ჰიდრატაცია ეგზოთერმული პროცესია, ხოლო იონების დაშორებაზე ენერგია იხარჯება. ელექტროლიტის გახსნას შეიძლება ახლდეს სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა, რაც დამოკიდებულია იმ ენერგიათა თანაფარდობაზე, რომელიც გამოიყოფა ჰიდრატაციის შედეგად და რომელიც იხარჯება იონებს შორის ბმების დახლეჩვაზე (სქემა 11.1)



სქემა 11.1. წყალხსნარში ნატრიუმის ქლორიდის ელექტროლიტური დისოციაციის სქემა

11.2. დისოციაციის ხარისხი

რადგან ელექტროლიტური დისოციაცია შექცევადი პროცესია, ელექტროლიტების წყალხსნარებში ჰიდრატირებულ იონებთან ერთად მეტ-ნაკლები რაოდენობით არის არადისოცირებული მოლეკულები, აქედან გამომდინარე, დისოციაციის პროცესის რაოდენობრივი დახასიათებისათვის შემოღებულია დისოციაციის ხარისხის ცნება.

დისოციაციის ხარისხი (α) ტოლია დისოცირებული მოლეკულების (მოლების) რიცხვის (n) ფარდობისა გახსნილი მოლეკულების (N)(მოლების) საერთო რიცხვთან:

$$\alpha = n/N \quad (11.1)$$

დისოციაციის ხარისხი უგანზომილებო სიდიდეა. გამოისახება მთელის ნაწილებით ან პროცენტობით. $\alpha = 0.2$ ანუ 2% ნიშნავს, რომ ყოველი 100 მოლეკულიდან დისოცირებულია 20. თუ $\alpha = 1$, ე.ი. 100%, ელექტროლიტი მთლიანად არის დაშლილი.

დიცოციაციის ხარისხი დამოკიდებულია სხვადასხვა ფაქტორზე: გამხსნელისა და ელექტროლიტის ბუნებაზე, კონცენტრაციაზე, ტემპერატურაზე, სუსტი ელექტროლიტის შემთხვევაში თანამოსახელე იონებზე.

გამხსნელის ბუნებაში იგულისხმება მისი დიელექტრიკული შეღწევადობა. კულონის კანონის თანახმად $F = q_1 q_2 / \epsilon r^2$.

საპირისპიროდ დამუხტულ ნაწილაკებს შორის არსებული მიზიდვის ძალა დამოკიდებულია მუხტების (q_1, q_2) სიდიდეზე, მათ შორის მანძილზე (r) დ იმ გარემოს დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე, რომელშიც ეს ნაწილაკებია. წყლის დიელექტრიკული შეღწევადობა $\epsilon=80$, რაც იმას ნიშნავს, რომ წყალში მოხვედრილ საპირისპირო იონებს შორის მიზიდვის ძალა 80-ჯერ უფრო ნაკლებია, ვიდრე იგივე იონებს შორის ვაკუუმში. ამის გამო ელექტროლიტები წყალხსნარში კარგად დისოცირდება, ხოლო ბენზოლში, რომლის დიელექტრიკული შეღწევადობა 2.3-ის ტოლია, იგივე ელექტროლიტი იონებად დაუშლელი რჩება.

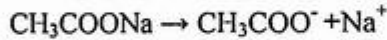
რა თქმა უნდა, დიდი მნიშვნელობა აქვს თვითონ ელექტროლიტის ბუნებას. პირველ რიგში ადვილად დისოცირდება იონური ნაერთები, ამ შემთხვევაში მნიშვნელობა აქვს იონების მუხტს და რადიუსს. რაც უფრო ნაკლებია იონების მუხტი და მეტია რადიუსი, მით უფრო მაღალია დისოციაციის ხარისხი, ხოლო პოლარულ-კოვალენტური ნაერთების შემთხვევაში ბმის პოლარიზაციის ხარისხს. მაგალითად $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ ძლიერი ელექტროლიტია, ძმარმჟავა კი სუსტი, მონოქლორძმარმჟავაში გაიზარდა O-H ბმის პოლარიზაციის ხარისხი ქლორის ატომების გავლენით და შესაბამისად გაიზარდა დისოციაციის ხარისხი.

დისოციაციის ხარისხი დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე. ხსნარის განზავებისას α იზრდება (მაგრამ არა უსასრულოდ), რადგან განზავებასთან ერთად საპირისპირო იონების შეხვედრის ალბათობა მცირდება.

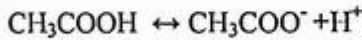
დისოციაციის ხარისხი იზრდება აგრეთვე ტემპერატურის გაზრდას. ამიტომ, როცა ელექტროლიტების სიძლიერის შედარება არის საჭი-

რო, უნდა გამოყენებული იყოს ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნარები, ერთი და იგივე ტემპერატურის პირობებში.

ხსნარში თანამოსახელე იონის შეტანა ამცირებს სუსტი ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხს – გამომდინარე ლე-შატელიეს პრინციპიდან. მაგალითად განვიხილოთ ძმარმჟავას წყალხსნარი, რომელიც სუსტი ელექტროლიტია. თუ ამ ხსნარში შევიტანთ მისივე ნატრიუმის მარილს (CH_3COONa – ნატრიუმის აცეტატი), რომელიც ძლიერი ელექტროლიტია და ხსნარში სრულად დისოცირდება:



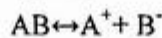
ამით ხსნარში გაიზრდება რა აცეტატ-იონების კონცენტრაცია, ძმარმჟავას დისოციაციის წონასწორობა (შექცევადია, როგორც სუსტი ელექტროლიტის)



გადინაცვლებს ძმარმჟავას არადისოცირებული მოლეკულების მხარეს, ე.ი გაიზრდება ასეთი მოლეკულების რაოდენობა, რაც მისი დისოციაციის ხარისხის შემცირებას ნიშნავს.

11.3. დისოციაციის მუდმივა

როგორც აღვნიშნეთ, სუსტი ელექტროლიტების დისოციაცია შექცევადი პროცესია და შექცევადი ტოლობით გამოისახება:



როგორც ყველა შექცევადი წონასწორული პროცესი, ისიც შეიძლება დახასიათდეს წონასწორობის მუდმივით, რომელსაც ამ შემთხვევაში (რადგან ეს სიდიდე დისოციაციის პროცესის წონასწორობას ასახავს) დისოციაციის მუდმივა ეწოდება.

$$K_{\text{დისოც}} = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}, \quad (11.2)$$

სადაც $[\text{A}^+]$, $[\text{B}^-]$ და $[\text{AB}]$ იონებისა და არადისოცირებული მოლეკულების წონასწორული მოლური კონცენტრაციაა.

დისოციაციის მუდმივას მნიშვნელობა დამოკიდებულია ელექტროლიტის ბუნებაზე, ტემპერატურაზე, მაგრამ დისოციაციის ხარისხისაგან განსხვავებით არ არის დამოკიდებული ხსნარის კონცენტრაციაზე. ამიტომ დისოციაციის ხარისხთან შედარებით იგი უფრო ზუსტად განსაზღვრავს ელექტროლიტის სიძლიერეს. რაც უფრო მაღალია დისოციაციის მუდმივას მნიშვნელობა, მით უფრო ძლიერია ელექტროლიტი.

დისოციაციის ხარისხსა და დისოციაციის მუდმივას შორის კავშირი მყარდება ოსტვალდის განზავების კანონით.

განვიხილოთ ორ იონიანი სუსტი ელექტროლიტი, რომლის კონცენტრაცია ხსნარში აღვნიშნოთ C-თი, ხოლო დისოციაციის ხარისხი α -თი.

ამ ელექტროლიტის ხსნარში არსებულ წონასწორულ ნარევეში თითოეული იონის მოლური კონცენტრაცია იქნება ca , ხოლო არადისოცირებული მოლეკულების $c-ca=c(1-a)$ აქედან გამომდინარე:

$$K_{\text{დისოც}} = \frac{(Ca)^2}{C(1-a)} = \frac{a^2}{1-a} C \quad (11.3)$$

ეს განტოლება წარმოადგენს ოსტვალდის განზავების კანონის მათემატიკურ გამოსახულებას. იგი ამყარებს დამოკიდებულებას დისოციაციის ხარისხს, ხსნარის კონცენტრაციასა და დისოციაციის მუდმივას შორის.

ძალიან სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევაში $a \ll 1$, ამიტომ $(1-a)$ გამოსახულებაში a შეიძლება უგულებელვყოთ, რის გამოც განტოლება ასეთ სახეს მიიღებს:

$$K_{\text{დისოც}} = a^2 c; \quad a = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (11.4)$$

სუსტი ელექტროლიტია ორგანულ მჟავათა უმრავლესობა (გარდა HCOOH-ისა), ზოგიერთი მინერალური მჟავა: H_2S , $HClO$, H_2CO_3 , სუსტი ელექტროლიტია აგრეთვე მრავალი მეტალის ჰიდროქსიდი, ამონიუმის ჰიდროქსიდი და ა.შ.

ჟანგბადიანი მჟავების სიძლიერის მიახლოებითი შეფასება შეიძლება ჰიდროქსილისა და არაჰიდროქსილის სახით ბმული ჟანგბადის ატომების რიცხვის თანაფარდობით $E(OH)_m O_n$, თუ $n=0$, მჟავა სუსტია, თუ $n > 0$ და $m=1$, მჟავა ძლიერია. რაც უფრო მეტია არაჰიდროქსილის სახით ბმული ჟანგბადის ატომების რიცხვი, მით უფრო ძლიერია ჟანგბადიანი მჟავა. მაგალითად, შევადაროთ $HClO$ ანუ $Cl(OH)O_3$, H_2SO_4 ანუ $S(OH)_2O_2$, HNO_3 ანუ $N(OH)O_2$, H_3PO_4 ანუ $P(OH)_3O$, H_3PO_3 ანუ $P(OH)_3$.

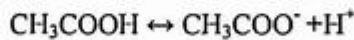
ამ მჟავებს შორის ყველაზე ძლიერია $HClO_4$, ძლიერი მჟავებია HNO_3 , H_2SO_4 , საშუალო სიძლიერისაა H_3PO_4 და სუსტია H_3PO_3 .

უჟანგბადო მჟავების სიძლიერე კი განისაზღვრება მჟავური ნაშთის მუხტით და რადიუსით. რაც უფრო ნაკლებია მჟავური ნაშთის მუხტი და მეტია რადიუსი, მით უფრო ძლიერია უჟანგბადო მჟავა. მაგალითად, განვიხილოთ ჰალოგენწყალბადმჟავები HF , HCl , HBr , HI . მათი სიძლიერე იზრდება შემდეგი თანმიმდევრობით: $HF < HCl < HBr < HI$ (მჟავური ნაშთის რადიუსების ზრდის შესაბამისად). ჰალოგენწყალბადმჟავებს მჟავური ნაშთის მუხტი ერთნაირი აქვთ (-1).

11.4. თეორიები ფუძეებისა და მჟავების შესახებ

როგორც ცნობილია, ამჟამადაც არ არის ჩამოყალიბებული ფუძისა და მჟავის ისეთი განსაზღვრებები, რომლებიც ამ თვისების მატარებელ ყველა ნივთიერებას გააერთიანებდა. ასეთი თეორიის შექმნის პირველი მცდელობა წყალხსნარებისთვის იყო არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია, რომლის თანახმადაც მჟავა ისეთი ელექტროლიტია, რომელიც წყალხსნარებში ელექტროლიტური დისოციაციის შედეგად წარმოქმნის H^+ -იონებს (H_3O^+), რომლებიც არის სწორედ მჟავის თვისე-

ბების მატარებელი, ხოლო ფუძე ელექტროლიტია, რომელიც წყალხსნარში დისოცირდება ფუძის თვისებების მატარებელ OH^- იონების წარმოქმნით. მაგრამ ეს განსაზღვრებები, ერთი მხრივ, მხოლოდ წყალხსნარებისათვის არის სამართლიანი, მეორე მხრივ, ამ განმარტებას არ ექვემდებარება ფუძისა და მჟავის თვისებების მატარებელი ბევრი ნაერთი. მაგალითად, ამინებისა და ამიაკის მოლეკულები OH^- -იონს არ შეიცავენ, მაგრამ ისინი ფუძე ბუნების ნაერთებია და მჟავური ბუნების ნაერთებთან ურთიერთქმედებისას მარილებს წარმოქმნიან. ისევე, როგორც CO_2 ამჟღავნებს მჟავა თვისებებს, მიუხედავად იმისა, რომ არ შეიცავს H^+ -იონებს. ამასთან ზოგიერთი ნივთიერება, რომელიც წყალხსნარში მჟავა თვისებებს ამჟღავნებს, სხვა გამხსნელში შეიძლება ფუძის როლში გამოვიდეს, მაგალითად, ძმარმჟავა წყალხსნარში მჟავაა, რადგან დისოცირდება H^+ -იონების წარმოქმნით:

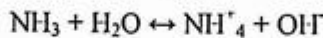


მაგრამ გოგირდმჟავაში გახსნილი ძმარმჟავა ფუძის როლში გამოდის ისევე, როგორც აზოტმჟავა თხევად HF -ში ან უწყლო გოგირდმჟავაში და ა.შ.

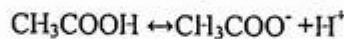
ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარეობს ფუძეებისა და მჟავების შესახებ არსებული თეორიების შეზღუდულობა და მისი შემდგომი გაფართოების აუცილებლობა.

1923 წელს დანიელმა ბრენსტედმა და ინგლისელმა ლოურიმ ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად წამოაყენეს მჟავებისა და ფუძეების პროტონული თეორია, რომლის მიხედვითაც მჟავა შეიძლება იყოს ნებისმიერი მოლეკულა ან იონი, რომლებიც პროტონების დონორია, ხოლო ფუძე ასევე ნებისმიერი მოლეკულა ან იონი, რომელიც პროტონების აქცეპტორია. ფუძეებისა და მჟავების შესახებ აღნიშნულ თეორიას, გამომდინარე იქედან, რომ იგი ნივთიერების ფუძე-მჟავურ ბუნებას მისი პროტონისადმი დამოკიდებულებით საზღვრავს, პროტონული თეორია ეწოდება.

აქედან გამომდინარე, ამიაკი წყალთან და მჟავებთან დამოკიდებულებაში გამოდის ფუძის როლში, რადგან მათგან იერთებს პროტონს

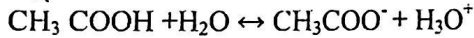


ხოლო $[\text{NH}_4]^+$ გამოდის მჟავის როლში, რადგან ის H^+ -ის დონორია. CH_3COOH წყალხსნარში მჟავაა, რადგან პროტონების დონორია

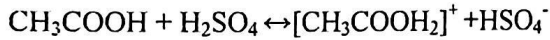


ხოლო მისი ნაშთი CH_3COO^- ფუძეა, რადგან პროტონის აქცეპტორია. ყველა მჟავას შეესაბამება მისი შესაბამისი ფუძე და პირიქით. მჟავა გასცემს რა პროტონს, გადაიქცევა ფუძედ, რომელსაც ამ მჟავის შეუღლებულ ფუძეს ეძახიან, ხოლო ფუძე შეიძენს რა პროტონს, გარდაიქმნება მჟავად, რომელიც მისი შეუღლებული მჟავაა. ამასთან, რაც უფრო ადვილად გასცემს მჟავა პროტონს, მით უფრო ძნელად იერთებს მისი შეუღლებული ფუძე მას. ეს იმას ნიშნავს, რომ რაც უფრო ძლიერია მჟავა, მით უფრო სუსტია მისი შეუღლებული ფუძე და პირიქით.

პროტონულმა თეორიამ, როგორც ვხედავთ, გააფართოვა წარმოდგენები ფუძეებისა და მჟავების შესახებ. გარდა ამისა, ამ თეორიამ აჩვენა ნივთიერების მჟავებად და ფუძეებად დაყოფის ფარდობითობა. მაგალითად, CH_3COOH წყალხსნარში მჟავა ბუნებას ავლენს, რადგან ის ამ შემთხვევაში H^+ -ის დონორია:



ხოლო უწყლო გოგირდმჟავაში ფუძის როლში გამოდის, რადგან ამ შემთხვევაში H^+ -ის აქცეპტორია.

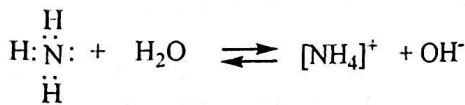


მაგრამ, მჟავა და ფუძე ბუნების მქონე ნაერთთა რიცხვი იმდენად დიდი და მრავალფეროვანია, რომ ყველა მათგანი ამ თეორიამაც ვერ გამოიჯნა.

არსებობს ნივთიერებები, რომლებიც მკვეთრად გამოხატული მჟავა ან ფუძე თვისებებით ხასიათდებიან, მაგრამ ამ თეორიით მათ ვერც ერთს მივაკუთვნებთ და ვერც მეორეს, რადგან არ შეიცავენ პროტონებს. ამიტომ ვერ გასცემენ მას და არც პროტონების შეერთება შეუძლიათ. ასეთი ნივთიერებებია ბორის, ალუმინის, სილიციუმის, კალის ჰალოგენიდები და ა.შ., რომლებიც მჟავური ბუნებით ხასიათდებიან.

ამერიკელმა მეცნიერმა ნიუტონ ლუისმა კიდევ უფრო განაზოგადა თეორიები მჟავებისა და ფუძეების შესახებ და 1933 წელს ჩამოაყალიბა მჟავებისა და ფუძეების უფრო ფართო შინაარსის ცნებები.

ლუისის თეორიის თანახმად, მჟავა ნივთიერებაა, რომლის შემადგენელ რომელიმე ატომს აქვს რა თავისუფალი ორბიტალი, შეიძლება იყოს ელექტრონული წყვილის აქცეპტორი, ხოლო ფუძე არის ნივთიერება, რომელიც შეიძლება იყოს ელექტრონული წყვილების დონორი.



NH_3 ლუისის ფუძეა, წყალი კი ამ შემთხვევაში ლუისის მჟავა.

ნივთიერებებს, რომლებიც ფუძეებისა და მჟავების რიცხვში, მხოლოდ ლუისის თეორიით გაერთიანდა, ლუისის მჟავას და ლუისის ფუძეს უწოდებენ. მაგალითად, BF_3 , SiCl_4 , მეტალთა კატიონები და ა.შ. ლუისის მჟავებია.

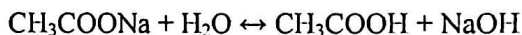
მეტალთა კატიონები, როგორც ლუისის მჟავები, უმნიშვნელოვანეს როლს ასრულებენ სასიცოცხლო პროცესებში, მათი მონაწილეობით ხორციელდება ცოცხალ ორგანიზმებში მჟავური კატალიზის პროცესები. პროტონული კატალიზისაგან განსხვავებით, მეტალთა კატიონებს შეუძლიათ მრავალ ლიგანდთან ერთდროული კოორდინირება და მეორე მხრივ, კატალიზი, რომელიც მიმდინარეობს მეტალთა კატიონების მონაწილეობით, შეიძლება წარიმართოს pH-ის ისეთი მნიშვნელობებისათვის, რა პირობებშიც პროტონული კატალიზი შეუძლებელია.

11.5. ჰიდროლიზი.

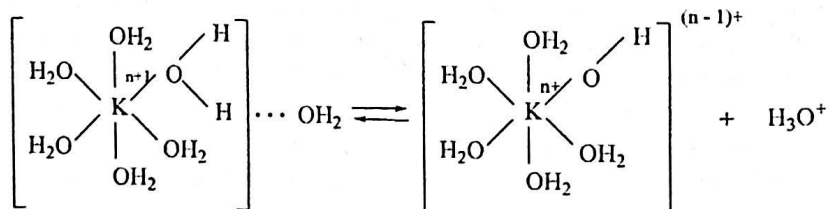
ჰიდროლიზის მუდმივა, ჰიდროლიზის ხარისხი

ნივთიერების წყლით დაშლას ჰიდროლიზი ეწოდება. ჰიდროლიზის რეაქციები მიმდინარეობს ნივთიერების შემადგენელი ელემენტების უანგვის ხარისხების ცვლილების გარეშე. ჰიდროლიზი სოლვოლიზის (გამხსნელების მოქმედებით ნივთიერების დაშლა) კერძო შემთხვევაა. ჰიდროლიზის მექანიზმი სხვადასხვა ტიპის ნაერთებისთვის განსხვავებულია. მაგალითად, იმ ნივთიერებათა ჰიდროლიზი, რომლებიც წყალხსნარში იონებად არის დაშლილი, შეიძლება განვიხილოთ, როგორც იონთა მაპოლარიზებელი მოქმედების შედეგი მათ ჰიდრატულ გარსში არსებულ წყლის მოლეკულებზე. ამასთან, ამ რეაქციის ხასიათი და აღებული მოლეკულების დაშლის ხარისხი დამოკიდებულია კატიონისა და ანიონის ბუნებაზე. რაც უფრო მეტია ამ იონების მაპოლარიზებელი მოქმედება, მით უფრო მაღალია ჰიდროლიზის ხარისხი.

ჰიდროლიზის ერთ-ერთი გავრცელებული და კარგად შესწავლილი ტიპია მარილთა ჰიდროლიზი. მარილთა ჰიდროლიზის რეაქცია ნეიტრალიზაციის რეაქციის შებრუნებული რეაქციაა. ნეიტრალიზაციის რეაქციის პროდუქტები მარილი და წყალია. მარილთა ჰიდროლიზის რეაქციებში მარილი და წყალი მოქმედებს ერთმანეთთან:

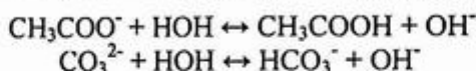


ამ პროცესებში გასარკვევად გავიხსენოთ, რომ მარილთა კატიონები წყალხსნარებში დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით წარმოქმნილი აკვაკომპლექსების (ზოგადად K-OH_2) სახით არის. მაგალითად, Cr^{3+} -იონები წყალხსნარში წარმოქმნის აკვაკომპლექსს $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. თვითონ აკვაკომპლექსები, თავის მხრივ, კიდევ არიან ჰიდრატირებული წყალბადური ბმებით. რაც უფრო მაღალია კატიონის მუხტი და ნაკლებია მისი რადიუსი, მით უფრო ძლიერია მისი აქცეპტორული შესაძლებლობა (მტკიცება K-OH_2), მით უფრო ძლიერად არის პოლარიზებული კოორდინირებულ წყლის მოლეკულებში O-H ბმა და მით უფრო მტკიცება კოორდინირებული და ჰიდრატული გარსის შემადგენელ წყლის მოლეკულებს შორის არსებული წყალბადური ბმები. ყოველივე ამის შედეგად სრულიად შესაძლებელია კოორდინირებულ წყლის მოლეკულებში O-H ბმის გახლეჩა და $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}$ წყალბადური ბმის კოვალენტურად გარდაქმნა H_3O^+ -სა და ჰიდროქსო-აკვაკომპლექსების წარმოქმნით:



კატიონის აქცეპტორული უნარის თანმიმდევრობითი გაძლიერების (მათი მუხტის გადიდებით და რადიუსის შემცირებით) შესაბამისად შესაძლებელია ორი შემთხვევა:

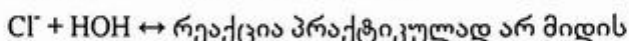
2. მიმდინარეობს წყლის მოლეკულების შექცევადი დაშლა:



წარმოქმნილი OH^- იონები ხსნარს ტუტე რეაქციას ანიჭებენ. ეს შემთხვევა დამახასიათებელია სუსტი და საშუალო სიძლიერის მჟავების ანიონებისთვის (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CN^-).

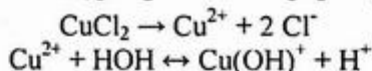
ჰიდროლიზის ჯამური ეფექტი ხსნარში არსებული კათიონების და ანიონების ბუნებით განისაზღვრება.

1. თუ მარილი წყალხსნარში წარმოქმნის ჰიდრატული გარსის სუსტად მაპოლარიზებელ კატიონებსა და ანიონებს, ასეთი მარილი ჰიდროლიზს პრაქტიკულად არ განიცდის და ხსნარის pH-ის ცვლილებას ამ შემთხვევაში ადგილი არა აქვს. მაგალითად,:

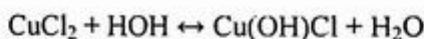


ეს შემთხვევა დამახასიათებელია ძლიერი მჟავისა და ძლიერი ფუძის მარილებისთვის, რომლებიც ჰიდროლიზს პრაქტიკულად არ განიცდიან და მათ წყალხსნარებს ნეიტრალური რეაქცია აქვთ.

2. თუ ნაერთი იონიზაციის შედეგად ხსნარში წარმოქმნის ჰიდრატულ გარსში არსებული წყლის მოლეკულების ძლიერ მაპოლარიზებელ ანიონებს, ამ შემთხვევაში ჰიდროლიზი მიმდინარეობს კატიონის ხარჯზე, ამიტომ ეს არის კატიონური ჰიდროლიზი, რის შედეგადაც თავისუფლდება H^+ იონები, რომლებიც ხსნარს მჟავა რეაქციას ანიჭებს:

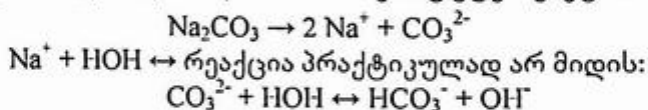


ანუ მოლეკულური ფორმით:

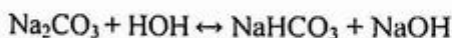


კატიონურ ჰიდროლიზს განიცდიან სუსტი ფუძის და ძლიერი მჟავას მარილები.

