

დ. ბიბილეიშვილი, ნ. ბოკუჩავა

ფიზიკური ქიმიის
მოკლე კურსი

„ტექნიკური უნივერსიტეტი“

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

დ. ბიბილეიშვილი, ნ. ბოკუჩავა

ფიზიკური ქიმიის მოკლე კურსი



რეგისტრირებულია სტუ-ს
სარედაქციო-საგამომცემლო
საბჭოს მიერ

თბილისი
2009

მოცემულია ქიმიური თერმოდინამიკა, ქიმიური წონასწორობა, ნერნსტის სითბური თეორემა, წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში, ხსნარები, ელექტროქიმია, ქიმიური კინეტიკა და კატალიზი.

განკუთვნილია ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის, ფაკულტეტის პროფესიული სწავლების სტუდენტებისათვის ფიზიკური ქიმიის კურსის შესასწავლად, ასევე დახმარებას გაუწევს ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის, სამთო გეოლოგიური ფაკულტეტების ბაკალავრიატის სტუდენტებსაც.

რეცენზენტი ქ.მ.დ., სრული პროფესორი ა. სარუხანიშვილი

© საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2009

ISBN 978-9941-14-370-0

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



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

საავტორო უფლებების დარღვევა ისჯება კანონით.

ს ა რ ჩ ე ვ ი

შესავალი - - - - -	5
I. ქიმიური თერმოდინამიკა - - - - -	6
I.1. თერმოდინამიკური ტერმინოლოგია - - - - -	7
I.2. შიგა ენერგია, ენთალპია, სითბო და მუშაობა - - - - -	8
I.3. სითბოტევადობა - - - - -	11
I.4. თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი - - - - -	13
I.5. თერმოდინამიკის პირველი კანონი - - - - -	13
I.6.I თერმოქიმია- - - - -	14
I.6.2. რეაქციის სითბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე - კირხჰოფის კანონი - - - - -	17
I.7. თერმოდინამიკის მეორე კანონი - - - - -	19
1.7.1. თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება - - - - -	21
1.7.2. ჯიბსისა და ჰელმჰოლცის ენერგიები (თერმოდინამიკური პოტენციალები) - - - - -	22
I.7.3. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება - - - - -	24
I.8. ქიმიური პოტენციალი - - - - -	25
II. ქიმიური წონასწორობა - - - - -	27
II.1. ჰომოგენური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა - - - - -	27
II.2. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება - - - - -	28
II.3. წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ვანტ-ჰოფის იზობარისა და იზოქორის განტოლებები - - - - -	29
II.4. თერმოდინამიკის მესამე კანონი (ნერნსტის სითბური თეორემა) - - - - -	29
III.1. წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში. ჯიბსის ფაზათა წესი - - - - -	31
III.2. კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება - - - - -	32
III.3. ერთკომპონენტური სისტემის წონასწორობის დიაგრამა - - - - -	32
III.4. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი - - - - -	34
III.5. ევტექტიკური წერტილის მქონე სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის აგება კოორდინატებში: შედგენილობა-კრისტალიზაციის ტემპერატურა - - - - -	34
IV. ხსნარები - - - - -	37
IV.1. ხსნარების ზოგადი დახასიათება - - - - -	37
IV.2. ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი - - - - -	38

IV.3. ხსნარების კონცენტრაცია - - - - -	39
IV.4. პარციალური მოლური სიდიდეები - - - - -	40
IV.5. განზავებული ხსნარები - - - - -	42
IV.6. განზავებული ხსნარების კოლიგატიური თვისებები - - - - -	44
IV.7. ჰენრის კანონი - - - - -	44
IV.8. რაულის კანონი - - - - -	45
IV.9. განზავებული ხსნარების დუღილის და გამყარების ტემპერატურები - - -	46
IV.10. ოსმოსური წნევა - - - - -	48
IV.11. ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი - - - - -	49
IV.12. სითხეების ურთიერთხსნადობა - - - - -	51
IV.13. ურთიერთუხსნადი სითხეები - - - - -	51
IV.14. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები - - - - -	52
IV.15. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები - - - - -	54
IV.16. კონოვალოვის კანონები - - - - -	57
IV.17. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საფუძვლები - - -	60
IV.18. ელექტროლიტების ხსნარების გადახრა განზავებული ხსნარების კანონებიდან - - - - -	63
V. ელექტროქიმია - - - - -	65
V.1. კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა - - - - -	65
V.2. გაღვანური ელემენტი და მისი ელექტრომამოძრავებელი ძალა - - - - -	67
V.3. ელექტროდების ტიპები - - - - -	69
V.4. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები - - - - -	69
V.5. ელექტროლიზი და პოლარიზაცია - - - - -	70
VI. ქიმიური კინეტიკა - - - - -	73
VI.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე - - - - -	73
VI.2. რეაქციის მოლეკულურობა და რიგი - - - - -	75
VI.3. პარალელური, მიმდევრობითი და შეუღლებული რთული რეაქციები - - - -	77
VI.4. კატალიზი - - - - -	79
ტერმინოლოგიური ლექსიკონი - - - - -	81
ლიტერატურა - - - - -	91

შესავალი

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

არ არსებობს საბუნებისმეტყველო მეცნიერების არცერთი დარგი, რომელშიც არ ჰპოვებდეს გამოყენებას კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები, რომელთა საფუძველს ფიზიკური ქიმია წარმოადგენს. ფიზიკური ქიმიის დახმარებით მკვლევარს შეუძლია შეადგინოს პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი მისი ჩატარების გარეშე, იწინასწარმეტყველოს მიმდინარეობის მიმართულება და პირობები, მართოს იგი სასურველი მიმართულებით, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეცნიერების განვითარებისათვის.

საკვლევი ობიექტის შესწავლა შეიძლება მრავალმხრივ, სხვადასხვა კუთხით, ამის საშუალებას გვაძლევს ფიზიკური ქიმია, რომელიც შემდეგი ნაწილებისაგან შედგება: ნივთიერების აღნაგობა, ქიმიური თერმოდინამიკა, წონასწორობა, ხსნარები, ელექტროქიმია, ქიმიური კინეტიკა და კატალიზი.

ავტორებს განზრახ არ მოყავთ ფიზიკური ქიმიის განვითარების ისტორიის შესახებ მონაცემები, რადგან მათი მოკლედ მოყვანა ნიშნავს ფიზიკურ-ქიმიური აზროვნების ევოლუციური განვითარების არასრულყოფილი სახით წარმოდგენას, ხოლო ვრცლად გადმოცემა მნიშვნელოვნად გაზრდიდა სახელმძღვანელოს მოცულობას, ეს კი გასცდებოდა არსებულ პროგრამის ჩარჩოებს.

ფიზიკური ქიმიის სახელმძღვანელოს შედგენის ერთ-ერთ სირთულეს წარმოადგენს უსაზღვროდ დიდი მოცულობის მასალიდან იმ ძირითადის შერჩევა, რაც ფიზიკური ქიმიის კურსის სასწავლო პროგრამის შესაბამისად, სტუდენტს ზოგად წარმოდგენას მისცემს ამ ქიმიური დისციპლინის შესახებ.

