

დ. ბიბილეიშვილი

ფიზიკური ქიმია

I ნაწილი

თბილისი

2006

უაკ 541.1

მოცემულია ნივთიერების აღნაგობა, ქიმიური თერმოდინამიკა, ქიმიური წონასწორობა, ნერნსტის სითბური თეორემა, წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში.

განკუთვნილია ქიმიური და მეტალურგიული ფაკულტეტის (020100, 050101, 0250301, 020400 სპეციალობის) ბაკალავრებისათვის, ასევე ფიზიკური ქიმიის კურსის შესასწავლად სხვა სპეციალობის სტუდენტებისთვისაც.

რეცენზენტები: პროფ. ა. სარუხანიშვილი,
დოც. დ. შავლაძე

© გამომცემლობა “ტექნიკური უნივერსიტეტი”, 2006

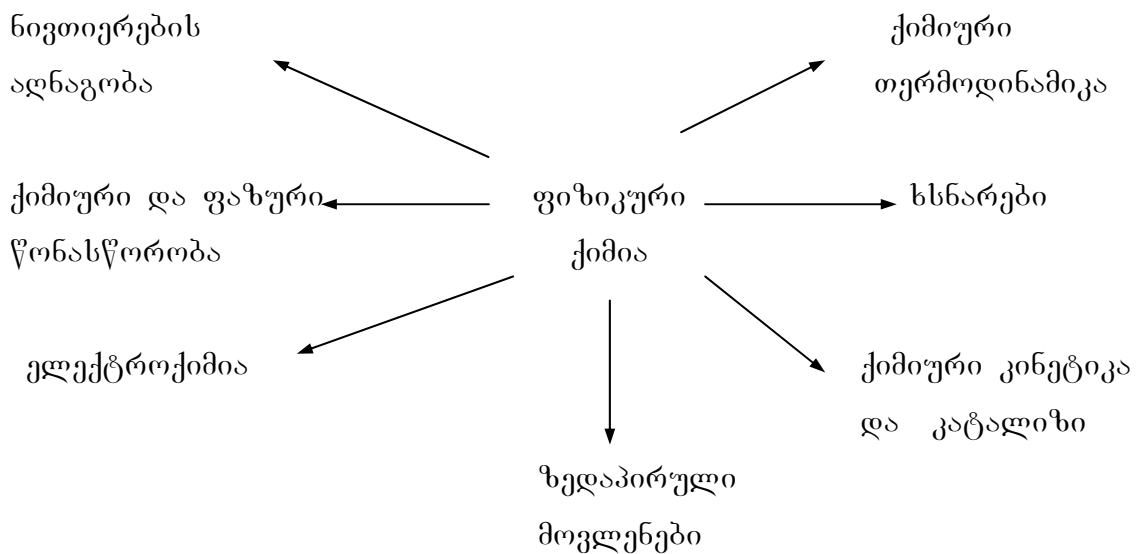
ISBN 99940-48-53-8 (ორივე ნაწილი)

ISBN 99940-48-54-6 (პირველი ნაწილი)

შესავალი

ფიზიკური ქიმია მეცნიერებაა, რომელიც, ფიზიკის კანონებისა და მათემატიკის გამოყენებით, სწავლობს ნივთიერების არსებობის პირობებს, აღნაგობას, ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს და გარდაქმნის კანონზომიერებებს.

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



ფიზიკური ქიმიის დახმარებით მკვლევარს შეუძლია შეადგინოს პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი მისი ჩატარების გარეშე, იწინასწარმეტყველოს მიმდინარეობის პირობები და მართოს სასურველი მიმართულებით.

ერთეულთა მეტრული სისტემა

ჩვენს ირგვლივ მიმდინარე მოვლენების დასახასიათებლად ადამიანის ხუთი გრძნობის შესაძლებლობა სუბიექტურობის გამო, შეზღუდულია. ამიტომ მიმართავენ მოვლენათა რაოდენობრივ დასახასიათებას, გაზომვების საშუალებით; მათი უპირატესობა იმაში მდგომარეობს, რომ სხვადასხვა ადამიანს შეუძლია მიიღოს ერთნაირი შედეგი და გამოირიცხება აღქმით გამოწვეული ცდომილებები. გაზომვები ეფუძნება სტანდარტებს ან ეტალონებს. თავდაპირველად, სტანდარტები შეირჩა ზუსტი გაზომვებით მიღებული მონაცემების განმეორებადობიდან გამომდინარე.

1960 წელს ზომისა და წონის საერთაშორისო ორგანიზაციამ პარიზში მიიღო ახალი საერთაშორისო **SI** სისტემა, რომელიც არ გამოირიცხავს სხვა ერთეულებით სარგებლობას.

I-ლ ცხრილში მოყვანილია **SI** სისტემის 7 ძირითადი ერთეული.

ცხრილი 1

ფიზიკური სიდიდე	ერთეულის დასახელება	აღნიშვნა
მასა	კილოგრამი	კგ
სიგრძე	მეტრი	მ
დრო	სეკუნდი /წამი/	ს /წმ
დენის ძალა	ამპერი	ა
სინათლის ძალა	ანდელი	კ
ტემპერატურა	კელვინი	
ნივთიერების რაოდენობა	მოლი	მოლი

წარმოებული სიდიდეების ერთეულები მიღებულია ფიზიკის კანონების შესაბამისად:

ძალის - ნიუტონი

წნევის - პასკალი, ნიუტონი/მ² (1 ატმ = 101325 ნ/მ² · (კა) = 101,3 კპა)

მოცულობის - ლიტრი - ღმ³

ელექტროგამტარობის - სიმენსი - ომი⁻¹

მეტრულ სისტემაში ერთეულთა ჯერადი და წილადი გამოსახვისათვის გამოყენებული ზოგიერთი თავსართი მოცემულია ცხრილში.

ცხრილი 2

თავსართი	მნიშვნელობა	აღნიშვნა	თავსართი	მნიშვნელობა	აღნიშვნა
თერა	10^{12}	ტ	დეცი	10^{-1}	
გიგა	10^9	გ	სანტი	10^{-2}	შ
მეგა	10^6	მგ	მილი	10^{-3}	მ
ილო	10^3	კ	მიკრო	10^{-6}	კ
ექო	10^2	ჰ	ანგსტრეში	10^{-8}	$^{\circ}A$
ეკა	10^1	და	ნანო	10^{-9}	ნ
			პიკო	10^{-12}	პ

გთავაზობთ ხშირად ხმარებული მუდმივების რიცხვით მნიშვნელობებს *სი* სისტემაში:

ფარადის რიცხვი $F = 96\,487$ კ. მოლი $^{-1}$,

ავოგადროს რიცხვი $N = 6,0225 \cdot 10^{23}$ მოლი $^{-1}$,

პლანკის მუდმივა $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ ჯ.წმ,

აირების უნივერსალური მუდმივა $R = 8,3143$ ჯ. მოლი $^{-1}$ გრად $^{-1}$,

ან - $1,98725$ კალ. მოლი $^{-1}$ გრად $^{-1}$,

ბოლცმანის მუდმივა $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$ ჯ. $^{-1}$ (ჯ.გრად $^{-1}$),

ბორის მაგნეტონი $\beta = 9,2732 \cdot 10^{-24}$ ჯ.ტლ $^{-1}$,

$$T_{0C} = T_K - 273 \quad T_{0C} = \frac{5}{9} T_{0F} - 17,78.$$

I. ნივთიერების აღნაგობა

I.1. კვანტური მექანიკის ძირითადი დებულებები

ბუნებაში არაფერია უწყვეტი, მატერია დისკრეტულია, ენერგიაც დისკრეტულია. აინშტაინმა დაამყარა კავშირი მასასა და ენერგიას შორის, $E=mc^2$ (I.1). ეს ბუნების ფუნდამენტური კანონია და მასისა და ენერგიის ერთიანობას გამოსახავს. განვიხილოთ ამ ტოლობის მართებულობა ქიმიური რეაქციისათვის. იმისათვის, რომ გამოიყოს ΔE ენერგია, მასა Δm სიდიდით უნდა შეიცვალოს. თუ $c^2 = 9 \cdot 10^{16}$ მ/წმ დიდი რიცხვია, E იმდენად დიდი უნდა იყოს, რომ c^2 ფარდობა გაიზომოს თანამედროვე ხელსაწყოებით. ქიმიური რეაქციის დროს $E = 5 \cdot 10^5$ ჯ/მოლ, $m = \frac{5 \cdot 10^5}{9 \cdot 10^{16}} = 5,5 \cdot 10^{-12}$ კგ ანუ ძალზე მცირე სიდიდეა.

ბირთვული პროცესების დროს პროტონისა და ნეიტრონის შეერთებით $(p+n)$ ატომბირთვი მიიღება და დიდი რაოდენობით ენერგია გამოიყოფა. მასისა და ენერგიის მუდმივობის კანონის თანახმად, ენერგია არც არაფრისგან წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება. პროტონისა და ნეიტრონის საერთო მასა $(p+n)$ მეტია, ვიდრე მათგან წარმოქმნილი ატომბირთვის მასა – ეს მოვლენა მასის დეფექტის სახელითაა ცნობილი. გამოყოფილი ენერგია მიღებულია მასის დეფექტის შედეგად. ერთი პროტონის და ერთი ნეიტრონის შეერთებით გამოიყოფა 8,5 მევ ენერგია. (I.1) განტოლება რიგითი ქიმიური რეაქციისათვის არ გამოდგება, მაგრამ იგი მართებულია ბირთვული პროცესებისათვის.

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

$$E=h\nu, \quad (I.2)$$

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

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

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

$$\lambda = \frac{h}{mV}, \quad (1.3)$$

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

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

I.2. ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპი

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

მოცემულ წერტილში. შეუძლებელია ერთდროულად გაიზომოს მიკრონაწილაკების სიჩქარე ΔV (ან იმპულსი) და მდებარეობა Δq (კოორდინატები)

$$\Delta q \cdot \Delta V \geq \frac{h}{m}. \quad (\text{I. 4.})$$

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

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

1.3. შრედინგერის ტალღური განტოლება

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

$$\nabla\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-U)\Psi = 0, \quad (\text{I.5})$$

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

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

წყალბადის ატომისათვის როგორც ენერგიის დისკრეტული მნიშვნელობები (E), ასევე ტალღური ფუნქციის სახე (Ψ) განისაზღვრება კვანტური რიცხვებით (n, l, m) და ახასიათებენ ორბიტალს.

I.4. ატომური ორბიტალები, კვანტური რიცხვები

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

ატომური ორბიტალები ხასიათდება კვანტური რიცხვებით:

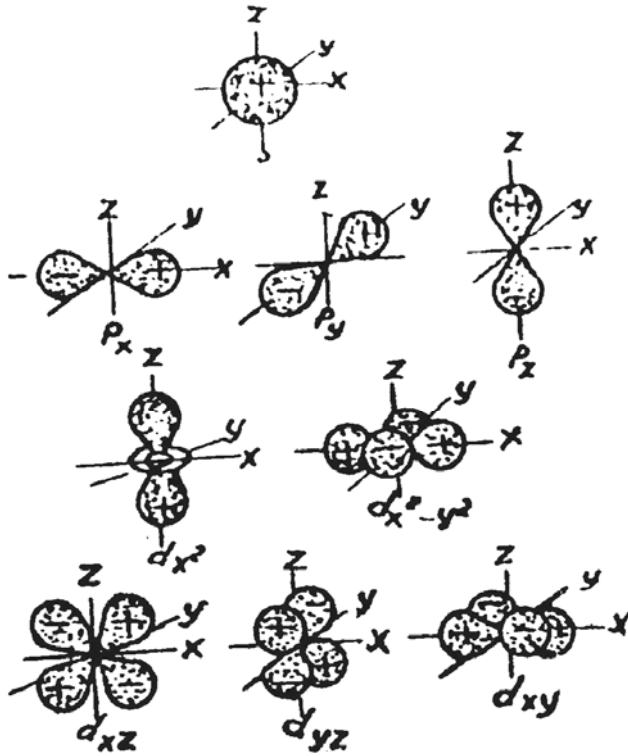
n – მთავარი კვანტური რიცხვი, მისი მეშვეობით ხასიათდება ელექტრონის ენერგია

$$E = -\frac{2\pi n e^4}{n^2 h^2} , \quad (I.6)$$

სადაც m ელექტრონის მასაა, h – პლანკის მუდმივა, e – ელექტრონის მუხტი, n – მთავარი კვანტური რიცხვი. n იღებს მნიშვნელობას 1-დან ∞ -მდე. გვიჩვენებს ატომში ენერგეტიკული დონეების რიცხვს. l თანაური ან ორბიტალური კვანტური რიცხვი, განსაზღვრავს ორბიტალის ფორმას სივრცეში იღებს n -ის ტოლ მნიშვნელობას და იცვლება ($n-1$)-მდე.

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

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



ნახ. 1. s, p, d ორბიტალების ფორმები

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

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

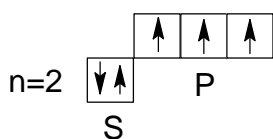
ელექტრონთა განაწილება ატომში დონეებსა და ქვედონეებზე ემყარება შემდეგ პრინციპებს:

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

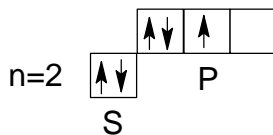
II. უმცირესი ენერგიების პრინციპი: ატომში ელექტრონები ისეა განაწილებული, რომ მათი ენერგია მინიმალურია ანუ ჯერ ხდება უფრო დაბალი ენერგეტიკული დონის შევსება, შემდეგ შედარებით მაღალი ენერგეტიკული დონისა. რადგან ელექტრონების ენერგია n და l კვანტური რიცხვებით ხასიათდება, ამიტომ ელექტრონები ჯერ იმ ორბიტალებზე

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

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



– სპინკვანტური რიცხვების ჯამი $1/2$ -ია.



– სპინკვანტური რიცხვების ჯამი $1/2$ -ია.

ჰუნდის წესის თანახმად, აზოტის ატომისათვის პირველი ჩაწერაა სწორი.

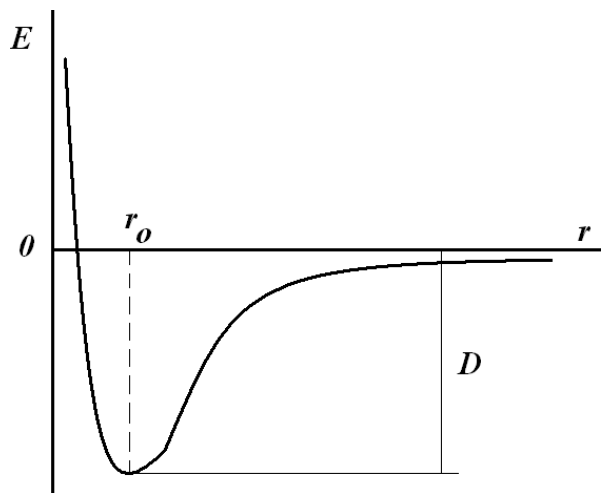
კვანტური რიცხვები, პაულის პრინციპი, უმცირესი ენერგიების პრინციპი და ჰუნდის წესი საშუალებას გვაძლევს წარმოვიდგინოთ როგორია ატომის ელექტრონული აღნაგობა.

I.5. მოლეკულის პოტენციური ენერგიის წირი.

ქიმიური ბმის ბუნება

ქიმიური ბმა მყარდება, როდესაც ატომთა ერთმანეთთან მიახლოებისას სრული ენერგია მინიმუმს აღწევს. ამ მოვლენის ახსნაში დაგვეხმარება მოლეკულის პოტენციური ენერგიის წირის (მორზეხ წირის) განხილვა. ვთქვათ, გვაქვს ორი ატომი, მათი მიახლოებისას მოქმედებს იწყებს მიზიდულობის ძალები და ორი ატომის სრული ენერგია მცირდება, შემდგომში მიახლოებისას თავს იჩენს განზიდვის ძალები. r_0 მანძილზე ისინი წონასწორდებიან. r_0 -ს ენერგიის მინიმუმი შეესაბამება. ამ დროს წარმოიქმნება მოლეკულა. ორატომიანი მოლეკულის სიმტკიცე D სიდიდით ხასიათდება და იგი მისი დისოციაციის

ენერჯის (ან ბმის ენერჯის) ტოლია. წყალბადისათვის $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$; $E = 436$ კჯ/მოლი. მოლეკულის წარმოქმნისას მიზიდვისა და განზიდვის ძალთა ტოლქმედი ნულის ტოლია. ბირთვების ურთიერთგანზიდვა კომპენსირდება ბირთვების მიერ ელექტრონების მიზიდვით. ეს ძალა დამოკიდებულია ელექტრონთა მდებარეობის ალბათობაზე ატომბირთვის გარშემო არსებულ სივრცეში. ქიმიური ბმის თანამედროვე კვანტურ-მექანიკური თეორიის საფუძველს ბირთვებს შორის და ბირთვებსა და ელექტრონებს შორის ურთიერთქმედებები შეადგენს.



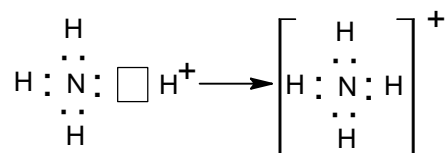
ნახ. 2. მოლეკულის პოტენციური ენერჯის წირი

ნივთიერებათა თვისებები დამოკიდებულია არა მხოლოდ იმაზე, თუ რა სახის ატომებისაგან შედგება და როგორია მათი წყობა მოლეკულაში, არამედ რა სახის ქიმიური ბმებით არიან დაკავშირებული ერთმანეთთან. ქიმიურ ბმა ხორციელდება სავალენტო ელექტრონებით, აქვს ელექტრული ბუნება. ასხვაევენ ბმის სამ ძირითად ტიპს: კოვალენტურს, იონურს და ლითონურს. ბმის წარმოქმნისას არსებით როლს ელექტროუარყოფითობა ასრულებს. I იონიზაციის ენერჯისა და E ელექტრონისადმი სწრაფვის ჯამს ელექტროუარყოფითობა ეწოდება. პოლინგის მიხედვით, მაქსიმალური ელექტროუარყოფითობა აქვს ფთორს $F(4)$, ხოლო მინიმალური – ცეზიუმს $Cs(0,7)$.

კოვალენტური ბმა. ელექტრონული წყვილებით დამყარებულ ბმას კოვალენტური ეწოდება. ამ დროს ხდება ელექტრონული ორბიტალების ნაწილობრივი გადაფარვა, რასაც ენერჯის გამოყოფაც ახლავს. რაც მეტია გადაფარვა, მით მეტი ენერჯია გამოიყოფა და უფრო მტკიცე ბმა მიიღება.

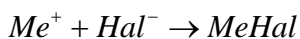
როდესაც ორი ერთნაირი ელექტროუარყოფითობის მქონე ელემენტის ატომები წარმოქმნიან კოვალენტურ ბმას, მიიღება არაპოლარული ბმა.

Cl_2, H_2, NCl_3, PH_3 მოლეკულებში ელექტრონული წყვილი სიმეტრიულად ნაწილდება ბმის წარმომქმნელ ატომებს შორის (როდესაც ბმები სიმეტრიულადაა განლაგებული $O=C=O$). როდესაც ატომთა ელექტროუარყოფითობები მცირედ განსხვავდება, მიიღება-პოლარულ კოვალენტური ბმა. ელექტრონული წყვილი გადაწეულია უფრო ელექტროუარყოფითი ატომისაკენ HCl, H_2O, NH_3 . კოვალენტური ბმა წარმოიქმნება დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმითაც – ერთი ატომი ორელექტრონიანი ორბიტალისა და მეორეს თავისუფალი ორბიტალის ხარჯზე.



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

იონური ბმა. იონური ბმა წარმოიქმნება ისეთი ელემენტების ატომებს შორის რომელთა ელექტროუარყოფითობები ძლიერ განსხვავდება. ბმის წარმომქმნელი ატომები მიისწრაფვიან, რათა შექმნან უახლოესი ინერტული აირის მსგავსი დასრულებული ელექტრონული გარსები. ელემენტები მცირე ელექტროუარყოფითობით გასცემენ ელექტრონებს $Me - e \rightarrow Me^+$ და წარმოქმნიან დადებით იონებს, ხოლო ელემენტები მაღალი ელექტროუარყოფითობით იერთებენ ამ ელექტრონებს და წარმოქმნიან უარყოფით იონებს $Hal + e \rightarrow Hal^-$. წარმოქმნილ იონებს შორის მყარდება ელექტროსტატიკური მიზიდვა და წარმოიქმნება იონური ბმა:



იონურ ბმას მიმართულება და ნაჯერობა არ ახასიათებს. ის განპირობებულია იმით, რომ ყველა იონი იზიდავს საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონს, ნებისმიერი მიმართულებით. იონთა ურთიერთქმედებას არ ახლავს ძალთა ველების კომპენსაცია, მათ უნარი აქვთ მიიზიდონ საწინააღმდეგო ნიშნის იონები სხვა მიმართულებითაც. ამის გამო, იონური ნაერთები მყარ კრისტალურ მესერს გვაძლევს.

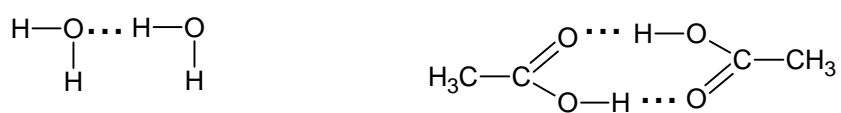
ატომებს შორის იონური ბმა წარმოიქმნება, თუ მათ ელექტროუარყოფითობათა შორის სხვაობა (ΔX) 2 აღემატება. თუ $\Delta X = 0$, ბმა არაპოლარულკოვალენტურია, დანარჩენ შემთხვევაში კი – პოლარულ კოვალენტური. 100%-იანი იონური ბმა არ არსებობს. პოლინგმა შეადგინა ცხრილი, რომელიც საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ ნებისმიერ ნაერთში ბმის იონური წილი, თუ ვიცით ნაერთის წარმომქმნელ ელექტრონებს შორის ელექტროუარყოფითობათა სხვაობა.