3. თუ ნაერთი იონიზაციის შედეგად ხსნარში წარმოქმნის სუსტად მაპოლარიზებელ კატიონებს და საშუალო ხარისხით მაპოლარიზებელ ანიონებს, ამ შემთხვევაში ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ანიონის მეშვეობით, ეს არის ანიონური ჰიდროლიზი და ხსნარი იძენს ტუტე რეაქციას:



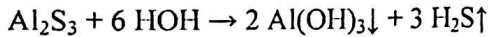
მოლეკულური ფორმა:



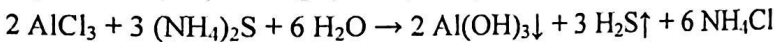
ე.ი. ანიონური ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ძლიერი ფუძისა და სუსტი მჟავისაგან წარმოქმნილი მარილების შემთხვევაში.

თუ ნაერთი იონიზაციის შედეგად წარმოქმნის საშუალოდ მაპოლარიზებელ კატიონებს და ანიონებს, ჰიდროლიზი მიმდინარეობს რო-

გორც კათიონის, ისე ანიონის ხარჯზე. ამ დროს წარმოიქმნება მცირედ ხსნადი ფუძეები და სუსტი მჟავები:



ამ შემთხვევაში ხსნარის რეაქცია განისაზღვრება წარმოქმნილი სუსტი ფუძის და სუსტი მჟავის შედარებითი სიძლიერით (დისოციაციის კონსტანტით). ჰიდროლიზის ამ ტიპს ადგილი აქვს სუსტი ფუძისა და სუსტი მჟავის მარილების შემთხვევაში. თუ სუსტი ფუძისა და სუსტი მჟავის მარილების ჰიდროლიზის პროდუქტებს წარმოადგენს უხსნადი და აირადი ნივთიერებები, ჰიდროლიზი ამ შემთხვევაში შეუქცევია და ასეთი მარილები მარილთა წყალხსნარების ურთიერთქმედებით (რომლებიც მარილების მიღების ერთ-ერთი მეთოდია) არ მიიღება, არამედ წარმოიქმნება ამ მარილის სრული ჰიდროლიზის პროდუქტები:

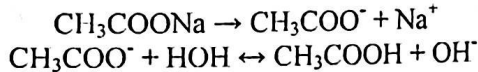


ე.ი. მარილთა ჰიდროლიზი არის მარილის შემადგენელ იონებსა და წყლის მოლეკულებს შორის მიმდინარე რეაქცია, რის შედეგადაც მიიღება სუსტი ელექტროლიტი.

ჰიდროლიზის მუდმივა და ჰიდროლიზის ხარისხი

ჰიდროლიზი რაოდენობრივად ხასიათდება ჰიდროლიზის მუდმივით და ჰიდროლიზის ხარისხით.

განვიხილოთ სუსტი მჟავისა და ძლიერი ფუძის მარილის, ნატრიუმის აცეტატის (CH_3COONa) ჰიდროლიზი:



მოცემული წონასწორული სისტემის წონასწორობის კონსტანტა გამოსახება ფორმულით:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

იმის გათვალისწინებით, რომ განზავებულ ხსნარში წყლის კონცენტრაცია პრაქტიკულად მუდმივი სიდიდეა, შეიძლება დავწეროთ:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K [\text{H}_2\text{O}] = K_2 \quad (11.5)$$

როგორც ცნობილია, წყლის იონური ნამრავლი:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

აქედან:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

თუ $[OH^-]$ -ის ამ გამოსახულებას შევიტანთ ზემოთ მოტანილ განტოლებაში, მივიღებთ:

$$K_1 = \frac{[CH_3COOH] K_{H_2O}}{[CH_3COO^-][H^+]} \quad (11.6)$$

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{1}{K_{აგ}} \quad (11.7)$$

სადაც $K_{აგ}$ არის მარილის ჰიდროლიზის შედეგად მიღებული სუსტი მჟავის დისოციაციის მუდმივა. აქედან გამომდინარე $K_3 = \frac{K_{H_2O}}{K_{აგ}}$, ე.ი.

ჰიდროლიზის კონსტანტას მნიშვნელობა მით უფრო მაღალია, რაც ნაკლებია $K_{აგ}$, ე.ი. რაც უფრო სუსტია მარილის წარმომქმნელი მჟავა, მით უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს მარილის ჰიდროლიზი.

სუსტი ფუძისა და ძლიერი მჟავის მარილის ჰიდროლიზის კონსტანტა ტოლია $K_3 = \frac{K_{H_2O}}{K_{ფუძ}}$. ხოლო სუსტი ფუძისა და სუსტი მჟავის მარილის შემთხვევაში ჰიდროლიზის მუდმივას ასეთი გამოსახულება აქვს:

$$K_3 = \frac{K_{H_2O}}{K_{აგ} K_{ფუძ}}$$

აქედან გამომდინარე, ცხადია, რომ რაც უფრო მცირეა ჰიდროლიზის შედეგად მიღებული სუსტი ელექტროლიტის დისოციაციის მუდმივა, მით უფრო დიდია ჰიდროლიზის მუდმივა, ე.ი. მით უფრო ინტენსიურად წარიმართება მარილის ჰიდროლიზი.

ჰიდროლიზის საფეხურებად მიმდინარეობისას ყველაზე მაღალი ჰიდროლიზის კონსტანტა ახასიათებს პირველ საფეხურს, უფრო ნაკლები მეორეს, მესამე კი პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს:

$$K_1 > K_2 > K_3$$

ჰიდროლიზის ხარისხი განისაზღვრება ჰიდროლიზებული მოლეკულების რიცხვის ფარდობით გახსნილი მოლეკულების საერთო რიცხვთან.

ჰიდროლიზის ხარისხი დამოკიდებულია იმ სუსტი მჟავის (ან სუსტი ფუძის) დისოციაციის ხარისხზე, რომელიც ჰიდროლიზის შედეგად წარმოიქმნება. რაც უფრო სუსტია ჰიდროლიზის შედეგად მიღებული მჟავა (ან ფუძე), მით უფრო მაღალია ჰიდროლიზის ხარისხი.

ჰიდროლიზის ხარისხი დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. ტემპერატურის გაზრდით იზრდება წყლის იონური ნამრავლი, მასთან ერთად იზრდება ჰიდროლიზის ხარისხი. გარდა ამისა, დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე. რაც უფრო განზავებულია ხსნარი, მით უფრო მაღალია მარილის ჰიდროლიზის ხარისხი.

12. ელექტროქიმიის საწყისები.

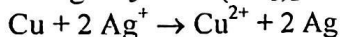
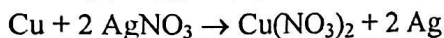
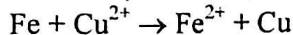
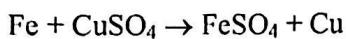
ელექტროდული პოტენციალები.

სტანდარტულ-ელექტრონულ პოტენციალთა რიგი.
მარილთა წყალხსნარების და ნალღობების ელექტროლიზი.
ელექტროლიზის კანონები. ენერჯიის ქიმიური წყაროები

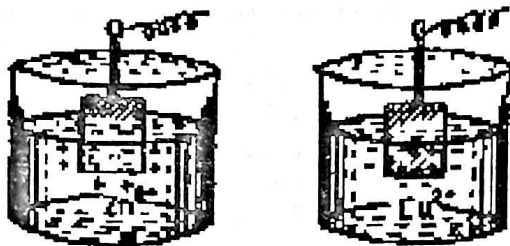
12.1. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგი

მეტალთა ატომები, იონიზაციის დაბალი ენერჯიის გამო, ადვილად გასცემენ სავალენტო ელექტრონებს და გარდაიქმნებიან დადებითად დამუხტულ იონებად, ე.ი. ავლენენ აღმდგენ ბუნებას. სწორედ ამში მდგომარეობს მათი ძირითადი ქიმიური თვისება. ატომებიდან დადებითი იონების წარმოქმნის უნარი განსაზღვრავს მეტალთა აქტივობას. ქიმიურად უფრო აქტიურია ის მეტალი, რომლის ატომები ადვილად გასცემენ ელექტრონებს, ე.ი. ადვილად იჟანგებიან.

თავდაპირველად, მეტალთა აქტივობის თვისებითი დახასიათებისათვის რუსმა ქიმიკოსმა ნ. ბეკეტოვმა გამოიყენა მარილთა ხსნარებიდან ერთი მეტალით მეორის გამოძევების რეაქციები. მაგალითად, რკინა აძევებს სპილენძს მისი მარილის ხსნარიდან, ხოლო სპილენძი ვერ აძევებს რკინას, მაგრამ აძევებს ვერცხლს მისი მარილის ხსნარიდან:

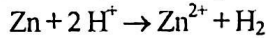
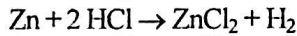
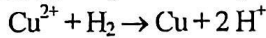
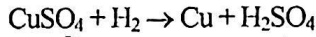


მაშასადამე, რკინა უფრო აქტიურია, ვიდრე სპილენძი, ხოლო სპილენძი უფრო აქტიურია, ვიდრე ვერცხლი.



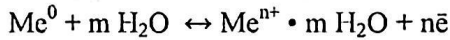
ნახ. 12.1. ელექტროდული პოტენციალის აღძვრის სქემა

ქიმიური რეაქციების დროს ელექტრონები უფრო აქტიური მეტალის ატომებიდან გადაინაცვლებენ ნაკლებად აქტიური მეტალის იონებისაკენ. ანალოგიური რეაქციების შესწავლის საფუძველზე ბეკეტოვმა 1863 წელს მეტალები დაალაგა რიგში ქიმიური აქტივობის კლების მიხედვით. მეტალთა მიღებულ რიგს „გამოძევების რიგი“ ეწოდა. რიგში ჩართულია წყალბადი, ერთადერთი არამეტალი, რომელიც მეტალთა ანალოგიურად წარმოქმნის დადებითად დამუხტულ იონს (ჰიდროქსონიუმ-იონს). მას შეუძლია ჩაანაცვლოს ზოგიერთი მეტალი მათ მარილებში და თვითონაც ჩაინაცვლოს მჟავებში მრავალი მეტალით:



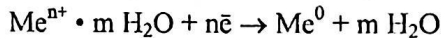
მეტალთა ქიმიური აქტივობის რაოდენობითი დახასიათებისთვის გამოიყენება სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა მნიშვნელობები. ნებისმიერი მეტალის ფირფიტის ჩაშვებისას მისი მარილის წყალხსნარში შესაძლებელია ორი ერთმანეთის საპირისპირო ელექტროქიმიური პროცესის მიმდინარეობა (ნახაზი 12.1.):

1. შედარებით აქტიური მეტალის შემთხვევაში წყლის პოლარული მოლეკულები უარყოფითი პოლუსებით მოქმედებს მეტალის კრისტალურ სტრუქტურაში არსებულ დადებითად დამუხტულ იონებზე და გადაჰყავს ისინი ხსნარში:



ამასთან, ჭარბი ელექტრონები ფირფიტის ზედაპირზე რჩება, რის გამოც ეს უკანასკნელი უარყოფითად იმუხტება. ხსნარში გადასული ჰიდრატირებული იონები მიიზიდება ფირფიტის დამუხტული ზედაპირის მიერ და განლაგდება მის ახლოს. ამრიგად, მიიღება ორი ურთიერთსაინანააღმდეგო მუხტის მქონე შრე, ე.წ. ორმაგი ელექტრული შრე, რაც, თავის მხრივ, იწვევს პოტენციალთა სხვაობის წარმოქმნას. აღსანიშნავია, რომ მეტალის იონების ხსნარში გადასვლის პროცესი შექცევადია.

2. ნაკლებაქტიური მეტალის შემთხვევაში ადგილი აქვს სანინააღმდეგო პროცესს. ხსნარში არსებული მეტალის იონები კარგავს ჰიდრატულ გარსს, მეტალის კრისტალში არსებულ ელექტრონულ აირთან ურთიერთქმედების შედეგად გადადის ფირფიტის ზედაპირზე და მას დადებითად იმუხტავს:



ხსნარი, მასში დარჩენილი ანიონების სიჭარბის გამო, იმუხტება უარყოფითად. ამრიგად, აქაც წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე და, აქედან გამომდინარე, პოტენციალთა სხვაობა.

მეტალის ფირფიტას, ჩაშვებულს ელექტროლიტის ხსნარში, ელექტროდი ეწოდება, ხოლო მეტალის და ხსნარის გამყოფ ზედაპირზე წარმოქმნილ პოტენციალთა სხვაობას – ელექტროდული პოტენციალი.

თუ მეტალებს დავალაგებთ მათი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების ალგებრული მნიშვნელობების ზრდის მიხედვით, მივიღებთ მეტალთა სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგს (ცხრ. 12.1). სწორედ ამ რიგს უძღვოდა წინ ისტორიულად ნ. ბეკეტოვის ე.წ. „გამოძევების რიგი“ („ელექტროქიმიურ ძაბვათა რიგი“).

ცხრილი 12.1

სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგი

| | |
|-----------|---|
| ელექტროდი | $\text{Li}^+ \text{K}^+ \text{Ca}^{2+} \text{Na}^+ \text{Mg}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Mn}^{2+} \text{Zn}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Pb}^{2+} 2\text{H}^+ \text{Cu}^{2+} \text{Hg}^{2+} \text{Ag}^+ \text{Pt}^{2+} \text{Au}^{3+}$ $\text{Li} \text{K} \text{Ca} \text{Na} \text{Mg} \text{Al} \text{Mn} \text{Zn} \text{Cr} \text{Fe} \text{Ni} \text{Pb} 2\text{H} \text{Cu} \text{Hg} \text{Ag} \text{Pt} \text{Au}$ |
| E^0 | -3.04; -2.92; -2.87; -2.71; -2.37; -1.66; -1.18; -0.76; -0.74; -0.44; -0.25; -0.13; 0; 0.34; 0.79; 0.80; 1.20; 1.50. |

სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგი ახასიათებს მეტალების აქტივობას წყალხსნარებში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში. რაც უფრო მარცხნივაა მეტალი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგში, ე.ი. რაც უფრო ნაკლებია სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის ალგებრული მნიშვნელობა, მით უფრო აქტიურია მეტალი, მით უფრო დიდია მისი აღმდგენი უნარი და დაბალია მისი იონის მჟანგავი უნარი. აქედან გამომდინარეობს, რომ ლითიუმი ყველაზე ძლიერი აღმდგენია, ოქრო - ყველაზე სუსტი, ხოლო ოქროს იონი (Au^{3+}) ყველაზე ძლიერი მჟანგავია, ლითიუმის იონი (Li^+) კი - ყველაზე სუსტი.

ყოველი მეტალი, რომელიც რიგში წყალბადამდე მდებარეობს, ე.ი. რომლის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის მნიშვნელობა უარყოფითია, გამოაძევებს წყალბადს იმ მჟავათა განზავებული ხსნარებიდან, რომელთა ანიონები არ ავლენს მჟანგავ თვისებას. რიგში წყალბადის მარჯვნივ მდგომი მეტალები ვერ აძევენს მჟავებიდან წყალბადს.

სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგში ყოველი მეტალი აძევენს მის მარჯვნივ მდგომ მეტალებს მარილთა ხსნარებიდან, თვით კი გამოაძევდება მის მარცხნივ მდგომი მეტალებით (ეს არ ეხება ტუტე და ტუტემინათა მეტალებს).

ერთი შეხედვით, აშკარა შეუსაბამობა არსებობს მეტალური ელემენტის პერიოდულ სისტემაში მდებარეობის მიხედვით განსაზღვრულ აქტივობასა და სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგში შესაბამისი მეტალის მდებარეობას შორის. მაგალითად, პერიოდულ სისტემაში მდებარეობის მიხედვით კალიუმი უფრო აქტიურია, ვიდრე ლითიუმი, სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგში კი ლითიუმი კალიუმის მარცხნივ მდებარეობს. ასევე, პერიოდული სისტემის მიხედვით ნაკლებაქტიური Ca რიგში მდებარეობს Na-ის მარცხნივ. სპილენძი და თუთია მომდევნო ელემენტებია პერიოდულ სისტემაში და მათ უნდა ჰქონდეთ დაახლოებით ერთნაირი აქტივობა, მაგრამ სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების რიგში Zn მოთავსებულია Cu-ზე მნიშვნელოვნად მარცხნივ. ასეთი შეუსაბამობა განპირობებულია იმით, რომ მეტალური ელემენტების აქტივობის საზომად პერიოდულ სისტემაში მიღებულია იონიზაციის ენერგია. ტუტე მეტალების იონიზაციის ენერგია ატომური ნომრის ზრდასთან ერთად მცირდება. აქედან გამომდინარე, კალიუმი უფრო აქტიურია, ვიდრე ნატრიუმი, ეს უკანასკნელი კი უფრო აქტიური, ვიდრე ლითიუმი. სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგში მეტალთა აქტივობის საზომად მიღებულია ის მუშაობა, რომელიც სრულდება მეტალების ჰიდრატირებულ იონებად გარდაქმნისათვის წყალხსნარებში. ეს მუშაობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ სამი წევრის ჯამის სახით:

1. ენერგია (მუშაობა), რომელიც იხარჯება მეტალთა კრისტალური სტრუქტურის დარღვევაზე, ატომებად დაშლაზე (ატომიზაციის ენერგია);
2. ენერგია, რომელიც იხარჯება მეტალთა ატომების იონიზაციაზე (იონიზაციის ენერგია);
3. ენერგია, რომელიც გამოიყოფა წარმოქმნილი იონების ჰიდრატაციის დროს (ჰიდრატაციის ენერგია).

ატომიზაციის ენერგია დაკავშირებულია მეტალის კრისტალური სტრუქტურის სიმტკიცესთან, იონიზაციის ენერგია განისაზღვრება მეტალის მდებარეობით პერიოდულ სისტემაში, ჰიდრატაციის ენერგია დამოკიდებულია მეტალის იონის თვისებებზე: რაც უფრო მცირეა იონის რადიუსი და დიდია მუხტი, მით უფრო მაღალია მისი ჰიდრატაციის ხარისხი.

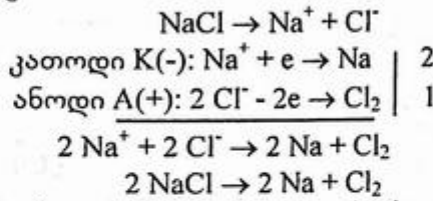
რაც უფრო ნაკლებია პირველ ორ პროცესზე დახარჯული ენერგია და მეტია მესამე პროცესის დროს გამოყოფილი ენერგია, მით უფრო ადვილად ხორციელდება მთელი პროცესი და მით უფრო მარცხნივაა მეტალი სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგში. მცირე ზომის ლითიუმის იონის მუხტის სიმკვრივე აღემატება დანარჩენი ტუტე მეტალების იონებისას, შედეგად მის გარშემო უფრო ძლიერი ელექტროსტატიკური ველი იქმნება, მაღალია ჰიდრატაციის ხარისხი და ამის გამო ლითიუმი უფრო ადვილად გადადის ხსნარში ჰიდრატირებული იონის სახით, ვიდრე სხვა იონები. ასევე Ca^{2+} -ის ჰიდრატაციის ხარისხი აღემატება Na^+ -ისას, პირველის უფრო მაღალი მუხტის გამო. სპილენძისა და თუთიისათვის იონიზაციის ენერგია და იონთა ჰიდრატაციის ენერგია დაახლოებით ერთნაირია, მაგრამ პირველის კრისტალური სტრუქტურა უფრო მტკიცეა, ვიდრე მეორისა, ამიტომ ენერგიის დანახარჯი მთელ პროცესზე სპილენძისათვის უფრო მეტია, ვიდრე თუთიისათვის. ამით აიხსნება მათი განსხვავებული მდებარეობა სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგში.

12.2. ელექტროლიზი

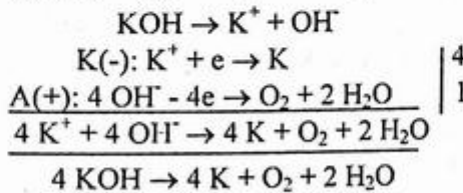
ელექტროლიზი ტექნიკაში ფართოდ გამოყენებულია ჟანგვა-აღდგენითი პროცესია, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ელექტროლიტის ხსნარებში იონების (კატიონების და ანიონების) სივრცით დაცილებას და ხსნარში ჩაშვებულ წრედში ჩართულ ელექტროდებზე განმუხტვას. ელექტროლიტის ხსნარი ან ნალღობი შეიცავს საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონებს, რომლებიც ქაოსურად მოძრაობენ. მუდმივი ელექტრული დენის გატარებისას იონები იწყებენ მიმართულ მოძრაობას: დადებითი იონები (კატიონები) ამოძრავდება კათოდისაკენ, უარყოფითი იონები (ანიონები) კი – ანოდისაკენ. ელექტროდებზე ხდება ამ იონთა განმუხტვა. კერძოდ, კატიონები კათოდისაკენ იძენენ ელექტრონებს და აღდგებიან, ხოლო ანიონები ანოდს გადასცემენ ელექტრონებს და იჟანგებიან. მაშასადამე, ელექტროდებზე წარიმართება ჟანგვა-აღდგენითი პროცესი: ანოდზე – ჟანგვის, კათოდზე – აღდგენის. **ხელსაწყოს, რომელშიც ელექტროლიზი ტარდება, ელექტროლიზერი ან საელექტროლიზო აბაზანა ეწოდება.**

ნალღობის ელექტროლიზი ელექტროლიზის უმარტივესი შემთხვევაა. ეს პროცესი განვიხილოთ ნატრიუმის ქლორიდის ნალღობის მაგალითზე. თუ მასში ელექტროდებს ჩავუშვებთ და გავატარებთ ელექტრულ დენს, Na^+ (ნატრიუმის კატიონები) კათოდზე შეიძენენ ელექტრონებს და აღდგებიან. ქლორის იონები ანოდზე კარგავენ ელექტრონებს და იჟანგებიან. საბოლოოდ კათოდზე გამოიყოფა მეტალური ნატრიუმი, ანოდზე კი – აირადი ქლორი. რადგან ელექტროლიზი ჟანგვა-აღდგენითი პროცესია, ამიტომ გაცემული და მიერთებული ელექტრონე-

ბის რიცხვი ტოლი უნდა იყოს. ნატრიუმის ქლორიდის ნალღობის ელექტროლიზის სქემა ასეთია:



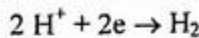
კალიუმის ჰიდროქსიდის ნალღობის ელექტროლიზის დროს კათოდზე აღდგება K^+ იონები, ხოლო ანოდზე OH^- იონების ჟანგვისას წარმოიქმნებიან ჰიდროქსილის რადიკალები, რომლებიც არამდგრადებია და გარდაიქმნებიან წყლის მოლეკულებად ჟანგბადის გამოყოფით. ელექტროლიზის პროცესი შემდეგი სქემით გამოისახება:



მაშასადამე, ელექტროლიზის პროცესში ელექტრული დენის დახმარებით ხორციელდება ქიმიური რეაქცია. სწორედ ამაში მდგომარეობს ელექტროლიზის არსი.

ელექტროლიტების წყალხსნარების ელექტროლიზის დროს შედარებით რთული პროცესები მიმდინარეობს. ამ შემთხვევაში ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში წყლის მოლეკულებიც ერთვება, წარიმართება კონკურენტული რეაქციები და პროცესის მიმართულება იცვლება.

ერთნაირ პირობებში კათოდზე მიმდინარე პროცესები დამოკიდებულია კატიონის ბუნებაზე. მუავათა წყალხსნარების ელექტროლიზის დროს კათოდზე ხდება წყალბად-იონების აღდგენა:



მარილების წყალხსნართა ელექტროლიზის დროს კათოდზე მიმდინარე პროცესები დამოკიდებულია მარილის შედგენილობაში შემავალი მეტალის მდებარეობაზე სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა რიგში. რაც უფრო მცირეა მეტალის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის ალგებრული მნიშვნელობა, მით უფრო დამახასიათებელია მისთვის იონური მდგომარეობა და მით უფრო ძნელად აღდგება მისი იონი კათოდზე.

შესაძლებელია სამი შემთხვევა:

1. მეტალთა კატიონები, რომელთა სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი აღემატება წყალბადისას ($\text{Cu}^{2+} - \text{Au}^{3+}$), ელექტროლიზის დროს პრაქტიკულად სრულად აღდგებიან კათოდზე.

2. მეტალთა კატიონები, რომელთა სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის მნიშვნელობა დაბალია ($\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+}$), კათოდზე არ აღდგებიან, მათ ნაცვლად აღდგება წყლის მოლეკულები.

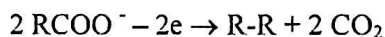
3. მეტალთა კატიონები, რომელთა სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი წყალბადისაზე მცირეა, მაგრამ ალუმინზე უფრო მეტი

(H⁺-მდე), ელექტროლიზის დროს კათოდზე აღდგებიან წყლის მოლეკულებთან ერთად.