ფიზიკური ქიმია ფუნდამენტური დისციპლინაა რომლის ათვისება მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს მაღალკვალიფიციური სპეციალისტ-ტექნოლოგის ჩამოყალიბებას მეცნიერების თუ წარმოების რომელ დარგშიც არ უნდა მუშაობდეს იგი, ხელს უწყობს მეცნიერული და ინჟინრული აზროვნების განვითარებას და ამზადებს სტუდენტს სხვა დისციპლინების უკეთ აღსაქმელად.

მიუხედავად დახარჯული შრომისა სახელმძღვანელო არ იქნება დაზღვეული ხარვეზებისაგან. რამდენად შევძელით გასაგებად გადმოგვეცა მასალა შეაფასებენ საგნის სპეციალისტები და ის სრუდენტები რომლებიც შეისწავლიან ფიზიკურ ქიმიას მოცემული სახელმძღვანელოს დახმარებით. მათი შენიშვნები ავტორებისათვის ფასეულია და მადლიერების გრძნობით იქნება აღქმული.

I. ქიმიური თერმოდინამიკა

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

ქიმიური თერმოდინამიკა ეყრდნობა პოსტულატებს, რომელთა საშუალებით შეიძლება დავადგინოთ:

1. 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.

ქიმიური თერმოდინამიკის პრაქტიკული მნიშვნელობა შემდეგია: მისი კანონების და კანონზომიერებების საფუძველზე პოულობენ იმ პარამეტრების რიცხვით მნიშვნელობებს, რომლებიც იძლევიან რაოდენობრივ წარმოდგენას მიმდინარე პროცესებზე. ერთ-ერთ ასეთ პარამეტრს წარმოადგენს სითბო, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება ქიმიური ან ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის დროს. ქიმიური თერმოდინამიკის კანონების ცოდნის გარეშე არ შეიძლება განვიხლოთ ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების საფუძვლები.

ყოველივე ამას საინჟინრო ამოცანების გადაჭრაში გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს.

1.1. თერმოდინამიკური ტერმინოლოგია

უპირველეს ყოვლისა საჭიროა შევანეროთ ყურადღება ძირითად განმარტებებზე, რაც საფუძვლად უდევს ქიმიურ თერმოდინამიკას.

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

სისტემა **იზოლირებულია**, თუ ის გარემოსთან არ ახდენს არც ნივთიერების, არც 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 ღვლითი 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 განსაზღვრული თანაფარდობით, მდგომარეობის განტოლებით $f(P, V, T) = 0$.

სისტემის ერთი ან რამოდენიმე პარამეტრის ნებისმიერ ცვლილებას თერმოდინამიკური პროცესი ეწოდება. ქიმიური რეაქციაც თერმოდინამიკური პროცესია. თერმოდინამიკაში ძირითადად განიხილავენ სტანდარტულ პირობებში მიმდინარე პროცესებს. სტანდარტული პირობებია $P=101,3\text{კპა}$, $T=298\text{K}$ ან $P=1\text{ატ}$, $T=0^{\circ}\text{C}$. თერმოდინამიკა სწავლობს იზოთერმულ ($T = \text{const}$), იზობარულ ($P = \text{const}$), იზოქორულ ($V = \text{const}$) და ადიაბატურ ($q = 0$) თბოგადაცემის გარეშე მიმდინარე პროცესებს. პროცესს, როდესაც სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას წრიული პროცესი ან ციკლი ეწოდება. თუ საწყის მდგომარეობას სისტემა ისე უბრუნდება, რომ გადის პირდაპირი პროცესის დროს 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. ამ დროს სისტემა იმყოფება პრაქტიკულად წონასწორულ მდგომარეობაში. შექცევადი პროცესის დროს სისტემა და გარე პირობები საწყის მდგომარეობას უბრუნდება.

1.2. შიგა ენერგია, ენთალპია, სითბო და მუშაობა

სისტემის შიგა ენერგია (U) არის მოცემული სისტემის შემადგენელი ყველა ნაწილაკის პოტენციური და კინეტიკური ენერგიების ჯამი. არ მოიცავს მთელი სისტემის პოტენციურ და კინეტიკურ ენერგიებს. თუ უზულებელყოფთ სისტემის ნაწილაკების ერთმანეთთან ურთიერთქმედებას, შიგა ენერგია ადითიური სიდიდე იქნება: $\Delta U = U_1 + U_2$. შიგა ენერგია შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ორი თერმოდინამიკური სიდიდის – თავისუფალი და ბმული ენერგიების ჯამი. თავისუფალი ენერგიის სახომი იზოთერმული პროცესის დროს შესრულებული მუშაობაა, ხოლო ბმული ენერგიისა – იზოთერმული პროცესის დროს

გადაცემული სითბოს რაოდენობა. სისტემის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისას შიგა ენერგია იცვლება $\Delta U = U_2 - U_1$. შიგა ენერგიის ცვლილება დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა პროცესის მიმდინარეობის გზაზე. შიგა ენერგიის აბსოლუტური მნიშვნელობის განსაზღვრა შეუძლებელია, საზღვრავენ მის ცვლილებას ΔU , რადგან არ არსებობს ათვლის წერტილი. მისი განზომილებაა: ჯ/მოლი, კჯ/მოლი, კალ/მოლი, კკალ/მოლი.

შემდეგი თერმოდინამიკული ფუნქცია **ენტალპია** (H). ენთალპია 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, კალ/მოლი, კკალ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტი ზუსტად და ერთმნიშვნელოვნად განსაზღვრავს შიგა ენერგიისა და ენთალპიის ცვლილებას

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

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

ტემპერატურა (T) სხეულის სითბური მდგომარეობის პირობითი საზომია იგი სისტემის ყველა ნაწილაკის საშუალო კინეტიკური ენერგიის გამომსახველია. თუ სისტემას მიეწოდება ენერგია, იზრდება ნაწილაკთა კინეტიკური ენერგია და, შესაბამისად სისტემის ტემპერატურა იზრდება. მისი საზომია $^{\circ}\text{C}$ ან K (კელვინი), $0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$.