ატომთა ელექტროუარყოფითობებს შორის სხვაობა ბმის იონურ წილიზეა დამოკიდებული .

ცხრილი 3

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

წყალბადური ბმა აღიძვრება წყალბადის პროტონსა და ძლიერი ელექტროუარყოფითი ელემენტის ატომს შორის. იგი შეიძლება იყოს როგორც შიგამოლეკულური (ცილები, ნუკლეინის მუკავები), ასევე მოლეკულათშორისი (წყალი, ფორწყალბადი, სპირტები, კარბონმუკავები). წყალბადური ბმა გავლენას ახდენს ნივთიერებათა თვისებებზე, აგრეგატულ მდგომარეობაზე, დუდილის ტემპერატურაზე.



ლითონური ბმა – წარმოიქმნება ლითონის იონების მიერ განზოგადოებული ელექტრონების მიზიდვის შედეგად. ლითონის დაბალი იონიზაციის გამო, ელექტრონი ადვილად კარგავს კავშირს ატომბირთვთან,

განზოგადდება, წარმოქმნის ე.წ. ელექტრონულ გაზს – თავისუფალი ელექტრონების ერთობლიობას. ლითონური გისოსის კვანძებში მოთავსებული არიან დადებითი იონები რომელთა შორის მოძრაობს ელექტრონული გაზი; განზოგადებული ელექტრონები იონებს აკავშირებს. ლითონური ბმა – ელექტრონული ბუნებისაა. ამით იგი ემსგავსება იონურ ბმას, ხოლო კოვალენტურ ბმას ემსგავსება ელექტრონების განზოგადებით. კოვალენტურ ბმაში საერთოა ორი მეზობელი ატომის ელექტრონები, ხოლო ლითონურ ბმაში ყველა ატომის ელექტრონი.

ლითონური ბმა ხორციელდება ლითონებში, შენადნობებში, ინტერლითონურ ნაერთებში. ლითონური ბმით აიხსნება ლითონთა სითბო და ელექტროგამტარობა, ლითონური კრიალი, ჭედადობა, გლინვადობა, გაწველის უნარი, პლასტიკურობა და სხვა თვისებები.

I.6. მოლეკულური ორბიტალების თეორია

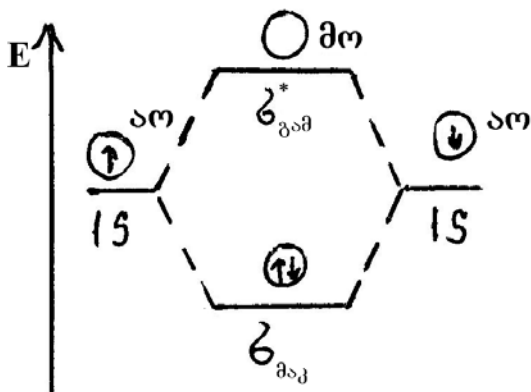
მოლეკულური ორბიტალების თეორია მოლეკულას განიხილავს როგორც ერთ მთლიან ნაწილად. ისევე, როგორც ატომს აქვს ატომური ორბიტალები, მოლეკულასაც აქვს მისთვის დამახასიათებელი მოლეკულური ორბიტალები. ატომური ორბიტალები ერთცენტრიანია, მოლეკულური ორბიტალები კი მრავალცენტრიანი. მოლეკულური ორბიტალი წარმოიქმნება შემადგენელი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

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

$\Psi_a - \Psi_b = \Psi_a$ ატომური ორბიტალები ერთმანეთს აკლდება, როდესაც ელექტრონების ყოფნის ალბათობა ბირთვებს შორის მცირეა. ელექტრონები უფრო შორს არიან ბირთვებისაგან, ვიდრე იზოლირებულ ატომებში იყვნენ. თავისუფალი ატომები უფრო ხელსაყრელ ენერგეტიკულ დონეზე არიან, ვიდრე

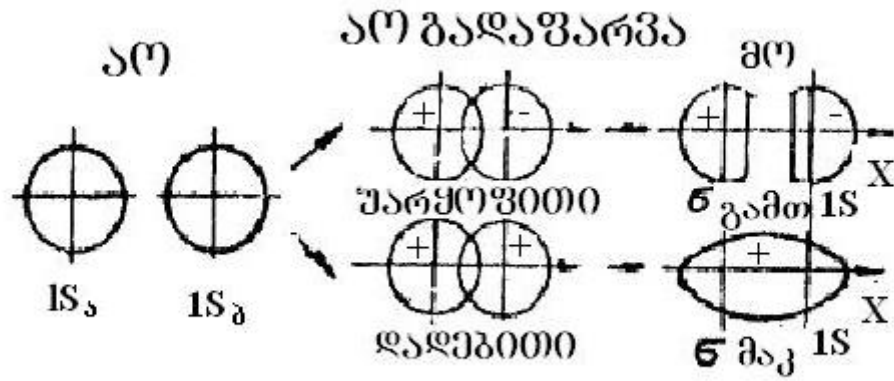
მოლეკულის სახით შეერთებული ატომები, ამიტომ Ψ_a ორბიტალზე ელექტრონები განაპირობებენ ატომთა გათიშვას, რის გამოც ტალღურ ფუნქციას Ψ_a გამოთიშველი ორბიტალი ეწოდება (antibonding) და σ^* აღინიშნება.

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



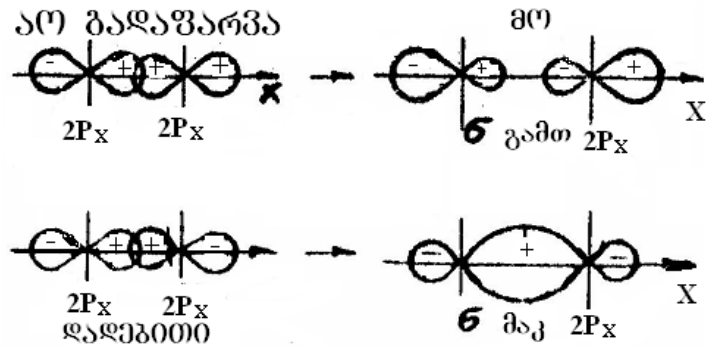
ნახ.3. წყალბადის ატომური მოლეკულური ორბიტალების ენერგეტიკული დიაგრამა

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

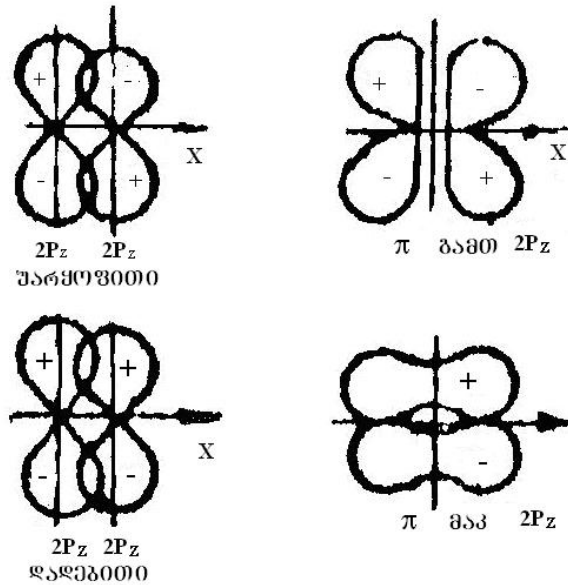


ნახ. 4. σ მაკავშირებელი და σ^* გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა ს ატომური ორბიტალებით

თუ s ორბიტალების ტალღურ ფუნქციებს ერთნაირი ნიშნები აქვს, მიიღება დადებითი გადაფარვა ($\sigma_{\text{მაკ}}$). სხვადასხვა ნიშნის შემთხვევაში კი – უარყოფითი გადაფარვა (σ^* გამთ).

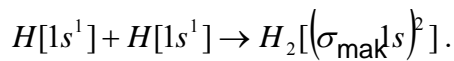


ნახ. 5. σ მაკავშირებელი და σ^* გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა X ატომური ორბიტალებით



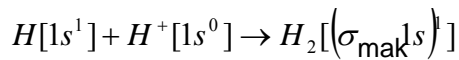
ნახ. 6. π მაკავშირებელი და π გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა σ ატომური ორბიტალებით

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



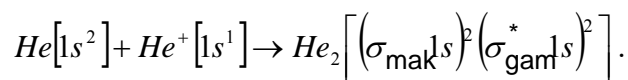
ორივე s ელექტრონი σ მაკავშირებელ ორბიტალზეა, ხოლო σ^* გამთიშველზე არც ერთი ელექტრონი არ არის.

H_2^+ -ის წარმოქმნა ჩაიწერება სქემით:



ერთატომიანი ბმა მდგრადობას ანიჭებს წყალბადის მოლეკულურ იონს.

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



He_2 -ის ოთხი ელექტრონიდან ორი მაკავშირებელ ორბიტალზეა, ორი კი გამთიშველზე. ეს მოლეკულა მხოლოდ აგზნებულ მდგომარეობაში არსებობს, რადგან გამთიშველი ორბიტალი აბათილებს მაკავშირებელს:

ბმის ენერგია H_2 -სათვის ყველაზე დიდია ($E_{H_2} = 435$ კჯ/მოლი, $E_{N_2} = 344$ კჯ/მოლი) , He_2 -სათვის ყველაზე მცირეა. ბირთვებს შორის მანძილი ყველაზე მცირეა H_2 -სათვის ($H_2 = 0,74\text{Å}$, $N_2 = 1,096\text{Å}$).

ბმის რიგი განისაზღვრება მაკავშირებელი და გამთიშველი ელექტრონების რიცხვის ნახევარსხვაობით.

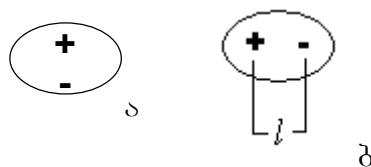
$$\text{რიგი} = (\text{მაკავშირებელი ელექტრ. რიცხვი} - \text{გამთიშველი ელექტრ. რიცხვი}) / 2$$

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

1.7. მოლეკულის ელექტრული თვისებები

მოლეკულაში ბმის სიგრძის, ენერგიის უშუალოდ გაზომვა შეუძლებელია. ეს ხდება მხოლოდ არაპირდაპირი გზით. მოლეკულის ელექტრული თვისებების კვლევით ვადგენთ მასში მუხტის განაწილებას, რაც, თავის მხრივ, განაპირობებს ნივთიერების ქიმიურ თვისებებს, ხსნადობას, მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედებას, აირთა გათხევადების უნარს, ზედაპირულ დაჭიმულობას და სხვ. მოლეკულის ელექტრული თვისებები მათი პოლარობით განისაზღვრება.

მოლეკულები ორ ტიპად იყოფა: პოლარულად და არაპოლარულად. როდესაც მოლეკულაში დადებითი და უარყოფითი მუხტების „სიმძიმის ცენტრები“ ერთ წერტილში იმყოფება იგი არაპოლარულია (ა) (H_2 ; CH_4 ; C_2H_6); როდესაც დადებითი და უარყოფითი მუხტების „სიმძიმის ცენტრები“ დაშორებულია ერთმანეთისაგან (l) მანძილით მოლეკულა პოლარულია (ბ), მას ასევე დიპოლსაც უწოდებენ.



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

$$\mu = e \cdot l , \tag{1.7}$$

სადაც e ელექტრონის მუხტია, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ კულონი; l – მანძილი მუხტების სიმძიმის ცენტრებს შორის, $l=10^{-10}$ მეტრი. $\mu=1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29}$ კულ.მ დიპოლური მომენტის საზომი ერთეულია დეზაი (D). $1 = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ კულონ მეტრი.

არაპოლარული მოლეკულების დიპოლური მომენტი ნულის ტოლია, რაც უფრო დიდია მისი სიდიდე, მით მეტია მოლეკულის პოლარობა. დიპოლური განისაზღვრება მოლეკულაში მუხტის განაწილება, კონფორმაცია და იზომერია, ასევე მათი ცვლილება ტემპერატურის გავლენით.

I.8. პოლარიზაცია

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

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

$$\Pi = \Pi_{ორ} + \Pi_{დეფ} = \Pi_{ორ} + \Pi_{ატ} + \Pi_{ელ} + \Pi_{იონ} \quad (I.8)$$

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

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

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

ელექტრონული პოლარიზაცია გამოწვეულია ელექტრონების წანაცვლებით ატომბირთვის მიმართ.

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

მოლეკულის პოლარიზაცია განისაზღვრება ნივთიერების პოლარიზებადობით α , რომელიც გვიჩვენებს მოლეკულის ელექტრული მუხტის დეფორმაციის უნარს გარე ველის გავლენით.

$$\alpha = \mu/E. \tag{I.9}$$

სადაც μ დიპოლური მომენტი, - გარე ელექტრული ველის დაძაბულობა.

პოლარიზებადობა ადიტიური სიდიდეა

$$\alpha = \alpha_{or} + \alpha_{at} + \alpha_{el}. \tag{I.10}$$

სრული პოლარიზებადობა დაკავშირებულია დიელექტრიკულ შეღწევადობასთან ϵ . დეზაის ფორმულის თანახმად:

$$\Pi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \tag{I.11}$$

სადაც ავოგადროს რიცხვია, -მოლეკულური წონა, ρ - სიმკვრივე.

ნივთიერებაში ხილული სინათლის გავლისას აღძრულ პოლარიზაციას, **რეფრაქცია** ეწოდება. ხილული სინათლის ტალღის სიხშირე დიდია, ამიტომ ატომები და მოლეკულები ვერ ასწრებს გადანაცვლებას და არა აქვს ადგილი ატომურ და ორიენტაციულ პოლარიზაციას.

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

ვაკუუმში ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიჩქარის შეფარდებას მოცემულ არეში გამოსხივების სიჩქარესთან გარდატეხის მაჩვენებელი (n) ეწოდება. (1.10) და (1.11)-ე განტოლებებიდან მიიღება ლორენც-ლორენცის ფორმულა:

$$\Pi_{ელ} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \tag{I.12}$$

ელექტრონულ პოლარიზაციას **მოლური რეფრაქცია** ეწოდება

$$R_{mol} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}. \tag{I.13}$$

რეფრაქცია ადიტიური სიდიდეა:

$$R_{mol} = \sum n R_{at} + \sum n R_{bmet}. \tag{I.14}$$

გარდა მოლური რეფრაქციისა, არსებობს კუთრი რეფრაქციაც

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} . \quad (I.15)$$

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

I.9. ვან-დერ-ვაალსის ძალები

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

მოლეკულათშორისი ძალები სამი სახის ურთიერთქმედებას მოიცავს:

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

$$E_{or} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT} , \quad (I.16)$$

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

მინუს ნიშანი აღნიშნავს მოლეკულების ურთიერთმიზიდვას. ამ ურთიერთქმედებას

ორიენტაციულს ან ელექტროსტატიკურს უწოდებენ.

2. პოლარული და არაპოლარული მოლეკულების ურთიერთქმედების დროს არაპოლარული მოლეკულა პოლარული მოლეკულის გავლენით პოლარიზდება, ე.ი. ინდუცირებულ დიპოლად იქცევა და ადგილი აქვს ინდუცირებულ (პოლარიზაციულ) მიზიდვას, რომლის ენერგია შემდეგნაირად გამოითვლება:

$$E_{ind} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} , \quad (I.17)$$

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

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

$$E_{\text{disp}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} I_0, \quad (\text{I.18})$$

სადაც α პოლარიზაციის უნარია, I_0 - იონიზაციის პოტენციალზე დამოკიდებული სიდიდე, $I_0 = \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}$.

იონიზაციის პოტენციალი იზომება იმ ენერგიით, რომელიც საჭიროა თავისუფალი ატომიდან ელექტრონის მოსაწვევტად.

ამრიგად, მოლეკულათა შორის მიზიდვის სრული ენერგია

$$E_{\text{miz}} = E_{\text{or}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{dis}}; \quad (\text{I.19})$$

მოლეკულებს შორის მოქმედებენ განზიდვის ძალებიც

$$E_{\text{ganz}} = \frac{m}{r^{12}}; \quad (\text{I.20})$$

მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების სრული ენერგია გამოისახება ტოლობით:

$$E = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}. \quad (\text{I.21})$$

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

I.10. გამოსხივების და შთანთქმის სპექტრები

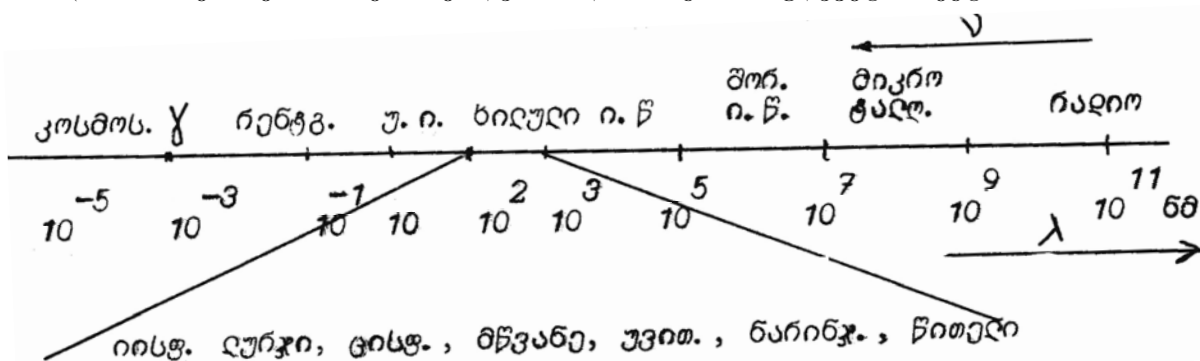
სპექტრომეტრია კვლევისა და ანალიზის მეთოდია, რომელიც ემყარება ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ოპტიკურ უბანში შთანთქმისა და გამოსხივების სპექტრების გაზომვას. შესასწავლი სისტემის ტიპის მიხედვით არჩევენ ატომურ და მოლეკულურ სპექტროსკოპიას.

ნივთიერების სპექტრი განპირობებულია მისი მოლეკულებისა და ატომების ენერგეტიკული მდგომარეობებით. თავის მხრივ, ენერგეტიკული მდგომარეობა ხასიათდება ატომებისა და მოლეკულების ელექტრონული გარსების თვისებებით, ატომბირთვების რხევით მოლეკულაში და მოლეკულების ბრუნვით.

მოლეკულური (ატომური) სპექტრის ჩაწერა ემყარება შემდეგ კანონზომიერებას: მოლეკულა (ატომი) შთანთქმავს ელექტრომაგნიტური გამოსხივების მხოლოდ იმ სიდიდის ტალღას, რომელიც შეუძლია გამოასხივოს. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმით ხდება მოლეკულის (ატომის) აგზნება, უფრო მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე გადასვლა. შთანთქმული ენერგია მხოლოდ დროის მცირე მონაკვეთში ($10^{-3} - 10^{-8}$ წმ) რჩება მოლეკულაში (ატომში), შემდეგ ხდება მისი გამოსხივება.

თუ სინათლის წყაროს განმუხტვის მილაკი წარმოადგენს, რომელშიც რომელიმე ელემენტი აირად მდგომარეობაშია, მიიღება სპექტრი, რომელიც შავ ფონზე სხვადასხვა ფერის ხაზებისაგან შედგება. ეს გამოსხივების ატომური სპექტრია. იგი მდებარეობს სპექტრის ხილულ, ინფრაწითელ ან ულტრაიისფერ უბანში.

გამოსხივების სპექტრი შედგება რამდენიმე ჯგუფისაგან, სერიისაგან (ხაზებისაგან), რომელთაც აღმომჩენი ავტორის სახელი აქვს. სერიას, რომელიც იმყოფება სპექტრის ხილულ უბანში ბალმერის სერიას უწოდებენ, ინფრაწითელ – უბანში პაშენის, ულტრაიისფერ უბანში – ლაიმანის სერიას. ყოველ სერიაში ინტერვალი სისშირეებს შორის მცირდება მაღალი სისშირის უბნისაკენ და ბოლოს ხაზები ერთმანეთს ერწყმის, წარმოქმნის უწყვეტ სპექტრს.



სპექტრული ხაზების სისშირე

$$\nu = CR \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (I.22)$$

სადაც ν სისშირეა, C - სინათლის სიჩქარე, n_1 და n_2 - მთელი რიცხვები, R - რიდბერგის მუდმივა.

მოლეკულას გააჩნია ბრუნვითი, რხევითი და ელექტრონების მოძრაობების ენერგია

$$E_{br} : E_{rx} : E_{el} = h\nu_{br} : h\nu_{rx} : h\nu_{el} \quad (1.23)$$

$$\nu_{br} : \nu_{rx} : \nu_{el} = 1 : 100 : 1000$$

მოლეკულის ასაგზნებად საჭიროა შესაბამისი კვანტი. რხევითი, ბრუნვითი და ელექტრონული სიხშირეები თავსდება სპექტრის სხვადასხვა უბანში. ν_{br} -შორეულ ინფრაწითელ და მიკროტალღურ უბანში, ν_{rx} - მოკლელტალღურ ინფრაწითელ და ხილულ უბანში, ν_{el} - ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში.