თუ წყალხსნარი შეიცავს სხვადასხვა მეტალის კატიონებს, მაშინ ელექტროლიზის დროს კათოდზე მათი აღდგენა ხდება თანმიმდევრობით, სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის ალგებრული მნიშვნელობის შემცირების რიგით. მაგალითად, Ag⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ იონების შემცველ ხსნარში ელექტროლიზის ჩატარებისას ჯერ აღდგება Ag⁺, შემდეგ Cu²⁺, ბოლოს კი Zn²⁺.

ანოდზე მიმდინარე პროცესები დამოკიდებულია როგორც ელექტროლიტის ბუნებაზე, ისე იმ ნივთიერების გვარობაზე, რომლისგანაც დამზადებულია ანოდი. არჩევენ ხსნად და უხსნად ანოდებს. პირველი მზადდება სპილენძის, თუთიის, ვერცხლის, კადმიუმის, ნიკელის და სხვა მეტალებისაგან. ელექტროლიზის დროს ისინი იჟანგებიან და იონების სახით გადადიან ხსნარში. უხსნადი ანოდების დასამზადებლად გამოიყენება გრაფიტი, პლატინა, ირიდიუმი, ოქრო და ზოგიერთი სხვა მეტალი, რომელთაც შედარებით მაღალი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი გააჩნიათ და ელექტროლიზის პროცესში არ იჟანგებიან.

უხსნად ანოდზე ხდება მჟავური ნაშთის ანიონების, ჰიდროქსიდ-იონების და წყლის მოლეკულების ჟანგვა. ამასთან, უჟანგბადო მჟავათა ანიონები (გარდა ფთორიდ-იონისა) მათი საკმარისი კონცენტრაციისას წყალზე ადვილად იჟანგება, ჟანგბადიან მჟავათა ანიონების განმუხტვას კი წინ უსწრებს წყლის მოლეკულების დაჟანგვა. გამონაკლისია ორგანულ მჟავათა ანიონები, რომლებიც წყალზე ადვილად იჟანგებიან:

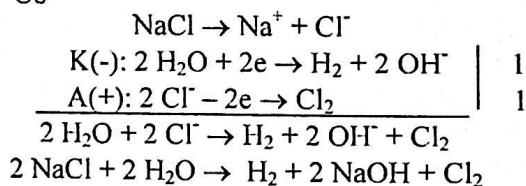


აღმდგენი თვისებების ზრდის მიხედვით ანიონები შეიძლება განვალაგოთ რიგში:

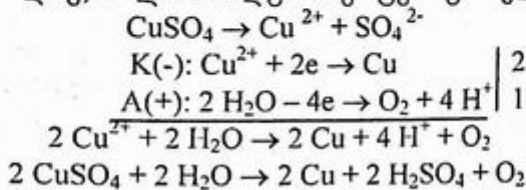


განვიხილოთ ზოგიერთი მარილის წყალხსნარის ელექტროლიზის პროცესი (ინერტული ელექტროდებით).

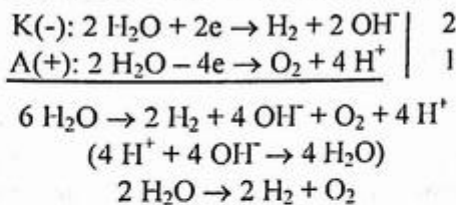
1. ნატრიუმის ქლორიდის წყალხსნარში Na⁺ და Cl⁻ ჰიდრატირებული იონების გარდა არის წყლის მოლეკულებიც. ნატრიუმი ძლიერ აქტიური მეტალია, მისი იონიზაციის ენერგია მცირეა, ამიტომ ადვილად იჟანგება, ხოლო მისი იონი ძნელად აღდგება. მაშასადამე, Na⁺ იონთან ელექტრონის მიერთება ენერგეტიკულად არახელსაყრელია. წყლის დისოციაციით მიღებული წყალბად-იონთა კონცენტრაცია ძლიერ მცირეა, რის გამოც კათოდზე ხორციელდება წყლის მოლეკულების აღდგენის პროცესი. წყლის დიპოლები დადებითად დამუხტული ბოლოებით მიიზიდება კათოდის მიერ და აღდგება მასზე, ხოლო ხსნარის კათოდურ სივრცეში გროვდება ჰიდროქსიდ-იონები. ამ დროს ანოდზე ხორციელდება Cl⁻ იონების ჟანგვის პროცესი.



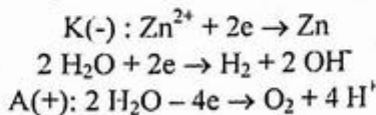
2. სპილენძის (II) სულფატის წყალხსნარის ელექტროლიზის დროს კათოდზე აღდგება სპილენძის იონები. ხსნარში OH^- იონების კონცენტრაცია ძლიერ მცირეა, რის გამოც ანოდზე მიმდინარეობს წყლის მოლეკულების ჟანგვა. წყლის პოლარული მოლეკულები დიპოლის უარყოფითი ბოლოთი მიიზიდება ანოდით, ჟანგბადი კარგავს ელექტრონებს, იჟანგება და გამოიყოფა ანოდზე, ხოლო ანოდურ სივრცეში გროვდება H^+ იონები:



3. ნატრიუმის სულფატის წყალხსნარის ელექტროლიზის დროს კათოდსა და ანოდზე ხდება წყლის მოლეკულების ჟანგვა-აღდგენა. Na^+ და SO_4^{2-} იონები ელექტროდებზე მიმდინარე პროცესებში არ მონაწილეობს, მაგრამ უზრუნველყოფს ხსნარში ელექტრული დენის გავლას. ხსნარში მარილის რაოდენობა ელექტროლიზის შემდეგ უცვლელი რჩება.

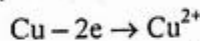


4. თუთიის ნიტრატის წყალხსნარის ელექტროლიზის პროცესში ანოდზე ხდება წყლის მოლეკულების ჟანგვა, ხოლო კათოდზე როგორც წყლის მოლეკულების, ისე Zn^{2+} -ის იონების აღდგენა:

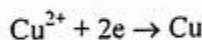


ელექტროლიზის დროს კათოდზე გამოიყოფა თუთია და წყალბადი, ანოდზე – ჟანგბადი. კათოდზე გამოყოფილი პროდუქტების თანაფარდობა დამოკიდებულია ნივთიერების კონცენტრაციაზე ხსნარში (ასეთ შემთხვევაში ელექტროლიზის შეჯამებული განტოლების დანერა მიზანშეწონილი არ არის).

5. სპილენძ (II)-ის სულფატის წყალხსნარის სპილენძის ელექტროდებით ელექტროლიზის დროს ანოდი იხსნება, სპილენძის ჟანგვით წარმოქმნილი Cu^{2+} იონები გადადის ხსნარში:



კათოდზე ხორციელდება ხსნარში არსებული სპილენძის იონების აღდგენა:



რა რაოდენობის სპილენძიც გაიხსნება ანოდზე, იმდენივე გამოიყოფა კათოდზე, ხოლო ხსნარში მარილის რაოდენობა უცვლელი რჩება.

ელექტრული დენის მჟანგავი და აღმდგენი უნარი ქიმიურ მჟანგავებთან და აღმდგენებთან შედარებით ბევრად უფრო ძლიერია.

მაგალითად, არც ერთ ქიმიურ მუხანგავს არ შეუძლია წაართვას ელექტრონი ფთორიდ-იონს. ფთორის მიღება შესაძლებელია მხოლოდ მისი მარილების ნალღობის ელექტროლიზით.

ელექტროლიტთა ხსნარებში ელექტროლიზის ჩატარება ენერგეტიკულად მომგებიანია, ვიდრე ნალღობში, ვინაიდან იონური ნაერთები მაღალტემპერატურაზე ღვება. მაგრამ ყველა მეტალის მიღება არ შეიძლება მათი ნაერთების წყალხსნართა ელექტროლიზით. ცხადია, ასეთი გზით ვერ მივიღებთ ტუტე მეტალებს, კალციუმს, ალუმინს და სხვ. მათ მისაღებად მიმართავენ ნალღობის ელექტროლიზს. ელექტროლიზი ფართოდ გამოიყენება მრეწველობაში არამეტალების (F_2 , Cl_2 , H_2 , O_2) მისაღებადაც.

დიდი სამრეწველო მნიშვნელობა აქვს ნატრიუმის ქლორიდის წყალხსნარის ელექტროლიზს. იაფი ნედლეულის – სუფრის მარილისა და წყლისაგან ელექტროლიზის შედეგად იღებენ ქიმიური მრეწველობისათვის ძვირფას სამ პროდუქტს – წყალბადს, ქლორსა და ნატრიუმის ჰიდროქსიდს.

ნატრიუმის სულფატის ან ნატრიუმის ჰიდროქსიდის წყალხსნარის ელექტროლიზით ლაბორატორიასა და მრეწველობაში იღებენ სუფთა უანგბადსა და წყალბადს.

ელექტროლიზს იყენებენ მეტალთა დასაცილებლად და გასასუფთავებლად (რაფინირებისთვის). მაგალითად, ელექტროტექნიკაში გამოყენებული სპილენძი ძალიან სუფთა უნდა იყოს. ამ მიზნით სპილენძის (II) სულფატის ხსნარში ჩაუშვებენ მინარევების შემცველ სპილენძის ფირფიტას (ანოდს) და სუფთა სპილენძის თხელ ფირფიტას (კათოდს). ელექტრული დენის გავლისას ხდება ანოდის გახსნა და სუფთა სპილენძის გადატანა კათოდზე. ანალოგიურად ხორციელდება სხვა მეტალების რაფინირებაც.

ელექტროლიზს იყენებენ მეტალის ზედაპირის დასაფარავად სხვა მეტალის (ქრომის, ნიკელის, ვერცხლის და სხვ.) თხელი ფენით. ამისათვის მეტალის ნაკეთობას კათოდის სახით ათავსებენ იმ მეტალის მარილის ხსნარიდან საელექტროლიზო აბაზანაში, რომელიც უნდა დაილექოს ამ ნაკეთობაზე. ანოდად იღებენ იმ მეტალს, რომლითაც იფარება ნაკეთობა. დენის გატარებისას ხსნარში არსებული მეტალის იონები მიემართება კათოდისაკენ (ნაკეთობისაკენ) და ხდება მათი აღდგენა კათოდის ზედაპირზე. ამ დროს ანოდიდან ხსნარში გადადის მეტალის ახალი იონები. დენის გატარებას აგრძელებენ მანამ, სანამ ნაკეთობაზე არ გამოილექება მეტალის საჭირო სისქის ფენა. ასეთი დამუშავება ნაკეთობას არა მარტო ლამაზ გარეგნულ სახეს ანიჭებს, არამედ იცავს კიდეც კოროზიისაგან. გამოყენებითი ქიმიის ამ დარგს **გალვანოსტეგია** ეწოდება.

ფართოდ გამოიყენება ელექტროქიმიის მეორე დარგიც – **გალვანოპლასტიკა**. ამზადებენ ნაკეთობის ასლს ცვილისაგან, შემდეგ მას გრაფიტის თხელი ფენით ფარავენ და მიღებულ კათოდს ათავსებენ მეტალის მარილის ხსნარში. ანოდის როლს კი იმავე მეტალის ფირფიტა ასრულებს. ელექტრული დენის გატარებისას ანოდი იხსნება, ხოლო კათოდი იფარება მეტალის ფენით. ამრიგად, მიიღება ნაკეთობის ზუსტი ასლი. ელექტროლიზის მეშვეობით რელიეფური ნაკეთობის ასლის მიღებას **გალვანოპლასტიკა** ეწოდება. იგი აღმოაჩინა რუსმა მეცნიერმა ბ. იაკობიმ 1838 წელს.

12.2.1. რაოდენობითი თანაფარდობანი ელექტროლიზის დროს

ელექტროლიზი ტექნიკაში ფართოდ გამოყენებული ჟანგვა-აღდგენითი პროცესია. ელექტროლიზური პროცესები ექვემდებარება ფარადეის კანონებს (1833 წ.). პირველი კანონის თანახმად ელექტროდებზე გამოყოფილი (კათოდურ ან ანოდურ არეში წარმოქმნილი) ნივთიერებების მასა (m) ხსნარში ან ნალღობში გავლილი ელექტრობის რაოდენობის პროპორციულია:

$$m = KQ, \quad (12.1)$$

სადაც K არის პროპორციულობის კოეფიციენტი, რომელსაც ელექტროქიმიურ ეკვივალენტს უწოდებენ, ხოლო Q – ელექტრობის რაოდენობა (კულონი), რომელიც დენის ძალისა (I, ამპერი) და დროის (t, წამი) ნამრავლის ტოლია:

$$Q = I \cdot t \quad (12.2)$$

12.1-დან, როდესაც $Q=1$ კულონს, m რიცხობრივად ელექტროლიტში 1 კულონი ელექტრობის გავლის შედეგად გამოყოფილი ნივთიერების მასის ტოლია.

ფარადეის მეორე კანონის თანახმად ელექტროლიზის დროს ერთი და იმავე რაოდენობის ელექტრობა ელექტროდებზე სხვადასხვა ნივთიერების ეკვივალენტების ტოლ რაოდენობას გამოყოფს. აქედან გამომდინარე, ერთი მოლი ეკვივალენტი ნებისმიერი ნივთიერების გამოსაყოფად საჭიროა ერთი და იმავე რაოდენობის ელექტრობის დახარჯვა. ამ რიცხვს ფარადეის რიცხვი (F) ეწოდება და იგი დაახლოებით 96500 კულონის (26.8 ა·სთ) ტოლია.

ამრიგად, ნივთიერების ელექტროქიმიური ეკვივალენტი მისი ეკვივალენტის მოლური მასისა და ფარადეის რიცხვის ფარდობის ტოლია:

$$K = \frac{M_{\text{მ.მ}}}{F} \quad (12.3)$$

თუ K-ს მნიშვნელობას ჩავსვამთ ფარადეის პირველი კანონის გამომსახველ განტოლებაში, მივიღებთ:

$$m = \frac{M_{\text{მ.მ}} Q}{F} \quad \text{ანუ} \quad m = \frac{M_{\text{მ.მ}} I t}{F} \quad (12.4)$$

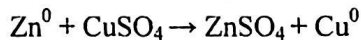
ხშირ შემთხვევაში ელექტროლიზის დროს გამოყენებული ელექტროლი დენი მთლიანად არ იხარჯება ელექტროდებზე სასურველ ნივთიერებათა გამოყოფაზე, რადგან შესაძლებელია თანაური რეაქციების მიმდინარეობაც (მაგალითად, ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების ურთიერთქმედება ელექტროდის მასალასთან ან ელექტროლიტთან, მეტალთან ერთად ნყალბადის გამოყოფა და სხვ.). ამიტომ ელექტროლიტში გავლილი ელექტრობის იმ ნაწილის აღრიცხვისათვის, რომელიც იხარჯება სასურველი პროდუქტის მიღებაზე, შემოტანილია ცნება – გამოსავლიანობა დენის მიხედვით (η). იგი ტოლია ელექტროლიზის დროს პრაქტიკულად მიღებული ნივთიერების მასის ფარდობისა, ფარადეის კანონის თანახმად მისაღები ნივთიერების თეორიულად (რეაქციის მიხედვით) გათვლილ მასასთან:

$$\eta = \frac{m_{\text{პრაქტ}}}{m_{\text{თეორ}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{პრაქტ}} \cdot 96500}{M_{\text{კვკ}} \cdot It} \cdot 100\% \quad (12.5)$$

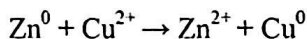
მიღებული ფარდობა საფუძვლად უდევს ელექტროლიზის პროცესებთან დაკავშირებულ ყველა გაანგარიშებას.

12.3. ენერგიის ქიმიური წყაროები. გალვანური ელემენტი, აკუმულატორი, აკუმულატორის მუშაობის პრინციპი

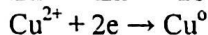
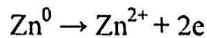
როგორც ცნობილია, ჩანაცვლების რეაქციის დროს რთულ ნივთიერებათა მოლეკულაში რომელიმე „მოდრავი“ (რეაქციისუნარიანი) ატომი ჩანაცვლდება სხვა ელემენტის ატომით. მაგალითად, განზავებული გოგირდმჟავას თუთიაზე მოქმედებისას მჟავას წყალბადის ატომები ჩანაცვლდება თუთიის ატომით. ამ ტიპის რეაქციას მიეკუთვნება მეტალთა წყალხსნარებიდან ერთი მეტალის მიერ მეორის გამოძევების რეაქციაც. მაგალითად:



ან იონური ფორმით



ამ რეაქციაში თუთია აღმდგენია (გასცემს ელექტრონებს), ხოლო სპილენძის იონი (Cu^{2+}) მჟანგავი. შესაბამისი ნახევარრეაქციები გამოისახება განტოლებით (სქემით):

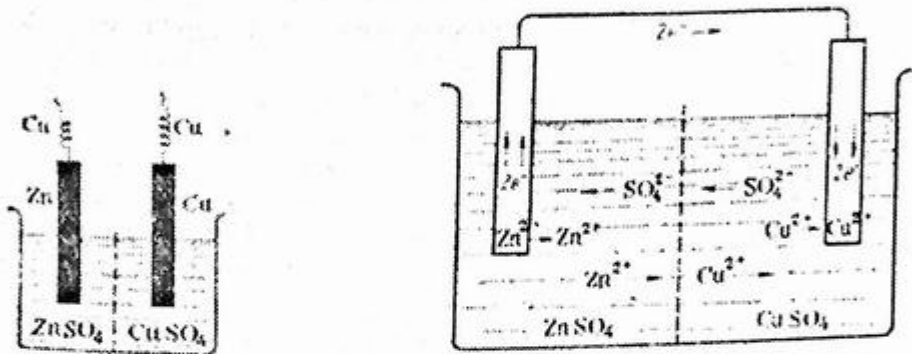


განხილულ შემთხვევაში, ორივე ნახევარრეაქცია მიმდინარეობს თუთიის შეხების ადგილას სპილენძის (II) სულფატის ხსნართან (ჰეტეროგენული პროცესი), ასე რომ, ელექტრონები თუთიის ატომიდან უშუალოდ გადადიან სპილენძის იონზე (მიუერთდებიან სპილენძის Cu^{2+} იონებს).

ზემოთ განხილული რეაქცია შესაძლებელია Zn -ის და CuSO_4 -ის ხსნარის უშუალო შეხების გარეშეც წარიმართოს. კერძოდ, ნახევარ-რეაქციები დაცილებულ სივრცეში წარიმართება და ელექტრონები თუთიის ლეროდან (ფირფიტიდან) Cu^{2+} -ზე გადავა ელექტრონული გამტარების ანუ გარე წრედის მეშვეობით, ანუ ხსნარში ელექტრონული დენის გატარებისას. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის ამგვარად ჩატარებით რეაქციის დროს გამოყოფილი ენერგია (ქიმიური ენერგია) გარდაიქმნება ელექტრულ ენერგიად. ხელსაწყოს, რომელიც ზემოთ განხილული პრინციპით მუშაობს (ქიმიური ენერგია გარდაიქმნება ელექტრულ ენერგიად) გალვანური ელემენტი ეწოდება. მას სხვანაირად, ელექტრონული ენერგიის ქიმიურ წყაროს უწოდებენ. ელექტრონული ენერგიის ისეთ ქიმიურ წყაროებს, სადაც პრაქტიკულად შეუქცევადი ანალოგიური პროცესები მიმდინარეობს, აკუმულატორები ეწოდება. გალვანური ელემენტისაგან განსხვავებით, შესაძლებელია მათი მრავალჯერადი გადამუხტვა.

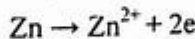
ნებისმიერი გალვანური ელემენტის მოქმედება დაფუძნებულია მათში ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის წარმართვაზე. უმარტივესი გალვანური ელემენტი სხვადასხვა ქიმიური ბუნების ორი ფირფიტისაგან შედ-

გება, რომლებიც ჩაშვებულნი არიან ელექტროლიტის (მჟავა, ტუტე) ხსნარში. ამ შემთხვევაში ხორციელდება სივრცით დაცილებული ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები: დაჟანგვის პროცესი მიმდინარეობს ერთ მეტალზე, აღდგენისა – მეორეზე, ე.ი. ელექტრონები ერთი მეტალიდან მეორეზე გადადიან გარე წრედის (მაგალითად, მავთულის სადენის) მეშვეობით. ფართოდ გავრცელებულ გალვანურ ელემენტს წარმოადგენს სპილენძ/თუთიის გალვანური ელემენტი (იაკობ/დანიელის ელემენტი), რომელიც შედგება CuSO_4 -ის ხსნარში ჩაშვებული სპილენძის ფირფიტისაგან (სპილენძის ელექტროდი) და ZnSO_4 -ის ხსნარში ჩაშვებული თუთიის ფირფიტისაგან (თუთიის ელექტროდი) (ნახ. 12.2.). ორივე ხსნარი ერთმანეთს ეხება. მაგრამ მათი შერევისაგან თავის დაღწევის მიზნით, ისინი გამოიჯნულია ფორვანი მასალისაგან დამზადებული ძვილით (ტიხრით):

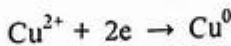


ნახაზი 12.2. სპილენძ/თუთიის გალვანური ელემენტის სქემა

ელემენტის მუშაობისას, ანუ ჩაკეტილ ჯაჭვში, Zn იჟანგება:



Zn^{2+} -ის იონები ჰიდრატირდებიან, ხოლო ელექტრონები სადენის მეშვეობით მიემართებიან სპილენძის ელექტროდისაკენ და აღადგენენ Cu^{2+} -ის იონებს სპილენძამდე:



(სპილენძის დეჰიდრატირებული იონები) (მეტალური სპილენძი)

ზემოთ მოყვანილი ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები ნახევარრეაქციებით გამოსახული ელექტროქიმიური განტოლებების სახით ჩაინერება.

გალვანურ ელემენტში მიმდინარე რეაქციის ჯამური განტოლება ზემოთ მოტანილი ორივე ნახევარრეაქციის შეჯამებით მიიღება, ელექტრონების გაცემა-შექენა ხდება გარე წრედის (სადენის) მეშვეობით ელექტროდებზე, აღმდგენიდან (უფრო მეტად ელექტროდადებითი, აქტიური მეტალი, მაგალითად, Zn) დამჟანგავამდე (უფრო პასიური მეტალი, მაგალითად, Cu), ან სხვაგვარად, ელექტროქიმიური პროცესის შედეგად. ხსნარში ადგილი აქვს იონების რთულ მოძრაობას: თუთიის ელექტროდთან შესაბამისი კატიონები (დადებითად დამუხტული იონე-

ბი) გადადიან ხსნარში, ქმნიან რა მასში ჭარბ დადებით მუხტს, ხოლო სპილენძის ელექტროდთან, ხსნარში, ხდება კატიონების დეფიციტის შექმნა (კატიონებით გაღარიბება – მათი კონცენტრაციის შემცირება), რის გამოც, ხსნარი ამ ადგილას იღებს ჭარბ უარყოფით მუხტს (ნახ. 12.2). ამ პროცესების შედეგად, აღიძვრება ელექტრული ველი, სადაც ხსნარში მყოფი კატიონები (Cu^{2+} და Zn^{2+}) მიემართებიან Zn -ის ელექტროდიდან Cu -ის ელექტროდისაკენ, ხოლო ანიონები (SO_4^{2-}) – საპირისპირო მიმართულებით.

გალვანურ ელემენტში (დენის წყაროში) თუთიის ელექტროდი ანოდის (-) როლს ასრულებს, ხოლო სპილენძის – კათოდის (+). ანოდზე მომდინარეობს დაჟანგვის პროცესი, ხოლო კათოდზე – აღდგენის. გალვანურ ელემენტში (ხსნარში და გარე წრედში) მიმდინარე პროცესები რთული პროცესებია. აქ, ელექტროდებზე მიმდინარეობს როგორც ატომების, იონების, მოლეკულების გარდაქმნა, ისე ელექტრონების და იონების გადატანა. ეს პროცესები შერწყმულია ერთმანეთთან და ერთნაირი სიჩქარით მიმდინარეობს. ამასთან Zn -ის მიერ დროის ერთეულში გაცემული ელექტრონთა რიცხვი ტოლია ამავე დროში Cu^{2+} -ის მიერ მიერთებული ელექტრონების რიცხვისა. ამიტომ გალვანურ ელემენტში მიმდინარე რეაქციის სიჩქარე (დროის ერთეულში გარდაქმნილი ნივთიერების რაოდენობა, კონცენტრაცია) იმ ელექტრონების რიცხვის პროპორციულია, რომელიც გარე წრედით დროის ერთეულში გადაიტანება, ე.ი. დენის ძალისა. ამ დროს აღძრულმა ელექტრულმა დენმა შეიძლება შეასრულოს სასარგებლო მუშაობა. მაგრამ ქიმიური რეაქციის ხარჯზე შესრულებული მუშაობა ამ დროს მიმდინარე რეაქციის სიჩქარეზეა დამოკიდებული – ის მაქსიმალურია რეაქციის უსასრულოდ მცირე სიჩქარით (უსასრულოდ ნელა), შექცევადად წარმართვისას (თერმოდინამიკიდან ცნობილია, რომ პროცესის სწრაფად წარმართვისას შესრულებული მუშაობა მცირეა). ამ დროს გამოყოფილი სითბო, პირიქით, იქნება მინიმალური.