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

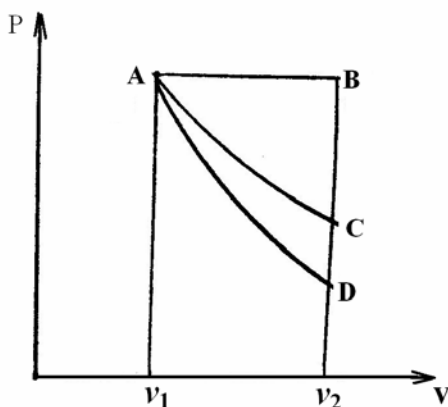
მუშაობა (W) ერთი სისტემიდან მეორეზე ან სისტემიდან მის გარემომცველ სამყაროზე ენერგიის გადაცემის ფორმაა. მუშაობა ახასიათებს არა სისტემის მდგომარეობას, არამედ პროცესს, რომელშიც მონაწილეობას იღებს სისტემა და დამოკიდებულია პროცესის მიმდინარეობის გზაზე. ელემენტარული მუშაობა არ წარმოადგენს რომელიმე ფუნქციის სრულ დიფერენციალს. მექანიკას, თერმოქიმიასა და თერმოდინამიკაში მუშაობის ნიშანი განსხვავებულია. მექანიკაში

მუშაობა დადებითია, იგი სრულდება სისტემის მიერ გარე ძალთა წინააღმდეგ. სითბოცვლის გარეშე ეს დაკავშირებულია სისტემის ენერგიის შემცირებასთან. თერმოდინამიკაში ის მუშაობაა დადებითად მიღებული, რომლის დროსაც სისტემის საერთო ენერგია იზრდება. დადებითია მუშაობა, რომელიც სრულდება სისტემაზე, ხოლო უარყოფითი, რომელსაც ასრულებს სისტემა გარე ძალთა წინააღმდეგ. მუშაობის განზომილებაა: ჯ, კჯ, კალ, კკალ.

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

განვიხილოთ აირის გაფართოების პროცესი, რომელიც სხვადასხვა პირობებში მიმდინარეობს:

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



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

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

Δn არის მოლთა რიცხვის ცვლილება პროცესის მიმდინარეობის დროს. იზობარული პროცესის მუშაობა გამოისახება V_1ABV_2 ფართობით. AB მრუდი იზობარაა.

ნახ.1.1 აირის გაფართოების მუშაობა სხვადასხვა პირობებში

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

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

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 ენერგიის

შემცირების ხარჯზე მიმდინარეობს და სისტემის ტემპერატურა ეცემა. 1^0 -ით გათბობა C_V სითბოს მოითხოვს. გაზის იზოქორული ($V = const$) გათბობისას შიგა ენერგია ტემპერატურის პროპორციულად იცვლება $dU = C_V dT$ მუშაობა იქნება: $W = \int_{T_1}^{T_2} -C_V dT = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2)$.

ადიაბატური გაფართოების მუშაობა $V_1 A D V_2$ ფართობის ტოლია. AD მრუდი ადიაბატაა.

I.3. სითბოტევადობა

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

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

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

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 ჯ/გრად.მოლი, კჯ/გრად/მოლი, კალ/გრად.მოლი, კკალ/გრად.მოლი. სხვადასხვა ნივთიერების მოლური სითბოტევადობები მოცემულია ცნობარებში. კუთრი სითბოტევადობა სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც საჭიროა 1 გ. ნივთიერების 1^0 -ით გასათბობად, მისი განზომილებაა ჯ/გრად.გ, კჯ/გრად.გ, კალ/გრად.გ, კკალ/გრად/გ.

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

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

სითბოტევადობა დამოკიდებულია პირობებზე, რომლის დროსაც ხორციელდება სხეულზე სითბოს გადაცემა. როდესაც სისტემა მუდმივ მოცუ-

ლობას იკავებს მისი სითბოტევადობა აღინიშნება C_V , ხოლო მუდმივი წნევის დროს C_p . განსხვავება მათ შორის არის ერთი მოლი იდეალური აირის 1^0 –ით გათბობისას შესრულებული მუშაობა R .

$$C_p = C_V + R.$$

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

სითბოტევადობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას გამოსახვენ ხარისხოვანი მწკრივის საშუალებით:

$$C = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (5)$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + \dots, \quad (6)$$

(5) განტოლებას იყენებენ ორგანული ნაერთებისათვის, ხოლო (6)–ს არაორგანული ნაერთებისათვის, სარგებლობენ მათი გაერთიანებული სახითაც:

$$C_p = a + bT + c'T^{-2} + cT^2 \dots, \quad (7)$$

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

კითხვები გამეორებისათვის

1. რით განსხვავდებიან ჰომოგენური და ჰეტეროგენული სისტემები.
2. რა არის ფაზა.
3. რა განსხვავებაა ექსტენსიურ და ინტენსიურ თვისებებს შორის.
4. რომელია იზოქორული, იზოთერმული, იზობარული და ადიაბატური სისტემები. როგორია ამ პირობებში შესრულებული მუშაობა.
5. რა არის შიგა ენერგია და რაზეა დამოკიდებული მისი ცვლილება.
6. როგორი კავშირია შიგა ენერგიასა და ენთალპიას შორის.
7. რა შემთხვევაში როგორი ნიშანი შეიძლება ქონდეს მუშაობას.
8. რას ეწოდება სითბოტევადობა და როგორია მისი განზომილება.
9. როგორი დამოკიდებულებაა C_V და C_p შორის.
10. როგორ გამოისახება სითბოტევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.

I.4. თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი

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

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

I.5. თერმოდინამიკის პირველი კანონი

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

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 იმუშავეს ენერგიის მიწოდების გარეშე და შეასრულებს სასარგებლო მუშაობას;

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

5. იზოლირებული სისტემის ენერგია მუდმივია (ჯოული).

თერმოდინამიკის I კანონის მათემატიკური გამოსახულებაა

$$\delta q = dU + \delta W$$

თუ სისტემას უსასრულოდ მცირე სითბოს δq მივანიჭებთ, შიგა ენერგიის ნამატი dU იქნება, შესრულებული მუშაობა კი – δW

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

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

I.6.I. თერმოქიმია

რთული ბიოქიმიური პროცესების დროს რომელიც ადამიანის ორგანიზმში მიმდინარეობს, საკვების ათვისების დროს გამოიყოფა ენერგია სითბოს სახით.

რა მხოლოდ ბიოქიმიური, არამედ ნებისმიერი ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს სითბოს გამოყოფით ან შთანთქმით. თუ რეაქციის ტოლობას აქვს მითითებული სითბური ეფექტი მას თერმოქიმიური რეაქცია ეწოდება.

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

ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი არის სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება 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 ენერგიის 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.

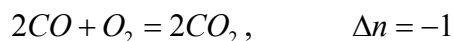
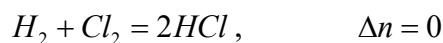
ქიმიურ რეაქციებს სადაც მითითებულია რეაქციის სითბური ეფექტი თერმოქიმიური განტოლება ეწოდება $mM + nN = fF + eE + \Delta H$.

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

$$Q_P - Q_V = \pm \Delta n RT$$

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 საშუალებით შეიძლება განვსაზღვროთ ნებისმიერი რეაქციის სითბური ეფექტი მისი ჩატარების გარეშე თუ ვიცით რეაქციაში მინაწილე ნივთიერებების წარმოქმნის ან წვის სითბოები. ჰესის კანონის თანახმად, რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა რეაქციის მიმდინარეობის გზაზე.

ჰესის კანონიდან გამომდინარეობს შემდეგი შედეგები:

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

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

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

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

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

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

ნაერთების წარმოქმნის და წვის სითბოები მოცემულია ცნობარებში.

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

გახსნის სითბო. სითხეების შერევის ან სითხეში მყარი ნივთიერებების გახსნასთან 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 უწყლო მარილის გახსნის სითბოსა და კრისტალჰიდრატის გახსნის სითბოთა სხვაობით.