უწყვეტი სპექტრის მქონე სხივთა კონის გატარებისას საკვლევი ნივთიერების ფენაში, უკანასკნელი შთანთქავს გარკვეული სიგრძის ტალღას და ამ ადგილებში ჩნდება შავი ხაზები. მოლეკულის მიერ შთანთქმული სხივის სპექტრული შედგენილობით შეიძლება ვიმსჯელოთ ამ მოლეკულის ბუნებაზე. ყველა სუფთა ნივთიერებას გააჩნია მისთვის დამახასიათებელი შთანთქმის სპექტრი (ν - სიხშირით და λ - ტალღის სიგრძით) რომლის საშუალებითაც შეიძლება განვსაზღვროთ ატომებს შორის ბმის ენერგია, მოლეკულის დისოციაციის ენერგია, თავისუფალი რადიკალების არსებობა, მოლეკულის სტრუქტურა, კონცენტრაცია. რაოდენობითი სპექტრული ანალიზი ემყარება შთანთქმული ენერგიის სიდიდის დამოკიდებულებას მშთანთქმელი მოლეკულების რიცხვზე, რასაც გამოსახავს ლამბერტ-ბერის კანონი:

$$\frac{dI}{I} = -KCdx \quad (1.24)$$

სადაც I სინათლის ინტენსიურობა, ანუ ფოტონების რიცხვია $\text{სმ}^2/\text{წმ}$ -ში, dI - ინტენსიურობის ცვლილება C კონცენტრაციის ხსნარის თხელ dx ფენაში სინათლის გავლისას.

უფრო მოსახერხებელია ამ განტოლების ლოგარითმული ფორმით სარგებლობა:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \mathcal{E}cd \quad (1.25)$$

სადაც I_0 დაცემული სხივის ინტენსიურობაა, I - სხივის ინტენსიურობა ხსნარში გავლის შემდეგ, d - ფენის სისქე, \mathcal{E} - ერთეული სიგრძის კიუვეტში მოთავსებული ერთეული კონცენტრაციის მქონე ხსნარის ორტიკური სიკვრივე (ლ/მოლი).

მას ექსტინქციის კოეფიციენტსაც უწოდებენ. D - ოპტიკური სიმკვრივეა. I / I_0 ფარდობას გამტარობას უწოდებენ, იცვლება 0-დან 1-მდე (ან 0 – 100%).

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

ნებისმიერი ნივთიერების სპექტრი წარმოადგენს გრაფიკს, სადაც აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია ტალღის სიგრძე, ხოლო ორდინატზე – გამტარობა, შთანთქმის ინტენსიურობა ან ოპტიკური სიმკვრივე. გამოსხივებისა და შთანთქმის სპექტრზე დაკვირვებისათვის იყენებენ სპეციალურ ხელსაწყოებს – სპექტრომეტრებს.

I.11. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია

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

სპექტრის მისაღებად საჭიროა მოლეკულის აგზნება ენერგიის შთანთქმით:

$$E + h\nu = E' \quad (I.26)$$

შთანთქმული ენერგია იწვევს მოლეკულის რხევითი და ბრუნვითი ენერგიების ზრდას, რაც ფიქსირდება ინფრაწითელი (იწ) სპექტრის სახით. მოლეკულის რხევითი ენერგია

$$E_{rx} = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu_0, \quad (I.27)$$

სადაც V რხევითი კვანტური რიცხვია $V = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$

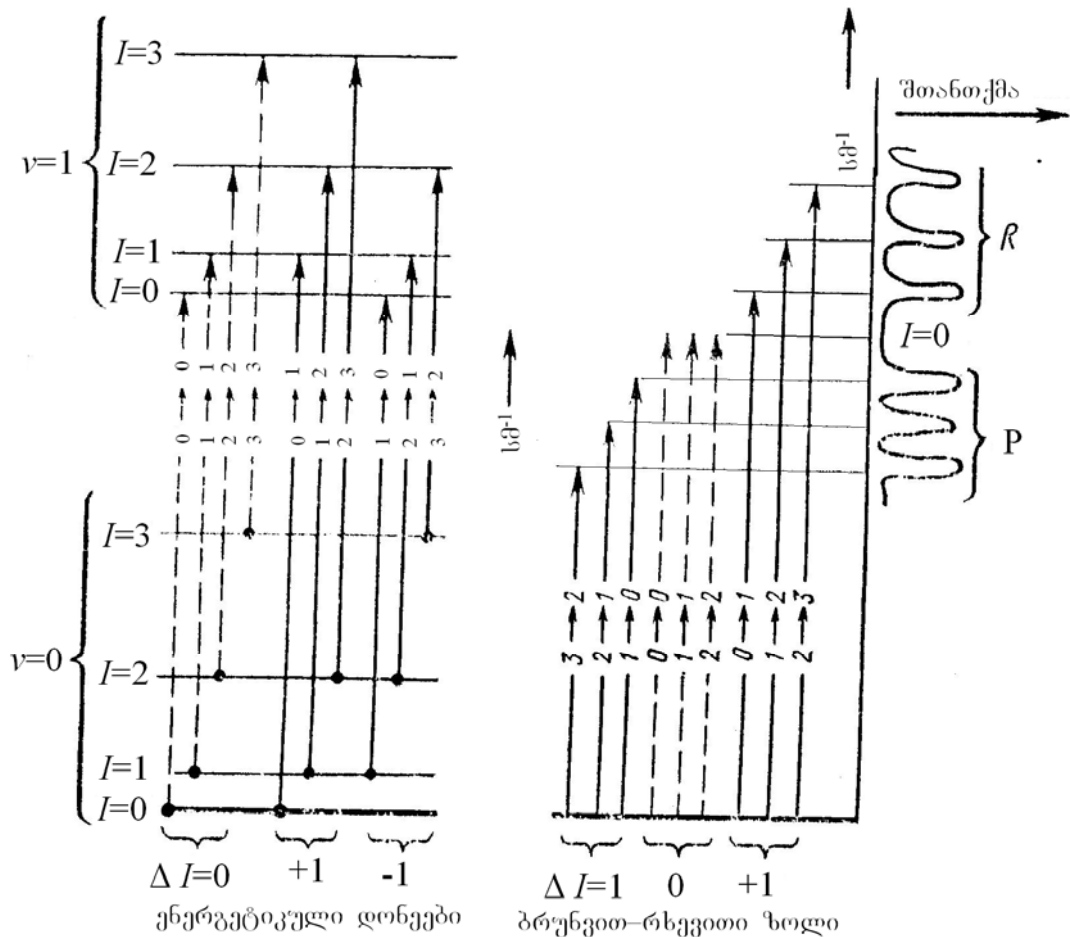
ბრუნვითი ენერგია

$$E_{br} = \frac{h^2}{8\pi^2 i} I(I+1), \quad (I.28)$$

სადაც I ბრუნვითი მოძრაობის კვანტური რიცხვია, $I = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$, $\Delta I = \pm 1$,
 i - მოლეკულის ინერციის მომენტი.

იზოლირებული მოლეკულის ყოველი რხევითი მდგომარეობა ხასიათდება შესაბამისი ბრუნვითი ქვედონეების სისტემით. განვიხილოთ ორი რხევითი და მათი შესაბამისი ბრუნვითი დონეებისაგან შემდგარი სისტემა. მე-7 ნახაზზე მოცემულია ზოლები, რომლებიც მიიღება მოლეკულის ბრუნვით-რხევითი მოძრაობის შედეგად. ელექტრომაგნიტური ენერჯის შთანთქმით მოლეკულა გადადის უფრო მაღალ რხევით დონეზე ($V=0$ -დან $V=1$ -ზე) და ბრუნვით ქვედონეზე ($\Delta I = \pm 1$), როდესაც $\Delta I = +1$ წარმოიქმნება ე.წ. R შტო, რომელიც მდებარეობს ზოლის ცენტრიდან უფრო მაღალი სიხშირის უბანში, როდესაც $\Delta I = -1$, მიიღება ბრუნვით-რხევითი ზოლის P შტო, ზოლის ცენტრიდან უფრო დაბალი სიხშირის უბანში.

კონდენსირებულ არეში რხევითი ზოლების ბრუნვითი სტრუქტურა არ წარმოიქმნება, ამ დროს მხოლოდ ერთი ზოლი დაიკვირვება, რომელიც სუფთა რხევით გადასვლას შეესაბამება. ორატომიანი მოლეკულისათვის მიიღება ერთი სიხშირის ზოლი, რომელსაც ახლავს გაორმაგებული, გასამმაგებული და ა.შ. სიხშირის რხევა-ობერტონები, რომელთა ინტენსიურობა თანდათან მცირდება. მრავალატომიანი მოლეკულის სპექტრი გაცილებით უფრო რთულია, ვიდრე ორატომიანისა. შესაძლო რხევების რიცხვი მოლეკულაში ატომთა რიცხვის მატებასთან ერთად სწრაფად იზრდება. მოლეკულას, რომელიც N ატომისაგან შედგება, ძირითადი რხევის განსაზღვრული რიცხვი გააჩნია, არაწრფივი მოლეკულისათვის ($3N-6$), ხოლო წრფივისათვის - ($3N-5$).



ნახ.7. დონეების სქემა, რომელიც ხსნის ბრუნვით-რხევითი სპექტრის წარმოქმნას

იწ-სპექტროსკოპია ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი მეთოდია. იგი მოითხოვს სპექტრების კანონზომიერებების ცოდნას. პირველ რიგში ეს ხორციელდება სპექტრის ზოლების სიხშირეების და ინტენსიურობის დადგენით, მათი მიკუთვნებით მოლეკულის გარკვეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტებთან.

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

ნაერთისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლების სიხშირეები, რომელთა საშუალებით ხდება შესაბამისი ნაერთის იდენტიფიკაცია.

ინფრაწითელი სპექტრების გამოყენების დიაპაზონი ფართოა, მათი დახმარებით შეიძლება ჩავატაროთ რაოდენობითი და თვისებითი ანალიზი, მოვახდინოთ სტრუქტურული ჯგუფების იდენტიფიკაცია, შიგა და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შესწავლა, ქიმიური ბმების დახასიათება, მოლეკულების დისოციაციის ენერჯის და კონფიგურაციის დადგენა, რეაქციის კინეტიკის შესწავლა. ორგანული ნაერთების კვლევაში განსაკუთრებული წვლილი ინფრაწითელ სპექტროსკოპიას მიუძღვის. თითქმის ყველა ფუნქციური ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი იდენტიფიცირებულია. ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით ხდება პესტიციდების, ვიტამინების, კვების პროდუქტების, საღებავების, მცენარეული და საკვები ნედლეულის გადამუშავების პროდუქტების შესწავლა.

I.12. კომბინაციური გაბნევის სპექტრი

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

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

თუ დაცემული სხივის სიხშირე გაბნეული სხივის სიხშირის ტოლია, ასეთ გაბნევას რეფლექს გაბნევა ეწოდება, რომლის მეშვეობით აიხსნება მრავალი ოპტიკური მოვლენა, მათ შორის ცის ლაჟვარდი.

განვიხილოთ როგორ მიიღება კომბინაციური გაბნევის სპექტრი. საკვლევ ნივთიერებაზე დაცემული სინათლის $h\nu_0$ კვანტი ენერჯის ნაწილს გადასცემს განმბნევი გარემოს მოლეკულებს, რის შედეგადაც E_0 ენერგეტიკულ დონეზე

მყოფი მოლეკულა გადავა უფრო მაღალ 2 ენერგეტიკულ დონეზე $E_2 = E_0 + h\nu_0$;
 როცა აგზნებული მოლეკულა E_2 ენერგეტიკული დონიდან უფრო E_1 დაბალ
 ენერგეტიკულ დონეზე გადავა, იგი გამოასხივებს შთანთქმულზე ნაკლებ $h\nu_1$
 კვანტს. $E_2 = E_1 + h\nu_1$, $E_0 + h\nu_0 = E_1 + h\nu_1$; $E_1 - E_0 = h\nu_0 - h\nu_1 = h\omega$

$$h\nu_1 = h\nu_0 - h\omega, \quad (I.29)$$

სადაც ω ატომგულების რხევის სიხშირეა მოლეკულაში. შედეგად მიიღება
სტოქსის ხაზი, რომლის ν_1 სიხშირე ნაკლებია ν_0 ძირითად სიხშირეზე; თუ E_1
 ენერგეტიკულ დონეზე მყოფი მოლეკულა შთანთქავს $h\nu_0$ დაცემული სინათლის
 კვანტს, მისი ენერგია გაიზრდება, $E_3 = E_1 + h\nu_0$; E_3 ენერგიის მქონე მოლეკულა
 E_0 დონეზე გადასვლისას გამოასხივებს $h\nu$ ენერგიის კვანტს, რომელიც,
 ძირითადად, $h\nu_0$ კვანტზე მეტია, $E_3 = E_0 + h\nu$; $E_1 + h\nu_0 = E_0 + h\nu$;
 $E_1 - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h\omega$;

$$h\nu = h\nu_0 + h\omega . \quad (I.30)$$

ამრიგად, სპექტრში ჩნდება ძირითად ν_0 სიხშირეზე მეტი ν სიხშირის მქონე
 – **ანტისტოქსის** ხაზი. სპექტრში ძირითადი სიხშირის (ν_0) ორივე მხარეს $\nu_0 - \omega$
 სტოქსის და $\nu_0 + \omega$ ანტისტოქსის ხაზები სიმეტრიულად განლაგდება, მოგვცემენ
 რა კომბინაციური გაბნევის სპექტრს. ვინაიდან ანტისტოქსის ხაზები აღიძვრება
 მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე მყოფი მოლეკულის აგზნებით, მათი
 ინტენსიურობა სტოქსის ხაზებთან შედარებით მცირეა.

კომბინაციური გაბნევის სპექტრის შესწავლით შეიძლება მოლეკულის
 სხვადასხვა შემადგენელი ნაწილების, რადიკალების რხევის და ბრუნვის
 სიხშირეების განსაზღვრა, წყალბადური ბმის, ქიმიური ბმის სიგრძის და მასზე
 შიგამოლეკულური ურთიერთქმედების გავლენის, იონიზაციის, კონფორმაციის,
 ტაუტომერიის დადგენა, ქიმიური წონასწორობის შესწავლა, თვისებითი და
 რაოდენობითი ანალიზის ჩატარება. საკვლევი ობიექტი შეიძლება იყოს როგორც
 უფერო, ისე შეფერილი, აგრეთვე სხვადასხვა აგრეგატულ მდგომარეობაში
 მყოფი ნაერთები – აირები, სითხეები, კრისტალური და ამორფული სხეულები.
 გარდა ამისა, კომბინაციური გაბნევის სპექტრი საშუალებას გვაძლევს
 შევისწავლოთ წყალხსნარები და ისეთი ობიექტები, რომლებიც ძლიერ
 შთანთქავენ იწ გამოსხივებას.

I.13. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი

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

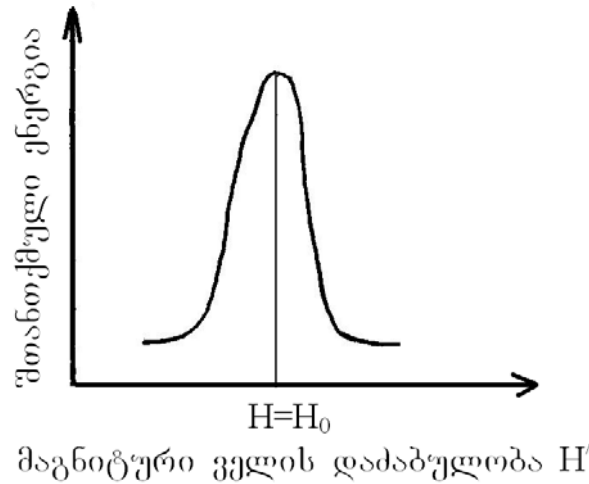
ეპრ ემყარება მაგნიტურ ველთან გაუწყვილებელი ელექტრონის ურთიერთქმედებას. თუ პარამაგნიტურ ნივთიერებას მოვათავსებთ მუდმივ მაგნიტურ ველში, გაუწყვილებელი ელექტრონები მაგნიტური ველის პარალელურად ან ანტიპარალელურად მოთავსდება და მათ განსხვავებულ ენერგიები ექნება. ნორმალურ ტემპერატურაზე რამდენადმე მეტი ელექტრონი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

$$\Delta E = g\beta H_0 \quad (I.31)$$

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

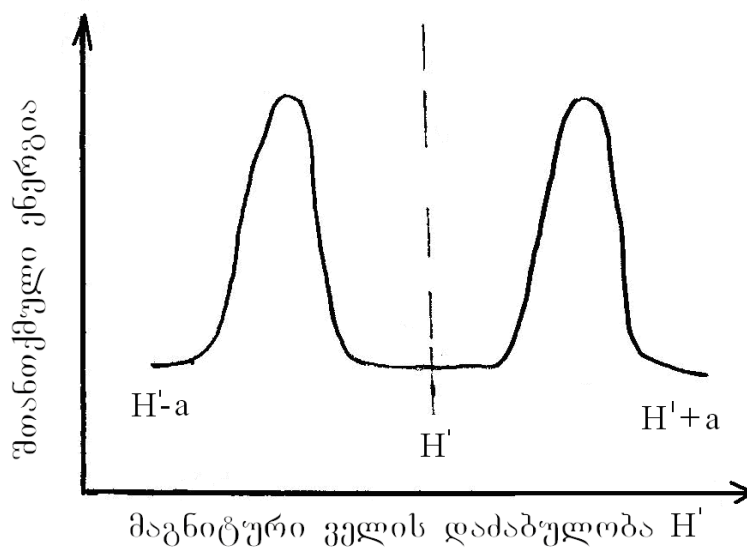
თუ სისტემას დამატებით მოვდებთ H დაძაბულობის მქონე ცვლად მაგნიტურ ველს, ელექტრონების ორიენტაცია შეიცვლება, მოხდება მათი გადანაცვლება ქვედა და ზედა დონეებს შორის. რადგან ქვედა დონეზე ელექტრონების რიცხვი მეტია, ვიდრე ზედაზე გადასვლების რიცხვი ქვედა დონიდან აღემატება უკუგადასვლების რიცხვს და მიმდინარეობს ელექტრომაგნიტური ველის ენერგიის, $h\nu = g\beta H_0$ (ν ელექტრომაგნიტური ველის სიხშირეა), რეზონანსული შთანთქმა, რაც რადიოსპექტრომეტრით რეგისტრირდება, ეპრ სპექტრის სახით, ოსცილოგრაფის ეკრანზე ან თვითჩამწერზე. იგი წარმოადგენს მაღალსიხშირიანი ელექტრომაგნიტური ველის ენერგიის შთანთქმის მრუდს. შთანთქმა მაქსიმალურია, როდესაც დაცულია პირობა $H = H_0$, ე.ი. ადგილი აქვს რეზონანსის მოვლენას.

გარდა გარე მაგნიტური ველისა, ელექტრონებზე გავლენას ახდენს ისეთი მეზობელი ატომბირთვების მაგნიტური ველი, რომელთაც მაგნიტური მომენტი გააჩნიათ: H , D , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{35}Cl და სხვ. სპექტრის ხასიათი დამოკიდებულია არა მხოლოდ გარე ფაქტორებზე, არამედ ბირთვების მაგნიტურ თვისებებზე, რომლებიც გაუწვევილებელი ელექტრონის გარშემო იმყოფება.



ნახ. 8. თავისუფალი ელექტრონის ეპრ სპექტრი

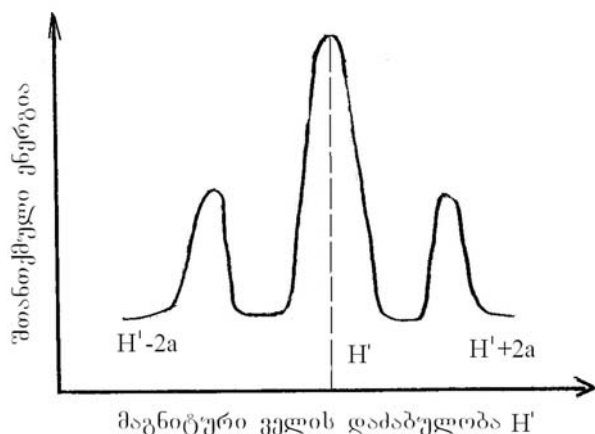
განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა – წყალბადის ბირთვის ურთიერთქმედება მაგნიტურ ველში, რომლის დაძაბულობაა H' . სპინის მნიშვნელობის თანახმად, წყალბადის ბირთვის მაგნიტური ველის ორიენტაცია ორგვარია: პარალელური და ანტიპარალელური, მაგნიტური ველის მიმართ. თუ წყალბადის ბირთვის



ნახ. 9. წყალბადის ატომის ეპრ სპექტრი

მაგნიტური ველის დაძაბულობაა a , ერთ შემთხვევაში იგი ემატება გარე მაგნიტურ ველს, $H' + a$, ხოლო მეორეში აკლდება, $H' - a$. შესაბამისად, ელექტრონი ერთდროულად განიცდის მაგნიტური ველის ურთიერთქმედებას, რომელსაც აქვს $H' + a$ და $H' - a$ დაძაბულობა, რასაც მიყვავართ შთანთქმის ორი ხაზის გაჩენასთან, რომლებიც სიმეტრიულაა განლაგებული თავისუფალი ელექტრონის შთანთქმის სპექტრის სიგნალის მიმართ. თუ გაუწყვილებელი ელექტრონი სპინებით ურთიერთქმედებს ორ ბირთვთან, სურათი რთულდება. გარე ველსა და ბირთვების მაგნიტურ ველს შორის შესაძლებელია 4 კომბინაცია: $H' + a + a$ (I), $H' + a - a$ (II), $H' - a + a$ (III), $H' - a - a$ (IV). II და III ერთნაირია. ე.ი. შთანთქმის სპექტრი შედგება სამი პიკისაგან, სადაც ცენტრალური პიკი ფართობით ორჯერ მეტია, ვიდრე მეზობელი.

ზოგადად, როდესაც გაუწყვილებელი ელექტრონი ურთიერთქმედებს n ბირთვთან I სპინით, პიკების რიცხვი სპექტრში $2nI + 1$ ტოლია.