ელექტრული დენის მუშაობა ტოლია სისტემაში (წრედში) გავლილი ელექტრობის რაოდენობის დაბჯახე ნამრავლისა: სპილენძ/თუთიის ელემენტში 1 ეკვივალენტი Zn -ის დაჟანგვისას და ერთდროულად, სპილენძის იონების 1 ეკვივალენტის აღდგენისას გაივლის 1 ფარადეი, ($F = 96485$ კულონი) ელექტრობა, ასე, რომ ელექტრული დენის მიერ შესრულებული მუშაობა ტოლი იქნება:

$$A' = F \cdot V, \quad (12.6)$$

სადაც V პოლუსებს (ელექტროდებს) შორის დაბჯაა.

რამდენადაც ეს მუშაობა დამოკიდებულია დენის ძალაზე, ელემენტის პოლუსებს შორის დაბჯაც დამოკიდებულია დენის ძალაზე (F მუდმივი სიდიდეა). ზღვრულ შემთხვევაში, რომელიც პასუხობს (ეთანადება) რეაქციის შექცევადად წარმართვას (მიმდინარეობას), დაბჯა მაქსიმალური იქნება. გალვანური ელემენტის დაბჯის მაქსიმალურ მნიშვნელობას, რომელიც შეესაბამება რეაქციის შექცევადად წარმართვას, მოცემული ელემენტის ელექტრომომძრავებელი ძალა (ე.მ.ძ) ეწოდება. ამ ზღვრული მნიშვნელობისათვის სასარგებლო მუშაობა, რომელსაც Zn/Cu ელემენტში ელექტრული დენი ასრულებს (1 F) გამოისახება განტოლებით:

$$A'_{\text{გაქს}} = F \cdot V_{\text{გაქს}} = F \cdot E, \quad (12.7)$$

სადაც $E = V_{\text{გაქს}}$ - ელემენტის ე.მ.ძ.

ცხადია, რომ 1 მოლი Zn-ის ურთიერთქმედებისას 1 მოლ Cu^{2+} -თან ზემოთ მოტანილი განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$A'_{\text{გაქს}} = 2 \cdot A'_{\text{გაქს}} = 2 F \cdot E, \quad (12.8)$$

ზოგადად, ერთი მოლი ნივთიერების გახსნისას, რომელთა იონებს Z მუხტი აქვთ, მაქსიმალური სასარგებლო მუშაობა ე.მ.ძ.-თან დაკავშირებულია განტოლებით:

$$A_{\text{გაქს}} = ZF \cdot E \quad (12.9)$$

მუდმივ წნევასა და ტემპერატურაზე მაქსიმალური სასარგებლო მუშაობა ტოლია ჯიბსის ენერჯის (ΔG) შებრუნებული სიდიდის:

$$\Delta G = -ZF \cdot E \quad (12.10)$$

თუ რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების კონცენტრაცია (უფრო ზუსტად, აქტივობა) ერთის ტოლია (ერთეული კონცენტრაციები), მაშინ დაცულია სტანდარტული პირობები, ე.ი. ელემენტის ე.მ.ძ.-ს ენოდება სტანდარტული ე.მ.ძ. და აღინიშნება E^0 . ამასთან, უკანასკნელი განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს: $\Delta G = -ZF \cdot E^0$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ ჯიბსის ენერჯის ცვლილება რეაქციის წონასწორობის კონსტანტასთან (K) დაკავშირებულია განტოლებით:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (12.11)$$

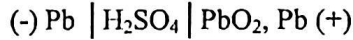
სადაც R აირის უნივერსალური მუდმივაა (თუ აირის მოცულობა გაზომილია ლიტრებში, წნევა ატმ-ებში, მაშინ $R = 0.082$ ლე.ატმ/მოლი K, ხოლო თუ V გაზომილია ლიტრებში (მ^3), ხოლო წნევა კპა-ებში, მაშინ $R = 8.314$ ჯ/მოლი K), მივიღებთ განტოლებას, რომელიც სტანდარტულ ე.მ.ძ.-ს გალვანურ ელემენტში მიმდინარე რეაქციის წონასწორობის კონსტანტასთან აკავშირებს:

$$RT \ln K = ZF \cdot E^0 \quad (12.12)$$

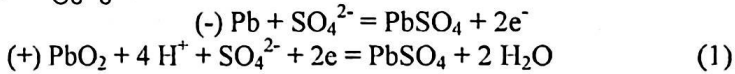
ჩვენ ზემოთ განვიხილეთ გალვანური ელემენტი, სადაც ქიმიური ენერჯია გარდაიქმნება ელექტრულ ენერჯიად. პრინციპში, ელექტრული ენერჯის მოცემა შეუძლია ნებისმიერ ფანგვა-აღდგენით რეაქციას. თუმცა იმ რეაქციათა რიცხვი, რომლებიც ელექტრული ენერჯის ქიმიურ წყაროებში გამოიყენება, საკმაოდ მცირეა, ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ ყველა ფანგვა-აღდგენითი რეაქცია არ იძლევა საშუალებას, შევქმნათ ელექტრული დენის წყარო, რომელსაც კარგი ტექნიკური თვისებები ექნება (მაგალითად, პრაქტიკულად მუდმივი და მაღალი ე.მ.ძ., ხანგრძლივი მოხმარების უნარი, დიდი დენების გამომუშავების უნარი და სხვ.) გარდა ამისა, ბევრი ფანგვა-აღდგენითი რეაქცია საჭიროებს ძვირადღირებული ქიმიური რეაქტივების გამოყენებას. სპილენძ/თუთიის გალვანური ელემენტისაგან განსხვავებით, ამ ტიპის თანამედროვე დენის წყაროებში (მაგალითად, აკუმულატორებში) გამოიყენება არაორი, არამედ ერთი ელექტროლიტი (მაგალითად, H_2SO_4 -ის ან KOH -ის ხსნარი). ანოდად გამოიყენება თუთია, კათოდად, ჩვეულებრივ, გამოიყენება ნაკლებად აქტიური მეტალების ოქსიდები. გალვანური ელემენ-

ტის ტიპის დენის წყაროები გამოიყენება კავშირისათვის რადიო, სატელეფონო, ტელეგრაფიულ, სასოფლო-სამეურნეო მობილურ ტექნიკაში და ა.შ. ცნობილია სხვა ტიპის ელემენტები. მაგალითად, მანგანუმ/თუთიის, ჰაერ/თუთიის, ტუტე და მჟავა აკუმულატორები, თბური ელემენტები და ა.შ.

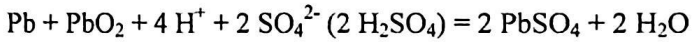
აკუმულატორის მუშაობის პრინციპი განვიხილოთ ტყვიის (მჟავა) აკუმულატორის მაგალითზე:



აკუმულატორის მუშაობის დროს ადგილი აქვს დენის აღმძვრელ შემდეგ პროცესებს:

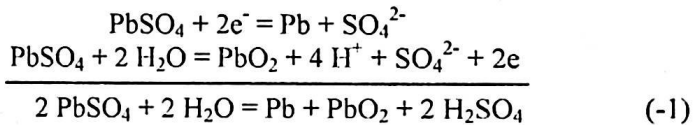


ჯამური რეაქციაა:



რეაქციის შედეგად ორივე ელექტროდი იფარება PbSO_4 -ის ფენით, ანუ ორივე ელექტროდი ერთნაირი ხდება, რასაც თან მოსდევს ე.მ.დ.-ის შემცირება და აკუმულატორის განმუხტვა.

აკუმულატორის თავიდან დამუხტვის მიზნით მასში ატარებენ დენს სანიანალმდეგო მიმართულებით. ორივე ელექტროდზე მიმდინარეობს იმისი შებრუნებული პროცესები, რასაც ადგილი ჰქონდა აკუმულატორის დენის წყაროდ მუშაობის პროცესში და ჯამური რეაქციაც (1)-ის შებრუნებულია:



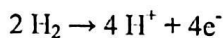
განმუხტვა-დამუხტვის ამგვარი მონაცვლეობის საშუალებით ტყვიის აკუმულატორი დიდი ხნის განმავლობაში მუშაობს გამართულად.

თბური ელემენტები წარმოადგენს ელექტროქიმიურ სისტემებს, რომლებშიც მიმდინარეობს სანვავის ან მისი გადამუშავების პროდუქტების დაჟანგვის რეაქცია. მაგალითისათვის განვიხილოთ წყალბადის წვის რეაქცია:

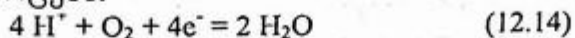


ამ რეაქციაზე აგებული თბოელემენტი შემდეგნაირად არის მოწყობილი: 2 აირის კამერა, რომელთაგან ერთში წყალბადია და მეორეში – ჟანგბადი, ერთმანეთისაგან გამოყოფილია ნახევრადშელწევადი ტიხრით. ეს ტიხარი ატარებს H^+ -ს, მაგრამ არ ატარებს H_2 -სა და O_2 -ს. ელექტროდები დაფარულია პლატინით.

წყალბადის კამერაში პლატინის კატალიზატორზე მიმდინარეობს რეაქცია:



ამ რეაქციაში წარმოქმნილი წყალბადის იონები ნახევრადშელწევა-
დი ტიხრის საშუალებით გადადიან ჟანგბადის კამერაში, სადაც ადგილი
აქვს შემდეგ პროცესს:



(12.14) რეაქციაში მონაწილე ელექტრონები ჟანგბადის კამერაში
წყალბადის კამერიდან გადადიან გამტარის საშუალებით, რომელიც
აერთებს კამერათა პლატინის ელექტროდებს. ელექტრონების ეს გა-
დასვლა განპირობებულია იმით, რომ (12.14) რეაქციის $\Delta G < 0$. ელექტრო-
ნების ნაკადი კი წარმოადგენს ელექტრულ დენს, რომელიც გამოიყენე-
ბა სხვადასხვა მიზნით.

13. ქიმიური კინეტიკა

13.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე. რეაგენტების კონცენტრაციის გავლენა რეაქციის სიჩქარეზე

ქიმიური კინეტიკა ეწოდება ქიმიის დარგს, რომელიც ქიმიური რეაქციების სიჩქარეებს და მექანიზმებს შეისწავლის. ქიმიური კინეტიკის ერთ-ერთი საბაზო ცნებაა ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცნება.

ნებისმიერი კინეტიკური გამოკვლევის მიზანია განსახილველი რეაქციის კინეტიკური განტოლების სახის დადგენა და მისი პარამეტრების პოვნა. მასთანაა დაკავშირებული რეაქციათა მექანიზმების დადგენა და სამრეწველო მასშტაბით ნივთიერებათა მიღების ეკონომიური ეფექტურობა.

აღნიშნული საკითხი, თავისი ინფორმაციული ტევადობით მნიშვნელოვანია არა მარტო ქიმიის ყველა დარგისათვის, არამედ მეცნიერების სხვა დარგებისთვისაც (ფიზიკის, ბიოლოგიის, ბიოქიმიის, გეოქიმიის და სხვა).

ქიმიური რეაქციების სიჩქარე ფართო ზღვრებში იცვლება. ზოგი რეაქცია იმდენად სწრაფად მიმდინარეობს, რომ დაწყებისთანავე მთავრდება. მაგალითად, ერთი მოცულობა წყალბადისა და ერთი მოცულობა ქლორის ნარევი ნაპერკლის შეტანით რეაქცია აფეთქებით წარიმართება. ასევე მყისიერად მიმდინარეობს იონური რეაქციები წყალხსნარებში. აღნიშნულ რეაქციათა საპირისპიროდ, ტენიან ჰაერში რკინის ნაკეთობებზე ოქსიდური ფენის წარმოქმნას 2-3 დღე-ღამე სჭირდება, ფერმენტების მოქმედებით გლუკოზას დუღილის პროცესი რამდენიმე თვე გრძელდება, ხოლო ქანების გამოფიტვის პროცესი შეიძლება წლების განმავლობაში გაგრძელდეს. ასევე ხანგრძლივია ზოგიერთი ელემენტის რადიოაქტიური დაშლა.

ქიმიური რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც ერთგვაროვან ანუ ჰომოგენურ, ისე არაერთგვაროვან ანუ ჰეტეროგენურ სისტემებში, რის მიხედვითაც ასხვავებენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენურ რეაქციებს.

ჰომოგენურია რეაქციები, თუ ურთიერთქმედება ხორციელდება აირებს ან ერთმანეთში შერეულ თხევად ნივთიერებებს შორის.

ჰომოგენური რეაქციის სიჩქარე მათემატიკურად ასე ჩაინერება:

$$v_{\text{კომ}} = \pm \frac{\Delta v}{\Delta t} \quad (13.1)$$

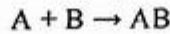
სადაც $v_{\text{კომ}}$ ჰომოგენური რეაქციის სიჩქარეა, v – ერთ-ერთი მორეაგირე ნივთიერების (რეაგენტის) ან რეაქციის პროდუქტის რაოდენობა, V – სისტემის მოცულობა, ხოლო t – დრო.

ამრიგად, ჰომოგენური რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება ერთეულ მოცულობაში, დროის ერთეულში რეაქციაში შესული ან რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ერთ-ერთი ნივთიერების რაოდენობით (მოლელებში).

რადგან ნივთიერების რაოდენობის ფარდობა სისტემის მოცულობასთან არის ამ ნივთიერების კონცენტრაცია, ამიტომ ერთეულ მოცულობაში ნივთიერების რაოდენობის ცვლილება შეიძლება კონცენტრაციის ცვლილებით შეიცვალოს და, აქედან გამომდინარე, ჰომოგენური რეაქციის სიჩქარე შეიძლება აგრეთვე განიმარტოს, როგორც ერთ-ერთი მორეა-

გირე ნივთიერების ან რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაციის ცვლილება დროის ერთეულში სისტემის უცვლელი მოცულობის პირობებში. ამ დროს მნიშვნელობა არა აქვს, თუ რეაქციაში მონაწილე რომელ ნივთიერებაზეა საუბარი, რადგან ნივთიერებები ერთმანეთთან რაოდენობრივად დაკავშირებულია ქიმიური განტოლებით და ერთ-ერთი ნივთიერების კონცენტრაციის ცვლილებით შეიძლება ვიმსჯელოთ დანარჩენების კონცენტრაციის შესაბამის ცვლილებაზე. კონცენტრაციის ერთეულია მოლი/ლ, რეაქციის სიჩქარისა - მოლი/ლ.წმ. SI სისტემაში, მოლი/მ³.წმ.

მათემატიკურად გამოვსახოთ სიჩქარე რეაქციისა, რომელიც აინერება ქიმიური განტოლებით:

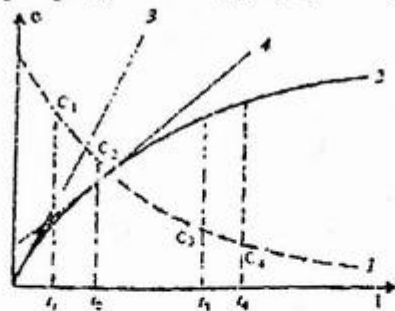


დავუშვათ, რომ AB რეაქციის პროდუქტის კონცენტრაცია t_1 დროის მომენტში არის C_1 , ხოლო t_2 დროის მომენტში - C_2 , მაშინ $\Delta t = t_2 - t_1$ დროის ინტერვალში კონცენტრაციის ცვლილება $\Delta C = C_2 - C_1$, ხოლო რეაქციის საშუალო სიჩქარე (ნახ. 13.1):

$$v_{\text{საშ}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (13.2)$$

მინუსი ნიშანი იწერება მაშინ, როცა რეაქციის სიჩქარე ისაზღვრება A ან B რეაგენტის კონცენტრაციის ცვლილებით (მიუხედავად მისი კონცენტრაციის შემცირებისა და $C_2 - C_1$ სხვაობის უარყოფითი მნიშვნელობისა, რეაქციის სიჩქარე შეიძლება იყოს მხოლოდ დადებითი). ნახ. 13.1-დინ ჩანს, რომ $t_2 - t_1$ და $t_4 - t_3$ დროის ინტერვალების ტოლობის მიუხედავად, $t_4 - t_3$ მონაკვეთში უფრო მცირე რაოდენობის რეაქციის პროდუქტი მიიღება, ე.ი. რეაქციის საშუალო სიჩქარე რეაგენტის კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად თანდათანობით კლებულობს.

ქიმიური რეაქციის საშუალო სიჩქარის გამოთვლა შესაძლებელია გრაფიკული მეთოდითაც (ნახ. 13.1, მრუდი 1), რომელიც მიახლოებითია რეაქციის საშუალო სიჩქარის გამოთვლის მიზნით აგებენ $C=f(t)$ ან $C_0 - C=f(t)$ გრაფიკს და სიჩქარეს საზღვრავენ t_1, t_2 დროში, როცა კონცენტრაცია იცვლება, შესაბამისად C_1, C_2 . მათი სხვაობების ფარდობით კი იღებენ საშუალო სიჩქარეს დროის მოცემულ მონაკვეთში: $v = \Delta C / \Delta t$.



ნახაზი 13.1. რეაგენტის და პროდუქტის კონცენტრაციის ცვლილება დროში. 3,4 - მხები t_1 და t_2 დროის შესაბამის წერტილებზე

ქიმიური რეაქციის სიჩქარესა და მორეაგირე ნივთიერებათა მოლურ კონცენტრაციებს შორის დამოკიდებულება (რაოდენობითი თანაფარდობა) ექსპერიმენტულად დაადგინეს ნორვეგიელმა მეცნიერებმა კატონ მაქსიმილიან გულდბერგმა და პეტერ ვააგემ. ამ გამოკვლევების საფუძველზე მათ ჩამოაყალიბეს კანონი, რომელსაც მოქმედ მასათა კანონი ეწოდება და ქიმიური კინეტიკის ძირითად კანონს წარმოადგენს: მუდმივი ტემპერატურის პირობებში ქიმიური რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია მორეაგირე ნივთიერებათა მოლური კონცენტრაციების ნამრავლისა. ეს კანონი, ზოგადად, $nA + mB \rightarrow pD$ მარტივი (ელემენტარული) რეაქციისათვის ასე ჩაიწერება:

$$v = kC_A^n \cdot C_B^m \quad (13.3)$$

ხოლო $A + B \rightarrow D$ რეაქციისათვის შემდეგი გამოსახულების სახით:

$$v = kC_A \cdot C_B \quad (13.4)$$

უმარტივესი შემთხვევისათვის:

$$\begin{aligned} A &\rightarrow B \\ v &= kC \end{aligned} \quad (13.5)$$

სადაც C მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციაა, k – რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (იხ. ქვემოთ).

k -ს მნიშვნელობა უტოლდება რეაქციის სიჩქარეს, როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა მოლური კონცენტრაციები ერთის ტოლია ან მათი ნამრავლი უდრის ერთს. რაც მეტია k -ს მნიშვნელობა, მით უფრო მაღალია რეაქციის სიჩქარე. ეს კანონი სამართლიანია მხოლოდ აირად და თხევად ფაზაში მიმდინარე რეაქციებისათვის.

მოქმედ მასათა კანონი ამყარებს რეაქციის სიჩქარის მორეაგირე ნივთიერებების მოლურ კონცენტრაციებზე დამოკიდებულებას, მაგრამ არაფერს ამბობს რეაქციის მექანიზმზე, რისი გათვალისწინებაც მთელ რიგ შემთხვევებში აუცილებელია (მაგ., HCl -ის წარმოქმნა წყალბადისა და ქლორის ურთიერთქმედებისას, იხ. არაორგანული ქიმია, ქლორის ქიმიური თვისებები).

რადგან რეაქციის მიმდინარეობისას სიჩქარე განუწყვეტლივ იცვლება, ქიმიურ კინეტიკაში, ჩვეულებრივ, განიხილავენ მხოლოდ რეაქციის ჭეშმარიტ სიჩქარეს. რეაქციის ჭეშმარიტი სიჩქარე (v) გამოსავალი ნივთიერების მიმართ წარმოადგენს კონცენტრაციის უსასრულოდ მცირე (dC) ცვლილების ფარდობას დროის უსასრულოდ მცირე (dt) მონაკვეთში:

$$v = -dC/dt \quad (13.6)$$

განტოლების მარჯვენა მხარეს უარყოფითი ნიშანი განპირობებულია იმით, რომ ქიმიური რეაქციის დროს ადგილი აქვს გამოსავალი ნივთიერების კონცენტრაციის შემცირებას.

(13.5) და (13.6) ფორმულების შეჯერებით მივიღებთ:

$$-dC/dt = kC \quad (13.7)$$

ქიმიური რეაქციის კინეტიკური განტოლება წარმოადგენს მათემატიკურ გამოსახულებას, რომელიც აღწერს ქიმიური პროცესის სიჩქარის დამოკიდებულებას მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე.

ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით ქიმიური რეაქციის სიჩქარეს ყველაზე ხშირად გამოსახავენ ზოგადი ფორმულით:

$$v = k[C_1]^{m_1}[C_2]^{m_2}\dots[C_x]^{m_x}, \quad (13.8)$$

სადაც k არის რეაქციის სიჩქარის მუდმივა; C_1, C_2, \dots, C_x – გამოსავალი ნივთიერებების კონცენტრაციები, m_1, m_2, \dots, m_x – კონცენტრაციათა გარკვეული ხარისხის მაჩვენებლები.

კონცენტრაციის ხარისხის მაჩვენებელს ეწოდება კერძო რიგი მოცემული რეაგენტის მიმართ, ხოლო მათი ჯამით გამოისახება საერთო (ჯამური) კინეტიკური რიგი.

რეაქციის კინეტიკური რიგი ემპირიული (ცდისეული) სიდიდეა.

ხშირად რეაქციის კინეტიკური და სტექიომეტრული განტოლებანი ერთმანეთს არ ემთხვევა. განსხვავებას კერძო რიგსა და სტექიომეტრულ კოეფიციენტს შორის განაპირობებს ქიმიური რეაქციის მექანიზმის სირთულე.

რეაქციის ქეშმარიტი სიჩქარე ანუ სიჩქარე დროის მოცემულ მომენტში შეიძლება გამოითვალოს ასევე კუთხის ტანგენსით, მხოლოდ ამ შემთხვევაში აგებენ მხებს აღნიშნული წერტილისათვის და მიღებული კუთხის ტანგენსით გამოითვლიან სიჩქარეს მოცემული მომენტისათვის (ნახ. 13.1). ნახაზიდან ჩანს, რომ დროის სხვადასხვა მომენტისათვის გამოთვლილი სიჩქარე განსხვავებულია და შეესაბამება $C_{1,1}$ და $C_{2,2}$ წერტილების გადაკვეთაზე გამავალი წრფის დახრილობის კუთხის ტანგენსის მნიშვნელობას. ამრიგად, $v = tg\alpha$.

ჰეტეროგენური რეაქციებისათვის კინეტიკურ განტოლებაში მარჯვენა მხარეს მამრავლად შედის შეხების (ორი ფაზის გამყოფი) ზედაპირის ფართობი S , რომელიც რეაქციის მიმდინარეობისას დროის გარკვეულ მონაკვეთში უცვლელი რჩება.

თუ რეაქცია მიმდინარეობს ჰეტეროგენურ სისტემაში, მაგალითად, მყარ და თხევად ნივთიერებებს შორის, მაშინ რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებული იქნება მყარი ნივთიერების ზედაპირის ფართობზე. ამ ნივთიერებებს შორის რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ მყარი ნივთიერების ზედაპირზე. ამიტომ, რაც უფრო მეტი იქნება ამ ზედაპირის ფართობი, მით უფრო სწრაფად წარიმართება რეაქცია. მაგალითად, რკინის ალმადანის გამოწვისას $[4 FeS_2(მყ.) + 11 O_2(ა) \rightarrow 2 Fe_2O_3(მყ.) + 8 SO_2(ა)]$ ამ რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ ჟანგბადის კონცენტრაციის ცვლილებაზე, ამიტომ შესაბამის კინეტიკურ განტოლებაში არ შედის მყარი ნივთიერების კონცენტრაცია. ასევე ჰეტეროგენური პროცესია მარმარილოზე მარილმჟავას მოქმედება. მარმარილოს მსხვილი ნატეხები გაცილებით უფრო დაბალი სიჩქარით რეაგირებს მარილმჟავასთან, ვიდრე იგივე მასის წვრილი ნატეხები. ამავე მიზეზით ქიმიურ რეაგენტებს, როგორც წესი, იყენებენ ფხვნილების და არა ნატეხების სახით. იგივე კანონზომიერებას ექნება ადგილი, როდესაც ჰეტეროგენური რეაქციები ხორციელდება თხევად და აირად, ორ მყარ ან ორ შეურევად თხევად ნივთიერებას შორის. ასეთი რეაქციები მიმდინარეობს ფაზათა (ფაზა არაერთგვაროვანი სისტემის ერთგვაროვანი ნაწილია) შეხების ზედაპირზე. აქედან გამომდინარე, ჰეტეროგენური რეაქციის

სიჩქარე ხშირად განისაზღვრება დროის ერთეულში, ერთეულ ზედაპირზე, რეაქციაში შესული ან რეაქციის შედეგად მიღებული ერთ-ერთი ნივთიერების რაოდენობით (მოლებში):

$$v_{\text{კებ}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta t}, \quad (13.9)$$

სადაც $v_{\text{კებ}}$ ჰეტეროგენური რეაქციის სიჩქარეა, v – ერთ-ერთი რეაგენტის ან რეაქციის პროდუქტის რაოდენობა, S – ფაზათა შეხების ზედაპირის ფართობი, ხოლო t – დრო.