ენთალპიის ცვლილებას, შიგა ენერგიის ცვლილებასა და სითბოტევადობას კალორიმეტრით საზღვრავენ. ტიპურ კალორიმეტრში სხვადასხვა ექსპერიმენტის დროს გამოყოფილ ან შთანთქმულ ენერგიას საზღვრავენ განტოლებით:

$$q = [K_{\text{ჯურჯ}} + m C] \cdot \Delta T$$

სადაც q გამოყოფილი ან შთანთქმული სითბოა, $K_{\text{ჯურჯ}}$ - ჯურჯლის მუდმივაა, რომელიც გვიჩვენებს მთელი კალორიმეტრის ჯურჯლის 1°C -ით გათბობისათვის საჭირო სითბოს რაოდენობას; C კალორიმეტრში არსებული სითხის სითბოტევადობა; ΔT - ტემპერატურის ცვლილება პროცესის მიმდინარეობისას.

ჰესის კანონის დახმარებით, შეიძლება გამოვთვალოთ რეაქციის სითბური ეფექტი სტანდარტულ პირობებში ($T=298\text{ K}$ და $P=101,3\text{ კპა}$).

I.6.2. რეაქციის სითბური ეფექტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე - კირხჰოფის კანონი

საწარმოო პროცესებისათვის დამახასიათებელია ტემპერატურის ცვალებადობა, რომლის დიაპაზონი განისაზღვრება არა მარტო ტექნოლოგიის პირობებით, არამედ სეზონითაც. ამ დიაპაზონმა შეიძლება მიადწიოს ასეულობით გრადუსს, შესაბამისად სითბური ეფექტიც მნიშვნელოვნად განსხვავებული იქნება სხვადასხვა ტემპერატურაზე, ამიტომ მნიშვნელოვანია რეაქციის სითბური ეფექტის განსაზღვრა არასტანდარტულ პირობებში. ამის საშუალებას გვაძლევს კირხჰოფის კანონი. სითბური ეფექტის განსასაზღვრად ნებისმიერ ტემპერატურაზე გარდა პროცესის სითბური ეფექტისა სტანდარტულ პირობებში $\Delta H, \Delta U, Q_p, Q_v$ რომელიც ისაზღვრება ჰესის კანონით, აუცილებელია სითბოტევადობის C_p ან C_v ცვლილების ცოდნაც.

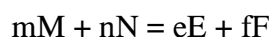
კირხჰოფის კანონის თანახმად, ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტის ტემპერატურული კოეფიციენტი ΔC რეაქციის შედეგად მიღებული და აღებული ნივთიერებების სითბოტევადობების სხვაობის ტოლია.

$$\begin{aligned} Q_{VT} &= Q_{VT_{298}} - \int_{298}^{T_2} \Delta C_v dT & Q_{PT} &= Q_{PT_{298}} - \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT \\ \Delta U_{T_2} &= \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT & \Delta H_{T_2} &= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \end{aligned}$$

ეს განტოლებები საშუალებას გვაძლევს გამოვთვალოთ რეაქციის სითბური ეფექტი ნებისმიერ ტემპერატურაზე. ისინი კირხჰოფის კანონის მათემატიკური გამოსახულებებია.

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

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



სითბოტევადობების ცვლილება გამოითვლება შემდეგნაირად

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

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

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

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

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

$$\Delta a = (ea_E + fa_f) - (na_N + ma_m)$$

$$\Delta b = (eb_E + fb_f) - (nb_N + mb_m)$$

$$\Delta d = (ed_E + fd_f) - (nd_N + md_m)$$

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

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

ამრიგად, თერმოდინამიკის I კანონით განსაზღვრული კანონზომიერებები გვაძლევს საშუალებას ექსპერიმენტის ჩატარების გარეშე გამოვთვალოთ პროცესის სითბური ეფექტი, რასაც აქვს პრაქტიკული მნიშვნელობა ტექნოლოგიური ციკლის და სრულად წარმოების ენერგეტიკული ბალანსის დადგენისათვის.

კითხვები გამეორებისათვის

1. მოიყვანეთ თერმოდინამიკის I კანონის რამოდენიმე ფორმულირება.
2. რას გვიჩვენებს თერმოდინამიკის I კანონი, მოიყვანეთ მისი მათემატიკური გამოსახულება.
3. რას შეისწავლის თერმოქიმია. რა არის სტანდარტული პირობები. ჩამოაყალიბეთ ჰესის კანონი.
4. როგორ განტოლებას ეწოდება თერმოქიმიური და რით განსხვავდება ჩვეულებრივი რეაქციის განტოლებისაგან.
5. ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტის გამოსათვლელად სტანდარტულ პირობებში რის ცოდნა არის საჭირო.
6. რას ეწოდება ნაერთის წარმოქმნის, წვის სითბო.
7. როგორ გამოთვლით რეაქციის სითბურ ეფექტს წარმოქმნის (წვის) სითბოს საშუალებით.
8. ერთნაირი სითბური ეფექტი ექნება H_2SO_4 -ის განეიტრალებას $NaOH$ -ით, NH_4OH -ით?

9. როგორ არის დამოკიდებული რეაქციის სითბური ეფექტი ტემპერატურაზე.
10. დაწერეთ კირხჰოფის კანონის მათემატიკური გამოსახულება ინტეგრალური ფორმით.

1.7. თერმოდინამიკის მეორე კანონი

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. ბუნებაში მრავალი პროცესი თავისთავად მიმდინარეობს, ქვები ვარდება მთიდან, მდინარე მიედინება ბუნებრივ კალაპოტში, მეტალური ნატრიუმი ენერგიულად მოქმედებს წყალთან, რკინა თავისთავად იჟანგება. ეს პროცესები თავისთავად მიმდინარეობენ, სანამ არ დამყარდება წონასწორობა. ქვები შეიძლება ავიტანოთ ისევ მთაზე, მდინარის დინება შეიძლება შევაბრუნოთ, მაგრამ ამისათვის საჭიროა დავხარჯოთ ენერგია და განვახორციელოთ არათავისთავადი პროცესი. მრავალრიცხოვანი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები შეიძლება იყოს თავისთავად მიმდინარე (ბუნებრივი), წონასწორული ან არათავისთავად მიმდინარე (არაბუნებრივი). მეცნიერებისა და ტექნიკისათვის მნიშვნელოვანია ამა თუ იმ პროცესის მიმართულების წინასწარ დადგენა. თერმოდინამიკის პირველი კანონის და მისგან გამომდინარე შედეგებიდან არ ხერხდება პროცესის მიმართულების წინასწარ გათვალისწინება. სახელმძღვანელოს ამ ნაწილში გიჩვენებთ როგორ განისაზღვროს ნებისმიერი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის მიმართულება და წონასწორობის პირობები. ამისათვის საჭიროა მოიძებნოს ისეთი ფუნქცია, რომლის ცვლილება პროცესის მიმართულებაზე გვაძლევს პასუხს. იზოლირებული პროცესებისათვის ასეთი ფუნქციაა კლაუზიუსის მიერ შემოტანილი ენტროპია (S). ენტროპია ბერძნულად გარდაქმნას ნიშნავს. იგი წარმოადგენს მდგომარეობის ცალსახა ფუნქციას. ენტროპია ქაოტურობის, უწესრიგობის საზომია, იგი ადიტიური სიდიდეა. წონასწორული სისტემის ენტროპია ამ სისტემის შემადგენელი ნაწილების ენტროპიათა ჯამის ტოლია.