ნახ.10. გაუწყვილებელი ელექტრონის ორ სიმეტრიულად განლაგებულ პროტონთან ურთიერთქმედების ეპრ სპექტრი

1.14 კრისტალის აგებულების შესწავლა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით

ამორფული სხეულის (სადაც ატომები უწყესრიგოდაა განლაგებული) რენტგენის სხივებით გაშუქებისას მივიღებთ ყოველმხრივ გაბნევას; ხოლო კრისტალში, სადაც ატომები გეომეტრიული კანონზომიერებითაა განლაგებული,

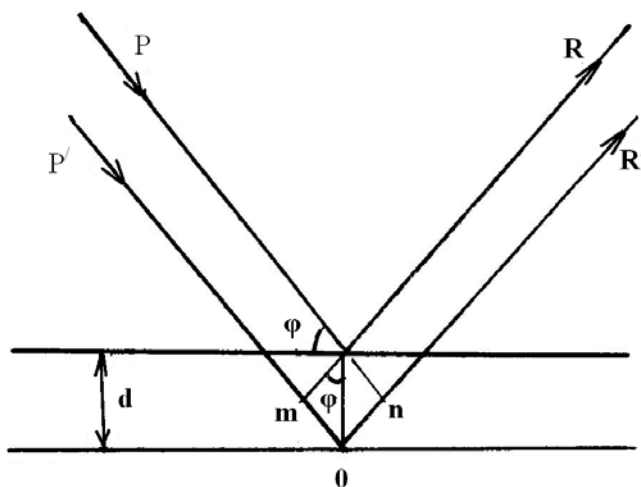
რენტგენის სხივები ირეკლება პარალელურ სიბრტყეებზე განლაგებული ატომებით და დიფრაქციული სურათი მიიღება.

რენტგენის სხივის დაცემის კუთხე, რომლის დროსაც ხდება არეკვლა, დამოკიდებულია დაცემული სხივის ტალღის სიგრძეზე, ეს პირობა გამოისახება განტოლებით:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \quad , \quad (I.32)$$

სადაც d მანძილია სიბრტყეებს შორის, რომელზეც ატომებია განლაგებული, φ – დაცემული სხივის კუთხე, λ – დაცემული სხივის ტალღის სიგრძე, n – მთელი რიცხვი - 1, 2, 3

ტალღური თეორიით არეკვლა მოხდება, როდესაც PR და $P'R'$ ორი სხივის მიერ გავლილი მანძილის სხვაობა ($om + on$) უდრის λ ან $n\lambda$ ტალღის სიგრძეს. დოგორც მე-12 ნახაზიდან ჩანს, $om = d \sin \varphi$, რადგან $om = on$, მათი ჯამი $om + on = 2d \sin \varphi$. ამრიგად, $n\lambda = 2d \sin \varphi$. ეს ვულფ-ბრეგის პირობაა. მიღებული ფორმულა საფუძველად უდევს კრისტალთა აღნაგობის რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს.



ნახ. 11. კრისტალიდან რენტგენის სხივების არეკვლა

ვულფ-ბრეგის პირობის საფუძველზე შემუშავებულ იქნა მბრუნავი კრისტალის რენტგენოგრაფიის მეთოდი, რომლის დროსაც კრისტალს აშუქებენ მონოქრომატული რენტგენის სხივით, იგი ასრულებს ბრუნვით მოძრაობას და ამ დროს ხდება ფოტოგრაფირება.

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

II. ქიმიური თერმოდინამიკა

თერმოდინამიკა შეისწავლის ენერჯის ერთი ფორმიდან მეორეში გარდაქმნას, ენერჯის ეფექტურ გამოყენებას, მის სასარგებლო მუშაობად გარდაქმნის მიზნით. თერმოდინამიკა ბერძნული სიტყვაა, შედგება თერმო - სიტო და დინამოს - ძალა, სიმძლავრე. კლასიკური თერმოდინამიკა შეისწავლის ენერჯიას და მუშაობას მაკროსკოპულ სისტემაში, ის იხილავს მთელი სისტემის ისეთ ზოგად თვისებებს, როგორცაა წნევა, მოცულობა და ტემპერატურა. იგი არ განიხილავს ინდივიდუალურ ნაწილაკებს, მათ მოძრაობას, მათზე მოქმედ ძალებს და ნაწილაკების ერთმანეთთან ურთიერთქმედებას. ნაწილაკთა დიდი რიცხვის ენერგეტიკული კანონზომიერების შესწავლა სტატისტიკური თერმოდინამიკის ამოცანაა. თერმოდინამიკის ეს ნაწილი იყენებს სტატისტიკის კანონებს მიკროსკოპული ნაწილაკებისათვის, რომლისგანაც შედგება მაკროსკოპული სისტემა. თერმოდინამიკა ეყრდნობა ცდის მონაცემებს და ამითაა განპირობებული მისი დადებითი და უარყოფითი მხარეები.

ქიმიური თერმოდინამიკა შეისწავლის ენერჯის გარდაქმნას ქიმიური რეაქციების დროს და ქიმიური სისტემის უნარს შეასრულოს სასარგებლო მუშაობა. ქიმიური თერმოდინამიკის საშუალებით შეიძლება გავიგოთ, წარმართება თუ არა რეაქცია, სადამდე წარმართება და მიაღწევს თუ არა წონასწორულ მდგომარეობას, ასევე განვსაზღვროთ ქიმიური პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი.

ქიმიური თერმოდინამიკა ეყრდნობა პოსტულატებს, რომელთა საშუალებით შეიძლება დავადგინოთ შემდეგი:

1. შესაძლებელია თუ არა პროცესის მიმდინარეობა ამა თუ იმ მიმართულებით;
2. როგორია პროცესის მიმდინარეობის პირობები;

3. გამოიყოფა თუ შთაინთქმება ენერგია მოცემული პროცესის მიმდინარეობის დროს;

4. როგორია პროდუქტების გამოსავლიანობა.

ყოველივე ამას საინჟინრო ამოცანების გადაჭრაში გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს.

ქიმიური თერმოდინამიკა სამი კანონისაგან შედგება. I კანონი ადგენს ენერგეტიკულ ბალანსს. II და III კანონები სწავლობს წონასწორობას და მასზე გარე ფაქტორების გავლენას.

II.1. თერმოდინამიკური ტერმინოლოგია

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

სისტემა იზოლირებულია, თუ ის გარემომცველ სამყაროსთან არ ახდენს არც ნივთიერების, არც ენერგიის მიმოცვლას. იზოლირებული სისტემა არის იდეალიზებული, რადგან პრაქტიკაში მისი ზუსტი განხორციელება შეუძლებელია. მიუხედავად ამისა, მას დიდი მნიშვნელობა აქვს, რადგან შეიძლება თეორიულად გამოვთვალოთ ენერგიების შესაძლო სხვაობა სისტემასა და სამყაროს შორის.

სისტემას ეწოდება დახურული, თუ იგი გარემოსთან არ ახდენს ნივთიერებათა მიმოცვლას, მაგრამ შეუძლია მასთან ენერგიის გაცვლა. ღია ეწოდება სისტემას, რომელიც გარემოსთან ცვლის ნივთიერებებს და ენერგიას.

სისტემა ჰომოგენურია, თუ მის შიგნით არ არის თვისებებით და შედგენილობით განსხვავებული ნაწილაკების გამყოფი ზედაპირები. სისტემას, რომელშიც ასეთი გამყოფი ზედაპირი არსებობს ჰეტეროგენულს უწოდებენ.

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

სისტემა ხასიათდება ინტენსიური და ექსტენსიური თვისებებით. ინტენსიურია თვისებები, რომლებიც არ არის დამოკიდებული ნივთიერების რაოდენობაზე - წნევა, ტემპერატურა, მოლური მოცულობა, კუთრი წონა, ზედაპირული დაჭიმულობა, ელექტროგამტარობა, აორთქლებისა და ღვობის კუთრი და მოლური სითბოები და სხვ. ექსტენსიური თვისებები დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე - მასა, მოცულობა, შიგა ენერგია, ენთალპია, ენტროპია, ზედაპირის ფართობი და სხვ.

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

სისტემის გადასვლას ერთი მდგომარეობიდან მეორეში პროცესი ეწოდება. თერმოდინამიკა სწავლობს იზოთერმულ ($T = const$), იზობარულ ($P = const$), იზოქორულ ($V = const$) და ადიაბატურ ($q = 0$) პროცესებს. პროცესს, როდესაც სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას წრიული პროცესი ან ციკლი ეწოდება. თუ საწყის მდგომარეობას სისტემა ისე უბრუნდება, რომ გადის პირდაპირი პროცესის დროს გავლილ ყველა მდგომარეობას პროცესს შექცევადს უწოდებენ.

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

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

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

სისტემის შიგა ენერგია არის მოცემული სისტემის შემადგენელი ყველა ნაწილაკის პოტენციური და კინეტიკური ენერგიების ჯამი. არ მოიცავს მთელი სისტემის პოტენციურ და კინეტიკურ ენერგიებს. თუ უგულებელვყოფთ სისტემის ნაწილაკების ერთმანეთთან ურთიერთქმედებას, შიგა ენერგია ადიტიური სიდიდე იქნება: $U=U_კ+U_გ$. შიგა ენერგია შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ორი თერმოდინამიკური სიდიდის – თავისუფალი და ბმული ენერგიების ჯამი. თავისუფალი ენერგიის საზომი იზოთერმული პროცესის დროს შესრულებული მუშაობაა, ხოლო ბმული ენერგიის – იზოთერმული პროცესის დროს გადაცემული სითბოს რაოდენობა: $U = f(P,V,T)$. სისტემის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისას შიგა ენერგია იცვლება $\Delta U = U_2 - U_1$. შიგა ენერგიის აბსოლუტური მნიშვნელობის განსაზღვრა შეუძლებელია, ამიტომ საზღვრავენ მის ΔU ცვლილებას. შიგა ენერგიის განზომილებაა: ჯ/მოლი, კჯ/მოლი.

შემდეგი თერმოდინამიკული ფუნქცია ენთალპია (H) არის სისტემის შიგა ენერგია მუდმივი წნევის პირობებში. ენთალპიის ცვლილება დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა პროცესის მიმართულებაზე. შიგა ენერგიის მსგავსად, საზღვრავენ მის ცვლილებას $\Delta H = H_2 - H_1$ და არა აბსოლუტურ მნიშვნელობას; მისი განზომილებაა: ჯ/მოლი, კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტი ზუსტად და ერთმნიშვნელოვნად განსაზღვრავს შიგა ენერგიისა და ენთალპიის ცვლილებას

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{II.1})$$

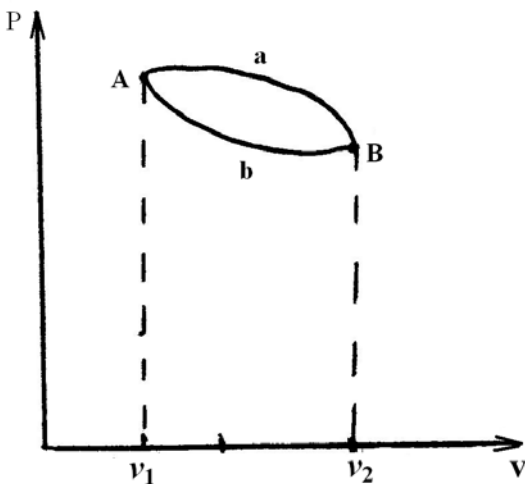
ΔH და ΔU შორის განსხვავებას ადგილი აქვს აირებში, ხოლო მყარ და თხევად სისტემებში იგი 5%-ზე ნაკლებია, რადგანაც წნევის გავლენით მოცულობა უმნიშვნელოდ იცვლება.

ტემპერატურა (T) სისტემის ყველა ნაწილაკის საშუალო კინეტიკური ენერგიის საზომია. თუ სისტემას მიეწოდება ენერგია, იზრდება ნაწილაკთა კინეტიკური ენერგია და, შესაბამისად სისტემის ტემპერატურა იზრდება.

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

მუშაობაც (W) ერთი სისტემიდან მეორეზე ან სისტემიდან მის გარემომცველ სამყაროზე ენერჯის გადაცემის ფორმაა. მუშაობის ნიშანი დამოკიდებულია ნიშანთა წესზე. მექანიკასა და თერმოდინამიკაში მუშაობის ნიშანი განსხვავებულია. მექანიკაში მუშაობა დადებითია იგი სრულდება სისტემის მიერ გარე ძალთა წინააღმდეგ. სითბოცვლის გარეშე ეს დაკავშირებულია სისტემის ენერჯის შემცირებასთან. თერმოდინამიკაში ის მუშაობაა დადებითად მიღებული, რომლის დროსაც სისტემის საერთო ენერჯია იზრდება. დადებითია მუშაობა, რომელიც სრულდება სისტემაზე, ხოლო უარყოფითი, რომელსაც ასრულებს სისტემა გარე ძალთა წინააღმდეგ. მუშაობის განზომილებაა: ჯ, კჯ.

განვიხილოთ მუშაობა, რომელსაც სისტემა ასრულებს გარე წნევის წინააღმდეგ. მუშაობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ინტენსიური და ექსტენსიური სიდიდეების ნამრავლი.



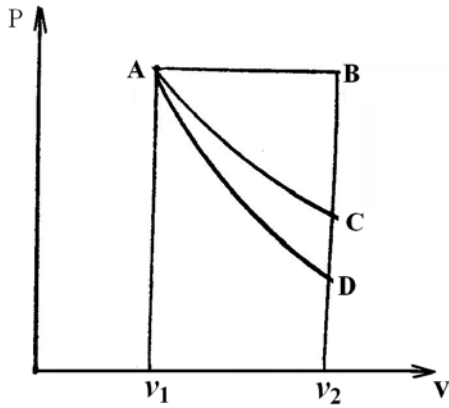
როცა აირის მოცულობა იცვლება V_1 -დან V_2 -მდე, მაშინ შესრულებული მუშაობა $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$. თუ სისტემა მდგომარეობიდან მდგომარეობაში გადადის, მიღებული მუშაობა დამოკიდებული იქნება პროცესის მიმდინარეობაზე. თუ აირის მოცულობა იცვლება a გზით შესრულებული მუშაობა იქნება $V_1 A a B V_2$ ფართობის ტოლი,

ნახ. 12. აირის გაფართოების მუშაობა

ხოლო თუ მოცულობა იცვლება b გზით - $V_1 A b B V_2$ ფართობის ტოლი.

განვიხილოთ აირის გაფართოების პროცესი, რომელიც სხვადასხვა პირობებში მიმდინარეობს:

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



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

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

(II.2) იზობარული პროცესის მუშაობა გამოისახება V_1ABV_2 ფართობით

$$W = P \Delta V = \Delta nRT .$$

(II.3)

ნახ.13. აირის გაფართოების მუშაობა Δn აირის მოლთა რიცხვის ცვლილება, სხვადასხვა პირობებში AB მრუდი იზობარაა.

3. იზოთერმული ($T = const$) პროცესის დროს შესრულებული მუშაობის გამოსათვლელად საჭიროა სისტემის მდგომარეობის განტოლების ცოდნა:

$$PV = RT; \quad P = \frac{RT}{V} \quad (II.4)$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (II.5)$$

იზოთერმული გაფართოების მუშაობა V_1ACV_2 ფართობის ტოლია. AC მრუდი იზოთერმაა.

4. ადიაბატური პროცესის დროს სისტემა იზოლირებულია და გარემოსთან სითბოს ცვლა არ ხდება, $q=0$. ამ დროს ერთდროულად იცვლება გაზის P, V, T . მაგალითად, აფეთქების დროს გაზის გაფართოება სისტემის შიგა ენერჯის შემცირების ხარჯზე მიმდინარეობს და სისტემის ტემპერატურა ეცემა. 1^0 -ით გათბობა C_v სითბოს მოითხოვს. გაზის იზოქორული ($V = const$) გათბობისას შიგა ენერჯია ტემპერატურის პროპორციულად იცვლება $dU = C_v dT$ მუშაობა იქნება:

$$dW = -dU = -C_v dT , \quad (II.6)$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} -C_v dT = -C_v (T_2 - T_1) = C_v (T_1 - T_2) . \quad (II.7)$$

ადიაბატური გაფართოების მუშაობა V_1ADV_2 ფართობის ტოლია. AD მრუდი ადიაბატაა.

II.3. სითბოტევადობა

ინდივიდუალური ნივთიერების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი თერმული მახასიათებელი სითბოტევადობაა. მას ფართოდ იყენებენ მრავალი თერმოდინამიკური გამოთვლების დროს.

სითბოტევადობა არის სისტემის მიერ შთანთქმული სითბოს რაოდენობის ფარდობა ამ დროს მიღებულ ტემპერატურის ნამატთან, როდესაც არავითარი გარდაქმნა და მუშაობა არ სრულდება:

$$C = \frac{\delta q}{dT} . \quad (II.8)$$

სითბოტევადობა არის ნივთიერების 1^0 -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. არჩევენ მოლურ და კუთრ სითბოტევადობებს. მოლური სითბოტევადობა არის 1 მოლი ნივთიერების 1^0 -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. მისი განზომილებაა ჯოული/გრად.მოლი. სხვადასხვა ნივთიერების მოლური სითბოტევადობები მოცემულია ცნობარებში. კუთრი სითბოტევადობა სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც საჭიროა 1 გ. ნივთიერების 1^0 -ით გასათბობად, მისი განზომილებაა ჯ/გრად.გ.

თერმოდინამიკის I კანონის თანახმად: $\delta q = dU + PdV$, როდესაც $V = const$, $PdV = 0$,

$$C_V = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (II.9) .$$

როდესაც $P = const$, $\delta W = PdV$

$$C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dU}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P , \quad dU + PdV = \delta q_P = dH , \quad U + PV = H .$$

$$C_P = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P . \quad (II.10)$$

$H = U + PV = U + nRT$, $PV = nRT$ თუ გავადიფერენციალებთ ო-ს მიმართ,

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nRT , \quad \text{აქედან}$$

$$C_p = C_v + R. \quad (\text{II.11})$$

სითბოტევადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას გამოსახავენ ხარისხოვანი მწკრივის საშუალებით:

$$C = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (\text{II.12})$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + \dots, \quad (\text{II.13})$$

(II.12) განტოლებას იყენებენ ორგანული ნაერთებისათვის, ხოლო (II.13)–ს არაორგანული ნაერთებისათვის, სარგებლობენ მათი გაერთიანებული სახითაც:

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + cT^2 \dots, \quad (\text{II.14})$$

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

II.4. თერმოდინამიკის პირველი კანონი

თერმოდინამიკის პირველი კანონის ფორმულირებებია

1. ენერგია არაფრისაგან არ წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება, იგი ერთი ფორმიდან მეორეში გადადის – ეს ბუნების ფუნდამენტური კანონია (ენერგიის შენახვისა და გარდაქმნის კანონი - მაიერი);

2. ერთი სახის ენერგია სხვა სახის ენერგიად გარდაიქმნება ზუსტად ეკვივალენტური რაოდენობით (ჯოული, მაიერი);

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

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

5. იზოლირებული სისტემის ენერგია მუდმივია (ჯოული).

თუ ცილინდრში იდეალურ აირს მოვათავსებთ, ცილინდრს კი – თერმოსტატში და აირს მივცემთ გაფართოების საშუალებას შესრულებს გაფართოების მუშაობა თერმოსტატიდან მიღებული სითბოს ხარჯზე $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = 0$.

თუ იდეალური აირის ნაცვლად ცილინდრში რეალურ აირს მოვათავსებთ, თერმოსტატიდან მიღებული ენერგია q დაიხარჯება W მუშაობის შესრულებაზე და შიგა ენერგიის გაზრდაზე $q = W + \Delta U$.

$$\Delta U = q - W. \quad (\text{II.15})$$

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

$$dU = \delta q - \delta W . \quad (II.16)$$

dU დამოკიდებულია მხოლოდ სისტემის მდგომარეობაზე და არა ცვლილების გზაზე ან საშუალებაზე, რომლითაც სისტემა მივიდა მოცემულ მდგომარეობამდე. მისი ცვლილება წარმოადგენს dU სრულ დიფერენციალს. δq და δW არასრული დიფერენციალებია და არ გვიჩვენებს მათ ცვლილებას. δq არის გამოყოფილი ან შთანთქმული მცირე სიდიდის სითბო და არა სითბოს ცვლილება; ასევე δW შესრულებული მცირე მუშაობაა და არა მისი ცვლილება. δq და δW დამოკიდებულია პროცესის მიმდინარეობის გზაზე, ისინი არ წარმოადგენენ მდგომარეობის ფუნქციას; ეს არის შიგა ენერჯიის, სითბოსა და მუშაობის განსხვავების საფუძველი.

II.5. თერმოქიმია

ქიმიური თერმოდინამიკის ნაწილს, რომელიც ქიმიური რეაქციების, ფაზური გარდაქმნების, გახსნის და ა.შ. სითბურ ეფექტებს შეისწავლის თერმოქიმია ეწოდება.

ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი არის სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ან შთანთქმება რეაქციის დროს, როდესაც სისტემაში არავითარი მუშაობა არ სრულდება, გარდა გაფართოების მუშაობისა და რეაქციის პროდუქტებს ისეთივე ტემპერატურა აქვთ, როგორც საწყის ნივთიერებებს.

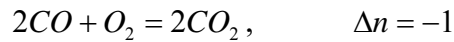
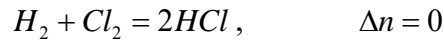
რეაქციის სითბური ეფექტი არის შიგა ენერჯიის ცვლილება მუდმივი მოცულობის პირობებში ან ენთალპიის ცვლილება მუდმივი წნევის პირობებში. პროცესის სითბო და რეაქციის სითბური ეფექტი ერთმანეთისაგან პრინციპულად განსხვავდება. პროცესის სითბო დამოკიდებულია მისი მიმდინარეობის გზაზე, ხოლო რეაქციის სითბური ეფექტი რეაქციის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

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

$$Q_P - Q_V = \pm \Delta nRT \quad (II.17)$$

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

მაგალითად,



ჰესის მიერ (1840 წ.) აღმოჩენილი და ექსპერიმენტულად დასაბუთებული კანონი წარმოადგენს თერმოდინამიკის პირველი კანონის ფორმულირებას ქიმიური რეაქციისათვის. ჰესის კანონის თანახმად, რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა რეაქციის მიმდინარეობის გზაზე.