დასასრულ, შევნიშნოთ, რომ ჰომო- და ჰეტეროფაზურობის ცნება დამოუკიდებელია ჰომო- და ჰეტეროგენურობის ცნებისაგან. ჰომოგენურ-ჰომოფაზური პროცესის მაგალითია კალიუმის ტუტის ხსნარის მარილმჟავას განზავებული ხსნარით განეიტრალება, მაშინ როდესაც ამიაკის (აირადია სანყისი რეაგენტები – ნყალბადი და აზოტი, და საბოლოო პროდუქტი – ამიაკი) დაშლა პლატინის (მყარი) კატალიზატორზე ჰომოფაზურ-ჰეტეროგენურია. ჰომოგენურ-ჰეტეროფაზური პროცესის მაგალითია ოქტანის (თხევადი ნაჯერი ნახშირწყალბადი) დაჟანგვა აირადი ჟანგბადით.

13.2. რეაქციის სიჩქარის მუდმივა

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ქიმიური კინეტიკის ძირითადი პოსტულატის გამოსახულებაში (13.8) პროპორციულობის k კოეფიციენტს ეწოდება რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (რეაქციის სიჩქარის კოეფიციენტი), რომელიც რიცხობრივად უტოლდება ქიმიური რეაქციის სიჩქარეს, როდესაც გამოსავალ ნივთიერებათა მოლური კონცენტრაციები 1-ის ტოლია.

ქიმიური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობა დამოკიდებულია ქიმიურ რეაგენტთა ბუნებაზე და რეაქციის მიმდინარეობის პირობებზე (მაგალითად, ტემპერატურა, გამხსნელი). თუ გამონაკლისს არ მივიღებთ მხედველობაში, რეაქციის სიჩქარის მუდმივა არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებზე.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივა წარმოადგენს მეტად მნიშვნელოვან კინეტიკურ მახასიათებელს, ვინაიდან იგი შეიძლება განვიხილოთ როგორც ქიმიურ რეაგენტთა რეაქციისუნარიანობის რიცხობრივი ზომა.

აღსანიშნავია, რომ სხვადასხვა კინეტიკური რიგის ქიმიურ რეაქციათა სიჩქარის მუდმივები წარმოადგენენ განსხვავებულ ფიზიკურ სიდიდეებს და მათი მნიშვნელობათა ურთიერთშედარება დაუშვებელია.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განზომილების დადგენის მიზნით გავიხსენოთ ქიმიური კინეტიკის ძირითადი პოსტულატის გამოსახულება (13.8). ვინაიდან რეაქციის სიჩქარის განზომილება (მისი კინეტიკური რიგისაგან დამოუკიდებლად) შეადგენს $[C][t]^{-1}$ -ს, რეაქციის სიჩქარის მუდმივასათვის გვექნება:

$$[k] = [C]^{1-n} [t]^{-1},$$

სადაც $[C]$ არის კონცენტრაციის განზომილება, ხოლო Σn არის რეაქციის ჯამური კინეტიკური რიგი.

ცხრილში მოტანილია სხვადასხვა რიგის რეაქციისათვის სიჩქარის მუდმივების ერთეულები SI სისტემაში (ცხრ. 13.1).

ცხრილი 13.1

| კინეტიკური რიგი, Σn | სიჩქარის მუდმივას ერთეული (SI) |
|-----------------------------|--|
| 0 | მოლი·მ ⁻³ ·წმ ⁻¹ |
| 1 | წმ ⁻¹ |
| 2 | მ ³ ·მოლი ⁻¹ ·წმ ⁻¹ |
| 3 | მ ⁶ ·მოლი ⁻² ·წმ ⁻¹ |

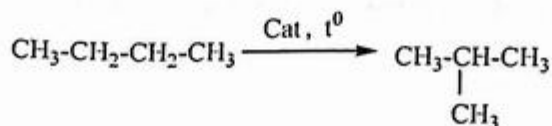
ქიმიური რეაქციის სიჩქარის მუდმივა ადვილად გამოიანგარიშება, როდესაც ცნობილია განსახილველი რეაქციის რიგი. ცნობილია რეაქციის სიჩქარის მუდმივას გამოთვლის რამდენიმე მეთოდი:

1. **ჩასმის ხერხი.** მორეაგირე ნივთიერებების ან პროდუქტების კონცენტრაციებს, რომლებიც ანალიზური გზით მიიღება სხვადასხვა მომენტში, ჩასვამენ შესაბამის კინეტიკურ განტოლებაში. მიღებული სიჩქარის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობის ცდომილება არ უნდა აღემატებოდეს 5 %-ს.

2. **გრაფიკული მეთოდი.** ეს მეთოდი გამოიყენება მაშინ, როცა კონცენტრაციებისა და მათი წარმოებულების დროზე დამოკიდებულებანი მოხერხებულ გრაფიკულ ფორმებს ღებულობს. გრაფიკული აგებისას მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ უმცირესი კვადრატების მეთოდი ისეთ შემთხვევაში, როცა ჩატარებულია კონცენტრაციის არა ნაკლებ 8-10 გაზომვა.

13.3. რეაქციის მოლეკულურობა და რეაქციის რიგი

ფორმალური კინეტიკა უშვებს, რომ ელემენტარულ სტადიაში მონაწილე მოლეკულათა რიცხვი მთელი რიცხვია და ემთხვევა რეაქციის სტექიომეტრულ კოეფიციენტებს (განტოლებაში ნივთიერებათა ფორმულების წინ დაწერილ კოეფიციენტს). ფორმალური ენოდება ქიმიური კინეტიკის იმ დარგს (ნაწილს), რომელიც მექანიზმების გარეშე განიხილავს რეაქციების ელემენტარული სტადიების კინეტიკურ განტოლებებს. ფორმალური კინეტიკური განტოლებების გამოყენებისას (შედგენისას) თითოეული მიმდინარე რეაქცია განიხილება იმგვარად, როგორც ერთსტადიური და ცალმხრივი (ერთ მხარეს წარმართული). ზემოთ განმარტებული ცნების ქვეშ ჩვენ გვესმის „მოლეკულურობა“. უფრო ხშირად, ქიმიურ პრაქტიკაში გვხვდება მონო და ბიმოლეკულური რეაქციები (მაგალითად, $H_2 + J_2 \rightarrow 2 HJ$ რეაქცია ბიმოლეკულურია, რადგან რეაგენტების სტექიომეტრული კოეფიციენტების ჯამი ტოლია ორის ($1+1 = 2$). მონომოლეკულურია ნ. ბუტანის იზომერიზაცია იზობუტანად:



აღსანიშნავია, რომ მოლეკულურობა ხშირად რეაქციის კინეტიკურ რიგს არ ემთხვევა.

ბიმოლეკულური რეაქციისათვის, $H_2+J_2 \rightarrow 2HI$, რეაქციის სიჩქარე აინერება კინეტიკური განტოლებით:

$$v = kC_{H_2}C_{J_2}$$

ან ზოგადად: $A + B \rightarrow D$, $[A] = C_A$, $[B] = C_B$.

$$v = kC_A C_B \text{ ან } v = k[A][B], \quad (13.10)$$

სადაც k ხვედრითი სიჩქარე ანუ სიჩქარის მუდმივაა. თუ $[A] = [B] = 1$ მოლი/ლ ანუ $C_A = C_B = 1$ მოლი/ლ, მაშინ $k = v$ (იხ. „მოქმედ მასათა კანონი“).

ერთსტადიური მონომოლეკულური რეაქციისათვის $A \rightarrow B$, როცა $t = 0$, გვაქვს $C = C_0$, მაშინ

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

$$-\frac{dC}{C} = kdt \quad \text{ან}$$

გამოსახულების ინტეგრირებით ვიღებთ:

$$\int dC/C = \int kdt \text{ (ინტეგრების საზღვრები, შესაბამისად, } C_0-C_1 \text{ და } 0-t)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = kt \quad (13.11)$$

ან:

$$\ln C_1 = \ln C_0 - kt,$$

აქედან:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_1} \quad (13.12)$$

(C_0 საწყისი კონცენტრაციაა, C_1 - კონცენტრაცია t დროის შემდეგ).

განტოლების ორივე მხარეს ყველა სიდიდის მნიშვნელობა განისაზღვრება ექსპერიმენტულად. $C(t)$ დამოკიდებულება შეიძლება ექსპონენტური ფუნქციით გამოვსახოთ (რაც ხაზს უსვამს პროცესის ექსპონენტურ ხასიათს):

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (13.13)$$

მონომოლეკულური რეაქციებისათვის k -ს ხშირად განსაზღვრავენ ნახევრადგარდაქმნის დროით ($\tau_{1/2}$), $t = \tau_{1/2}$. ამ შემთხვევაში, რეაგენტის კონცენტრაცია უდრის მისი საწყისი კონცენტრაციის ნახევარს, ე.ი. $C_1 = 1/2C_0$. რამდენადაც:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_1} \quad (13.14)$$

შესაძლებელია ჩავწეროთ, რომ:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0.693}{\tau_{1/2}} \quad (13.15)$$

ე.ი.:

$$k = \frac{0.693}{\tau_{1/2}}$$

აღსანიშნავია, რომ $\tau_{1/2}$ განისაზღვრება ექსპერიმენტულად.

ასეთივე მიდგომა შეიძლება გამოვიყენოთ რადიოაქტიური დაშლის რეაქციების შესწავლისას, რადგანაც ეს რეაქციები, როგორც წესი, განიხილება, როგორც მონომოლეკულური.

ცალმხრივი ბიმოლეკულური რეაქციებისათვის ფორმალური კინეტიკა შემდეგ განტოლებას იყენებს:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{C_1^0 - C_2^0} \ln \frac{C_2^0(C_1^0 - X)}{C_1^0(C_2^0 - X)} \quad (13.16)$$

სადაც C_1^0 , C_2^0 ე.წ. რეაგენტების წონასწორული კონცენტრაციებია, როდესაც $t=0$.

რეაქციის კინეტიკური პარამეტრების განსაზღვრა გაღრმავებულად შეისწავლება ფიზიკური ქიმიის კურსში (ქიმიური კინეტიკის განყოფილება).

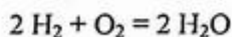
13.4. რეაქციის მექანიზმის გავლენა

გარდა მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაციისა, რეაქციის სიჩქარეზე გავლენას ახდენს სხვა ფაქტორებიც. მათგან უმნიშვნელოვანესია შემდეგი:

1. რეაგენტების ბუნება;
2. რეაქციის მექანიზმი;
3. ტემპერატურა სისტემაში;
4. კატალიზატორის მონაწილეობა;
5. რეაგენტების დაქუცმაცების (მყარი) და შერევის ხარისხი და სხვ.

იმის მიხედვით, თუ როგორ შეერწყმება რეალურად ზემოაღნიშნული ფაქტორები, ერთი და იგივე რეაქცია შეიძლება წარიმართოს ძალიან დიდი სიჩქარით, მაგალითად, აფეთქების რეჟიმში ან ძალიან ნელა.

წყლის სინთეზის სარეაქციო ნარევეს, მოლური თანაფარდობით 2:1, მგრგვინავი აირი ეწოდება:



მგრგვინავი აირი ($V_{\text{H}_2} : V_{\text{O}_2} = 2 \text{ მოც.} : 1 \text{ მოც.}$) შესაძლებელია არსებობდეს (ინახებოდეს) ოთახის ტემპერატურაზე რაგინდ დიდხანს ისე, რომ რეაგენტების რაიმე არსებითი გარდაქმნა წყლად არ შეინიშნება.

მაგრამ როდესაც $t > 600^{\circ}\text{C}$ (873K) ადგილი აქვს ნარევის აფეთქებას წყლის ნარმოქმნით. ამ შემთხვევაში ტემპერატურის გაზრდა ასტიმულირებს რეაქციის ჯაჭვურ მექანიზმს და მისი სიჩქარე ანომალიურად იზრდება.

რეაქციის სიჩქარეზე მოქმედ ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს პროცესის მექანიზმი, რომელიც, როგორც აღვნიშნეთ, შეიძლება შედგებოდეს რამდენიმე თანმიმდევრული ან ზოგჯერ ერთდროული, მაგრამ სხვადასხვა სიჩქარით მიმდინარე რეაქციისაგან. ასეთ რეაქციებს მიეკუთვნება ე.წ. „პულსირებადი“ რეაქციები. მაგალითის სახით შეიძლება მოვიტანოთ H_2O_2 , HJO_3 , მალონის მჟავის $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ (ორფუძიანი კარბონმჟავა – დიკარბონმჟავა) და სახამებლის ნარევი მიმდინარე პროცესი, სადაც ინდუქციური პერიოდის გავლით (დრო, როდესაც ენერგეტიკული ზემოქმედების შემდეგ რეაქცია, პრაქტიკულად, ჯერ კიდევ არ დაწყებულა) ადგილი აქვს ე. წ. პულსაციის გამოვლენას, რაც მჟლავნდება იოდ-სახამებლის ცნობილი რეაქციის (ლურჯად შეფერვა) პერიოდულად წარმართვით (შეფერვა ხან წარმოქმნება, ხან ქრება). პულსაცია გრძელდება რეაგენტების ამონურვამდე. ძალზე რთულია აგრეთვე ჯაჭვური რეაქციების მექანიზმები, რომელსაც დეტალურად ქვემოთ განვიხილავთ.

ზემოთ ნახსენები ფაქტორებიდან, რეაქციის მექანიზმისა და კონცენტრაციის გავლენასთან ერთად, განსაკუთრებული თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს ქიმიური რეაქციის სიჩქარეზე ტემპერატურის გავლენას.

13.5. ტემპერატურის გავლენა ქიმიური რეაქციის სიჩქარეზე. ვანტ-ჰოფის წესი. აქტივაციის თეორიის საბაზო კონცეფციები. აქტივაციის ენერგია

ტემპერატურის გავლენა ქიმიური რეაქციის სიჩქარეზე პირველად შეისწავლა გამოჩენილმა დანიელმა მეცნიერმა იაკობ ვანტ-ჰოფმა, რომელმაც მდიდარი ექსპერიმენტული მასალის საფუძველზე დაადგინა ზოგადი ხასიათის წესი, რომლის თანახმად, ტემპერატურის ყოველი ათი გრადუსით გადიდებისას რეაქციის სიჩქარე იზრდება $2\div 4$ -ჯერ. ამ რიცხვს რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი ეწოდება. ამრიგად, ტემპერატურის ერთი გრადუსით გადიდება იწვევს რეაქციის სიჩქარის გადიდებას საშუალოდ 10 %-ით. ეს წესი არ არის ზუსტი. ყოველ რეაქციას გარკვეული სიდიდის ტემპერატურული კოეფიციენტი ახასიათებს. გარდა ამისა, აღსანიშნავია, რომ ძალიან ხშირად ეს თერმული კოეფიციენტი იცვლება ტემპერატურასთან დაკავშირებით.

ვანტ-ჰოფის წესით შეიძლება ვისარგებლოთ მხოლოდ მიახლოებითი გაანგარიშებისათვის, იგი შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\gamma = k_{T+10}/k_T, \quad (13.17)$$

სადაც γ არის რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი. ამ განტოლების გალოგარითმებით მივიღებთ:

$$l\gamma = l g_{k_{T+10}} - l g_{k_T}, \quad (13.18)$$

მიღებული ტოლობის $\Delta T = 10^\circ$ -ზე გაყოფა მოგვცემს:

$$\Delta l g_k / \Delta T = l \gamma / 10, \quad (13.19)$$

სადაც, $\Delta l g_k = l g_{k_{T+10}} - l g_{k_T}$.

თუ დავუშვებთ, რომ T_1 და T_2 გრადუსის ინტერვალში γ უცვლელია, მაშინ ზღვარზე გადასვლით ზოგად შემთხვევაში გამოსახლება მიიღებს სახეს:

$$d l g_k / d T = l \gamma / 10,$$

რომლის ინტეგრებით T_1 და T_2 ზღვრებში მიიღება საშუალო ტემპერატურული კოეფიციენტი:

$$l g_{k_{T_2}} / k_{T_2} = l \gamma / 10 \cdot (T_2 - T_1) \quad (13.20)$$

13.20 განტოლებიდან ნათლად ჩანს, რომ ტემპერატურა თვალსაჩინო გავლენას ახდენს რეაქციის სიჩქარეზე. თუ დავუშვებთ, რომ რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი $\gamma = 2$, ადვილად შევადგენთ ცხრილს, საიდანაც დავინახავთ, თუ როგორაა დამოკიდებული რეაქციის სიჩქარე ტემპერატურაზე.

| ტემპერატურა | სიჩქარის მუდმივა |
|-------------|--------------------|
| 0° | k |
| 10° | $2k$ |
| 20° | $4k = 2^2 k$ |
| 30° | $8k = 2^3 k$ |
| 100° | $1024k = 2^{10} k$ |

განხილული მაგალითიდან ჩანს, რომ ტემპერატურის არითმეტიკული პროგრესიით გადიდებისას რეაქციის სიჩქარე გეომეტრიული პროგრესიით იზრდება. ვანტ-ჰოფის წესის მიხედვით, რეაქციის სიჩქარის მუდმივა ტემპერატურის ხარისხოვან ფუნქციას წარმოადგენს. ტემპერატურის ასეთი დიდი გავლენის ასახსნელად უნდა გავიხსენოთ, რომ რეაქციის წარმართვის აუცილებელ პირობას წარმოადგენს მოლეკულების დაჯახება. შევნიშნოთ აგრეთვე, რომ მოლეკულების ყოველი დაჯახება არ არის საკმარისი რეაქციისათვის. თითო დაჯახება რომ საკმარისი ყოფილიყო, მაშინ ჩვენ ვერ შევძლებდით აირების შერევას, რადგან მყისვე დაინწყებოდა რეაქცია, რომელიც ორი მოლეკულის დაჯახების ხანგრძლივობაში დასრულდებოდა, რაც ატმოსფერული წნევის პირობებში დაახლოებით 10^{-10} წამის ტოლია. ამრიგად, მოლეკულათა დაჯახება რეაქციისათვის წარმოადგენს აუცილებელ, მაგრამ არასაკმარის პირობას.

დაისმის კითხვა – რატომ არის რეაქციის სიჩქარე ტემპერატურის ფუნქცია? ე.ი. რატომ გამოისახება ზოგადად ეს დამოკიდებულება ფუნქციით: $v = I(T)$.

ტემპერატურის გადიდებით დაჯახებათა სიხშირე იზრდება. როგორც ვარაუდობდნენ და დადგინდა კიდევ, ტემპერატურის გაზრდით რეაქციაში მონაწილე მოლეკულათა შეჯახებების რიცხვი დროის ერთე-

ულში პროპორციულია აბსოლუტური ტემპერატურიდან კვადრატული ფესვისა, მაშინ, როცა რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება ატარებს ექსპონენტურ ხასიათს. მართლაც, თვით უმარტივესი გათვლებითაც კი დადგენილია, რომ ტემპერატურის 100° -ით გაზრდისას (მაგალითად, 273K-დან 373K-მდე) შეჯახებათა რიცხვი იზრდება მნიშვნელოვნად მცირე ხარისხით ($\sqrt{373K} / \sqrt{273K} \approx 1.2$), ვიდრე ეს ვანტ-ჰოფის წესის მიხედვით არის გათვლილი. აღმოჩნდა, რომ მოლეკულათა (ნაწილაკთა) ყველა შეჯახებას არ მოსდევს მათ შორის რეაქცია (ურთიერთქმედება). საჭიროა საკმაოდ დიდი ენერგია, რომ გადაილახოს ის პოტენციალური ბარიერი, რაც რეაქციის წარმართვისათვის არის საჭირო. ეს მაშინ ხერხდება, თუ მოლეკულებს (ატომებს, თავისუფალ რადიკალებს, ზოგადად, ნაწილაკებს) საკმარისი ენერგია გააჩნიათ (მიენიჭებათ ენერგიის გადაცემის ხარჯზე) ან სხვაგვარად, ისინი ე.წ. „ცხელ“ მოლეკულათა რიცხვს მიეკუთვნებიან. ასეთ მოლეკულებს „აქტიურსაც“ უწოდებენ. ნაწილაკთა განაწილება მათი ენერგიის მიხედვით (მოცემულ ტემპერატურაზე, რეგულირდება ბოლცმანის სტატისტიკის კანონებით (მაქსველ-ბოლცმანის განაწილება):

$$N_{\text{აქტ}} = N_{\text{საერთო}} \cdot e^{-E/RT}, \quad (13.21)$$

სადაც R აირის უნივერსალური მუდმივაა.

ამ განაწილების თანახმად, მხოლოდ მორეაგირე მოლეკულათა შედარებით მცირე ნაწილი მიეკუთვნება ე.წ. „აქტიურ“ ნაწილაკებს (გააჩნიათ ენერგეტიკული ბარიერის ტოლი ან მასზე მეტი ენერგია). ტემპერატურის გაზრდა იწვევს აქტიური ნაწილაკების რიცხვის ზრდას (უფრო მეტად, ვიდრე შეჯახებათა საერთო რიცხვს), რაც ზემოთ განხილულ კონცეფციას ადასტურებს.

მინიმალურ ჭარბ ენერგიას, რომელიც უნდა გააჩნდეს მორეაგირე მოლეკულებს, რომ რეაქცია წარიმართოს, აქტივაციის ენერგია ეწოდება და აღინიშნება E_a -ით. მისი ერთეულია კჯ/მოლი. ეს შეხედულებები 1889 წელს გამოჩენილმა შვედმა ქიმიკოსმა სვანტე არენიუსმა ჩამოაყალიბა თეორიის სახით, რომელსაც არენიუსის აქტიური მოლეკულების თეორია ეწოდა. ამ თეორიის ძირითადი არსი შემდგომში მდგომარეობს: რეაქციაში ჩვეულებრივი A მოლეკულები კი არ მონაწილეობენ, არამედ მათი სახესხვაობანი A^* , რომლებიც იჩენენ რეაქციაში შესვლის უნარს. არენიუსმა მათ აქტიური მოლეკულები უწოდა. აქტიური მოლეკულები ჩვეულებრივისაგან განსხვავდებიან ენერგიის მარაგით, რომელსაც აქტივაციის ენერგია ეწოდება. თუ A მოლეკულის აქტიურ მდგომარეობაში გადასაყვანად E სიდიდის ენერგიაა საჭირო, მაშინ აირების კინეტიკური თეორიის თანახმად, აქტიურ მოლეკულათა რიცხვი, A^* , მოცულობის ერთეულში იქნება:

$$[A^*] = [A]e^{-E/RT}, \quad (13.22)$$

სადაც E არის ენერგიის ის რაოდენობა, რომელიც უნდა ჰქონდეს 1 მოლ ნივთიერებას რეაქციაში მონაწილეობისათვის.

არენიუსის თეორიის თანახმად, აქტიური და არააქტიური (ჩვეულებრივი მოლეკულები) ერთმანეთთან წონასწორობაშია. ამ მოსაზრე-

ბაზე დაყრდნობით, აქტივაციის ენერჯიის სიდიდე შეიძლება გამოვიან-გარიშოთ ე.წ. ვანტ-ჰოფის იზოქორით, რომლის თანახმად:

$$d \ln K / dT = -Q / RT^2 \quad (Q = -\Delta H), \quad (13.23)$$

რადგან წონასწორობის მუდმივა K წარმოადგენს მოპირდაპირე (პირდაპირი და შებრუნებული) რეაქციათა სიჩქარეების მუდმივათა ფარდობას ($K = k_2/k_1$), შეიძლება იზოქორის განტოლება შემდეგნაირად ჩაინეროს:

$$d \ln k_2 / dT - d \ln k_1 / dT = -Q / RT^2, \quad (13.24)$$

დავუშვათ, რომ სითბური ეფექტი Q წარმოადგენს ორი ენერგეტიკული სიდიდის სხვაობას: $Q = E_2 - E_1$, მივიღებთ:

$$d \ln k_1 / dT = E_1 / RT^2 + B \quad \text{და} \quad d \ln k_2 / dT = E_2 / RT^2 + B \quad (13.25)$$

არენიუსმა დაუშვა, რომ $B = 0$. აქედან მიიღება არენიუსის განტოლება:

$$d \ln k / dT = E / RT^2, \quad (13.26)$$

რომლის ინტეგრებით მივიღებთ:

$$\ln k = -E / RT + \ln A, \quad (13.27)$$

სადაც $\ln A$ ინტეგრების მუდმივაა, აქედან:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (13.28)$$

ან ლოგარითმული სახით:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13.29)$$

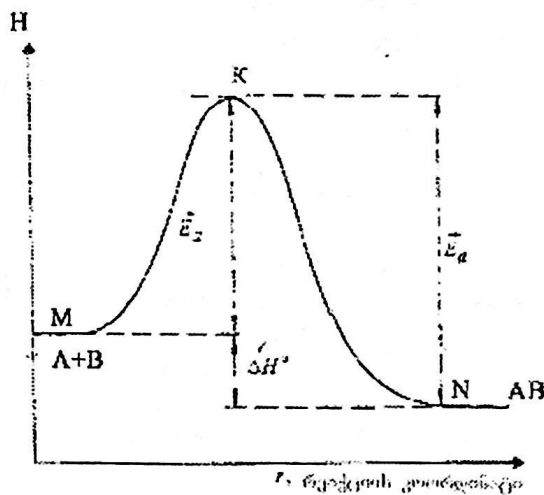
სადაც k რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა, E_0 - აქტივაციის ენერჯია, R - აირების უნივერსალური მუდმივა, T - ტემპერატურა (K), ხოლო e - ნატურალური ლოგარითმის ფუნქცია (2.718), A - არენიუსის მუდმივი სიდიდეა. ლი კონკრეტული რეაქციისათვის დამახასიათებელი მუდმივი სიდიდეა. იგი პირველი მიახლოებით რიცხობრივად ტოლია დროის ერთეულში შეჯახებათა რიცხვისა, მოცულობის ერთეულზე გადაანგარიშებით, როდესაც ნივთიერებათა კონცენტრაცია 1-ის ტოლია.