ქიმიური რეაქციის დროს $\Delta S = \sum S_{\text{მიღ}} - \sum S_{\text{აღებ}}, S_2 - S_1 = \Delta S$. ენტროპია ექსტენსიური სიდიდეა და დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე. იზოლირებულ სისტემაში ბუნებრივი (თავისთავადი) პროცესებისათვის $dS < \frac{\delta q}{T}$, როდესაც სისტემა მიისწრაფის წონასწორობისაკენ ენტროპია იზრდება $\Delta S > 0$; არაბუნებრივი პროცესების დროს $dS > \frac{\delta q}{T}$ და ენტროპია მცირდება $\Delta S < 0$; როდესაც სისტემაში მყარდება წონასწორობა $dS = \frac{\delta q}{T}$, ენტროპია აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას და მისი ცვლილება ნულის ტოლია $\Delta S = 0$.

ენტროპიის განზომილებაა ჯ/მოლი.გრად ან ჯ/გრ. გრად.

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 გარდაექმნით თუ არ იქნება 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:

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

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

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

η – მარგი ქმეგების კოეფიციენტი.

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

1.7.1. თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება

თერმოდინამიკის I და II კანონების გაერთიანებული განტოლებებია

$$dU \leq TdS - PdV,$$

ხოლო მუდმივი წნევის პირობებში:

$$dH \leq TdS + VdP.$$

ნაკლებობის ნიშანი თავისთავად მიმდინარე პროცესებს შეესაბამება, ხოლო ტოლობისა წონასწორობას.

ამ განტოლებებიდან გამომდინარეობს, რომ შიგა ენერგიის ნაწილი მუშაობის შესრულებაზე იხარჯება, ხოლო ნაწილი (TdS) მუშაობად არ გარდაიქმნება და მას ბმული ენერგია ეწოდება. ბმული ენერგიის საზომი ენტროპიაა.

1.7.2. ჯიბისა და ჰელმჰოლცის ენერგიები (თერმოდინამიკური პოტენციალები)

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

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

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

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

იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი (A) დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა პროცესის მიმდინარეობის გზაზე. მისი მეშვეობით შეიძლება დავახასიათოთ სისტემის მდგომარეობა, რომლის მცირე ცვლილებას შეესაბამება იზოქორულ-იზობარული პოტენციალის უსასრულოდ მცირე ცვლილება: $A = U - TS$; $dA \leq -SdT - PdV$;

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

მოცულობისა და ტემპერატურის გაზრდისას იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალი მცირდება.

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

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

იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი მცირდება ტემპერატურისა და წნევის გაზრდით.

ტოლობა შეესაბამება წონასწორულ პროცესს, ხოლო ნაკლებობა თავისთავად მიმდინარე პროცესს

როდესაც სისტემა მიისწრაფის წონასწორობისაკენ, იზოქორულ-იზოთერმული (ჰელმჰოლცის) და იზობარულ-იზოთერმული (ჯიბსის) 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, კალ/მოლი, კკალ/მოლი.

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

$$\begin{aligned} dU &\leq TdS - PdV, & dA &\leq -SdT - PdV, \\ dH &\leq TdS + VdP, & dG &\leq -SdT + VdP. \end{aligned}$$

მახასიათებელი ფუნქციების საშუალებით შეიძლება განისაზღვროს წონასწორული შექცევადი პროცესის მაქსიმალური მუშაობა, ასევე სისტემის თერმოდინამიკური თვისებები.

1.7.3. ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება

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

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

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

ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებებს ინტეგრალური ფორმაა

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

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

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

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

I.8. 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 რაც ქიმიური პოტენციალის საშუალებით ხდება. ქიმიური პოტენციალი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების ინტენსიურობის ფაქტორს წარმოადგენს.

თუ სისტემის შედგენილობა იცვლება i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვით, როცა P, T და დანარჩენი კომპონენტების რაოდენობა უცვლელია, სისტემის მახასიათებელი იზობარული პოტენციალი G შეიცვლება $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$ სიდიდით.

იზობარული პოტენციალის კერძო წარმოებული i -ური კომპონენტის მოლთა რიცხვის მიმართ ქიმიური პოტენციალია $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2,\dots,n_k} = \mu_i$;

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

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

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

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

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

რეალური აირებისათვის

$$d\mu = RT d \ln f, \quad \mu = \mu^0 + RT \ln f .$$

სადაც f ფუგიტიურობაა.

რეალური ხსნარებისათვის

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

სადაც a აქტიურობაა, γ აქტიურობის კოეფიციენტი და გვიჩვენებს რეალური

იდეალური აირისა და იდეალური ხსნარის განმარტებები იხილეთ ტერმინოლოგიურ ლექსიკონში.

ხსნარის იდეალურისაგან გადახრის სიდიდეს.

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

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

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

$$dH \leq TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i; \quad dG \leq -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

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

კითხვები გამეორებისათვის

1. მოიყვანეთ თერმოდინამიკის II კანონის რამოდენიმე ფორმულირება და დაწერეთ მისი მათემატიკური გამოსახულება.
2. რაში მდგომარეობს თერმოდინამიკის II კანონის მნიშვნელობა ფიზიკური ქიმიასა და ქიმიურ ტექნოლოგიაში.
3. რა არის თავისუფალი და ბმული ენერგიები.
4. რა არის ენტროპია.
5. როგორ შეიცვლება ენტროპია წყლის მყარი მდგომარეობიდან თხევადში და თხევადიდან მყარში გადასვლისას.
6. რაში მდგომარეობს იზობარულ-იზოთერმული და იზოქორულ-იზოთერმული პოტენციალების ფიზიკური არსი.
7. დაწერეთ განტოლებები რომლებიც გვიჩვენებენ კავშირს თერმოდინამიკურ პოტენციალებსა და სხვა თერმოდინამიკურ ფუნქციებს შორის.
8. როგორ იცვლება ქიმიური რეაქციის მაქსიმალური მუშაობა მისი წონასწორობასთან მიახლოებისას.
9. რას გვიჩვენებს ჯიბს-ჰელმჰოლცის განტოლება.
10. რა არის ქიმიური პოტენციალი. მოიყვანეთ ქიმიური პოტენციალის მნიშვნელობა იდეალური და რეალური აირებისათვის.

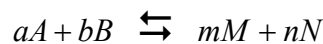
II. ქიმიური წონასწორობა.

II.1. ჰომოგენური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა

თერმოდინამიკის II კანონის თანახმად, თავისთავად მიმდინარე პროცესებს ახლავს სისტემის თავისუფალი ენერგიის შემცირება და იგი სრულდება წონასწორობის დამყარებით.