ჰესის კანონიდან გამომდინარეობს შემდეგი შედეგები:

1. ნაერთის პროდუქტებად დაშლის სითბო ტოლია ამ პროდუქტებიდან იმავე ნაერთის წარმოქმნის სითბოსი მხოლოდ შებრუნებული ნიშნით.

2. რეაქციის სითბური ეფექტი უდრის მიღებული ნივთიერებების წარმოქმნის სითბოთა ჯამს, მინუს აღებული ნივთიერებების წარმოქმნის სითბოთა ჯამი

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{warm}})_{\text{miR}} - \sum (\Delta H_{\text{warm}})_{\text{aReb}} \quad (\text{II.18})$$

3. რეაქციის სითბური ეფექტი უდრის საწყისი ნივთიერებების წვის სითბოთა ჯამს, მინუს მიღებული ნივთიერებების წვის სითბოთა ჯამი

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{wv}})_{\text{aReb}} - \sum (\Delta H_{\text{wv}})_{\text{miR}} \quad (\text{II.19})$$

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

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

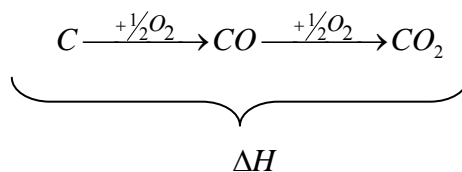
ნაერთების წარმოქმნის და წვის სითბოები მოცემულია ცნობარებში.

ჰესის კანონის ნათელსაყოფად მოვიყვანოთ მაგალითი:



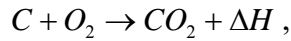
$$\Delta H = (e\Delta H_{\text{warm}E}^0 + f\Delta H_{\text{warm}F}^0) - (m\Delta H_{\text{warm}M}^0 + n\Delta H_{\text{warm}N}^0) \quad (\text{II.21})$$

$$\Delta H = (m\Delta H_{\text{wv}M}^0 + n\Delta H_{\text{wv}N}^0) - (e\Delta H_{\text{wv}E}^0 + f\Delta H_{\text{wv}F}^0) \quad (\text{II.22})$$



$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ მოცემული რეაქციისათვის $\Delta H_1 = -110,5$ კჯ/მოლი

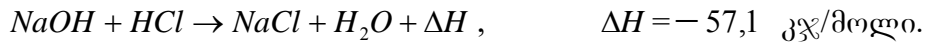
$\Delta H_2 = -283,06$ კჯ/მოლი, ხოლო ΔH გამოითვლება რეაქციით:



$\Delta H = -283,06 - 110,5 = -393,5$ კჯ/მოლი;

$\Delta H = -393,5$ კჯ/მოლი.

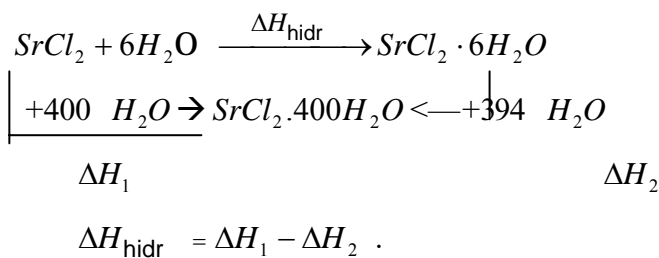
ნეიტრალიზაციის სითბო – სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ერთი გრამ-ეკვივალენტი მჟავას ერთ გრამ-ეკვივალენტი ტუტით განეიტრალების დროს. ერთი გრამ-ეკვივალენტი ძლიერი მჟავას გრამ-ეკვივალენტი ძლიერი ტუტით განეიტრალებისას გამოიყოფა ერთი და იგივე რაოდენობის სითბო: 13,7 კკალ ანუ 57,1 კჯ.



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

გახსნის სითბო არის 1 მოლი ნივთიერების გახსნისას გამოყოფილი სითბო გამხსნელის ისეთ რაოდენობაში, რომ მიღებული ხსნარის შემდგომ განზავებას აღარ მოჰყვება შესამჩნევი სითბური ეფექტი (დიფერენციალური სითბო). გახსნის ინტეგრალური სითბო კი – 1 მოლი სუფთა ნივთიერების n მოლ გამხსნელში გახსნისას გამოყოფილი სითბო, როდესაც გარკვეული მოლარობის ხსნარი წარმოიქმნება.

კრისტალჰიდრატის წარმოქმნის სითბო შეიძლება გამოვთვალოთ გაუწყლოებული მარილის და მისი კრისტალჰიდრატის გახსნის სითბოსაგან



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

ენტალპიის ცვლილებას, შიგა ენერჯიის ცვლილებასა და სითბოტევადობას კალორიმეტრით საზღვრავენ. ტიპურ კალორიმეტრში სხვადასხვა ექსპერიმენტის დროს გამოყოფილ ან შთანთქმულ ენერჯიას საზღვრავენ განტოლებები

$$q = [K_{WurW^+} m(C_{\text{sigT}})] \cdot \Delta T, \quad (II.23)$$

სადაც q გამოყოფილი ან შთანთქმული სითბოა, $K_{\text{ჭურჭ}}$ -ჭურჭლის მუდმივია, რომელიც გვიჩვენებს მთელი კალორიმეტრის ჭურჭლის 1°C -ით გათბობისათვის საჭირო სითბოს რაოდენობას; $C_{\text{შიგთ}}$ - კალორიმეტრში არსებული სითხის სითბოტევადობაა;

ΔT - ტემპერატურის ცვლილება პროცესის მიმდინარეობისას.

ჰესის კანონი გამოიყენება ისეთი რეაქციებისათვის, რომელთა ჩატარება ექსპერიმენტულ სირთულეებთანაა დაკავშირებული; ამიტომ მისი დახმარებით, შეიძლება გამოვთვალოთ რეაქციის სითბური ეფექტი სტანდარტულ პირობებში (298 და $101,3\text{კპა}$) მისი ჩატარების გარეშე.

II.6. რეაქციის სითბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. კირსჰოფის კანონი

რეაქციათა უმეტესობა არასტანდარტულ პირობებში მიმდინარეობს. ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი (გარდა მორეაგირე ნივთიერებების ბუნებისა) დამოკიდებულია ტემპერატურაზე:

$$Q_v = -\Delta U = -(U_2 - U_1),$$

$$\frac{dQ_v}{dT} = -\left[\left(\frac{dU_2}{dT} \right)_v - \left(\frac{dU_1}{dT} \right)_v \right], \quad (\text{II.24})$$

$\left(\frac{dU}{dT} \right)_v$ არის სითბოტევადობა.

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_v = C_v, \quad (\text{II.25})$$

$$\frac{dQ}{dT} = -\left[\sum C_{v\text{მიR}} - \sum C_{v\text{აR}} \right] = -C_v \quad (\text{II.26})$$

სადაც $\sum C_{v\text{მიR}}$ მიღებული ნივთიერების სითბოტევადობათა ჯამია, $\sum C_{v\text{აR}}$ - აღებული ნივთიერებების სითბოტევადობათა ჯამი, Δh_v - აღებული და მიღებული ნივთიერებების სითბოტევადობათა ალგებრული ჯამი. (II.26) განტოლების ინტეგრირებით მივიღებთ

$$\int_{T_1}^{T_2} dQ = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT, \quad (\text{II.27})$$

$$Q_{VT_2} - Q_{VT_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT, \quad Q_{VT_2} = Q_{VT_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT, \quad \text{თუ } T_1 = 298.$$

$$Q_{VT} = Q_{VT_{298}} - \int_{298}^{T_T} \Delta C_V dT. \quad (\text{II.28})$$

Q_{298} სითბური ეფექტი გამოითვლება ჰესის კანონის გამოყენებით.

ანალოგიურად

$$Q_p = -\Delta H = -(H_2 - H_1), \quad \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = C_p,$$

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\left[\left(\frac{dH_2}{dT} \right)_p - \left(\frac{dH_1}{dT} \right)_p \right] = -\left[\sum C_{PmiR} - \sum C_{PaR} \right] = -\Delta C_p. \quad (\text{II.29})$$

(II.29)-ის ინტეგრირების შედეგად მივიღებთ:

$$Q_{pT_2} = Q_{pT_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (\text{II.30})$$

$$Q_{pT} = Q_{pT_{298}} - \int_{298}^{T_T} \Delta C_p dT, \quad (\text{II.31})$$

რადგან $Q_V = -\Delta U$, $Q_p = -\Delta H$,

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT, \quad (\text{II.32})$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (\text{II.33})$$

(II.28), (II.31), (II.32) და (II.33) განტოლებები საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ რეაქციის სითბური ეფექტი ნებისმიერ ტემპერატურაზე. ისინი კირხჰოფის კანონის მათემატიკური გამოსახულებებია.

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

კირხჰოფის ფორმულების გამოსაყენებლად საჭიროა C_V და C_p -ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გათვალისწინება

$$C = a + bT + dT^2 + \dots, \quad (\text{II.34})$$

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

$$\begin{aligned}
C_W &= a_N + b_N T + d_N T^2 \\
C_M &= a_M + b_M T + d_M T^2 \\
C_E &= a_E + b_E T + d_E T^2 \\
C_F &= a_F + b_F T + d_F T^2 \\
\hline
\Delta C &= \Delta a + \Delta b T + \Delta d T^2 \quad (\text{II.35})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta a &= (ea_E + fa_f) - (na_N + ma_m) \\
\Delta b &= (eb_E + fb_f) - (nb_N + mb_m) , \\
\Delta d &= (ed_E + fd_f) - (nd_N + md_m)
\end{aligned}$$

$$Q_T = Q_{298} - \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b T + \Delta d T^2) dT , \quad (\text{II.36})$$

$$Q_T = Q_{298} - \Delta a(T - 298) - \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta d}{3}(T^3 - 298^3) . \quad (\text{II.37})$$

II.7. თერმოდინამიკის მეორე კანონის აუცილებლობა

თერმოდინამიკის პირველი კანონის დახმარებით შეიძლება პროცესების ენერგეტიკული დახასიათება, მაგრამ შეუძლებელია ამ პროცესების მიმართულების დადგენა. ცხელი და ცივი სხეულების შეხებისას სითბო ცხელი სხეულიდან თავისთავად გადაეცემა ცივ სხეულს. თერმოდინამიკის პირველი კანონი არ დაირღვეოდა, პროცესი შებრუნებული მიმართულებით რომ წასულიყო, მაგრამ ეს თავისთავად არ მოხდება. თერმოდინამიკის პირველი კანონის და მისგან გამომდინარე შედეგებიდან არ ხერხდებოდა პროცესის მიმართულების წინასწარ გათვალისწინება. თავისთავად მიმდინარე რეალურ პროცესებს გარკვეული მიმართულება აქვთ და მათი შებრუნება არ შეიძლება, თუ არ იქნება შეცვლილი ამ პროცესის მიმდინარეობის პირობები. მეცნიერებისა და ტექნიკისათვის მნიშვნელოვანია ამა თუ იმ პროცესის მიმართულების მიგნება, რომელიც საშუალებას მოგვცემს წინასწარ გავითვალისწინოთ პროცესის მიმდინარეობის მიმართულება. ამის საშუალებას იძლევა თერმოდინამიკის მეორე კანონი.

განვიხილოთ სისტემის ორი მდგომარეობა. ერთი მივაკუთვნოთ საწყისს, ხოლო მეორე საბოლოოს. იმისათვის, რომ განვასხვაოთ საწყისი და საბოლოო მდგომარეობები, უნდა შემოვიტანოთ მდგომარეობის ფუნქცია, რომლის მნიშვნელობა თავისთავად მიმდინარე პროცესისათვის სისტემის საბოლოო მდგომარეობაში ყოველთვის მეტია, ვიდრე საწყის მდგომარეობაში, კლაუზიუსმა ასეთ ფუნქციად ენტროპია (S) შემოგვთავაზა, მისი საშუალებით ადვილად დავადგენთ პროცესის მიმართულებას. როცა ენტროპია მაქსიმალურია, სისტემა წონასწორობაშია. ენტროპია ბერძნულად გარდაქმნას ნიშნავს. მისი განზომილებაა ჯ/მოლი.გრად ან ჯ/გრ. გრად.

II.8. კარნოს ციკლი. ენტროპია

როგორც ცნობილია, სითბო და მუშაობა არსებითად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. მუშაობა შეიძლება მთლიანად გარდაექმნათ სითბოდ, მაგრამ შებრუნებული პროცესი შეუძლებელია. მისი სიდიდე შეიძლება დავადგინოთ კარნოს ციკლით, რომელიც შედგება 4 შექცევადი პროცესისაგან:

1. აირის იზოთერმული გაფართოება V_1 -დან V_2 -მდე, რომლის დროსაც სითბო შთაინთქმება და სრულდება მუშაობა:

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = q_1; \quad (\text{II.38})$$

AB იზოთერმია.

2. ადიაბატური გაფართოება V_2 -დან V_3 -მდე, რომელიც ხდება შიგა ენერჯის ხარჯზე, რის გამოც სისტემის ტემპერატურა ეცემა. ამ დროს სრულდება მუშაობა:

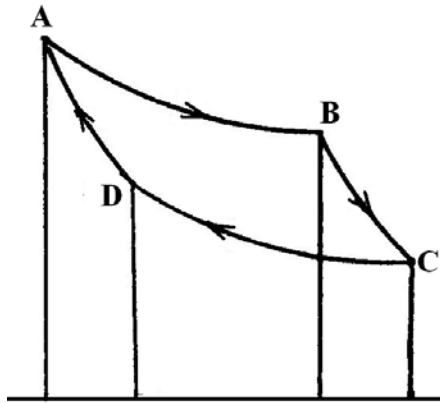
$$W_2 = C_v(T_1 - T_2); \quad (\text{II.39})$$

BC ადიაბატია.

3. იზოთერმული შეკუმშვა T_2 -ზე V_3 -დან V_4 -მდე, რომლის დროსაც სისტემის სითბოს ნაწილი მაცივარს გადაეცემა. ამ დროს დახარჯული მუშაობა გამოიწვევს q_2 სითბოს გამოყოფას, აირის შიგა ენერჯია უცვლელი რჩება

$$W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -q_2; \quad (\text{II.40})$$

CD იზოთერმია .



$V_1 \quad V_4 \quad V_2 \quad V_3$

ნახ. 14. კარნოს ციკლი

4. აირის ადიაბატური შეკუმშვა, რის შედეგად სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას. მოცულობა მცირდება V_4 -დან V_1 -მდე, აირის საწყისი ტემპერატურა T_1 -ს გაუტოლდება და აირის შიგა ენერგია მუშაობის ტოლი სიდიდით გაიზრდება.

$$\Delta U = W_4;$$

$$W_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2); \quad (\text{II.41})$$

ადიაბატაა.

მიღებულ ციკლში \oint ყველა მუშაობის ჯამია.

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

$$W = W_1 + W_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = q_1 - q_2, \quad (\text{II.42})$$

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

გამათბობლიდან მიღებული სითბო - $q = q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

კარნოს ციკლის მარგი ქმედების კოეფიციენტი

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

$$\eta = \frac{W}{q} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (\text{II.43})$$

$$\text{ახ} \quad \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}, \quad \frac{q_1}{T_1} - \frac{q_2}{T_2} = 0 . \quad (\text{II.44})$$

J_1 გამათბობლიდან მიღებული სითბოა, J_2 -მაცივრისადმი გადაცემული სითბო.

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

$$\frac{\delta q_1'}{T_1'} - \frac{\delta q_2'}{T_2'} + \frac{\delta q_1''}{T_1''} - \frac{\delta q_2''}{T_2''} + \dots = 0, \quad (\text{II.45})$$

$$\sum \frac{\delta q}{T} = 0, \quad \oint \frac{\delta q}{T} = 0. \quad (\text{II.46})$$

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

თუ ინტეგრალი ჩაკეტილი კონტურით ნულის ტოლია, არსებობს ისეთი ფუნქცია, რომლის სრული დიფერენციალი ინტეგრალქვეშა გამოსახულების ტოლია.

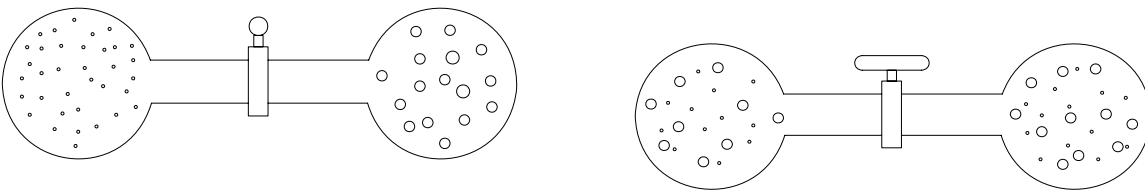
$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad (\text{II.47})$$

ამ ფუნქციას კლაუზიუსმა ენტროპია უწოდა.

$\int \frac{\delta q}{T}$ ინტეგრალის სიდიდე არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობაზე, არამედ დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე:

$$\int_1^2 \frac{\delta q}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S \quad (\text{II.48})$$

ენტროპია მდგომარეობის ფუნქციაა. იგი შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც ქაოტურის, უწესრიგობის საზომი. როგორ განვსაზღვროთ ენტროპიის საშუალებით წავა თუ არა გარდაქმნა? განვიხილოთ სისტემა, რომელიც ორი ჭურჭლისაგან შედგება და ერთმანეთთან ონკანითაა შეერთებული. მათში სხვადასხვა აირია მოთავსებული; თუ



ონკანს გავხსნით, აირები დიფუზიით შეერევა და აღმოჩნდება უფრო მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში, ვიდრე შერევამდე. შესაბამისად, შერევის შემდეგ მათ აქვთ მეტი ენტროპია. ამ დროს არ ხდება ენერგიის ცვლილება, აირთა ჯამური ენთალპია შერევამდე და შემდეგ ერთნაირია. შერევის დროს ხდება ენერგიის უფრო ქაოტური განაწილება. ბევრ ქიმიურ რეაქციაშიც მიმდინარეობს ენერგიის გადანაწილება. მაგალითად, წვის დროს ხდება ენერგიის გამოყოფა და მისი გარემოზე გადაცემა. ამგვარად, ენტროპია

შეიძლება მივიღოთ ენერჯის გადანაწილების საზომად. ქიმიური რეაქციის დროს ყოველთვის ხდება ენერჯის მიმოცვლა გარემოსა და სარეაქციო არეს შორის; ამავე დროს ადგილი აქვს ენტროპიის ცვლილებასაც. სწორედ ეს ცვლილება, ენთალპიის ცვლილებასთან ერთად, უნდა გავითვალისწინოთ, თუ გვინდა ვიწინასწარმეტყველოთ, შესაძლებელია თუ არა ქიმიური რეაქციის თავისთავად წარმართვა. ქიმიური რეაქციის დროს:

$$\Delta S = \Delta S_{miR} - \Delta S_{aReb} \quad (II.49)$$

ენტროპია ექსტენსიური სიდიდეა, დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე. ენტროპია ადიტიური სიდიდეა. წონასწორული სისტემის ენტროპია ტოლია ამ სისტემის შემადგენელი ნაწილების ენტროპიათა ჯამისა. იზოლირებულ სისტემაში ბუნებრივი პროცესებისათვის, როდესაც სისტემა მისწრაფვის წონასწორობისაკენ ენტროპია იზრდება, $\Delta S > 0$;

არაბუნებრივი პროცესების დროს ენტროპია მცირდება, $\Delta S < 0$;

როდესაც სისტემაში მყარდება წონასწორობა, ენტროპია აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას და მისი ცვლილება ნულის ტოლია, $\Delta S = 0$.

II.9. ენტროპიის ცვლილების გამოთვლა სხვადასხვა პროცესისათვის

ენტროპიის გასაზომი ხალსაწყო არ არსებობს, მას გამოითვლიან. სხვადასხვა პროცესისათვის ენტროპია სხვადასხვაგვარად გამოითვლება:

1. იზოთერმულ პროცესში ფაზური გარდაქმნის დროს:

$$\Delta S = \frac{L}{T} \quad (II.50)$$

სადაც L - ფაზური გარდაქმნის სითბოა.

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT, \quad (II.51)$$

ხოლო მუდმივი მოცულობის დროს

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_V}{T} dT. \quad (II.52)$$

3. როდესაც იცვლება იდეალური აირის V და ν ან ν ენტროპია შემდეგი განტოლებებით გამოითვლება:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} , \quad (\text{II.53})$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1} . \quad (\text{II.54})$$

II.10. თერმოდინამიკის მეორე კანონი

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

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

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

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

4. შეუძლებელია ისეთი პერიოდულად მოქმედი მანქანის არსებობა, რომელიც გამათბობლიდან მიღებულ მთელ სითბოს მუშაობად გარდაქმნის მაცივრზე სითბოს ნაწილის გადაცემის გარეშე (პლანკი).