(13.27) განტოლება $y = a + bx$ ტიპის წრფის განტოლებას წარმოადგენს, რომლის გრაფიკული ამონახსნით შეიძლება A -ს და E_0 -ის განსაზღვრა. ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ გარდა აქტივაციის ენერჯიისა, რეაქციის სიჩქარის დახასიათებისათვის არსებითი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის სიჩქარის დახასიათებისათვის არსებითი მნიშვნელობა აქვს ექსპონენტისა A -ს, რომელიც დაჯახებათა ფაქტორს გამოსახავს. ვინაიდან რეაქციაში მხოლოდ აქტიური მოლეკულები იღებენ მონაწილეობას, ამიტომ რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია აქტიურ მოლეკულათა დაჯახების სიხშირეზე.

ნახ. 13.2-ზე მოცემულია მორეაგირე სისტემის ენერჯიასა და რეაქციის მიმდინარეობას შორის დამოკიდებულების მრუდი.

იმისათვის, რომ A და B ნივთიერებებმა წარმოქმნან რეაქციის AB პროდუქტი, მათმა მოლეკულებმა (ნაწილაკებმა) უნდა გადალახონ ენერგეტიკული ბარიერი. ამაზე იხარჯება აქტივაციის ენერჯია E_1 . ამ

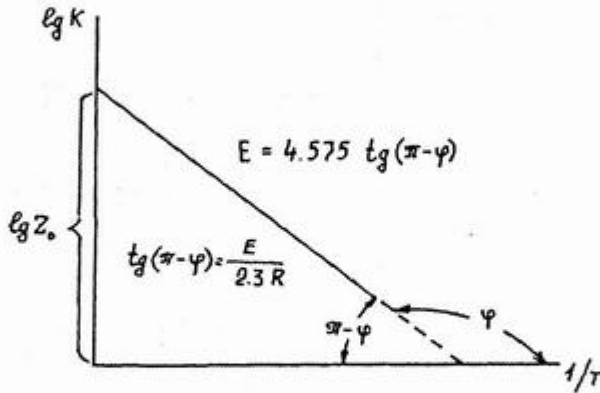
სიდიდით იზრდება სისტემის ენერგია. ამასთან, რეაქციის მიმდინარეობისას მორეაგირე ნივთიერებათა მოლეკულებიდან (ნაწილაკებიდან) წარმოიქმნება შუალედური არამდგრადი დაჯგუფება, რომელსაც აქტივირებულ კომპლექსს უწოდებენ (K წერტილი). ამ უკანასკნელის დაშლით კი მიიღება რეაქციის საბოლოო პროდუქტი AB . თუ აქტივირებული კომპლექსის დაშლისას გამოიყოფა მეტი ენერგია, ვიდრე საჭიროა მოლეკულათა (ნაწილაკთა) აქტივაციისათვის, მაშინ რეაქცია ეგზოთერმული იქნება, წინააღმდეგ შემთხვევაში კი – ენდოთერმული. ენდოთერმული რეაქციის მაგალითად, შეიძლება მოვიყვანოთ სანინაალმდეგო პროცესი – AB ნივთიერებიდან A და B ნივთიერებათა მიღება. ამ შემთხვევაში სისტემის სანყის მდგომარეობას შეესაბამება N წერტილი, ხოლო საბოლოოს – M . აქტივაციის ენერგია იქნება E_2 , რომელიც ტოლია $E_1 + \Delta H$ (ΔH რეაქციის სითბური ეფექტია). ენდოთერმული რეაქციის მიმდინარეობისათვის საჭიროა ენერგიის განუწყვეტელი მიწოდება გარედან.



ნახაზი 13.2. სისტემის ენერგიისა და რეაქციის მიმდინარეობას (რეაქციის კოორდინატს) შორის დამოკიდებულების მრუდი

ქიმიური რეაქციის აქტივაციის ენერგია ექსპერიმენტული გზით ისაზღვრება (ნახ. 13.3). აქტივაციის ენერგიას ექსპერიმენტულად გამოთვლიან მას შემდეგ, რაც ცნობილია რეაქციის რიგის და სიჩქარის მუდმივების მნიშვნელობები, გამოთვლილი სხვადასხვა (მინიმუმ 3) ტემპერატურაზე. ამისათვის აგებენ გრაფიკს, რომლის აბსცისათა ღერძზე გადაზომავენ ტემპერატურის (კელვინებში) შებრუნებულ მნიშვნელობათა სიდიდეებს, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმის მნიშვნელობებს. მიღებული გრაფიკიდან გა-

მოთვლიან აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობას, რომლის ერთეულია ჯ/მოლი.

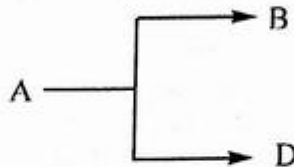


ნახაზი. 13.3. აქტივაციის ენერჯიის გრაფიკული განსაზღვრა

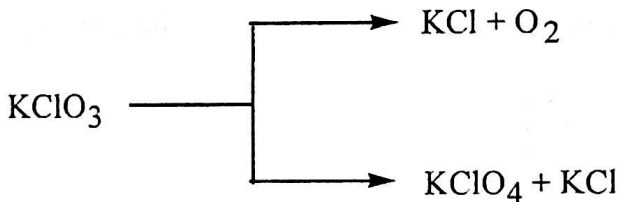
რეაქციის სიჩქარე უშუალოდ დამოკიდებულია აქტივაციის ენერჯიაზე. თუ ეს უკანასკნელი მცირეა, მაშინ რეაქციის მიმდინარეობისას, გარკვეული დროის განმავლობაში, ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვას მოლეკულათა (ნანილაკთა) დიდი რიცხვი შეძლებს და რეაქციის სიჩქარეც, შესაბამისად, მაღალი იქნება. მაგრამ თუ აქტივაციის ენერჯია დიდია, მაშინ პირიქით, მის გადალახვას მოლეკულათა მცირე რიცხვი „ახერხებს“ და რეაქციის სიჩქარე მცირეა. რაც დიდია E_a , მით უფრო „მგრძნობიარეა“ რეაქციის სიჩქარე ტემპერატურის ზრდის მიმართ (ან სხვაგვარად, ტემპერატურის აწევა ასეთ რეაქციებს უფრო მეტად აჩქარებს).

13.6. წარმოდგენები პარალელურ, მიმდევრობით და შეუღლებულ რეაქციებზე

პარალელურ რეაქციებში ერთდროულად მიმდინარეობს სანყისი რეაგენტების გარდაქმნა სხვადასხვა მიმართულებით შემდეგი ზოგადი სქემით:



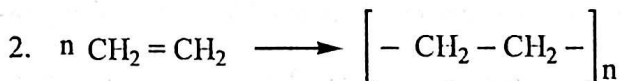
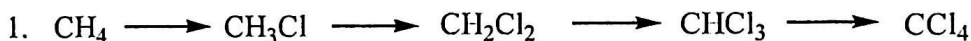
პარალელური რეაქციების მაგალითებია:
ბერთოლეს მარილის დაშლა:



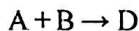
მიმდევრობითია (თანმიმდევრული) რეაქცია, თუ ერთი რომელიმე რეაგენტიდან თანდათანობით მისი გარდაქმნის შედეგად მიიღება რამდენიმე სხვადასხვა პროდუქტი შემდეგი ზოგადი სქემის შესაბამისად:



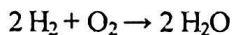
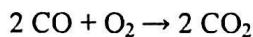
თანმიმდევრულ რეაქციას მიეკუთვნება მაგალითად, ნაჯერი ნახშირწყალბადების (მეთანის და ა.შ.) ქლორირება (1), პოლიმერიზაციის რეაქციები (2) და სხვა:



შეუღლებულ რეაქციებში ერთ-ერთი ინდუცირდება მეორის საშუალებით შემდეგი ზოგადი სქემის თანახმად:



მაგალითად:



მეორე რეაქცია აინდუცირებს პირველს.

13.7. ქიმიური რეაქციების ინიცირების თანამედროვე ფიზიკური მეთოდები

როგორც ცნობილია, ქიმიური რეაქციების ძირითად მაინიცირებელ წყაროს სითბური ზემოქმედება (სარეაქციო ნარევის გაცხელება) წარმოადგენს. ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს სითბური ენერგიის ქიმიურ ენერგიად გარდაქმნის შედეგად არსებული ბმების დარღვევას და ახალი, უმეტესწილად უფრო მტკიცე ბმების წარმოქმნას.

სითბური ზემოქმედების გარდა, ნივთიერების რეაქციისუნარიანობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ხილული და ულტრაიისფერი სინათლე, ლაზერული და სხვადასხვა ტიპის მაიონიზირებელი გამოსხივება, მაღალი და ზემაღალი წნევები, მექანიკური ზემოქმედება და სხვ.

ქიმიურ რეაქციებზე სინათლის ზემოქმედებას (ხილულის და ულტრაიისფერის) შეისწავლის ქიმიის განსაკუთრებული დარგი – ფოტოქიმიკა. ფოტოქიმიური პროცესები ძალიან მრავალფეროვანია. ფოტოქიმიური მოქმედების დროს მორეაგირე ნივთიერების მოლეკულები, შთან-

თქვენ რა სინათლის კვანტებს, ალიგზნებიან და გარდაიქმნებიან იონებად ან თავისუფალ რადიკალებად (იხ. არაორგანული ქიმიის კურსი, HCl-ის და HBr-ის სინთეზი მარტივი ნივთიერებებიდან). ფოტოქიმიური გამოკვლევები დიდ თეორიულ ინტერესს იწვევს. საკმარისია შევნიშნოთ, რომ ჯაჭვური პროცესების თეორია, თანამედროვე წარმოდგენები ჯაჭვური რეაქციების მექანიზმის, როგორც ელემენტარული პროცესების ერთობლიობის შესახებ, შემუშავდა ფოტოქიმიური რეაქციების შესწავლასთან დაკავშირებით.

ფოტოქიმიური პროცესები უდევს საფუძვლად ფოტოგრაფიას – სინათლის ზემოქმედებით შუქმგრძობიარე მასალებზე (მაგალითად, პერცხლის ქლორიდსა და ბრომიდზე) გამოსახულების მიღებას.

მრეწველობაში ფართოდ გამოიყენება ფოტოქლორირების, ფოტოსულფოქლორირების და სულფოდაჟანგვის ჯაჭვური რეაქციები. შემუშავებულია პოლიმერული ფისებისა და ბოჭკოების ფოტოქიმიური სინთეზის და მოდიფიცირების სამრეწველო ხერხები. ფოტოქიმია უშუალოდ დაკავშირებულია ერთ-ერთ მნიშვნელოვან სამეცნიერო-ტექნიკურ პრობლემასთან – ენერჯის ალტერნატიული წყაროს – მზის ენერჯის გამოყენებასთან.

რეაქციების სტიმულირებისათვის (ინიცირებისათვის) სხივური ენერჯის გამოყენების თანამედროვე, არატრადიციულ მეთოდებს მიეკუთვნება **ლაზერული გამოსხივების გამოყენება**. ლაზერი წარმოქმნის კოჰერენტულ ოპტიკურ გამოსხივებას. ეს არის იძულებითი გამოსხივება, რომელიც ხასიათდება ერთი სიხშირის, ფაზის, პოლარიზაციის მქონე ფოტონების გამოსხივებით, რადგანაც ამ დროს აღძრული კოჰერენტული გამოსხივების მახასიათებლები მთლიანად ემთხვევა გარეგანი აღმგზნები ტალღის მახასიათებელს.

ცნობილია სხვადასხვა ტიპის ლაზერები, რომლებიც ასხივებენ სინათლის სხვადასხვა უბანში: ულტრაიისფერი (უი), ხილული, ინფრანითელი (ინ). მაგალითად, იმპულსური ლალის კრისტალზე მიღებული ლაზერი ასხივებს კოჰერენტულ სხივს $\lambda = 690$ ნმ (0.69 მკმ) (ნითელი სინათლე), აირის ლაზერები ასევე სხვადასხვა უბანზე ასხივებს:

ა) ჰელიუმ-ნეონის $\lambda = 633$ ნმ (0.633 მკმ) (ნითელი) და $\lambda = 1150$ ნმ (1.15 მკმ) (ინფრანითელი).

ბ) არგონის $\lambda = 488$ ნმ (0.488 მკმ) (ლურჯი) და $\lambda = 510$ ნმ (0.510 მკმ) (მწვანე).

გ) ჰელიუმ-კადმიუმის $\lambda = 440$ ნმ (0.440 მკმ) (იისფერი) და ა.შ.

ქიმიური პროცესების ლაზერული ინიცირება შეიძლება მოხდეს როგორც ლაზერული ფოტოქიმიური გზით, ისე წმინდა ლაზერული თერმული ზემოქმედით. ამ მეთოდისათვის დამახასიათებელია მთელი რიგი უნიკალური მხარეებისა, რასაც მოკლებულია სინათლის ჩვეულებრივი წყაროებით ფოტოქიმიური ინიცირების მეთოდები. ქიმიური რეაქციების ლაზერული ფოტოქიმიური ინიცირებისათვის ყველაზე მნიშვნელოვანი თვისებაა სინათლის ენერჯის ძლიერი ნაკადის გამოსხივება ვიწრო სპექტრულ ინტერვალში. განსაზღვრული სიგრძის ტალღის გამოსხივების გამოყენების დროს, რომელიც შთაინთქმება რეაგენტებით, მაგრამ არ მოქმედებენ მინარეველებზე, შეიძლება განვახორციელოთ შერჩევითი (კონკურენტული) რეაქცია. მაგალითად, მეთილის და

დეიტერირებული მეთილის სპირტისა და ბრომის ნარევის ლაზერული დასხივების დროს ხდება მხოლოდ CH_3OH -ის ბრომირება და არა CD_3OD -ის, ვინაიდან დასხივების შედეგად ხდება CH_3OH -ის მოლეკულების სელექტიური აღზნება, რომლებიც ადვილად შედიან ბრომთან რეაქციაში, მაშინ როდესაც CD_3OD -ის მოლეკულები ამ პირობებში არ აღიგზნებიან და არ განიცდიან ფოტოქიმიურ გარდაქმნას, ე.ი. ამ მეთოდით შეიძლება დავაცილოთ CH_3OH და CD_3OD .

ლაზერული სინათლის იმპულსებით არაგამჭვირვალე მყარი სხეულების დასხივებისას ადგილი აქვს მათ ინტენსიურ, სწრაფ გაცხელებას, ნივთიერების ორთქლად ქცევას, ხოლო დიდი სიმძლავრის დასხივების დროს – პლაზმის წარმოქმნას. ამრიგად, ლაზერული გამოსხივება შეიძლება გამოყენებულ იქნას მაღალტემპერატურული და პლაზმო-ქიმიური პროცესების ინიცირებისათვისაც, არააქროლადი ნივთიერების აქროლებისათვის და დაშლისათვის და სხვა. მაგალითად, ალსანიშნავია წყალბადის ატმოსფეროში სილიციუმსა და გერმანიუმზე ლაზერული სითბური ზემოქმედების დროს შესაბამისად, SiH_4 -ის და GeH_4 -ის მიღება, რასაც ლაზერული ტექნოლოგიებისა და ტექნიკის განვითარების კვალდაკვალ დიდი პერსპექტივა გააჩნია.

მძლავრი ლაზერული გამოსხივების დახმარებით განხორციელებულია გრაფიტიდან და წყალბადიდან სხვადასხვა ნახშირწყალბადის სინთეზი. ინიცირების რეაქციების „ჩვეულებრივი“ მეთოდების გამოყენების დროს მსგავსი სინთეზები შეუძლებელია. ლაზერული გამოსხივების დროს განხორციელებულია აგრეთვე გრაფიტიდან ალმასის სინთეზი. გრაფიტის ალმასად გარდაქმნისათვის, როგორც ცნობილია, აუცილებელია საკმაოდ მაღალი ტემპერატურა და ზემალალი წნევა.

განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ლაზერული გამოსხივების გამოყენება სხვადასხვა ნივთიერების თვისებით და რაოდენობით ანალიზში მათი მონაწილეობით ქიმიური რეაქციების მექანიზმების შესწავლის დროს.

რენტგენის სხივები, Γ -სხივები, ნეიტრონების და ელექტრონების ნაკადი და სხვა მაღალენერგეტიკული გამოსხივება აგრეთვე იწვევს ნივთიერებაში ღრმა ფიზიკურ და ქიმიურ ცვლილებებს და ახდენს მრავალრიცხოვანი რეაქციის ინიცირებას.

ამრიგად, მაიონიზირებელი გამოსხივების მოქმედების დროს ჟანგბადი წარმოქმნის ოზონს, ალმასი გადაიქცევა გრაფიტად, მანგანუმის ოქსიდები „გამოყოფენ“ ჟანგბადს, ჟანგბადის არეში SO_2 გარდაიქმნება SO_3 -ად, ხორციელდება წყლის რადიოლიზი, რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება მოლეკულური წყალბადი, ჟანგბადი და წყალბადის პეროქსიდი, თავისუფალი რადიკალები და მოლეკულური იონები, რომელთაც თავის მხრივ, აგრეთვე შეუძლიათ გამოიწვიონ სხვა რთული ქიმიური გარდაქმნები.

ქიმიურ პროცესებს, რომელიც მიმდინარეობს სხვადასხვა მაიონიზირებელი გამოსხივების ზემოქმედებით, სწავლობს რადიაციული ქიმია. რადიაციულ-ქიმიური რეაქციები ფართოდ გამოიყენება მაღალმოლეკულური ორგანული ნივთიერებების სინთეზისათვის და მათი სტრუქტურის მიზნობრივი შეცვლისათვის.

ქიმიურ გარდაქმნებს, რომელიც აღიძვრება სხვადასხვა დინამიური მექანიკური ზემოქმედებით, შეისწავლის ქიმიის შედარებით ახალი დარგი – ქიმიური მექანიკა. ელემენტარული მექანიკურ-ქიმიური აქტი

ანის სწავლით დასრულებული პირების რაოდენობა მეტანოკური ძალების შე-
მოქმედებით, რომელთა დახმარებით "ნარმოქმნილი მილეკულების" ნაბნეწრე-
ვებში ახილვით მონაწილეობის საშუალებას უზრუნველყოფს.

მეტანოკური-ქიმიური ცვლილებაში შეიძლება გამოვსახოთ მათი
აგრეთვე, ზოგიერთი ნაბნეწრის სახეობის და ორბნეწრის მდგრადობის
სტრუქტურის და თვისებების შესახებ აქვთ განხილვის.

ნივთიერებები ასევე გამოვსახის აქვთ, ევოლუციური უნარების შექ-
ვის მოქმედებით. ამის მაგალითი უნდა იქნას "ნარმოქმნილი მილეკულების"
სტრუქტურული მოდიფიკაციების სახეობის შესახებ, რომლებიც
ალმასად გარდაქმნა, ბორის ნიტრიდის ბორის ნიტრიდის და ა.შ.

შეიქმნა ახალი დარგი, ე.წ. დარტყმითი უნარების შესახებ, რომელიც
სხეულებისა და სითხეების ძლიერი დარტყმითი ცვლილების შედეგად
დროს, რომლებიც გენერირდება, მაგალითად, ზოგიერთი უნარებისა და
ნივთიერების დეტონაციით აღეთქვით და ა.შ.

ნივთიერების დეტონაციით აღეთქვით და ა.შ. ნარმოქმნილი მილეკულების
დალი ნივთიერების ვითარდება. ამასთან, ნარმოქმნილი მილეკულების
რი, ისე იონური ტიპის აქტიური ნაწილაკები. ნივთიერების და დარტყმითი
ცვლილების გატარების შედეგი შეიძლება იყოს ახალი ნივთიერების
დაქუცმაცება-დაშლა შედარებით უფრო მარტივად ნაბნეწრის
ქით, უფრო რთული სტრუქტურის (მაგალითად, ანთროცენის) მოლი-
მერული ჯაჭვების წარმოქმნით. ამის მაგალითია დიფენილის ცვლილის
გავლის შემდეგ ნედი კაუჩუკის სწრაფი გარდაქმნა ცვლილების რე-
ზინად. ასევე საინტერესოა დარტყმითი ცვლილების შედეგად
გადამინომოყვების სწრაფი გარდაქმნა პოლიმერულად და ა.შ.

დარტყმითი ცვლილის ნივთიერებაში გაკლით და ახალი ნივთიერების
სითბური ეფექტი საშუალებას იძლევა განხილოთ ცვლილება იქნა შეცვლების
შედულება, რომლებიც მკვეთრად განსხვავდება ალმას და დიფენილის
ტემპერატურებით (მაგალითად, ვოლფრამი და მანკანუმი) და რომელთა
შედულება (შენადნობების მიღება) სხვა მეთოდებით გვიწინდება.

სერიოზული პერსპექტივები ისახება სხვადასხვა სტრუქტურულ-ფიზი-
ური გარდაქმნების განსახორციელებლად (მაგალითად, C-H და C-C ბნების
გააქტიურება, იზომერიზაცია და სხვ.) ულტრაბერძნის გამოყენებით. რაც
ძირითადად, შესაბამისი ტექნიკის განვითარებასთან არის დაკავშირებული.

ახალი, პროგრესული, ე.წ. ზესუფთა ტექნოლოგიების მიზნობრივი
დაკავშირებით მუშავდება ნივთიერების რეაქციის უნარის რეაქციის
მიმართული რეგულირების პრინციპულად ახალი მეთოდები, რომლებიც
სულ უფრო ინტენსიურად შეისწავლება პროცესები, რომლებიც ნივთი-
ერებებზე სხვადასხვა ფიზიკური ზემოქმედების დროს მიდრეკილია.

13.8. თავისუფალი რადიკალები

თავისუფალრადიკალური რეაქციები

თავისუფალრადიკალური ჯაჭვური რეაქციები

ტიპები და მიმდინარეობის სპეციფიკა

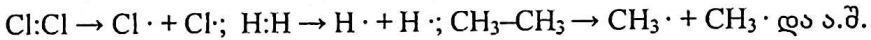
რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს:

- ა) მილეკულებს შორის;
- ბ) იონებს შორის;

- გ) მოლეკულებსა და იონებს შორის;
- დ) მოლეკულებსა და თავისუფალ რადიკალებს შორის;
- ე) თავისუფალ რადიკალებს შორის.

თავისუფალი რადიკალები არამდგრადი ნაწილაკებია (ატომი ან ატომთა ჯგუფი გაუნწყვილებელი ელექტრონით – $\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{OH}$ და ა.შ.), რომლებიც წარმოიქმნება კოვალენტურ მოლეკულებზე სხვადასხვა ფიზიკური (თერმული, ულტრაიისფერი და ლაზერული სხივები ან ულტრაბგერები, Γ -სხივები, დიდი მექანიკური დატვირთვები და სხვ.) ან ქიმიური ზემოქმედებისას.

თავისუფალი რადიკალები (ან უბრალოდ რადიკალები), ქიმიური ბმის ჰომოლიტური დარღვევით წარმოიქმნება, მაგალითად:

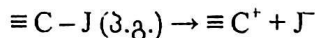


თავისუფალ რადიკალებს აქვთ რა ჭარბი ენერგია, გამოირჩევიან მაღალი რეაქციისუნარიანობით და მთელ რიგ ქიმიურ რეაქციებში არსებით როლს ასრულებენ. რეაქციებს რადიკალების მონაწილეობით თავისუფალრადიკალური (ან უბრალოდ, რადიკალური) ეწოდება. მისი მაგალითებია, წყალბადის ჟანგბადთან, ქლორთან და ბრომთან ურთიერთქმედება, ეთილენის და პროპილენის პოლიმერიზაცია პეროქსიდების თანდასწრებით, ნახშირწყალბადების და მთელი რიგი მაღალმოლეკულური ნაერთების ფოტოქიმიური, რადიაციული, თერმული, მექანიკური და თერმომექანიკური დესტრუქცია და სხვ.

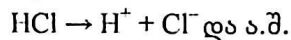
თავისუფალრადიკალურია თუ არა რეაქცია, შეიძლება დადგინდეს იმ პირობების შესწავლით, რომელშიც რეაქცია მიმდინარეობს. თავისუფალრადიკალური რეაქციები:

1. კატალიზდება სხივადი ენერგიით (მაგალითად, ლაზერული ან Γ -სხივებით), მაღალი ტემპერატურით ან იმ ნივთიერებებით, რომლებიც რეაქციის პირობებში იშლება სხვა თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით.
2. მუხრუჭდება ისეთი ნივთიერებებით, რომლებიც ადვილად რეაგირებს თავისუფალ რადიკალებთან (ინჰიბიტორები).
3. ხშირად ავტოკატალიზური ხასიათისაა და აქვს ინდუქციის პერიოდი.
4. მიმდინარეობს აირად ფაზაში ან არაპოლარულ გამხსნელში.