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

განვიხილოთ აირად ფაზაში მიმდინარე შექცევადი რეაქცია (ზოგადად):



წონასწორულ რეაქციებს ახასიათებენ წონასწორობის მუდმივათი K . მუდმივი წნევის პირობებში მიმდინარე რეაქციის წონასწორობის მუდმივა გამოისახება K_p

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

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

უდმივი მოცულობის პირობებში მიმდინარე რეაქციების წონასწორობის მუდმივაა, გამოისახება კონცენტრაციით K_c

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

რეალურ სისტემებში წნევის ნაცვლად სარგებლობენ ფუგიტიურობით f , ხოლო კონცენტრაციის ნაცვლად აქტიურობით a .

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

წონასწორობის მუდმივას გამოსახულებიდან ჩანს, რომ ერთ-ერთი მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციის შეცვლა იწვევს დანარჩენი ნივთიერებების კონცენტრაციათა ისეთ ცვლილებას, რომ წონასწორობის მუდმივას

მნიშვნელობაზე იგი გავლენას არ ახდენს. წონასწორული კონცენტრაციების ნამრავლის ფარდობა უცვლელი რჩება.

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

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

II.2. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლება

წონასწორობის მუდმივა განსაზღვრავს წონასწორობის პირობებს, როცა კონცენტრაციები წონასწორულია. პროცესისათვის, რომელიც მიმდინარეობს მუდმივი ტემპერატურისა და მოცულობის დროს შეიძლება ჩაიწეროს:

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

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

სადაც c და P არაწონასწორული კონცენტრაცია და წნევაა.

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

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

II.3. წონასწორობის მუდმივას დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ვანტ-ჰოფის იზობარიისა და იზოქორის განტოლებები

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

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

$\frac{d \ln K}{dT}$ - ს ნიშანი განისაზღვრება რეაქციის სითბური ეფექტის (ენთალპიის) ნიშნით. ენდოთერმული რეაქციისათვის, როცა ($\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$), ტემპერატურის გაზრდით წონასწორობის მუდმივა K იზრდება, ანუ წონასწორობა გადაინაცვლებს რეაქციის პროდუქტების ზრდისკენ. ეგზოთერმული რეაქციისათვის კი, როცა ΔH უარყოფითია ($\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$), წონასწორობის მუდმივა K ტემპერატურის გაზრდით მცირდება, რეაქცია ეგზოთერმული რეაქციის საწინააღმდეგო მიმართულებით, საწყისი ნივთიერებების ზრდისკენ გადაინაცვლებს. როდესაც რეაქციის სითბური ეფექტი ნულს მიუახლოვდება (ან ძალზე მცირეა), რეაქციის წონასწორობის მუდმივა K ტემპერატურაზე არ იქნება დამოკიდებული.

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

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

ისევე როგორც თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების შემთხვევაში, თერმოდინამიკის მესამე კანონის რამოდენიმე ფორმულირება არსებობს:

1. ნებისმიერი თერმოდინამიკურად წონასწოებული პროცესის ენტროპია აბსოლუტურ ნულზე ნულის ტოლია (პლანკის პოსტულატი).
2. აბსოლუტური ნული მიუღწეველია.

3. აბსოლუტურ ნულთან მიახლოებისას ენთალპიის (ΔH) და ჯიბის თავისუფალი ენერგიის (ΔG) მნიშვნელობები ერთმანეთს უახლოვდებიან (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.

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

კითხვები გამეორებისათვის

1. რომელ რეაქციებს ეწოდება შექცევადი.
2. როგორ დავადგინოთ რომ სისტემაში დამყარდა წონასწორობა.
3. რას განსაზღვრავს ქიმიური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა, რა ფაქტორებზეა იგი დამოკიდებული.
4. რა მიმართულებით გადაინაცვლებს წონასწორობა რეაქციისათვის
 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + Q$ წნევისა და ტემპერატურის ცვლილების დროს.
5. რა მიმართულებით გადაინაცვლებს წონასწორობა რეაქციისათვის
 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} - Q$ ტემპერატურის გაზრდისას, წნევის გაზრდისას.
6. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზოთერმის განტოლებიდან გამომდინარე როდის მყარდება სისტემაში წონასწორობა.
7. ვანტ-ჰოფის რეაქციის იზობარის განტოლებიდან გამომდინარე რით განისაზღვრება $\frac{d \ln K}{dT}$ -ს ნიშანი.
8. მოიყვანეთ ნერსტის სითბური თეორემის ფორმულირებები.

III წონასწორობა პეტეროგენულ სისტემებში

III.1. ჯიბის ფაზათა წესი

დუღილი, გამყარება, ალოტროპიული გარდაქმნები ნივთიერებათა ფაზური მდგომარეობის ცვლილების მაგალითებია და ნივთიერების ქიმიური შემდგენილობის 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^+, 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. ჯიბის ფაზათა წესის თანახმად, წონასწორობაში სისტემაში, რომელზეც გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა და ტემპერატურა ახდენს გავლენას, თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი უდრის კომპონენტების რიცხვს, მინუს ფაზათა რიცხვი და პლიუს ორი. $S = K - F + 2$. თუ სისტემაზე გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა ან ტემპერატურა ახდენს გავლენას, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი ერთით მცირდება $S = K - F + 1$. ხოლო მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის დროს $S = K - F$.

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

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

ჯიბსის ფაზათა წესი ვრცელდება შეზღუდული ფაზათა რიცხვის და კომპონენტების მქონე სისტემებზე. თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი განსაზღვრავს სისტემის ვარიანტულობას. არსებობს მონო-, დი- და ტრივარიანტული სისტემები. თუ $S=0$ ასეთი სისტემა ინვარიანტულია.

III.2. კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება

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

კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლების საშუალებით შეიძლება განვსაზღვროთ სითხის ან მყარი ნივთიერების ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. მისი დიფერენციალური სახეა $d \ln P = \frac{\lambda dT}{RT^2}$.

სადაც λ ფაზური გარდაქმნის (აორთქლების, ლღობის და ა.შ.) სითბოა.

ამ განტოლების ინტეგრირებით მივიღებთ:

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

ეს არის კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლების ინტეგრალური ფორმა.

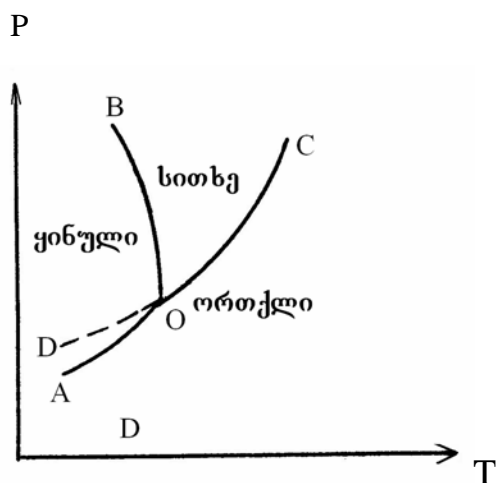
III.3. ერთკომპონენტიანი სისტემის წონასწორობის დიაგრამა

სისტემის ფაზური მდგომარეობა გარე პირობებისაგან და სისტემის შედგენილობასთან დამოკიდებულებით განისაზღვრება მდგომარეობის დიაგრამით ან ფაზური დიაგრამით.