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

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

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

სითბო მუშაობად შეიძლება ვაქციოთ არაიზოლირებულ პირობებში. ამისათვის საჭიროა განსხვავებული ტემპერატურის მქონე ორი წყარო – გამათბობელი (სითბოს წყარო) და მაცივარი (სითბოს მიმღები), რომელთა დახმარებით მოხდება თბოგადაცემა; მეორე გვარის პერპეტუუმობილე შეუძლებელია. სითბოს მუშაობად ვერ გარდავექმნით თუ არ ექნება სითბოს ნაკადი (ტემპერატურათა სხვაობა), ისევე, როგორც დამდგარი წყალი ვერ შეასრულებს მუშაობას თუ წყალს არ ექნება დონეთა სხვაობა, ე.ი. დინება.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის რამდენიმე მათემატიკური ფორმულირება არსებობს:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}, \quad (\text{II.55})$$

$$\eta \leq \frac{W}{q} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (\text{II.56})$$

$$\frac{dW}{q} = \frac{dT}{T}, \quad dW \leq q \frac{dT}{T}. \quad (\text{II.57})$$

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

II.11. თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება

თერმოდინამიკის მეორე კანონის თანახმად, (II.55) განტოლებიდან მივიღებთ:

$$\delta q \leq T dS. \quad (\text{II.58})$$

თუ შევიტანთ δq - ს მნიშვნელობას თერმოდინამიკის პირველი კანონის (II.16) განტოლებაში, მივიღებთ: $dU \leq T dS - \delta W$, ან

$$dU \leq T dS - P dV, \quad (\text{II.59})$$

ხოლო მუდმივი წნევის პირობებში:

$$dH \leq T dS - \delta W, \quad (\text{II.60})$$

$$H = U + PV \text{ -ს გადიფერენციალებით მივიღებთ: } dH = dU + PdV + VdP,$$

შევიტანოთ dU - ს მნიშვნელობა (II.59)-დან, მივიღებთ:

$$dH \leq TdS - PdV + PdV + VdP,$$

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (II.61)$$

(II.59) და (II.61) თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონის გაერთიანებული განტოლებებია. მათგან გამომდინარეობს, რომ შიგა ენერჯიის ნაწილი მუშაობის შესრულებაზე იხარჯება, ხოლო ნაწილი (TdS) მუშაობად არ გარდაიქმნება და მას ბმული ენერჯია ეწოდება. ბმული ენერჯიის საზომი ენტროპიაა.

II.12. თერმოდინამიკური პოტენციალები

ენტროპიის ცვლილებით განიისაზღვრება პროცესის მიმართულება იზოლირებულ სისტემებში, მაგრამ რეალურად პროცესები არაიზოლირებულ სისტემებში მიმდინარეობს. საწარმოო პროცესები ყოველთვის სითბოს გადატანით მიმდინარეობს, ამიტომ მათი მიმართულების განსაზღვრისათვის სხვა კრიტერიუმი იქნა შემოტანილი.

მუშაობა, რომლის შესრულებაც შეუძლია სისტემას (ქიმიური რეაქციის მუშაობა) ადვილად გასაზომი სიდიდეა, ამიტომ თუ მოვნახავთ ფუნქციას, რომლის ცვლილებას შესრულებული მუშაობით გამოვსახავთ შესაძლებელი იქნება პროცესის მიმართულების გამოთვლა. (II.59)-ის თანახმად:

$$\Delta U \leq T\Delta S - W; \quad W = T\Delta S - \Delta U; \quad W \leq -(\Delta U - T\Delta S);$$

$$dH \leq TdS - PdV + PdV + VdP;$$

$$W \leq -\Delta(U - TS) . \quad (II.62)$$

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

$$U - TS = A, \quad (II.63)$$

$$W_{\max} \leq -\Delta A. \quad (II.64)$$

იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი () დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა პროცესის გზაზე. მისი მეშვეობით შეიძლება დავახასიათოთ სისტემის მდგომარეობა, რომლის მცირე ცვლილებას

შეესაბამება იზოქორულ-იზობარული პოტენციალის უსასრულოდ მცირე ცვლილება: $A = U - TS$; $dA = dU - TdS - SdT$.

(II.59)-ის თანახმად: $dU = TdS - PdV$; $dA = TdS - PdV - TdS - SdT$;

$$dA = -SdT - PdV, \quad (II.65)$$

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

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P.$$

მოცულობისა და ტემპერატურის გაზრდისას იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი მცირდება.

პრაქტიკაში პროცესების უმეტესობა მუდმივი წნევის პირობებში მიმდინარეობს. ამ დროს მუშაობა სრულდება თავისუფალი ენერჯის შემცირების ხარჯზე, რომელსაც იზობარულ-იზოთერმული ან ჯიბის პოტენციალს უწოდებენ და - თი აღნიშნავენ.

$$\Delta H \leq T\Delta S - W; \quad W \leq -(\Delta H - T\Delta S);$$

$$W \leq -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)] = -(H - TS);$$

$$H - TS = G, \quad (II.66)$$

$$W \leq -\Delta G. \quad (II.67)$$

გამოვთვალოთ იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალის სრული დიფერენციალი:

$$dG \leq dH - TdS - SdT;$$

$$(II.61)\text{-ის თანახმად} \quad dH \leq TdS + VdP, \quad dG \leq TdS + VdP - TdS - SdT;$$

$$dG \leq -SdT + VdP; \quad (II.68)$$

$$G = f(T, P), \quad \text{ამიტომ,} \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP;$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი მცირდება ტემპერატურისა და წნევის გაზრდით.

როდესაც სისტემა მიისწრაფვის წონასწორობისაკენ, იზოქორულ-იზოთერმული (ჰელმჰოლცის) და იზობარულ-იზოთერმული (ჯიბის) პოტენციალები მცირდება:

$\Delta A < 0$, $\Delta G < 0$, ხოლო, როდესაც სისტემა მიაღწევს წონასწორობას, მათი მნიშვნელობები მინიმალურია, ცვლილება კი ნულის ტოლია, $\Delta A = 0$, $\Delta G = 0$. ინდივიდუალური ნივთიერებებისათვის ΔA_{298} და ΔG_{298} პოტენციალების მნიშვნელობები სტანდარტულ პირობებში მოცემულია ცნობარებში. მათი განზომილებაა: ჯ/მოლი ან კჯ/მოლი.

თერმოდინამიკური ფუნქციები – U, H, A, G მჭიდრო კავშირშია ერთმანეთთან. მათ სისტემის მახასიათებელ ფუნქციებს უწოდებენ. მათი სრული დიფერენციალები შემდეგი სახისაა:

$$dU \leq TdS - PdV , \quad dA \leq -SdT - PdV ,$$

$$dH \leq TdS + VdP , \quad dG \leq -SdT + VdP .$$

II.13. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება

იზოქორული და იზობარული პროცესების უმრავლესობა არასტანდარტულ, განსხვავებულ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. თავისუფალი ენერჯიის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე გვაძლევს ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება. (II.63) და (II.66) განტოლებებში ენტროპიის ნაცვლად შევიტანოთ A და G ფუნქციების

წარმოებულები, მივიღებთ: $A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$; $G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$;

ჩავწეროთ ეს განტოლებები ΔA და ΔG -სათვის

$$\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_V ; \quad \Delta G = \Delta H + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_P . \quad (II.69)$$

(II.69) განტოლებებში შევიტანოთ Δ და Δ მნიშვნელობები (II.64) და (II.67)-დან, $\Delta U = -Q_V$; $\Delta H = -Q_P$ ასევე, $\Delta = -Q_{max}$ და Q_{min} , მივიღებთ:

$$W_{max} = Q_V + T\left(\frac{dW_{max}}{dT}\right)_V \quad W_P = Q_P + T\left(\frac{dW_P}{dT}\right)_P . \quad (II.70)$$

ზოგადად $W - Q = T \frac{dW}{dT}$,

$\frac{WdT - QdT - TdW}{dT} = 0$ გავამრავლოთ $\frac{dT}{T^2}$ -ზე, მივიღებთ: $\frac{WdT - QdT - TdW}{T^2} = 0$,

$$\frac{WdT - TdW}{T^2} = -d\left(\frac{W}{T}\right) ; \quad -\frac{QdT}{T^2} - d\left(\frac{W}{T}\right) = 0.$$

$$d\left(\frac{W}{T}\right) = -\frac{QdT}{T^2} , \quad (\text{II.71})$$

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT , \quad (\text{II.72})$$

$$d\left(\frac{\Delta A}{T}\right) = -\frac{\Delta U}{T^2} dT . \quad (\text{II.73})$$

(II.71) – (II.73) ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებებია დიფერენციალური სახით, რომელთა ინტეგრირებით მივიღებთ ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებებს:

$$\left. \begin{aligned} W &= -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{QdT}{T^2} + const \\ \Delta G &= -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H dT}{T^2} + const \\ \Delta A &= -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U dT}{T^2} + const \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.74})$$

ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლების ამოსახსნელად უნდა ვიცოდეთ პროცესის სითბური ეფექტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება (კირხჰოფის კანონი).

II.14. ქიმიური პოტენციალი

dU, dH, dA და dG მახასიათებელი ფუნქციებით შეიძლება სისტემის მდგომარეობის დახასიათება, თუ პროცესის დროს სისტემის შედგენილობა არ იცვლება. ქიმიური რეაქციის დროს კი იცვლება ფაზათა შედგენილობა და საჭიროა ამ ცვლილების აღრიცხვა. A, G სისტემის მახასიათებელი პოტენციალების ცვლილება დამოკიდებულია არა მხოლოდ წნევაზე, მოცულობაზე, ტემპერატურაზე (P, T, V), არამედ სისტემის შემადგენელ ნივთიერებათა რაოდენობაზე.

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

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

K -კომპონენტის სისტემაში იზობარული პოტენციალი G განიხილება, როგორც p, T და n_1, n_2, \dots, n_k მოლთა რიცხვის ფუნქცია:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_k} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_1, \dots, n_k} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p, T, n_1, \dots, n_k} dn_k,$$

იზობარული პოტენციალის კერძო წარმოებულ i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვის მიმართ ქიმიური პოტენციალია.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_k} = \mu_i, \quad (\text{II.75})$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (\text{II.76})$$

i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვის ცვლილება იწვევს თერმოდინამიკური პოტენციალების ცვლილებას:

$$dU \leq TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i, \quad dH \leq TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i, \quad (\text{II.77})$$

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

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

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

ქიმიური რეაქციის დროს მორეაგირე ნივთიერებათა ქიმიური პოტენციალები გათანაბრებისაკენ მიისწრაფვის და წონასწორობის დროს ყველა კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი ერთმანეთის ტოლია; ე.ი. ქიმიურ პოტენციალებს შორის განსხვავება ქიმიურ რეაქციას განაპირობებს.

იზოთერმულ პირობებში $\Delta T = 0$, $dG \leq -SdT + VdP$, როცა $dT = 0$,

$$dG = VdP. \quad (\text{II.78})$$

სუფთა ნივთიერების ქიმიური პოტენციალი ტოლია ერთი მოლი ამ ნივთიერების თერმოდინამიკური პოტენციალისა: $dG = d\mu$

ე.ი.

$$d\mu = VdP, \quad (\text{II.79})$$

$$PV = RT, \quad V = RT/P, \quad dP/P = d \ln P.$$

$$\delta \mu = PT \delta \lambda \nu / T, \quad (\text{II.80})$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P, \quad (11.81)$$

სადაც μ^0 იდეალური აირის სტანდარტული ქიმიური პოტენციალია, როცა $P = 101,3$ კპა, $T = 298K$.

თუ წნევა იცვლება P_1 -დან P_2 -მდე

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (11.82)$$

რეალური აირებისათვის

$$d\mu = RT d \ln f, \quad (11.83)$$

სადაც f ფუგიტიურობაა.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f, \quad (11.84)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f. \quad (11.85)$$

იდეალური ხსნარებისათვის $d\mu = RT d \ln N_i$ ან

$$d\mu = RT d \ln C. \quad (11.86)$$

სადაც N_i i -ნივთიერების მოლური წილია ხსნარში, ხოლო C - ხსნარის კონცენტრაცია.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln N_i, \quad \text{ან} \quad \mu = \mu^0 + RT \ln C. \quad (11.87)$$

რეალური ხსნარებისათვის

$$d\mu = RT d \ln a, \quad (11.88)$$

სადაც a აქტიურობაა

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad (11.89)$$

$$a = \gamma \cdot N \quad \text{ან} \quad a = \gamma \cdot C. \quad (11.90)$$

γ აქტიურობის კოეფიციენტი და გვიჩვენებს რეალური ხსნარის იდეალურისაგან გადახრის სიდიდეს. განზავებულ ხსნარებში აქტიურობა და ანალიზური კონცენტრაცია ერთმანეთის ტოლია, მაშინ $\gamma = 1$.

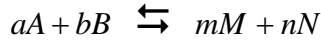
III. ქიმიური წონასწორობა

III.1. ჰომოგენური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა

ქიმიური სისტემის მდგომარეობის ქიმიური წონასწორობით ხასიათდება. წონასწორული მდგომარეობა დამოკიდებულია გარე პირობებზე და მათი

ცვლილება განაპირობებს წონასწორობის შეცვლას (გავიხსენოთ ლე-შატელიეს პრინციპი). წონასწორობისას სისტემის მდგომარეობა შესაბამისობაშია გარემოსთან. რეაქცია შექცევადია, თუ რეაქციის საწყის და საბოლოო პროდუქტებს ერთსა და იმავე პირობებში შეუძლია ურთიერთგარდაქმნა.

განვიხილოთ აირად ფაზაში მიმდინარე შექცევადი რეაქცია (ზოგადად):



ქიმიური წონასწორობის დროს მორეაგირე კომპონენტთა ქიმიური პოტენციალების ჯამი ტოლია პროდუქტების ქიმიური პოტენციალების ჯამისა

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

$$\sum \mu_i dn_i = m\mu_M + n\mu_N - a\mu_A - b\mu_B . \quad (\text{III.1})$$

(II.81)-დან თითოეული კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი $\mu = \mu^0 + RT \ln P_i$, შესაბამისად მისი (III. 1)-ში შეტანით მივიღებთ:

$$m\mu_M^0 + RTm \ln P_M + n\mu_N^0 + RTn \ln P_N - a\mu_A^0 - RTa \ln P_A - b\mu_B^0 - RTb \ln P_B = 0; \quad (\text{III.2})$$

$$m \ln P_M + n \ln P_N - a \ln P_A - b \ln P_B = \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} ; \quad (\text{III.3})$$

$$\ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = -(m\mu_M^0 + n\mu_N^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) \cdot 1/RT ; \quad (\text{III.4})$$

ვინაიდან R, T და ქიმიური პოტენციალები სტანდარტულ პირობებში მუდმივი სიდიდეებია, მარცხენა ნაწილიც მუდმივი იქნება:

$$\ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = \ln K_p . \quad (\text{III.5})$$

თუ სიდიდეთა ლოგარითმები ტოლია, ტოლია თვით ეს სიდიდეებიც

$$\frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_p . \quad (\text{III.6})$$

K_p ქიმიური რეაქციის წონასწორობის მუდმივაა, შეიძლება გამოვსახოთ ფუგიტურობით, კონცენტრაციით ან აქტიურობით:

$$K_F = \frac{f_M^m \cdot f_N^n}{f_A^a \cdot f_B^b} , \quad (\text{III.7})$$

$$K_C = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} , \quad (\text{III.8})$$

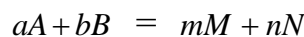
$$K_a = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b} . \quad (\text{III.9})$$

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

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

III.2. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება

განვიხილოთ აირად ფაზაში მუდმივ ტემპერატურასა და მუდმივ წნევაზე მიმდინარე შექცევადი რეაქცია არაწონასწორულ მდგომარეობაში:



კომპონენტთა პარციალური წნევები P'_A, P'_B, P'_M და P'_N - ით აღვნიშნოთ.

როდესაც A და B ნივთიერებების ნაწილი M და პროდუქტებად გარდაიქმნება, ჯიბსის ენერჯის ცვლილება შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = m\mu_M + n\mu_N - a\mu_A - b\mu_B,$$

$$\Delta G = (m\mu_M^0 + n\mu_N^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(m \ln P'_M + n \ln P'_N - a \ln P'_A - b \ln P'_B). \quad (III.10)$$

(III.4) და (III.5) -ის თანახმად:

$$\frac{1}{RT} (m\mu_M^0 + n\mu_N^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) = -\ln \frac{P'_M{}^m \cdot P'_N{}^n}{P'_A{}^a \cdot P'_B{}^b} = -\ln K_p,$$

$$\Delta G = RT \frac{P'_M{}^m \cdot P'_N{}^n}{P'_A{}^a \cdot P'_B{}^b} - RT \ln K_p = RT(\Delta \ln P' - \ln K_p). \quad (III.11)$$

პროცესისათვის, რომელიც მიმდინარეობს მუდმივი ტემპერატურისა და მოცულობის დროს:

$$\Delta A = RT(\Delta \ln C - \ln K_c), \quad (III.12)$$

შეიძლება ჩაიწეროს:

$$-\Delta G = W_p = RT(\ln K_p - \Delta \ln P'), \quad (III.13)$$

$$-\Delta A = W_{\text{maqs}} = RT(\ln K_c - \Delta \ln C). \quad (III.14)$$

(III.13) და (III.14) გამოსახულებები ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლებებია. ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას მუშაობა სრულდება; როცა $\ln K_c > \Delta \ln C$ -ზე, რეაქცია პირდაპირი მიმართულებით წარიმართება $W_{\text{maq}} > 0$, ხოლო როდესაც $\ln K_c < \Delta \ln C$ -ზე, შებრუნებული მიმართულებით და $W_{\text{maq}} < 0$, როდესაც $\ln K_c = \Delta \ln C$, $W_{\text{maq}} = 0$ და სისტემა წონასწორობაშია.

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

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

წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულების დასადგენად ჯიბს - ჰელმჰოლცის განტოლებაში $-d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = \frac{\Delta H}{T^2} dT$, შევიტანოთ

$\frac{\Delta G}{T} = -R \ln K_p$, რომელიც მიიღება ვანტ-ჰოფის იზოთერმის განტოლებიდან,

როდესაც $\Delta \ln P = 0$

$-\Delta G = RT \ln K_p$, მივიღებთ: $R d \ln K_p = \frac{\Delta H}{T^2} dT$.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (III.15)$$

(III.15) განტოლებას ვანტ-ჰოფის იზობარის განტოლება ეწოდება. $\frac{d \ln K_p}{dT}$ -ს ნიშანი განისაზღვრება რეაქციის სითბური ეფექტის (ენტალპიის) ნიშნით. ენდოთერმული რეაქციისათვის, როცა ΔH დადებითია ($\Delta H > 0$), ტემპერატურის მატებით რეაქციის სიჩქარის მუდმივა K_p იზრდება; ეგზოთერმული რეაქციისათვის კი, როცა ΔH უარყოფითია ($\Delta H < 0$), წონასწორობის მუდმივა K_p ტემპერატურის გაზრდით მცირდება. როდესაც რეაქციის სითბური ეფექტი

ნულს მიუახლოვდება (ან ძალზე მცირეა), რეაქციის წონასწორობის მუდმივა K_p ტემპერატურაზე არ იქნება დამოკიდებული.

თუ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა გამოსახულია კონცენტრაციით, მივიღებთ:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad . \quad (\text{III.16})$$

(III.16) გამოსახულება ვანტ-ჰოფის იზოქორის განტოლებაა, (III.15) და (III.16)-დან გამომდინარე, ნაერთები, რომლებიც სითბოს შთანთქმით (ენდოთერმული) მიიღება მეტად მდგრადია უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ხოლო ეგზოთერმული ნაერთები მეტად მდგრადია უფრო დაბალ ტემპერატურაზე.

IV. თერმოდინამიკის მესამე კანონი

IV.1. ნერნსტის სითბური თეორემა

თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონებიდან გამომდინარე, ექსპერიმენტის საფუძველზე შეიძლება განვსაზღვროთ წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულება, მაგრამ ექსპერიმენტის გარეშე ეს არ ხერხდება. ნერნსტმა დაამტკიცა, რომ თუ თერმოდინამიკის პირველ და მეორე კანონებს შევავსებთ სითბური თეორემით, შესაძლებელი გახდება ექსპერიმენტის ჩატარების გარეშე სისტემის წონასწორული მდგომარეობის წინასწარ გათვალისწინება.