ქიმიური ბმის ჰეტეროლიტური დარღვევით იონები წარმოიქმნება. მაგალითად, C – J ბმის გახლეჩა პოლარულ გარემოში:



ბმის ჰეტეროლიტურ დარღვევას აქვს აგრეთვე ადგილი HCl-ის წყალში გახსნისას (იონიზაცია):



უშუალოდ ვალენტურად ნაჯერ მოლეკულებს შორის რეაქცია შედარებით იშვიათ მოვლენას წარმოადგენს. რეაქციების უმრავლესობა, განსაკუთრებით აირად ფაზაში, თავისუფალი რადიკალების მონაწილეობით, ჯაჭვური მექანიზმით (თავისუფალრადიკალური ჯაჭვური რეაქციები) მიმდინარეობს. ჯაჭვური რეაქციებისათვის საჭირო აქტივა-

ციის ენერგია ბევრად უფრო ნაკლებია, ვიდრე ვალენტურად ნაჯერი მოლეკულების რეაქციების შემთხვევაში.

ჯაჭვურია რეაქციები, რომლებიც ინიცირების სტადიაზე მინიჭებული ენერგიის ხარჯზე მიმდინარეობს, რის შედეგადაც აღიძვრება ელემენტარული აქტების (რეაქციების) ჯაჭვი.

ჯაჭვური რეაქციის ძირითადი ელემენტარული სტადიებია:

1. აქტიური ცენტრების (თავისუფალი რადიკალების) წარმოქმნა ანუ ჯაჭვის ინიცირება;

2. ჯაჭვის ზრდა;

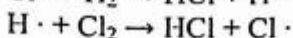
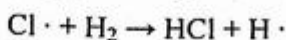
3. ჯაჭვის განყვეტა.

ჯაჭვური რეაქციის მაგალითია ქლორის ფოტოქიმიური შეერთება წყალბადთან, რომელიც შემდეგი მექანიზმით მიმდინარეობს:

აქტიური ცენტრების წარმოქმნა ანუ ჯაჭვის ინიცირება:



ჯაჭვის ზრდა:



ჯაჭვის განყვეტა:



ჯაჭვის განყვეტა შეიძლება გამოიწვიოს ნივთიერებებმა, რომლებსაც თავისუფალი რადიკალების შეკავშირების უნარი გააჩნიათ, მაგალითად, ფენოლებმა, ამინებმა, ზოგიერთი ცვალებადი ვალენტობის მეტალის მარილებმა და ა.შ.

ჯაჭვური რეაქციები, ხშირ შემთხვევაში, უფრო რთულად მიმდინარეობს და შესაძლებელია ადგილი ჰქონდეს სხვა ელემენტარული სტადიების მიმდინარეობასაც, მაგალითად, ჯაჭვის გადაცემის რეაქციას (სხვა მოლეკულებზე, გამხსნელზე, რადიკალების გენერაციის უნარის მქონე მინარევებზე და ა.შ.). ამიტომ ჯაჭვური რეაქციების კინეტიკური განტოლებები საკმაოდ რთულია და მასში აისახება ყველა იმ პროცესის წვლილი, რასაც შეიძლება ადგილი ჰქონდეს პროცესის მიმდინარეობისას.

ზემოთ განხილული უმარტივესი შემთხვევისათვის ჯაჭვის ზრდის რეაქციის კინეტიკურ განტოლებას ექნება შემდეგი სახე:

$$v_{\text{ზრ}} = k'[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k''[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2]$$

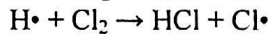
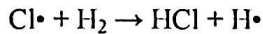
რეაქციის მიმდინარეობისას $\text{H}\cdot$ შეიძლება მიუახლოვდეს Cl_2 -ის მოლეკულას ქიმიური ბმის გასწვრივ და არა მის მართობულად.

იმ შემთხვევაში, როდესაც $\text{H}\cdot$ უახლოვდება Cl_2 -ის მოლეკულას ქიმიური ბმის გასწვრივ, მაშინ $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ თითქმის არ მოითხოვს აქტივაციის ენერგიას, ე.ი. ეს რეაქცია თითქმის ყოველი ასეთი დაჯახების დროს წავა. მონორადიკალსა და ვალენტურად ნაჯერ მოლეკულას შორის ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული პროდუქტები ჩვეულებრივად შეიცავს ახალ თავისუფალ რადიკალს. ამის მიზეზი შემდეგია: თავისუფალი რადიკალი და ვალენტურად ნაჯერი მოლეკულა წარმოად-

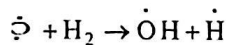
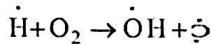
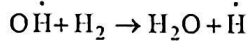
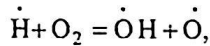
გენს სისტემას გაუწყვილებელი სავალენტო ელექტრონებით. ვინაიდან რეაქციის გამო ელექტრონების რიცხვი უცვლელი რჩება, ამიტომ თითო ელემენტარული რეაქციის პროდუქტები თითო თავისუფალ რადიკალს მაინც შეიცავენ. ამრიგად, რადიკალისა და მოლეკულის ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება თავისუფალი რადიკალი, რომელიც კვლავ ახალ რადიკალს წარმოქმნის და ა.შ. ამრიგად აღიძვრება ერთი და იმავე ელემენტარული აქტების თანმიმდევრული წყება და განვითარდება ჯაჭვური რეაქცია.

როდესაც ყოველი ელემენტარული აქტის შემდეგ თითო რადიკალის რეაქციაში შესვლის შედეგად ერთი რადიკალი მიიღება, გვექნება მარტივი, არაგანშტოებული რეაქცია.

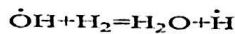
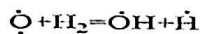
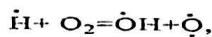
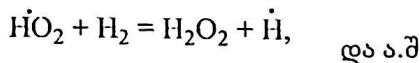
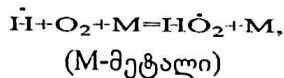
არაგანშტოებული ჯაჭვებია:



როდესაც რეაქციაში ერთი რადიკალის შესვლის შედეგად ორი ან სამი რადიკალი მიიღება, სარეაქციო ჯაჭვი განშტოვდება. თუ განშტოება ყოველი მომდევნო ელემენტარული რეაქციის შედეგად მიიღება, ჯაჭვური რეაქცია „ხშირად განშტოებული“ იქნება. ხშირად განშტოებული ჯაჭვის მაგალითია წყალბადის დაჟანგვა დაბალ წნევაზე (500°C):



იმ შემთხვევაში, როდესაც განშტოება არა ყოველი მომდევნო ელემენტარული რეაქციის დროს მიიღება, სარეაქციო ჯაჭვი „იშვიათად განშტოებული“ იქნება. იშვიათად განშტოებული ჯაჭვის მაგალითია წყალბადის დაჟანგვა მაღალ წნევაზე (500°C):



რეაქციის ზოგიერთი პროდუქტის მოლეკულები ადვილად იშლება რადიკალებად. როცა განშტოებას ასეთი ლაბილური მოლეკულური პროდუქტი განაპირობებს, მიიღება ე.წ. „გადაგვარებული განშტოება“. მაგალითად, გადაგვარებული განშტოებული ჯაჭვია:



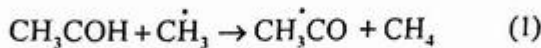
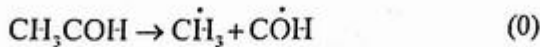
ვინაიდან უფრო სააღბათოა წარმოქმნილი პეროქსიდის სხვა გზით დაშლა, რომლის დროსაც არ მიიღება თავისუფალი რადიკალები, ამიტომ განშტოება მეტად იშვიათი იქნება, რაც გადაგვარებულ ჯაჭვებს განაპირობებს.

13.8. 1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე და მექანიზმი

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ქიმიური რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მისი მიმდინარეობის მექანიზმზე. როგორც ვიცით, ქიმიური რეაქციების უმრავლესობა რთულია, რაც იმას ნიშნავს, რომ ისინი წარმოადგენენ ელემენტარული რეაქციების რიგს. მაგალითად, აცეტალდეჰიდის დაშლა მეთანისა და ნახშირბადის (II) ოქსიდად, სადაც თანაპროდუქტს წარმოადგენს ეთანი C_2H_6 :



მიეკუთვნება რთულ რეაქციებს და მოიცავს შემდეგ ძირითად ელემენტარულ რეაქციებს (წერტილი ფორმულის ზემოთ აღნიშნავს რადიკალს):



აქტიური შუალედური ნაწილაკების - $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ და $\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}$ რადიკალების დაგროვების სიჩქარეები ტოლია:

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_3]}{dt} = v_0 - v_1 + v_2 - 2v_3 = 0 \quad (13.31)$$

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CO}]}{dt} = v_1 - v_2 = 0 \quad (13.32),$$

სადაც $v_0 \div v_3$ არის შესაბამისი სტადიების სიჩქარეები. (13.31) და (13.32) ტოლობების შეკრებით მივიღებთ:

$$v_0 - 2v_3 = 0 \quad (13.33)$$

ნულოვანი სტადიის სიჩქარე უდრის:

$$v_0 = k_0[\text{CH}_3\text{COH}] \quad (13.34)$$

ხოლო მესამე სტადიისა:

$$v_3 = k_3[\dot{\text{C}}\text{H}_3]^2 \quad (13.35),$$

სადაც $[\overline{\text{CH}_3}]$ არის მეთილის რადიკალის კვაზისტაციონარული კონცენტრაცია. 13.34-ისა და 13.35-ის ჩასმით 13.33-ში მივიღებთ

$$k_0[\text{CH}_3\text{COH}] = 2k_3[\overline{\text{CH}_3}]^2 \quad (13.36)$$

(13.36) გამოსახულებიდან შეგვიძლია განვსაზღვროთ მეთილის რადიკალის კვაზისტაციონარული კონცენტრაცია:

$$[\overline{\text{CH}_3}] = \sqrt{\frac{k_0[\text{CH}_3\text{COH}]}{2k_3}} \quad (13.37)$$

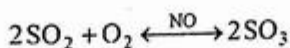
კონცენტრაციის მიღებული მნიშვნელობა საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ აცეტალდეჰიდის დაშლის ერთ-ერთი პროდუქტის – მეთანის წარმოქმნის კვაზისტაციონარული სიჩქარე:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = v_1 = k_1[\overline{\text{CH}_3}][\text{CH}_3\text{COH}] = k_1 \sqrt{\frac{k_0}{2k_3}} \cdot [\text{CH}_3\text{COH}]^{3/2} \quad (13.38).$$

(13.30) რეაქციის განტოლების მიხედვით მეთანის წარმოქმნის კინეტიკური რიგი ერთის ტოლი უნდა იყოს, მაგრამ აცეტალდეჰიდის დაშლის მექანიზმის გათვალისწინებით ის, როგორც 13.38 გამოსახულებიდან ჩანს, 3/2-ის ტოლია.

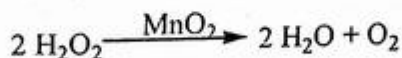
14. კატალიზი

კატალიზი ქიმიის დარგია, რომელიც სწავლობს კატალიზატორების მონაწილეობით მიმდინარე პროცესებს. კატალიზატორია ნივთიერება, რომელიც ცვლის ქიმიური რეაქციის სიჩქარეს, თვითონ კი რეაქციის შედეგად როგორც თვისებრივად, ისე რაოდენობრივად უცვლელი რჩება. კატალიზატორების რიცხვი ძალიან დიდია, ხოლო მათი კატალიზური აქტივობა – განსხვავებული. ქიმიურ რეაქციას, რომელიც მიმდინარეობს კატალიზატორის მეშვეობით, კატალიზური რეაქცია ეწოდება. რეაქციის სიჩქარის შეცვლას კატალიზატორის გავლენით კატალიზი ეწოდება. არჩევენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენურ კატალიზს. თუ საწყისი რეაგენტები და კატალიზატორი შეადგენს ერთ ფაზას, ე.ი. მათ შორის არ არის გამყოფი ზედაპირი, კატალიზი ჰომოგენურია. ჰომოგენური კატალიზის მაგალითს წარმოადგენს გოგირდის(IV) ოქსიდის (აირი) დაჟანგვა გოგირდის(VI) ოქსიდად (აირი) აზოტის(II) ოქსიდის (აირი) თანაობისას.:



დადგენილია, რომ ჰომოგენური კატალიზის დროს ქიმიური რეაქციის სიჩქარე კატალიზატორის კონცენტრაციის პროპორციულია.

როდესაც საწყისი რეაგენტები და რეაქციის პროდუქტი (პროდუქტები) ერთ ფაზაშია, ხოლო კატალიზატორი მეორეში, ე.ი. მათ შორის გამყოფი ზედაპირია, კატალიზი ჰეტეროგენურია. ჰეტეროგენური კატალიზის მაგალითს წარმოადგენს წყალბადის პეროქსიდის (თხევადი) დაშლა MnO_2 -ის კატალიზური მოქმედებისას:

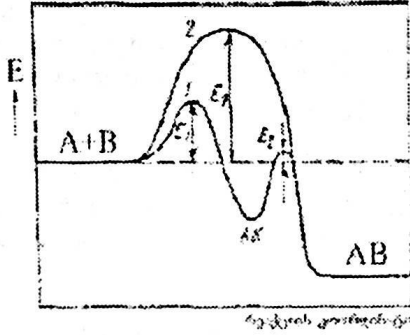


ზოგიერთი კატალიზატორი აჩქარებს რეაქციას. ასეთ პროცესს დადებითი კატალიზი, ან უბრალოდ კატალიზი ეწოდება. მაგალითად, ბერთოლეს მარილის დაშლა მანგანუმ(IV)-ის ოქსიდის თანაობისას ან რთული ეთერის სინთეზი მინერალური მჟავას თანაობისას. ზოგი კატალიზატორი ანელებს რეაქციას. ასეთ პროცესს ინჰიბირება ეწოდება, ხოლო თვით ნივთიერებებს, რომლებიც ამცირებენ რეაქციის სიჩქარეს – ინჰიბიტორები (კატალიზატორებისაგან განსხვავებით ინჰიბიტორები იხარჯება). მაგალითად, წყალბადის პეროქსიდის დაშლა გაცილებით ნელა მიმდინარეობს მცირე რაოდენობით გოგირდმჟავას თანაობისას, ხოლო ჰაერის ჟანგბადით ნატრიუმის სულფიტის ხსნარის დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარე საგრძნობლად კლებულობს ეთილის სპირტის თანაობისას. ინჰიბიტორებით შესაძლებელია არასასურველი პროცესის თავიდან აცილება.

კატალიზატორებად იყენებენ ქიმიური ბუნებითა და შედგენილობით სრულიად განსხვავებულ ნაერთებს: მეტალებს (უფრო ხშირად გარდამავალ მეტალებს), მეტალთა და არამეტალთა ოქსიდებს, ჰიდროქსიდებს, მჟავებსა და ფუძეებს და ა.შ. განსაკუთრებით მალალი

აქტივობით გამოირჩევა ზოგიერთ ნივთიერებათა ნარევიები - ე.წ. შერეული კატალიზატორები.

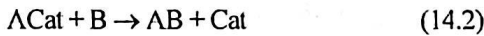
ცალკე აღნიშვნის ღირსია ფერმენტები ანუ ენზიმები, რომელთაც ხშირად ბიოკატალიზატორებს უწოდებენ. ისინი ცილოვანი ბუნების ნივთიერებებია და წარმართავენ ქიმიურ რეაქციებს ბიოლოგიურ სისტემებში ცოცხალი ორგანიზმის ნორმალური ფუნქციონირებისათვის საჭირო სიჩქარით.



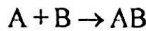
ნახაზი. 14.1. კატალიზატორით (1) და უკატალიზატოროდ (2) მიმდინარე რეაქციების ენერგეტიკული დიაგრამა

კატალიზატორების მოქმედება დამყარებულია რეაქციის აქტივაციის ენერჯიის ანუ ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლის შემცირებაზე.

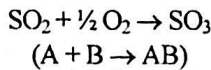
ჰომოგენური კატალიზის დროს კატალიზატორის მოქმედების მექანიზმი აიხსნება ამ უკანასკნელსა და ერთ-ერთ რეაგენტს შორის შუალედური ნაერთის წარმოქმნით. მაგალითად, თუ $A + B \rightarrow AB$ რეაქციას, რომელიც ნელა მიმდინარეობს, ჩავატარებთ კატალიზატორის თანაობისას, მაშინ კატალიზატორი შევა რეაქციაში ერთ-ერთ საწყის ნივთიერებასთან და წარმოქმნის არამდგრად შუალედურ ნაერთს: $A + Cat \rightarrow ACat$ (14.1). ეს რეაქცია სწრაფად მიმდინარეობს, რადგან ამ პროცესის აქტივაციის ენერჯია მცირეა (ნახ. 14.1). წარმოქმნილი შუალედური ნაერთი ურთიერთქმედებს მეორე საწყის ნივთიერებასთან და კატალიზატორი თავისუფალი სახით გამოიყოფა:



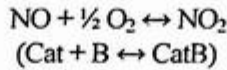
ამ პროცესის აქტივაციის ენერჯია მცირეა და ის საკმარისად სწრაფად წარმართება. თუ შევაჯამებთ (14.1) და (14.2) განტოლებებს, მივიღებთ:



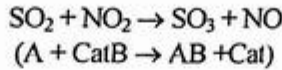
მოვიყვანოთ კონკრეტული მაგალითი - გოგირდ(IV)-ის ოქსიდის გოგირდ(VI)-ის ოქსიდად დაჟანგვა აზოტ(II)-ის ოქსიდის (კატალიზატორი) თანაობისას:



სარეაქციო არეში კატალიზატორის შეტანისას ხდება შუალედური ნაერთის წარმოქმნა:



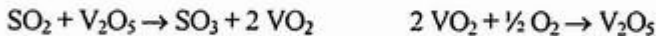
და შემდეგ:



ჰეტეროგენური კატალიზის დროს მორეაგირე ნივთიერებები და კატალიზატორი სხვადასხვა ფაზაშია. მაგალითად, წყალბადის პეროქსიდის დაშლა მანგანუმ(IV)-ის ოქსიდის თანაობისას ან ამიაკის დაჟანგვა პლატინის კატალიზატორით.

ჰეტეროგენური კატალიზის ასახსნელად უფრო ხშირად იყენებენ კატალიზის ე.წ. ადსორბციულ თეორიას. ადსორბცია არის ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მოლეკულათა თავმოყრა. ცნობილია ადსორბციის ორი ტიპი – ფიზიკური და ქიმიური. ფიზიკური ადსორბციის დროს ხდება მყარი ნივთიერების არაერთგვაროვან ზედაპირზე არსებული ე.წ. აქტიური ცენტრების მიერ შთანთქმული მოლეკულების დაკავშირება ვანდერ-ვაალსური ძალებით, ქიმიური ადსორბციის ანუ ქემოსორბციის დროს კი მოლეკულათა დაკავშირება აქტიურ ცენტრებთან ხორციელდება ქიმიური ბმებით.

ჰეტეროგენური კატალიზის დროს კატალიზატორის აქტიურ ცენტრებზე ხდება მორეაგირე ნივთიერებათა მოლეკულების ფიზიკური ადსორბცია. აქტიურ ცენტრებზე მათი კონცენტრაციის ზრდა იწვევს რეაქციის აჩქარებას. მაგრამ სიჩქარის გაზრდის ძირითადი მიზეზი მაინც ადსორბირებული მოლეკულების ქიმიური აქტივობის ზრდაა. კატალიზატორის გავლენით ადსორბირებულ მოლეკულებში სუსტდება ატომებს შორის კავშირი და ისინი უფრო რეაქციისუნარიანნი ხდებიან. მეორე მხრივ, მიაჩნიათ, რომ ჰომოგენური კატალიზის ანალოგიურად, ზოგიერთი ჰეტეროგენური კატალიზის დროსაც ხდება არამდგრადი შუალედური ნაერთების წარმოქმნა. მაგალითად, გოგირდ(IV)-ის ოქსიდის დაჟანგვისას გოგირდ(VI)-ის ოქსიდად ვანადიუმის პენტაოქსიდის კატალიზატორად გამოყენებისას მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



პროცესის დამთავრების შემდეგ ხდება წარმოქმნილი რეაქციის პროდუქტების დესორბცია კატალიზატორის ზედაპირიდან.

უნდა აღინიშნოს, რომ კატალიზური რეაქციების ასახსნელად მოყვანილი სქემები ძლიერ გამარტივებულია. სინამდვილეში პროცესები გაცილებით უფრო რთულად მიმდინარეობს.

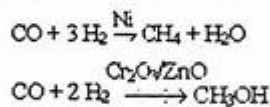
თუ რაიმე ნივთიერება ამცირებს ან სრულიად სპობს კატალიზატორის აქტივობას (ახდენს კატალიზატორის მოქმედების ბლოკირებას), ასეთ ნივთიერებას კატალიზურ შხამს უწოდებენ. მაგალითად, პლატინის კატალიზატორისათვის კატალიზური შხამებია დარიშხანის, ვერცხლისწყლისა და ტყვიის ნაერთები. რკინის კატალიზატორისთვის კატალიზურ შხამს წარმოადგენს ჟანგბადი და გოგირდი. კატალიზატორის მონამვლა შეიძლება აიხსნას მისი ურთიერთქმედებით კატალიზურ შხამებთან: კატალიზური შხამი ადსორბირდება აქტიურ ცენტრებზე, მასთან უფრო მდგრად ნაერთს წარმოქმნის, ვიდრე მორეაგირე ნივთი-

რებები. როცა ყველა აქტიური ცენტრი დაკავებული აღმოჩნდება კატალიზური შხამით, რეაქცია შეწყდება. საწარმოო პირობებში მორეაგირე ნივთიერებებს წინასწარ ზედმინეწით ასუფთავებენ კატალიზური შხამებისაგან, ხოლო კატალიზური შხამით გაჭუჭყიანებულ კატალიზატორებს რეგენერაციას უკეთებენ (ალადგენენ).

ზოგიერთი ნაერთი კატალიზატორის მოქმედებას აძლიერებს (კატალიზატორს ააქტიურებს), თუმცა თვითონ მოცემული რეაქციის კატალიზატორს არ წარმოადგენს. ასეთ ნივთიერებებს პრომოტორებს უწოდებენ. მაგალითად, რკინისა და ალუმინის დამატებით ზრდიან პლატინის კატალიზატორის აქტივობას, კალიუმისა და ალუმინის ოქსიდების დამატებით – რკინის აქტივობას; ტუტე მეტალების სულფატები მნიშვნელოვნად ზრდიან V_2O_5 -ის კატალიზურ აქტივობას და ა.შ.

კატალიზური რეაქციების წარმართვა ძალიან მაღალ ტემპერატურებზე არ შეიძლება. ამ დროს კატალიზატორში ხდება სტრუქტურული, ზოგ შემთხვევაში ქიმიური ცვლილებები. რაც შეეხება ფერმენტებს, მათი აქტივობა მაქსიმალურია ადამიანის სხეულის ტემპერატურაზე ($37^{\circ}C$). $50^{\circ}C$ -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ხდება მათი ინაქტივაცია.

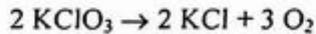
კატალიზატორისათვის დამახასიათებელია სპეციფიკურობა (შერჩევითობა). ერთი და იმავე ნივთიერებებიდან განსხვავებული კატალიზატორების გამოყენებით შეიძლება სხვადასხვა პროდუქტის სინთეზი. მაგალითად, ნახშირბად(II)-ის ოქსიდის წყალბადთან ურთიერთქმედების დროს ნიკელის (Ni) კატალიზატორის თანაობისას მიიღება მეთანი, ხოლო ქრომ-თუთიის (Cr_2O_3/ZnO) კატალიზატორის გამოყენებით – მეთანოლი:



ერთი და იგივე რეაქცია შეიძლება სხვადასხვა კატალიზატორის გამოყენებით წარმართოს. მაგალითად, გოგირდ(IV)-ის ოქსიდის დაჟანგვა გოგირდ(VI)-ის ოქსიდად მიმდინარეობს როგორც პლატინის, ისე რკინა(III)-ის ოქსიდის ან ვანადიუმ(V)-ის ოქსიდის თანაობისას. ამავე დროს, ერთი და იგივე ნივთიერება შეიძლება იყოს სხვადასხვა რეაქციის კატალიზატორი. მაგალითად, პლატინა გამოიყენება კატალიზატორად ორგანულ ნაერთთა ჰიდრირებისა და დეჰიდრირების რეაქციებში, ჟანგვის რეაქციებში (ამიაკის კატალიზური ჟანგვა, გოგირდოვანი აირის ჟანგვა) და სხვა.