ერთკომპონენტიანი 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. ჯიბსის ფაზათა წესის თანახმად, ერთკომპონენტური სისტემაში თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 3 - F$; წონასწორულ ერთკომპონენტურ სისტემაში ფაზათა მაქსიმალური რიცხვი სამს შეადგენს.

განვიხილოთ წყლის მდგომარეობის დიაგრამა საშუალო სიდიდის წნევისათვის, რომელზეც გარე ფაქტორებიდან ტემპერატურა და წნევა მოქმედებს (ნახ.III.1). წირებით შემოსაზღვრული არეები შეესაბამება AOB -ყინულის, BOC -სითხის, AOC -ორთქლის ფაზებს. თითოეულის შიგნით წნევა (P) და ტემპერატურა (T) ნებისმიერად შეიძლება ვცვალოთ, მაგრამ სისტემა მაინც ერთფაზიანი დარჩება.



მისი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი $S = 3 - 1 = 2$. 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.III.1. 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 $T = 273,16\text{K}$; $P = 610.48$ კა).

III.4. ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი

ფიზიკურ-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.

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

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

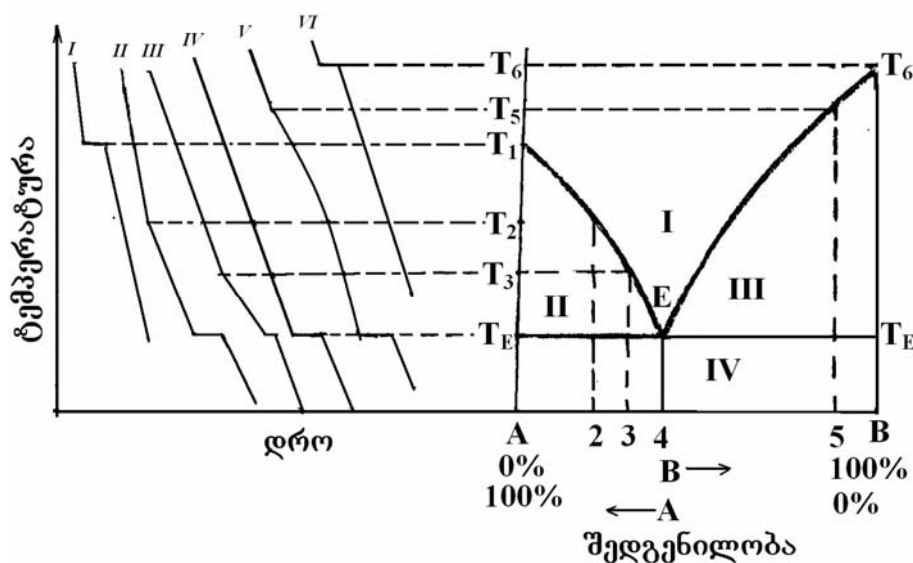
დავუშვათ, რომ A და B კომპონენტები განუსაზღვრელად იხსნება ერთმანეთში თხევად მდგომარეობაში, ხოლო მყარ მდგომარეობაში არ გვაძლევს არც ხსნარს, არც ქიმიურ ნაერთებს. სითხიდან გამოიყოფება სუფთა კომპონენტების, ცალკეული ფაზების სახით. ამ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამას, მუდმივი წნევის პირობებში, ასე აგებენ: ჯერ 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. III.2).

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

ნიმუშის გაცივება ნელა მიმდინარეობს; 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 ორდინატია T_{II} .

III შედგენილობის ნარევის გაცივების წირი ანალოგიურია II-სა, მხოლოდ A ნივთიერების გამოკრისტალდება იწყება T_{III} ტემპერატურაზე, მასში B კომპონენტის სიჭარბის გამო II შედგენილობასთან შედარებით. მდგომარეობის დიაგრამაზე III შედგენილობის ორდინატია T_3 . II და III გაცივების წირებზე არის პორიზონტალური უბანი – პლატო. T_E ტემპერატურაზე იწყება B კომპონენტის გამოკრისტალდებაც, რადგანაც სითხე გაჯერებულია A და B კომპონენტების კრისტალებით. ასეთ შედგენილობას „ევტექტიკურს“ უწოდებენ. ევტექტიკური სითხე მყარდება შედგენილობის შეუცვლელად მუდმივ ტემპერატურაზე (გაცივების წირზე – პლატო).



ნახ. III.2. მდგომარეობის დიაგრამის აგება გაცივების წირების მიხედვით

IV შედგენილობის ნარევი ევტექტიკურია, A და B კომპონენტების გამოკრისტალდება მიმდინარეობს მუდმივ T_E ტემპერატურაზე. IV შედგენილობის ორდინატია T_E .

V შედგენილობის ნარევის გაცივების წირი ანალოგიურია II და III ნარევების წირებისა; აქ T_5 ტემპერატურაზე იწეება B კომპონენტის გამოკრისტალება, გამოყოფილი სითბო ანელებს გაცივების სიჩქარეს, რის შედეგადაც წირი გარდატეხდება, T_E ტემპერატურაზე კი იწეება 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, $S = 2 - 2 + 1 = 1$.

კითხვები გამეორებისათვის

1. რა არის კომპონენტი, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი.
2. დაწერეთ ჯიბის ფაზათა წესის გამომსახველი განტოლება როდესაც სისტემაზე გარე ფაქტორებიდან მხოლოდ წნევა ან ტემპერატურა ახდენს გავლენას.
3. დაწერეთ ჯიბის ფაზათა წესის გამომსახველი განტოლება როდესაც სისტემაზე გარე ფაქტორებიდან არცერთი არ ახდენს გავლენას.
4. რას ეწოდება ნაჯერი ოროქლი.
5. რას გვიჩვენებს კლაუზიუს-კლაპეირონის განტოლება.
6. სითხის როგორ შედგენილობას უწოდებენ ევტექტიკურს.
7. რას უდრის თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი ევტექტიკის წერტილში.

IV ხსნარები

IV.1. ხსნარების ზოგადი დახასიათება

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

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

გახსნილი ნივთიერების ნაწილაკთა ზომების (დისპერსიულობის) მიხედვით არჩევენ ჭეშმარიტ ხსნარებს (ნაწილაკის ზომა $< 10^{-8}$ სმ), მიკროჰეტეროგენული სისტემები (ნაწილაკის ზომა $10^{-7} - 10^{-5}$ სმ), უხეშდისპერსული სისტემები (ნაწილაკის ზომა $> 10^{-3}$ სმ).

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

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

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

IV.2. ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი

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

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

ხსნადობის მიხედვით ნივთიერებები იყოფა კარგად ხსნად, მცირედ ხსნად და პრაქტიკულად არახსნად ნივთიერებებად. თუ 100 გ წყალში ოთახის ტემპერატურაზე იხსნება 10 გ-ზე მეტი ნივთიერება, მას კარგად ხსნადი ეწოდება, თუ იხსნება 0,01 გ დან 1 გ-მდე – მცირედ ხსნადი, ხოლო 0,01 გ-ზე ნაკლები პრაქტიკულად არახსნადია. აბსოლუტურად არახსნადი ნივთიერება არ არსებობს. თუ წყალში ჩავეშვებით ოქროს ან ვერცხლს, ის უმნიშვნელო რაოდენობით მაინც გაიხსნება წყალში, ამას ადასტურებს ის, რომ ამგვარი წყალი სპობს ბაქტერიებს.