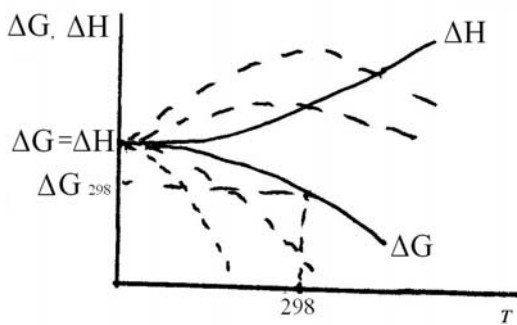
რეაქციის სითბური ეფექტის (ΔH) და ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის (ΔG) ტემპერატურაზე დამოკიდებულება გამოისახება (II.33) და (II.74) განტოლებებით :

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad , \quad (\text{კირხჰოფის კანონი})$$

$$\Delta G_T = -T \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT + const; \quad (\text{ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება})$$

ამ განტოლებებიდან ჩანს, რომ ΔH_T ისა და ΔG_T -ს განსაზღვრისათვის უნდა ვიცოდეთ ΔC_p -ს ტემპერატურაზე დამოკიდებულება, ΔH^0 -ის მნიშვნელობა

აბსოლუტურ ნულზე და ინტეგრირების მუდმივა. პირველი ორი სიდიდის მნიშვნელობა შეიძლება დავადგინოთ თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონებით, ხოლო ინტეგრირების მუდმივას განსაზღვრა ვერ ხერხდება ექსპერიმენტის გარეშე. ეს შესაძლებელი გახდა ნერნსტის სითბური თეორემის ჩამოყალიბების შემდეგ. ნერნსტმა (1906 წ.) წამოაყენა პოსტულატი, რომლის თანახმად კონდენსირებულ სისტემაში (კონდენსირებულია სისტემა, თუ იგი შედგება სუფთა, ერთგვაროვანი კრისტალებისაგან, რომლებიც ერთმანეთში არ იხსნება), აბსოლუტურ ნულთან ახლოს, წირები, რომელთა კოორდინატებია: $\Delta G - T \text{ da } \Delta H - T$, ნებისმიერ ქიმიურ პროცესში ასიმპტოტურად უახლოვდება ერთმანეთს ანუ აქვთ საერთო მხები $T = 0K$ -ზე. თუ ნათქვამს გრაფიკულად გამოვსახავთ მიიღება $\Delta G = f(T)$ დამოკიდებულების წირთა კონა, რომლებიც ინტეგრირების მუდმივას სხვადასხვა მნიშვნელობებს შეესაბამება. ნერნსტის სითბური თეორემის თანახმად, წირთა კონიდან შესაძლებელია $\Delta G = f(T)$ ჭეშმარიტი წირის შერჩევა. ეს შესაძლებელია, თუ განვსაზღვრავთ ΔG მნიშვნელობას



ნახ.15. $\Delta H = f(T)$ და $\Delta G = f(T)$ -ს დამოკიდებულების წირები

298K-ზე და შესაბამისი კოორდინატებით ვიპოვოთ წირს. ეს ჭეშმარიტი წირის შერჩევის ზოგადი ხერხია. ნერნსტის სითბური თეორემიდან გამომდინარე, $\Delta H = f(T)$ და $\Delta G = f(T)$ წირებს აბსოლუტურ ნულთან ახლოს საერთო მხები აქვთ:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) \quad (\text{IV.1})$$

ამის დასამტკიცებლად ვისარგებლოთ (II.66) განტოლებით:

$$\Delta G = \Delta H - TdS, \quad -S = \frac{\Delta G}{T}, \quad \Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT},$$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (\text{IV.2})$$

რადგან აბსოლუტურ ნულზე $\Delta G = \Delta H$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = \frac{\Delta G - \Delta H}{0} = \frac{0}{0}. \quad (\text{IV.3})$$

ამ განუზღვრელობის გასახსნელად ვისარგებლოთ ლოპიტალის წესით:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)}{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dT} \right)} = 0, \quad (\text{IV.4})$$

რადგან $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta H}{dT} \right) = 0.$

$\Delta G = f(T)$ და $\Delta H = f(T)$ წიროთა საერთო მხები ტემპერატურის ღერძის პარალელურია, რაც აადვილებს ჭეშმარიტი $\Delta G = f(T)$ წირის შერჩევას.

IV.2. ნერნსტის სითბური თეორემის შედეგები

1. (II.10)-ის თანახმად, $\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta C_p$, ამიტომ კონდენსირებულ სისტემებში

$T = 0K$ ზე $\Delta C_p = 0$. ნერნსტმა დაუშვა, რომ აბსოლუტურ ნულთან ახლოს ნულის ტოლია არა მხოლოდ სითბოტევადობათა ალგებრული ჯამი, არამედ ცალკეულ კომპონენტთა სითბოტევადობებიც, $h_p = 0$.

2. რადგანაც $\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = -\Delta S$, $T = 0K$ -ზე, ენტროპიის ცვლილება ნულის

ტოლია, ე.ი. $\Delta S = 0$; აქედან გამომდინარე, ნებისმიერი კონდენსირებული სისტემის ენტროპია აბსოლუტურ ნულზე ერთნაირია.

3. მარტივი გარდაქმნებით დადგინდა, რომ კონდენსირებული სისტემებისათვის ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლების ინტეგრირების მუდმივა ნულის ტოლია. ვინაიდან წონასწორობის დროს $W = 0$, ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება ასე ჩაიწერება:

$$\Delta G_{\text{kond}} = -T \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{\text{kond}}}{T^2} dT. \quad (\text{IV.5})$$

V. წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში.

V.1. ჯიბის ფაზათა წესი

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

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

ფაზის (F) განმარტება ჩვენთვის უკვე ცნობილია.

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

თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი (S) ეწოდება სისტემის თერმოდინამიკური მდგომარეობის განმსაზღვრელი დამოუკიდებელი ცვლადების რიცხვს, რომელთა ცვლილება არ იწვევს ფაზათა რიცხვის ცვლილებას.

იდეალური აირი სამი თერმოდინამიკური ცვლადით - P, V, T , ხასიათდება, ორი დამოუკიდებელია, ვინაიდან მესამე ამ ორთან მდგომარეობის განტოლებითაა დაკავშირებული, $V=RT$

კომპონენტების კონცენტრაციები შეიძლება გამოვსახოთ მასური, მოლური წილებით ან პროცენტებით. რომელიმე ფაზის შედგენილობის დასახასიათებლად K - კომპონენტიან სისტემაში საკმარისია $K-1$ კომპონენტის მოლური წილის ცოდნა. მოცემული ფაზის ერთ-ერთი კომპონენტის კონცენტრაცია შეიძლება განისაზღვროს, თუ ცნობილია დანარჩენი კომპონენტების კონცენტრაციები. სისტემის ყველა ფაზის შედგენილობის დასახასიათებლად აუცილებელია ვიცოდეთ $F(K-1)$ კომპონენტის მოლური წილი (კონცენტრაცია). სისტემის მდგომარეობის განმსაზღვრელი პარამეტრების საერთო რიცხვი იქნება $F(K-1)+2$.

წონასწორული სისტემის შემადგენელი კომპონენტების კონცენტრაციების მაკავშირებელი განტოლებების რიცხვი შეიძლება განვსაზღვროთ ყველა ფაზაში თითოეული კომპონენტის ქიმიური პოტენციალების ტოლობით.

$$\left. \begin{aligned}
 \mu'_1 &= \mu''_1 = \mu'''_1 = \dots = \mu_1^\Phi \\
 \mu'_2 &= \mu''_2 = \mu'''_2 = \dots = \mu_2^\Phi \\
 &\dots\dots\dots \\
 \mu'_K &= \mu''_K = \mu'''_K = \dots = \mu_K^\Phi
 \end{aligned} \right\}$$

$F-1$

ერთი კომპონენტის კონცენტრაციების მაკავშირებელი განტოლებების რიცხვი, $(F-1)$ შეადგენს, ხოლო ყველა K კომპონენტისა $-K(F-1)$.

სისტემის მდგომარეობის განმსაზღვრელი დამოუკიდებელი პარამეტრების რიცხვი, ანუ თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი (S) წონასწორული სისტემის მდგომარეობის განმსაზღვრელი პარამეტრების საერთო რიცხვისა და მათ მაკავშირებელ განტოლებათა რიცხვს შორის სხვაობისა ტოლია

$$\begin{aligned}
 S &= F(K-1) + 2 - K(F-1), \\
 S &= K - F + 2. \quad (V.1)
 \end{aligned}$$

ჯიბსის ფაზათა წესის თანახმად, წონასწორულ სისტემაში, რომელზეც გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა და ტემპერატურა ახდენს გავლენას, თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი უდრის კომპონენტების რიცხვს, მინუს ფაზათა რიცხვი და პლიუს ორი.

თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი იზრდება კომპონენტთა რიცხვის მატებით და მცირდება ფაზათა რიცხვის გაზრდით. რადგან თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი უარყოფითი არ შეიძლება იყოს, ფაზათა რიცხვი $K+2$ -ზე მეტი ვერ იქნება.

თუ სისტემაზე გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა ან ტემპერატურა ახდენს გავლენას, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი ერთით მცირდება.

$$S = K - F + 1, \quad (V.2)$$

ხოლო მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის დროს

$$S = K - F. \quad (V.3)$$

თუ ორი წონასწორული ფაზის შედგენილობა (მაგალითად, თხევადი და აირადი) ერთნაირია, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი გამოითვლება $S = K - F + 1$ განტოლებით ნაცვლად $S = K - F + 2$ -ისა ან $S = K - F$ -ით $S = K - F + 1$ -ის ნაცვლად. თუ სისტემის მდგომარეობაზე გავლენას ახდენს ელექტრული ან მაგნიტური ველი, მიზიდულობის ველი ან სხვა ფაქტორები, საჭიროა მათი გათვალისწინება. ზოგადად, როცა სისტემაზე n სხვადასხვა ფაქტორი მოქმედებს თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი შემდეგნაირად გამოითვლება:

$$S = K - F + n. \quad (V.4)$$

V.2. კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება

ფაზათა თანაარსებობის დროს წონასწორობა დინამიკურია. სითხესთან წონასწორობაში მყოფ ორთქლს ნაჯერი ორთქლი ეწოდება, ხოლო მის წნევას – ნაჯერი ორთქლის წნევა. იგი დამოკიდებულია სითხის ზედაპირის ფართობზე და არა მის რაოდენობაზე. თანაარსებობა შეუძლია მყარ და აირად ფაზებსაც, მაგალითად, ყინული – ორთქლი. ამ შემთხვევაშიც იხილავენ ნაჯერი ორთქლის წნევას. მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის ($P = const, T = const$) დროს წონასწორობის პირობაა ყველა ფაზის ქიმიური პოტენციალების ან ჯიბსის პოტენციალების ტოლობა: $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_\phi$ ან $G_1 = G_2 = \dots = G$.

განვიხილოთ ორფაზიანი წონასწორობა ერთკომპონენტიანი სისტემებისათვის. დავუშვათ, A ნივთიერება ერთი ფაზიდან მეორეში გადავიდა. ფაზებს შორის წონასწორობის შემთხვევაში $dG_1 = dG_2$ ან $d\mu_1 = d\mu_2$;

ჯიბსის პოტენციალის ცვლილება თითოეულ ფაზაში გამოისახება შესაბამისი განტოლებით:

$$dG_1 = -S_1dT + V_1dP$$

$$dG_2 = -S_2dT + V_2dP$$

სადაც V_1 და V_2 ნივთიერებათა მოლური მოცულობებია შესაბამის ფაზებში, S_1 და S_2 მოლური ენტროპიები წონასწორულ ფაზებში.

$$\begin{aligned}
-S_1 dT + V_1 dP &= -S_2 dT + V_2 dP \\
(S_2 - S_1) dT &= (V_2 - V_1) dP \\
\frac{dP}{dT} &= \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V}
\end{aligned}$$

ΔV და ΔS , შესაბამისად, მოცულობის და ენტროპიის ცვლილებაა 1 მოლი ნივთიერების იზოთერმული ფაზური გარდაქმნის დროს: $\Delta S = \frac{Q}{T}$.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T \Delta V} \quad (V.5)$$

სადაც Q ფაზური გარდაქმნის (აორთქლების, ლღობის და ა.შ.) სითბოა და λ -თი აღინიშნება.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \Delta V} \quad (V.6)$$

ამ განტოლებას კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება ეწოდება. მისი საშუალებით შეიძლება განესაზღვროთ სითხის ან მყარი ნივთიერების ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.

$\Delta V = V_{\text{ორთქ}} - V_{\text{სითხ}}$ მოცულობის ცვლილებაა ფაზური გარდაქმნისას. თუ $V_{\text{ორთქ}} \gg V_{\text{სითხ}}$, შეიძლება $V_{\text{სითხ}}$ -ის უგულებელყოფა. $V_{\text{ორთქ}} = \frac{RT}{P}$. შევიტანოთ ეს (V.6)-ში, მივიღებთ:

$$\begin{aligned}
\frac{dP}{dT} &= \frac{\lambda P}{RT^2} \quad \text{ანუ} \quad \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \\
\text{რადგან} \quad \frac{dP}{P} &= d \ln P, \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \\
d \ln P &= \frac{\lambda dT}{RT^2}. \quad (V.7)
\end{aligned}$$

(V.7) განტოლების ინტეგრირებით მივიღებთ:

$$\ln P = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT + \text{const}. \quad (V.8)$$

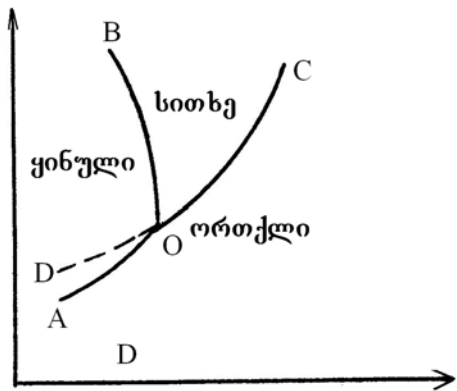
ეს არის კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლების ინტეგრალური ფორმა.

V.3. ერთკომპონენტური სისტემის წონასწორობის დიაგრამა

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

თუ ნივთიერება რამდენიმე კრისტალურ მოდიფიკაციას გვაძლევს, განსაზღვრულ წნევასა და ტემპერატურაზე თითოეული ცალკე ფაზას წარმოადგენს. წყალი წარმოქმნის ყინულის 6 მოდიფიკაციას, გოგირდი – 3 და ა.შ. ჯიბსის ფაზათა წესის თანახმად, ერთკომპონენტური სისტემაში თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 3 - F$; წონასწორულ ერთკომპონენტური სისტემაში ფაზათა მაქსიმალური რიცხვი სამს შეადგენს.

განვიხილოთ წყლის მდგომარეობის დიაგრამა საშუალო სიდიდის წნევისათვის (ნახ.16). წირებით შემოსაზღვრული არეები შეესაბამება AOB -ყინულის, BOC - სითხის, AOC -ორთქლის ფაზებს. თითოეულის შიგნით წნევა (P) და ტემპერატურა (T) ნებისმიერად შეიძლება ვცვალოთ, მაგრამ სისტემა მაინც ერთფაზიანი დარჩება.



მისი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 3 - 1 = 2$. ასეთი სისტემა დივარიანტულია. OA, OB, OC წირებზე არის ორი მეზობელი ფაზა. მაგალითად, OC წირზე სითხე - ორთქლის ორი წონასწორული ფაზაა, შესაბამისად, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 3 - 2 = 1$.

განსაზღვრულ ტემპერატურაზე ორთქლის წნევას ერთი მნიშვნელობა აქვს.

ნახ. 16. წყლის მდგომარეობის დიაგრამა

ტემპერატურის შეცვლით წონასწორობა არ დაირღვევა, თუ წნევა მხოლოდ

OC წირის გასწვრივ შეიცვლება. O წერტილში სამივე ფაზა წონასწორულ მდგომარეობაშია, $S = 3 - 3 = 0$; სისტემა ინვარიანტულია, T და P -ის

ნებისმიერი შეცვლით სისტემის წონასწორობა ირღვევა. (წყლისათვის $T = 273,16$, $P = 610.48$ პა).

V.4. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი

იზიკურ-ქიმიური ანალიზის მიზანია დაადგინოს დამოკიდებულება რთული, მრავალკომპონენტური სისტემის თვისებებსა და შედგენილობას შორის. ეს თვისებები განსაზღვრავს სისტემის წონასწორობას, იზომება ექსპერიმენტულად. სითბური, მოცულობითი, ელექტრული, მაგნიტური, ოპტიკური და სხვა თვისებების შესწავლის საფუძველზე აიგება მდგომარეობის დიაგრამა კოორდინატებში: შედგენილობა – თვისება, რომლითაც მსჯელობენ სისტემის ფაზათა რიცხვის, მდგომარეობის საზღვრების, სხვადასხვა ფაზის თანაარსებობის პირობების, სისტემაში მიმდინარე ცვლილებების შესახებ.

იზიკურ-ქიმიურმა ანალიზმა ფართო გამოყენება პოვა მეტალურგიაში, სილიკატების ტექნოლოგიაში, მინერალოგიაში და მეცნიერების სხვა დარგებში.

ქვემოთ განვიხილავთ ძირითად წონასწორულ დიაგრამებს ორკომპონენტური სისტემებისათვის.

V.5. ევტექტიკური წერტილის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება კოორდინატებში: შედგენილობა-კრისტალიზაციის ტემპერატურა

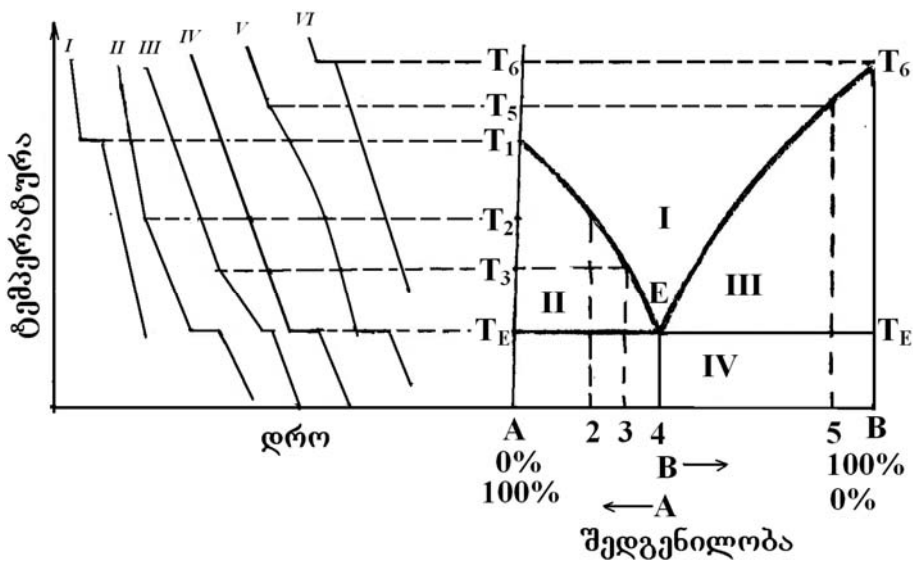
დავუშვათ, რომ A და B კომპონენტები განუსაზღვრელად იხსნება ერთმანეთში თხევად მდგომარეობაში, ხოლო მყარ მდგომარეობაში არ გვაძლევს არც ხსნარს, არც ქიმიურ ნაერთებს. სითხიდან გამოიყოფება სუფთა კომპონენტების, ცალკეული ფაზების სახით. ამ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამას, მუდმივი წნევის პირობებში, ასე აგებენ: ჯერ გარკვეული შედგენილობის გამლხვალ ნიმუშს თანაბრად აცივებენ, დროის ტოლ შუალედში ახდენენ ტემპერატურის ფიქსირებას, აგებენ გაცივების წირს კოორდინატებში: გაცივების დრო – ტემპერატურა, ხოლო შემდეგ თვით დიაგრამას კოორდინატებში: შედგენილობა – ტემპერატურა (ნახ.17).

I შედგენილობა შეესაბამება სუფთა A კომპონენტს. T_1 ტემპერატურაზე იწყება მისი კრისტალიზაცია. გამოყოფილი სითბო ახდენს სისტემის გასაცივებლად წართმეული სითბოს კომპენსაციას და T_1 კრისტალიზაციის დამთავრებამდე უცვლელია (ჰორიზონტალური უბანი 1 წირზე), გამყარებული A

ნიმუშის გაცივება ნელა მიმდინარეობს; თერმპერატურა გადაიზომება მდგომარეობის დიაგრამის მარცხენა ორდინატთა ღერძზე.

II შედგენილობის ნარევის გაცივებისას T_{II} ტემპერატურაზე იწყება A კომპონენტის გამოყოფა, გამოყოფილი სითბო ანელებს გაცივების სიჩქარეს და ხდება წირის გარდატეხა. მდგომარეობის დიაგრამაზე II შედგენილობის ორდინატთა T_{II} .

III შედგენილობის ნარევის გაცივების წირი ანალოგიურია II-სა, მხოლოდ A ნივთიერების გამოკრისტალდება იწყება T_{III} ტემპერატურაზე, მასში B კომპონენტის



ნახ. 17. მდგომარეობის დიაგრამის აგება გაცივების წირების მიხედვით

სიჭარბის გამო II შედგენილობასთან შედარებით. მდგომარეობის დიაგრამაზე III შედგენილობის ორდინატთა T_3 . II და III გაცივების წირებზე არის ჰორიზონტალური უბანი – პლატო. T_E ტემპერატურაზე იწყება B კომპონენტის გამოკრისტალდებაც, რადგანაც სითხე გაჯერებულია A და კომპონენტების კრისტალებით. ასეთ შედგენილობას „ეგზექტიკურს“ უწოდებენ. ეგზექტიკური სითხე მყარდება შედგენილობის შეუცვლელად მუდმივ ტემპერატურაზე (გაცივების წირზე – პლატო).

IV შედგენილობის ნარევი ევტექტიკურია, A და B კომპონენტების გამოკრისტალება მიმდინარეობს მუდმივ T_E ტემპერატურაზე. IV შედგენილობის ორდინატაა T_E .