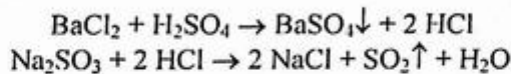
15. ქიმიურ რეაქციათა შექცევადობა. ქიმიური ნონასწორობა

ქიმიური რეაქციები შეიძლება დავყოთ ორ ჯგუფად – შექცევად და შეუქცევად რეაქციებად. შეუქცევადი რეაქცია მხოლოდ ერთი მიმართულებით მიმდინარეობს და მთავრდება მორეაგირე ნივთიერებების რეაქციის პროდუქტებად სრული გარდაქმნით. მაგალითად, თუ კალიუმის ქლორატს (ბერთოლეს მარილს) გავახურებთ, იგი დაიშლება შემდეგი განტოლების მიხედვით:

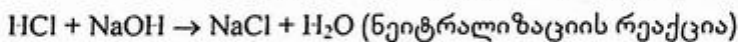


ეს რეაქცია მხოლოდ მაშინ შეწყდება, როცა კალიუმის ქლორატი მთლიანად დაიშლება. კალიუმის ქლორიდის ხსნარში ჟანგბადის გატარებით ისევ კალიუმის ქლორატის მიღება შეუძლებელია. ეს იმაზე მეტყველებს, რომ მოცემული რეაქცია შეუქცევადია. შეუქცევადია რეაქციები, რომელთა მიმდინარეობისას:

ა) რეაქციის ერთ-ერთი პროდუქტი ტოვებს სარეაქციო არეს – გამოიყოფა ნალექის ან აირის სახით:



ბ) წარმოიქმნება მცირედ დისოცირებული ნივთიერება:



გ) გამოიყოფა დიდი რაოდენობის ენერგია:



ქიმიურ რეაქციათა უმეტესობა შექცევადია (დამოკიდებულია სათანადო პირობების შერჩევაზე).

შექცევადია რეაქცია, რომელიც ერთსა და იმავე პირობებში, ერთდროულად, ორი ერთმანეთის საწინააღმდეგო მიმართულებით მიმდინარეობს. ასეთ რეაქციათა გამომსახველ განტოლებებში ერთმანეთის საპირისპიროდ მიმართულ ისრებს იყენებენ, რაც რეაქციის ორივე მიმართულებით მიმდინარეობას ნიშნავს. მაგალითად, A და B ნივთიერებებს შორის მიმდინარე შექცევადი რეაქციის განტოლება ასე დაიწერება:



შექცევადი რეაქცია მიმდინარეობს არა ბოლომდე, არამედ, ქიმიური ნონასწორობის დამყარებამდე. პროცესის დასაწყისში, როდესაც რეაგენტთა კონცენტრაციები მაღალია, პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე მაქსიმალურია:

$$v_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad (15.1)$$

რეაქციის პროცესში საწყის ნივთიერებათა კონცენტრაციების შემცირებასთან ერთად პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე თანდათან კლებუ-

ლობს. ამასთანავე, რეაქციის პროდუქტების დაგროვებასთან ერთად შებრუნებული რეაქციის სიჩქარე თანდათან იზრდება:

$$v_2 = k_2 C_D^d \cdot C_E^e \quad (15.2)$$

გარკვეულ მომენტში ორი ურთიერთსაპირისპირო რეაქციის სიჩქარე ერთმანეთს გაუტოლდება და დამყარდება ქიმიური წონასწორობა.

ქიმიური წონასწორობა მორეაგირე ნივთიერებათა სისტემის ისეთი მდგომარეობაა, როდესაც დროის ერთეულში თითოეული ნივთიერების იმდენივე მოლეკულა წარმოიქმნება, რამდენიც იხარჯება. რადგან ქიმიური წონასწორობის დროს $v_1 = v_2$, ამიტომ:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[D]^d[E]^e$$

საიდანაც:

$$[D]^d[E]^e/[A]^a[B]^b = k_1/k_2 = K \quad (15.3)$$

ამ გამოსახულებებში [A], [B], [D] და [E] მორეაგირე ნივთიერებათა წონასწორობის კონცენტრაციებია (ისინი განსხვავდებიან ამ ნივთიერებათა არაწონასწორობის C_A, C_B, C_D, C_E კონცენტრაციებისაგან), ხოლო K – წონასწორობის მუდმივა. მაშასადამე, წონასწორობის მუდმივა არის მიღებული და აღებული ნივთიერებების წონასწორობის კონცენტრაციების ნამრავლთა ფარდობა (სტექიომეტრული კოეფიციენტების გათვალისწინებით).

ყოველი ქიმიური წონასწორობა ხასიათდება გარკვეული მნიშვნელობის წონასწორობის მუდმივით, რომელიც დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებათა ბუნებაზე, ტემპერატურაზე და არა მათ კონცენტრაციაზე.

წონასწორობის მუდმივას კავშირს ჯიბსის სტანდარტულ ენერჯიასთან აქვს შემდეგი უნივერსალური თანაფარდობის სახე:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (15.4)$$

სადაც ΔG^0 სისტემის ჯიბსის ენერჯიის ცლილება სტანდარტულ პირობებში, R – აირების უნივერსალური მუდმივა, T – ტემპერატურა (კელვინებით), K – წონასწორობის მუდმივა.

როდესაც $\Delta G^0 \ll 0$, K დიდ მნიშვნელობას იღებს, ეს იმას ნიშნავს, რომ რეაქცია პრაქტიკულად ბოლომდე მიდის (სხვაგვარად, რეაგენტების გარდაქმნის სიღრმე დიდია). პირიქით, თუ $\Delta G^0 \gg 0$, K მცირე სიდიდეა და რეაქცია პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს. იმ შემთხვევაში, როდესაც $\Delta G^0 = 0$, K = 1, რეაქცია ორივე მიმართულებით ერთნაირად მიმდინარეობს. (15.4) განტოლების გამოყენებით შესაძლებელია ΔG^0 -ს ექსპერიმენტულად განსაზღვრა.

მოცემული რეაქციის წონასწორობის მუდმივა განსაზღვრავს ამ რეაქციის გამოსავალს. როცა $K \gg 1$, რეაქციის გამოსავალი დიდია, ხოლო როცა $K \ll 1$ – მცირე.

წონასწორობის მუდმივა, რომელიც გამოსახულია მორეაგირე ნივთიერებათა და რეაქციის პროდუქტთა წონასწორობის კონცენტრაციებით (K_c), გამოიყენება ხსნარებში რეაქციების დროს. აირთა მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციებში წონასწორობის მუდმივა შეიძლება გამოი-

სახოს აირების პარციალური წნევების საშუალებით (K_p). აირის პარციალურ წნევაში გულისხმობენ იმ წნევას, რომელსაც შექმნიდა ნარევის შემადგენლობაში შემავალი ეს აირი, თუ იგი იმავე ტემპერატურაზე მარტო დაიკავებდა მთელი ნარევის მოცულობის ტოლ მოცულობას. რიცხობრივად იგი ტოლია მოცემული აირის მოლური წილის ნამრავლისა სისტემის საერთო წნევაზე. ამიაკის სინთეზის ($N_2 + 3 H_2 \leftrightarrow 2 NH_3$) წონასწორული პროცესისათვის:

$$K_p = P_{NH_3}^2 / P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3 \quad (15.5)$$

როდესაც რეაქციის მიმდინარეობისას აირად ფაზაში ნივთიერებათა რაოდენობა (მოლელების რიცხვი) არ იცვლება, მაშინ $K_c = K_p$. სხვა შემთხვევებში კი ისინი ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან.

ჰეტეროგენური წონასწორული პროცესის შემთხვევაში წონასწორობის მუდმივას გამოსახულებაში არ შედის რეაქციაში მონაწილე მყარი ნივთიერებების კონცენტრაციები. მაგალითად, დახშულ ჭურჭელში მიმდინარე კალციუმის კარბონატის თერმული დისოციაციის ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) წონასწორული პროცესისათვის:

$$K_p = (P_{CO_2})_{წონასწ.} \quad (15.6)$$

წონასწორობის მუდმივა, მისი მათემატიკური გამოსახულებიდან გამომდინარე, შეიძლება იყოს განზომილებიანი ან უგანზომილებო სიდიდე. თუ წილადის მრიცხველისა და მნიშვნელის განზომილებები ერთნაირია, მაშინ მუდმივა უგანზომილებო სიდიდეა. წინააღმდეგ შემთხვევაში კი მისი განზომილებაა კონცენტრაციის ან წნევის ერთეულები.

წონასწორობის მდგომარეობაში ერთმანეთის საპირისპირო ორივე რეაქცია უწყვეტად მიმდინარეობს, ამიტომ ქიმიური წონასწორობა დინამიკურია – მოძრავია.

კონცენტრაციის, სისტემის ტემპერატურისა და წნევის ცვლილებისას წონასწორული სისტემის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლას წონასწორობის გადახრა ეწოდება. ფრანგი ფიზიკოსის და ქიმიკოსის ანრი ლუი ლე-შატელიეს მოძრავი წონასწორობის პრინციპის თანახმად, თუ მოცემულ სისტემაზე მოქმედი რაიმე გარე ფაქტორი არღვევს ქიმიურ წონასწორობას, მაშინ სისტემაში აღიძვრება ისეთი პროცესი, რომელიც ამ დაპრღვევი ფაქტორის მოქმედების შემცირების მიმართულებით წარიმართება.

თუ წონასწორულ სისტემაში შევცვლით ერთ-ერთი ნივთიერების კონცენტრაციას, წონასწორობა ირღვევა და გარკვეული დროის შემდეგ იგი კვლავ აღდგება. ახალ წონასწორულ მდგომარეობაში წონასწორული კონცენტრაციების მნიშვნელობები სხვა იქნება, მაგრამ წონასწორობის მუდმივა არ შეიცვლება.

ერთ-ერთი მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციის გაზრდისას წონასწორობა გადაიხრება ამ ნივთიერების კონცენტრაციის შემცირების მიმართულებით, ხოლო კონცენტრაციის შემცირებისას – ამ ნივთიერების წარმოქმნის მიმართულებით.

წნევა გავლენას ახდენს მხოლოდ ისეთი რეაქციების წონასწორობის მდგომარეობაზე, რომელიც მიმდინარეობს აირად ფაზაში

ნივთიერებათა რაოდენობის ცვლილებით. წნევის გაზრდისას წონასწორობა გადაიხრება წნევის შემცირების ანუ აირად ნივთიერებათა რაოდენობის შემცირების მიმართულებით, ხოლო წნევის შემცირებისას – წნევის გაზრდის ანუ აირად ნივთიერებათა რაოდენობის გაზრდის მიმართულებით. თუ რეაქცია მიმდინარეობს აირად ნივთიერებათა რაოდენობის შეუცვლელად, წნევა ასეთ წონასწორულ სისტემაზე გავლენას არ ახდენს.

ქიმიურ წონასწორობაზე ტემპერატურის გავლენის გასარკვევად აუცილებელია რეაქციის სითბური ეფექტის ნიშნის დადგენა. ტემპერატურის გაზრდისას წონასწორობა გადაიხრება ენდოთერმული რეაქციის მიმართულებით, ხოლო ტემპერატურის შემცირებისას – ეგზოთერმული რეაქციის მიმართულებით.

ტემპერატურის აწევა იწვევს ენდოთერმული რეაქციის წონასწორობის მუდმივას გაზრდას, ხოლო ტემპერატურის დაწევა ხელს უწყობს ეგზოთერმული პროცესის მიმდინარეობას და იწვევს K -ს გაზრდას. წონასწორობის გადახრის მიმართულება განისაზღვრება სითბური ეფექტის ნიშნით, მისი გადახრის ხარისხი – სითბური ეფექტის აბსოლუტური სიდიდით.

K -ს ტემპერატურული დამოკიდებულების რაოდენობრივი გამოსახულება გამოიყვანება თერმოდინამიკის ცნობილი განტოლებიდან:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (15.7)$$

15.7-დან გვექნება: $\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$, (15.8)

სადაც ΔH° სისტემის ენთალპიის ცვლილება ($\Delta H = -Q$), ΔS° – სისტემის ენტროპიის ცვლილება (სტანდარტულ პირობებში), R – აირების უნივერსალური მუდმივა, T – ტემპერატურა (კელვინებით), K – წონასწორობის მუდმივა.

$\ln K$ -ს $1/T$ -ზე დამოკიდებულების გამომსახველი წრფის დახრილობის კუთხით შეიძლება ექსპერიმენტულად (გრაფიკული ხერხი) განისაზღვროს ΔH -ის მნიშვნელობა.

კატალიზატორი არ იწვევს წონასწორობის გადახრას, იგი ერთნაირად ზრდის როგორც პირდაპირი, ისე შებრუნებული რეაქციის სიჩქარეს და სისტემა უფრო მოკლე დროში მიყავს წონასწორულ მდგომარეობამდე.

მაგალითად, ამიაკის სინთეზი შექცევადი, კატალიზური, ეგზოთერმული რეაქციაა, რომელიც მიმდინარეობს აირად ფაზაში მორეაგირე ნივთიერებათა რაოდენობის შემცირებით. აქედან გამომდინარე, ამიაკის გამოსავლიანობის გაზრდას (წონასწორობის მუდმივას გაზრდას) იწვევს წნევის გაზრდა, ტემპერატურის შემცირება, ხოლო კატალიზატორი წონასწორულ მდგომარეობაზე გავლენას არ ახდენს.

უნდა აღინიშნოს, რომ ლე-შატელიეს პრინციპის გამოყენება, ქიმიური გარდაქმნების ანალოგიურად ფიზიკური გარდაქმნებისთვისაც შეიძლება.

წონასწორობის გადახრა, რომელიც დამყარებულია მოძრავი წონასწორობის პრინციპზე, მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ქიმიამში. მისი გამოყენებით შესაძლებელია მრავალი სამრეწველო პროცესის სასურველი მიმართულებით წარმართვა.

დანართი

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი

მოლეკულური ორბიტალების მეთოდი (MO-მეთოდი) დღეისათვის ქიმიური სისტემების და, მათ შორის, კომპლექსნაერთთა ელექტრონული სტრუქტურის აღწერის ყველაზე უფრო სრულყოფილ თეორიულ მოძღვრებას წარმოადგენს, თუმცა მისი გამოყენება მნიშვნელოვან გამოთვლით სირთულეებთანაა დაკავშირებული.

კოორდინაციული ნაერთების აღწერისას შენარჩუნებულია MO-მეთოდის ცენტრალური დებულება – ბმა კომპლექსურ ნაერთებში ხორციელდება მრავალცენტრიანი მოლეკულური ორბიტალების საშუალებით, რომლებიც ერთმანეთთან აკავშირებს სისტემაში შემავალ ყველა ატომს.

კომპლექსური ნაერთის მოლეკულური ორბიტალი Ψ ზოგადად ჩაინერება როგორც:

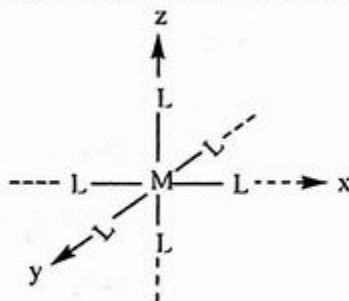
$$\Psi = a\Psi_0 + b\Phi$$

სადაც Ψ_0 – ცენტრალური იონის ატომური ორბიტალია, ხოლო Φ – ლიგანდების სისტემის მოლეკულური ორბიტალი (ე.წ. *ჯგუფური ორბიტალი*). Φ ტოლია ლიგანდების ატომური ორბიტალების წრფივი კომბინაციისა:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

მოლეკულური ორბიტალების აგებისას გადამწყვეტი როლი ენიჭება საწყისი ატომური ორბიტალების სიმეტრიას. რადგან ამ საკითხის დეტალური ანალიზი მოითხოვს ჯგუფთა თეორიის მათემატიკური აპარატის გამოყენებას, მოგვყავს მხოლოდ თვისობრივი წარმოდგენები ოქტაედრული ML_6 კომპლექსისათვის (რომლებიც არ შეიცავენ π -ბმას).

ნახ. 1-ზე მოყვანილია ML_6 ოქტაედრული კომპლექსის განლაგება დეკარტის სამგანზომილებიან კოორდინატთა სისტემაში:



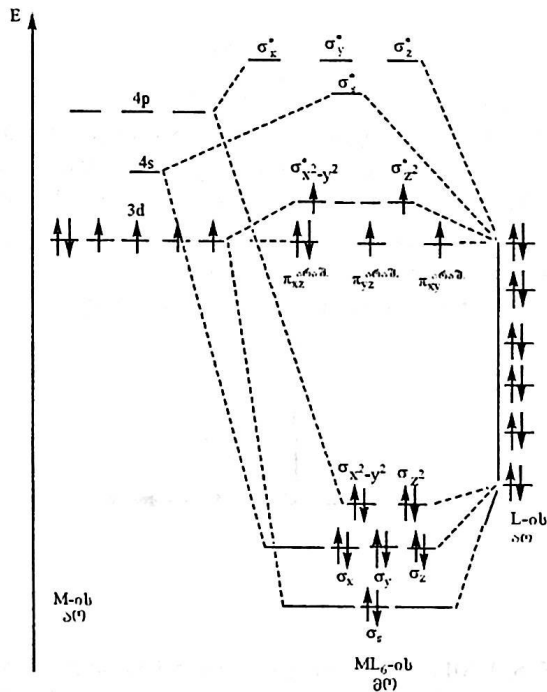
ნახ. 1. ML_6 ოქტაედრული კომპლექსის განლაგება დეკარტის სამგანზომილებიან კოორდინატთა სისტემაში

ნახ. 1-დან ნათელია, რომ d_z^2 ორბიტალი ურთიერთქმედებს ექვსივე ლიგანდის (ჯგუფურ) ორბიტალთან. ამასთანავე, იმ ლიგანდების ორბიტალებს, რომლებიც განლაგებულია z-ის გასწვრივ, მოლეკულურ ორბიტალში უფრო მაღალი წვლილი შეაქვთ (იხ. დანართი 2). $d_{x^2-y^2}$ ორბიტალი ურთიერთქმედებს მხოლოდ x და y კოორდინატა ღერძის გასწვრივ განლაგებული ლიგანდების ორბიტალებთან. d_{xy} , d_{yz} და d_{zx} არ ურთიერთქმედებენ ლიგანდების ორბიტალებთან. ოქტაედრულ კომპლექსებში (სადაც არ რეალიზდება π -ბმა), მათ გააჩნიათ არაშემაკავშირებელი ორბიტალების ბუნება და ლოკალიზებული არიან მეტალის ცენტრალურ ატომზე.

s-ორბიტალი, სფერული სიმეტრიის გამო, ერთნაირად მოქმედებს ლიგანდის ექვსივე ორბიტალებთან. თითოეული p-ორბიტალი (p_x , p_y , p_z) მოქმედებს მხოლოდ იმ ორი ლიგანდის ორბიტალებთან, რომლებიც შესაბამისი კოორდინატა ღერძის გასწვრივ არიან განლაგებული.

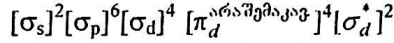
ამგვარად, ML_6 ოქტაედრულ კომპლექსს (π -ბმების გარეშე), ძირითად მდგომარეობაში აქვს შვიდი ენერგეტიკული დონე: სამი მაკავშირებელი, ერთი არამაკავშირებელი და სამი – გამთიშველი.

ნახ. 2-ზე მოცემულია მაღალსპინური ოქტაედრული ML_6 კომპლექსის $-[CoF_6]^{3-}$ -ის მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა:

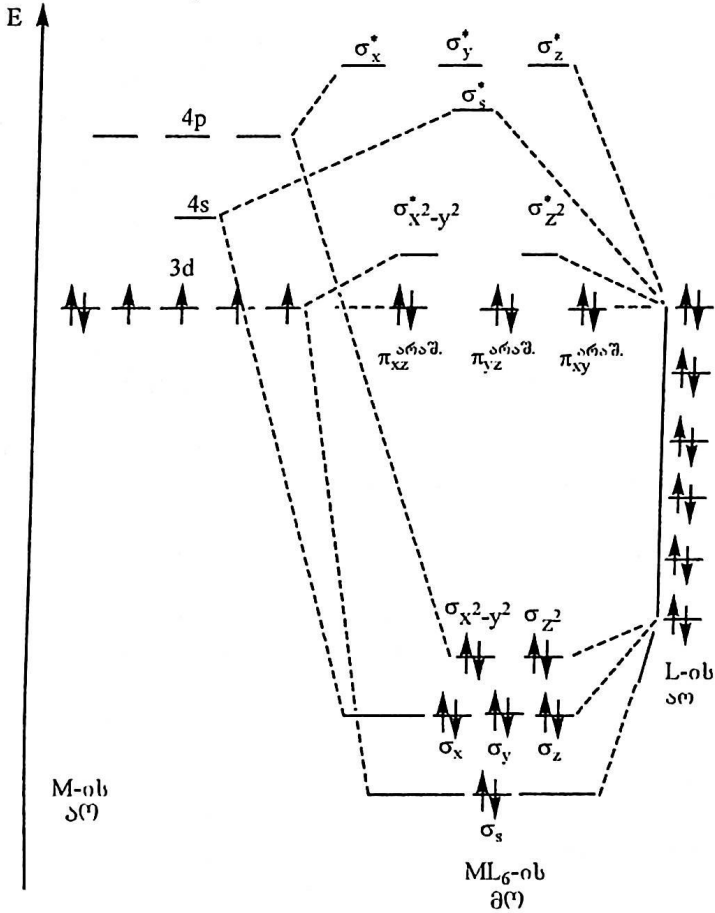


ნახ. 2. მაღალსპინიანი ოქტაედრული ML_6 კომპლექსის $-[CoF_6]^{3-}$ მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა

ამგვარად, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ კომპლექსში 12 ელექტრონი განლაგებულია მ-კავშირებელ ორბიტალზე, 4 - არამაკავშირებელზე და 2 - გამთიშველზე. მისი შემოკლებული ორბიტალური ჩანანერი იქნება:

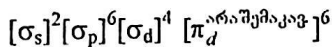


(π_d -თი აღნიშნულია არაშემაკავშირებელი π_{xz} , π_{yz} , π_{xy} ორბიტალები).
ნახ. 3-ზე მოცემულია დაბალსპინიანი ოქტაედრული ML_6 კომპლექსის - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ის მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა:



ნახ. 3. დაბალსპინიანი ოქტაედრული ML_6 კომპლექსის - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ მოლეკულურ-ორბიტალური დიაგრამა

ამგვარად, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ კომპლექსში 12 ელექტრონი განლაგებულია შემაკავშირებელ ორბიტალებზე, 6 - არამაკავშირებელზე. ამგვარად, მისი შემოკლებული ორბიტალური ჩანანერი იქნება:



როდესაც ოქტაედრულ ML_6 კომპლექსში წარმოიქმნება π -ბმებიც, მის დიაგრამას კიდევ უფრო რთული სახე ექნება.

ზოგჯერ მოლეკულურ-ორბიტალურ დიაგრამაზე σ_s და σ_s^* ორბიტალები აღინიშნება როგორც a_{1g} და a_{1g}^* ; σ_p და σ_p^* ორბიტალები, როგორც t_{1u} და t_{1u}^* ; σ_d და σ_d^* ორბიტალები, როგორც e_g და e_g^* ; π_d ორბიტალები და როგორც t_{2g} .

გამოყენებული ლიტერატურა:

1. Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Москва, ВШ, 2004.
2. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. Москва, Химия, 1987.
3. F. Cotton, G. Wilkinson, L. Gaus. Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons. New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore. 1995.
4. F. Cotton., G. Murilio, M. Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry. Publ.: Willey-Interscience, 1999.
5. Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry. Ed.: by A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov. New York. Marcel Dekker, 2003.
6. Н. Глинка. Общая химия. Л. Издательство «Интеграл-Пресс», 2005.
7. S.E. Mortimer. Modern Inorganic Chemistry. 2004.
8. ნ. ფირცხლავა. ზოგადი და არაორგანული ქიმიის შესავალი. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1985.
9. ზურაბ ფაჩულია. ზოგადი ქიმიის მოკლე კურსი. გამომცემლობა „უნივერსალი“, თბილისი, 2006.
10. გ. ანდრონიკაშვილი, ო. მუკბანიანი, ბ. არზიანი, ლ. ბერიძე. ქიმია. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა. 2004.
11. U. Kask, I.D. Rawn, General Chemistry. Wm C. Brown Communications, Inc. 1993.
12. В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. Неорганическая химия. Ч.1. Издательство Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Москва, 1991.
13. ლ. ნადარეიშვილი. ზოგადი ქიმია. გამომცემლობა „განათლება“. თბილისი, 1991.
14. თ. წივნივაძე. ზოგადი ქიმია. თბილისი, 1992.
15. Я.А. Угай. Общая и неорганическая химия. Москва, Высшая школа. 1997.
16. ო. გაბრიჩიძე. ზოგადი ქიმია. გამომცემლობა „განათლება“, თბილისი, 1998.
17. გიორგი ბეზარაშვილი, დავით ლორთქიფანიძე. ქიმიური კინეტიკა. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1999.
18. შ. სიდამონიძე, გ. სიდამონიძე, ნ. თაყაიშვილი. მოლეკულური კლასტერები. გამომცემლობა „უნივერსალი“. თბილისი, 2005.
19. Synthetic coordination and organometallic chemistry. Ed.: by A.D. Garnovskii, B.I. Kharisov. New York. Marcel Dekker, 2003.
20. თ. ცეცხლაძე, ვ. კოკოჩაშვილი, გ. ცინცაძე. ზოგადი ქიმიის კურსი. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1993.
21. ვ. კოკოჩაშვილი. ფიზიკური ქიმია. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1974.
22. Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, Geoffr Harring. General Chemistry; Principles and Modern Applications. Eighth Edition, 2008.
23. გიული ანდრონიკაშვილი და სხვ. ზოგადი და არაორგანული ქიმია. თელავის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2008.

გამომცემლობის რედაქტორი
გარეკანის დიზაინი
კომპ. უზრუნველყოფა

მაია ეჯიბია
თინათინ ჩირინაშვილი
ხათუთა ბადრიძე

0128, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის გამზირი 14

0128, Tbilisi, 14, I. Chavchavadze Av.

www.press.tsu.ge (25-14-32)