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

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

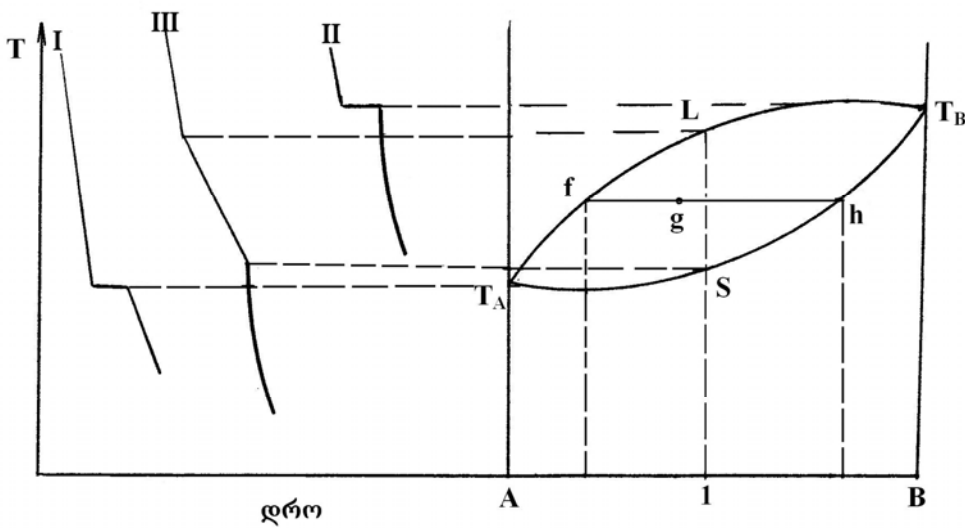
მდგომარეობის დიაგრამაზე T_E-T_E წირს სოლიდუსის წირს უწოდებენ. მის ქვემოთ სისტემა A და B კომპონენტების კრისტალებისაგან შედგება (IV არე); თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S=2-2+1=1$. $T_A E$ და $T_B E$ წირები – ლიკვიდუსის წირებია, მათ ზემოთ მხოლოდ თხევადი ფაზაა (I არე); აქ $S=2-1+1=2$. II არეში თანაარსებობს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

V.6. თხევად და მყარ მდგომარეობაში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

ასეთ სისტემებს მსგავსი თვისებების მქონე ნივთიერებები ქმნის: $Cu-Ni, Fe-Ni, Ag-Au$. მათ იზომორფულ სისტემებს უწოდებენ. მე-18 ნახაზზე მოცემულია თხევად და მყარ მდგომარეობაში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა და გაცივების წირები. $T_A L T_B$ ლიკვიდუსის წირის ზემოთ გვაქვს ნალხობი და სისტემა ერთფაზიანია. $T_A S T_B$ ლიკვიდუსის წირის ქვემოთ გვაქვს მყარი ხსნარი და სისტემა აქაც ერთფაზიანია, $S=2-1+1=2$. სისტემა დივარიანტულია, ე.ი. მოცემულ ფარგლებში შეიძლება ნებისმიერად შეიცვალოს შედგენილობაც და ტემპერატურაც ფაზათა რიცხვის ცვლილების

გარეშე. წირებს შორის სისტემა ორფაზიანია – მყარი ხსნარი და თხევადი ხსნარი. სისტემა მონოვარიანტულია, $S = 2 - 2 + 1 = 1$.

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



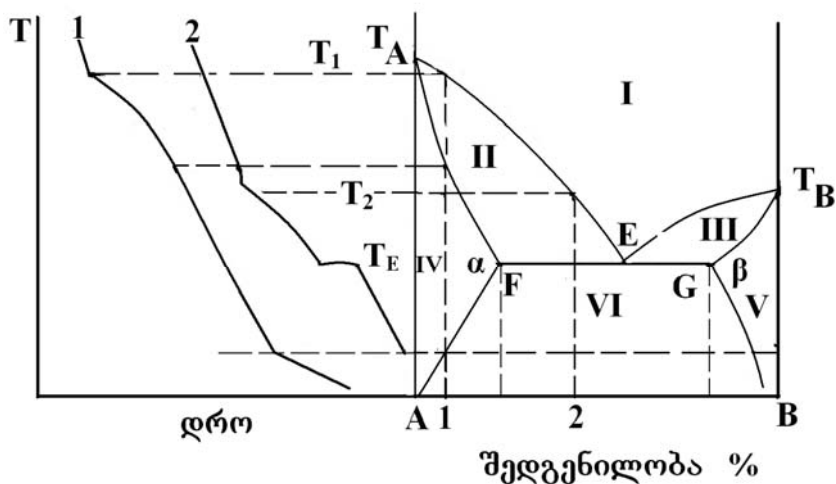
ნახ.18. თხევად და მყარ მდგომარეობაში განუსაზღვრელად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა.

V.7. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის მქონე სისტემის B კომპონენტის ხსნარს A კომპონენტში α ხსნარს უწოდებენ; α ხსნარში B კომპონენტი განსაზღვრული კონცენტრაციითაა. A კომპონენტის მყარ ხსნარს B კომპონენტში β ხსნარს უწოდებენ. β ხსნარში A კომპონენტი განსაზღვრული კონცენტრაციითაა.

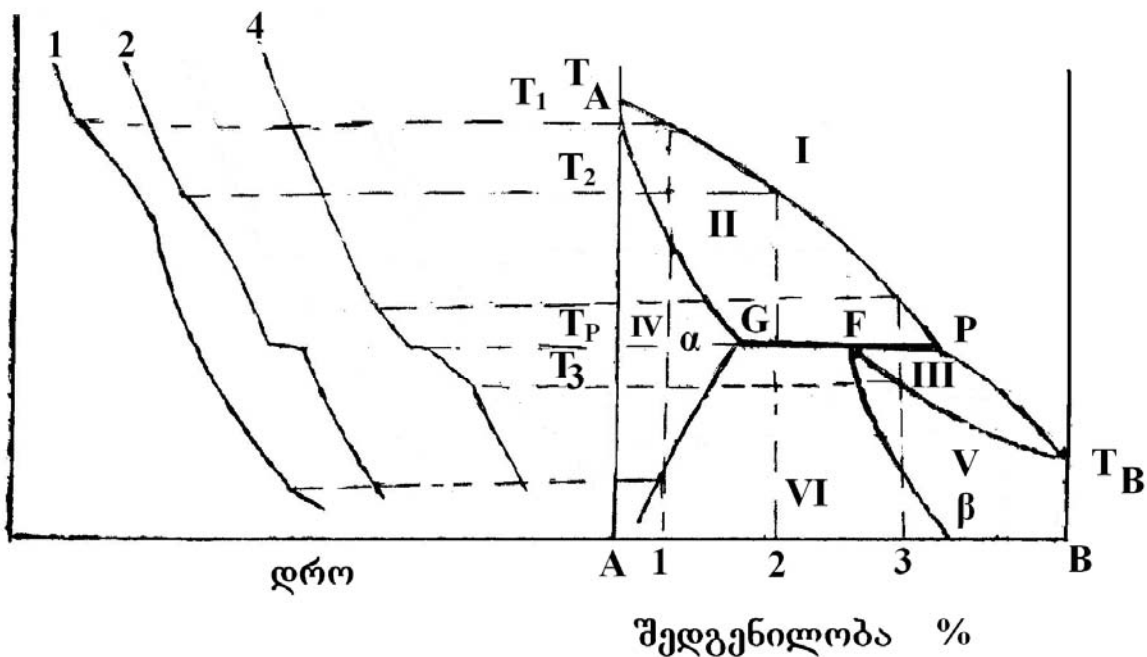
ამ სისტემისათვის ორი შემთხვევაა შესაძლებელი:

1. მყარი ხსნარები ევტექტიკას წარმოქმნიან, ე.ი. E ნონვარიანტული წერტილი სუფთა კომპონენტების დნობის ტემპერატურაზე დაბლა მდებარეობს. მე-19 ნახაზზე I არე შეესაბამება A და B ნივთიერებების შენადნობის თხევად ფაზას, II – თხევად შენადნობსა და α მყარ ხსნარს, III – თხევად შენადნობსა და β მყარ ხსნარს, IV – ერთგვაროვან α მყარ ხსნარს, V – ერთგვაროვან β მყარ ხსნარს, VI არე α და β მყარი ხსნარების ნარევია. E ევტექტიკის წერტილში სამი ფაზა თანაარსებობს: F შედგენილობის α მყარი ხსნარი, G შედგენილობის β მყარი ხსნარი, E შედგენილობის თხევადი შენადნობი A და B ნივთიერებებისაგან. ეს წერტილი ნონვარიანტულია. ნახაზის მარცხენა ნაწილში მოყვანილია გაცივების წირები.



ნახ. 19. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა ევტექტიკით

2. მყარი ხსნარები პერიტექტიკას წარმოქმნის, ე.ი. P ნონვარიანტული წერტილი A და B კომპონენტების დნობის ტემპერატურებს შორის მდებარეობს (ნახ.20). მდგომარეობის დიაგრამაზე I არე შეესაბამება A და B კომპონენტების შენადნობის თხევად ფაზას, II – სითხესა და α მყარ ხსნარს, III – სითხესა და β მყარ ხსნარს, IV – ერთგვაროვან α მყარ ხსნარს, V – ერთგვაროვან β მყარ ხსნარს, VI არე - α და β მყარ ხსნარების ნარევი. P წერტილშიც სამი ფაზა არსებობს: სითხე, G შედგენილობის α მყარი ხსნარი და F შედგენილობის β მყარი ხსნარი. ნახაზის მარცხენა ნაწილში მოყვანილია გაცივების წირები.



ნახ. 20. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა პერიტექტიკით

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

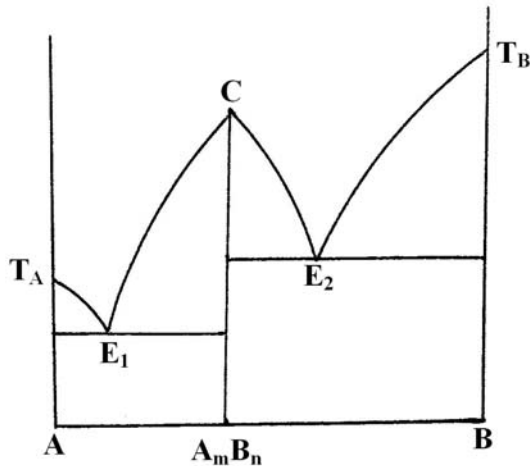
A და B კომპონენტებისაგან A_mB_n შედგენილობის ქიმიური ნაერთის წარმოქმნისას შესაძლებელია ორი ვარიანტი:

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

2. A_mB_n ნაერთი არამდგრადია და იშლება დნობის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე. ინკონგრუენტულად დნება.

განვიხილოთ I შემთხვევა (ნახ.21). C წერტილი A_mB_n ნაერთის კრისტალიზაციის ტემპერატურაა, იგი A და B კომპონენტების კრისტალიზაციის ტემპერატურაზე უფრო

მაღალია. თუ ამ დიაგრამას გაეჭრით $C - A_m B_n$ წირის გასწვრივ, მივიღებთ 2 დიაგრამას $A - A_m B_n$ და $B - A_m B_n$ შედგენილობებით და, შესაბამისად, E_1 და E_2 ევტექტიკებით. $C - A_m B_n$ საზის მარცხნივ და მარჯვნივ მდებარეობს განსხვავებული სისტემები, რომელთა შორის გადასვლა ნახტომით მიმდინარეობს.



ნახ. 21. მდგრადი ქიმიური ნაერთის წარმოქმნელი სტემის მდგომარეობის დიაგრამა

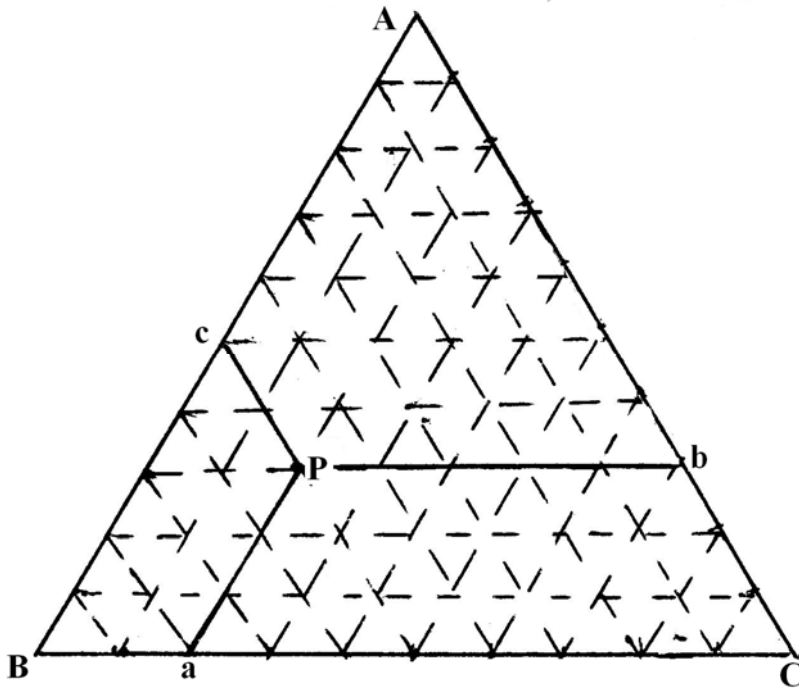
V.9. სამკომპონენტური სისტემები

სამკომპონენტური სისტემების მდგომარეობის დიაგრამა სივრცულია. მათი შედგენილობა ჯიბსის ტოლგვერდა სამკუთხედით გამოისახება. თუ სამკუთხედის გვერდებს 10 ან 100 ტოლ ნაწილად დავეყოფთ და მათგან გავავლებთ გვერდების პარალელურ წრფეებს მიიღება ბადე, რომლის დახმარებითაც გამოისახება სისტემის შედგენილობა. 22-ე ნახაზზე სამკუთხედის წვეროები სუფთა ნივთიერებებს შეესაბამება, გვერდები – ორკომპონენტური სისტემის მოლურ ან წონით შედგენილობას, ხოლო შიგნით აღებული ნებისმიერი წერტილი - სამივე კომპონენტის (მოლურ ან წონით) რაოდენობას. მაგალითად, P წერტილში aP

გამოსახავს A კომპონენტის კონცენტრაციას, $cP-C$ კომპონენტის, ხოლო $Pb-B$ კომპონენტისა.

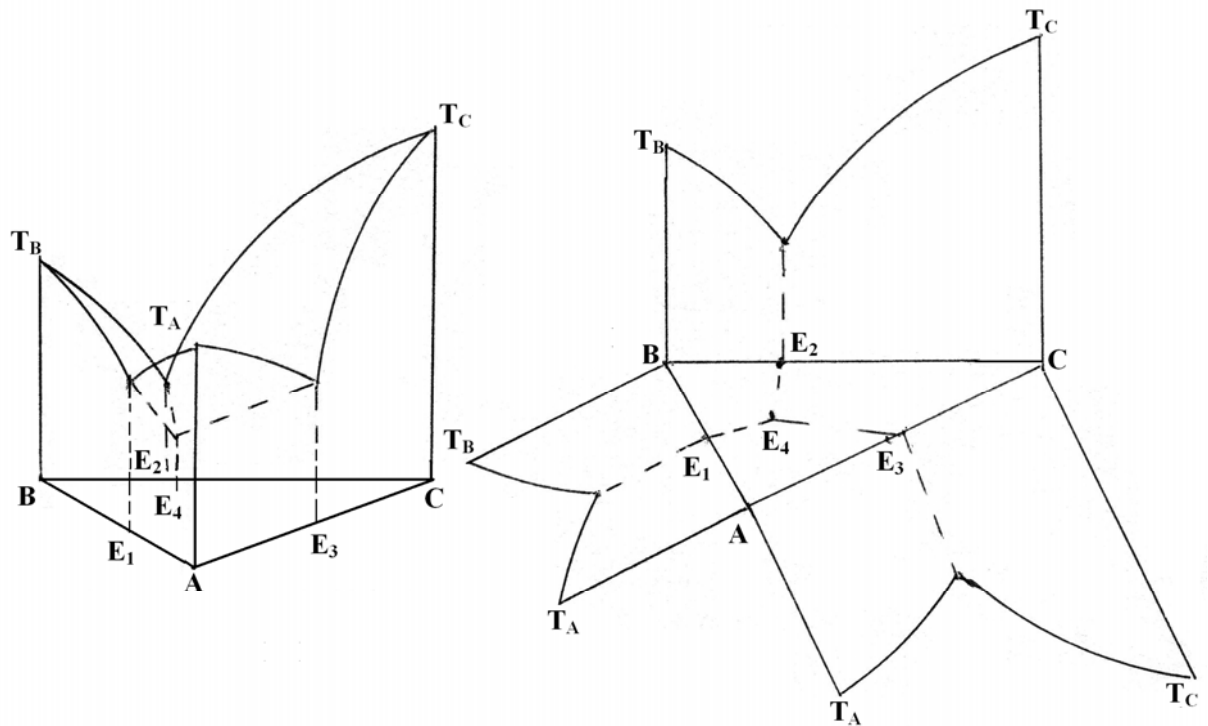
სამკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა სამწახნაგა პრიზმაა.

სამკომპონენტიანი სისტემის დიაგრამის საფუძველს ჯიბის ტოლგვერდა სამკუთხედი წარმოადგენს, რომელიც სისტემის შედგენილობას გამოსახავს, ხოლო



ნახ. 22. ჯიბის ტოლგვერდა სამკუთხედი

ტემპერატურა სამკუთხედის A, B, C წვეროებში აღმართულ მართობებზე გადაიზომება. სამწახნაგა პრიზმის წახნაგებზე გამოსახება AB, AC და BC ორკომპონენტიანი სისტემების მდგომარეობის დიაგრამები ევტექტიკის E_1, E_2 და E_3 წერტილებით. სისტემის კომპონენტები ქმნის სამმაგ ევტექტიკას ყველაზე დაბალი დნობის ტემპერატურით E_4 (ნახ.23).



ნახ. 23. სამკომპონენტური სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა.

პრიზმის შიგნითა ზედაპირები წარმოადგენს ლიკვიდუსის ზედაპირებს. მათ ზემოთ სისტემა სამკომპონენტური თხევად ნაღობს წარმოადგენს, ლიკვიდუსის ზედაპირის ქვემოთ მოთავსებულ სივრცეში კომპონენტების კრისტალებისა და თხევადი ნაღობისაგან შედგენილი ორფაზიანი სისტემებია.

ლიტერატურა

1. ვ.კოკონაშვილი, ფიზიკური ქიმია, I. მეორე გადამუშავებული გამოცემა. თბილისი: თსუ, 1976წ., გვ. 376.
2. ვ.კოკონაშვილი, ფიზიკური ქიმია, II. მეორე გადამუშავებული გამოცემა. თბილისი: თსუ 1972წ., გვ. 424.
3. ლ.ბერეჟიანი, ფიზიკური ქიმიის კურსი. მეორე გადამუშავებული გამოცემა. თბილისი: 1997წ., გვ. 539.
4. ლ.ბერეჟიანი, დ.ბიბილეიშვილი, ნივთიერების აღნაგობა. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი, 1990 წ., გვ 94.
5. Салем Р.Р. Физическая химия, термодинамика. Москва: Физматлит. 2004. – 312с.
6. Ипполитов Е.Г. Физическая химия. Москва: Академия, 2005г.
7. Жуховитский А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. Учебник для вузов. Москва: Металлургия, 2001.– 688с.
8. Полторак О.М. Термодинамика в Физической химии. Учебник для хим. и хим. техн. спец. вузов. Москва: Высшая школа, 1991. – 319с.
9. Краснов К.С., Воробьев Н.К. и др. Физическая химия, учебник для вузов. Москва: Высшая школа, 1995. – 512с.
10. Зимон А.Д. Физическая химия . Учебник для вузов. Москва: Агра, 2003. – 320с.
11. ა.სარუხანიშვილი, ვ.მინდინი. ქიმიური თერმოდინამიკა. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი: 1990წ., გვ. 96.
12. Полинг Л. Общая химия. Москва: Мир, 1964. – 583с.
13. Паперно Т.Я., Поздняков В.П. и др. Физико химические методы исследования в органической и биологической химии. Учеб. пособие для студентов пед. институтов. Москва: Просвещение, 1977. – 176с.

სარჩევი

ბმ

შესავალი	3
ერთეულთა მეტრული სისტემა	4
I. ნივთიერების აღნაგობა	6
I.1. კვანტური მექანიკის ძირითადი დებულებები	6
I.2. ჰაიზენბერგის განუზღვრელობის პრინციპი	7
I.3. შრედინგერის ტალღური განტოლება	8
I.4. ატომური ორბიტალები, კვანტური რიცხვები	9
I.5. მოლეკულის პოტენციური ენერჯის წირი. ქიმიური ბმის ბუნება	11
I.6. მოლეკულური ორბიტალების თეორია	15
I.7. მოლეკულის ელექტრული თვისებები	20
I.9. ვან-დერ-ვაალსის ძალები	23
I.10. გამოსხივების და შთანთქმის სპექტრები	24
I.11. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია	27
I.12. კომბინაციური გაბნევის სპექტრი	30
I.13. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი	32
I.14. კრისტალის აგებულების შესწავლა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით	34
II. ქიმიური თერმოდინამიკა	36
II.1. თერმოდინამიკური ტერმინოლოგია	37
II.2. შიგა ენერჯია, ენთალპია, სითბო და მუშაობა	39
II.3. სითბოტევადობა	42
II.4. თერმოდინამიკის პირველი კანონი	43
II.5. თერმოქიმია	44
II.6. რეაქციის სითბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. კირხჰოფის კანონი	47
II.7. თერმოდინამიკის მეორე კანონის აუცილებლობა	49
II.8. კარნოს ციკლი. ენტროპია	50
II.9. ენტროპიის ცვლილების გამოთვლა სხვადასხვა პროცესისათვის . . .	53
II.10. თერმოდინამიკის მეორე კანონი	54
II.11. თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება	55
II.12. თერმოდინამიკური პოტენციალები	56

II.13. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება	58
II.14. ქიმიური პოტენციალი	59
III. ქიმიური წონასწორობა	61
III.1. ჰომოგენური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა	61
III.2. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება	63
III.3. წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ვანტ-ჰოფის იზობარისა და იზოქორის განტოლებები	64
IV. თერმოდინამიკის მესამე კანონი	65
IV.1. ნერნსტის სითბური თეორემა	65
IV.2. ნერნსტის სითბური თეორემის შედეგები	67
V. წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში	68
V.1. ჯიბსის ფაზათა წესი	68
V.2. კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება	70
V.3. ერთკომპონენტური სისტემის წონასწორობის დიაგრამა	72
V.4. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი	73
V.5. ევტექტიკური წერტილის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება კოორდინატებში: შედგენილობა-კრისტალიზაციის ტემპერატურა .	73
V.6. თხევად და მყარ მდგომარეობაში შეუზღუდავად ხსნადი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა	75
V.7. მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული ხსნადობის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა	76
V.8. ქიმიური ნაერთების წარმომქმნელი კომპონენტებისაგან აგებული სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა	78
V.9. სამკომპონენტური სისტემები	79
ლიტერატურა	82