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

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

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

გამოიყოფიან, ვინაიდან ხსნარი მინარევების მიმართ უჯერია. ამას ემყარება კრისტალიზაციით ნივთიერებათა გასუფთავების მეთოდი. აირთა წყალში გახსნისას სითბო გამოიყოფა, ამოტომ ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად, ტემპერატურის გაზრდით აირების ხსნადობა მცირდება, ხოლო ტემპერატურის შემცირებით – იზრდება.

მყარი და თხევადი ნივთიერებების ხსნადობაზე სითხეში წნევა უმნიშვნელოდ მოქმედებს, რადგან გახსნისას არ ხდება სისტემის მოცულობის მნიშვნელოვანი ცვლილება. აირთა ხსნადობა კი წნევის გადიდებით იზრდება, რადგან აირების გახსნისას მცირდება სისტემის მოცულობა; აირთა ხსნადობა გამოისახება 100 გ გამხსნელში გახსნილი აირის რაოდენობით (მლ-ობით).

IV.3. ხსნარების კონცენტრაცია

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

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

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

განვიხილოთ თითოეული მათგანი ცალ-ცალკე.

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

გახსნილი ნივთიერების მოლთა რიცხვის ფარდობას ხსნარში არსებული მოლეკულის საერთო რიცხვთან მოლური წილი ეწოდება (N_i).

ხსნარის კომპონენტების მოლური წილების ჯამი ერთის ტოლია.

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

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

მოლალური (m) ხსნარი გვიჩვენებს 1000 გ გამხსნელში გახსნილი ნივთიერების გრამ-მოლკულების რიცხვს.

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

IV.4. პარციალური მოლური სიდიდეები

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

კითხვები გამეორებისათვის

1. რა არის ხსნარი.
2. რა გამოყენება აქვთ ხსნარებს.
3. რას ეწოდება ხსნადობა. ხსნადობის კოეფიციენტი.
4. რა ფაქტორები ახდენენ გავლენას ხსნადობაზე.
5. რა არის ხსნარის კონცენტრაცია.
6. რომელი ხსნარია ნაჯერი, უჯერი.
7. მოიყვანეთ ნორმალური, მოლალური მოლური კონცენტრაციის განმარტება.
8. როგორ გამოისახება ხსნარის მასური, მოლური და მოცულობითი წილი.
9. რას ეწოდება პარციალურ-მოლური სიდიდე.
10. რა არის თერმოდინამიკური წონასწორობის პირობა.

IV.5. განზავებული ხსნარები

ხსნარების თეორიაში განიხილება იდეალური და რეალური ხსნარები.

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

სირულყოფილია (იდეალიზირებული) ხსნარები რომლებიც მსგავსები კომპონენტებისაგან წარმოიქმნებიან და მათი მიღების დროს არ ხდება სითბური ეფექტისა და მოცულობის ცვლილება, ხოლო ენტროპია იზრდება. განზავებული ხსნარების კანონები სამართლიანია ნებისმიერი ნივთიერებისათვის მხოლოდ უსასრულო განზავების დროს, ხოლო სრულყოფილი ხსნარების კანონები სამართლიანია მხოლოდ ზოგიერთი ნივთიერებისათვის, მაგრამ ნებისმიერი კონცენტრაციის დროს.

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

აღვნიშნოთ გამხსნელი ინდექსით 1, ხოლო გახსნილი ნივთიერება – ინდექსით i ($i = 2, 3, \dots$).

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

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

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

გახსნილი ნივთიერების თანაბარი განაწილებაც გამხსნელში ხასიათდება ენტროპიის ზრდით. შიგა ენერგია ამ შემთხვევაშიც უცვლელია, რადგან გახსნილი ნივთიერების მოლეკულები ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებს. განზავებულ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების ყოველი ახალი მოლეკულის დამატება არ ცვლის გახსნილი ნივთიერების პარციალურ-მოლურ ენტალპიას

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

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

IV.6. განზავებული ხსნარების კოლიგატიური თვისებები

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

IV.7. ჰენრის კანონი

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

ჰენრის კანონის თანახმად, მუდმივი ტემპერატურის პირობებში სითხის მოცულობაში გახსნილი აირის რაოდენობა მისი პარციალური წნევის პროპორციულია.

ჰენრის კანონი ასე გამოისახება:

$$\frac{c_2}{P_2} = \Gamma \quad \text{ან} \quad c_2 = \Gamma P_2.$$

ეს განტოლება გამოსახავს გახსნილი აირის კონცენტრაციის (c_2) დამოკიდებულებას აირის პარციალურ წნევაზე (P_2) ხსნარის ზევით. ჰენრის კანონი მართებულია ნებისმიერი ერთეულებით გამოსახული აირის კონცენტრაციისათვის. ჰენრის კანონი ძალაშია, თუ გახსნისას აირი არ განიცდის არც დისოციაციას, არც ასოციაციას. ზოგიერთ შემთხვევაში გახსნისას აირი დისოციაციას განიცდის. ასეთ შემთხვევაში ჰენრის კანონის გამომსახველი განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს:

$$c_2 = \Gamma \sqrt{P_2}.$$

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

ფარდობა $\frac{c_2}{P_2}$ შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მეორე კომპონენტის ორ

წონასწორულ ფაზაში წონასწორობის მუდმივა $K_p = \frac{c_2}{P_2}$, მაშინ ჰენრის მუდმივა

$\Gamma = K_p$; ამ სიდიდეს ხსნადობის კოეფიციენტი ეწოდება. იგი ტოლია ხსნადობისა $P=1$ ატმ-ზე.

ჰენრის მუდმივა, წონასწორობის მუდმივას მსგავსად, დამოკიდებულია ტემპერატურაზე:

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

სადაც ΔH ენთალპიის ცვლილებაა აირის გახსნისას.

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

IV.8. რაულის კანონი

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

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

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

$$P_1 = P_1^0 N_1$$

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

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

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

გახსნილი ნივთიერების და გამხსნელის კონცენტრაციები რაულის კანონში გამოსახული უნდა იყოს მხოლოდ მოლური წილებით.

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

IV.9. განზავებული ხსნარების დუდილის და გამყარების ტემპერატურები

გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირება ხსნარს ზემოთ, სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევასთან შედარებით, იწვევს ხსნარის დუდილის ტემპერატურის ზრდას გამხსნელის დუდილის ტემპერატურასთან შედარებით, ანუ ერთნაირ წნევაზე, ხსნარი დუღს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე სუფთა გამხსნელი. დუდილის ტემპერატურა ის ტემპერატურაა, რომელზეც ნაჯერი ორთქლის წნევა ატმოსფერულ წნევას უტოლდება. რადგანაც გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარს ზემოთ მცირდება, ეს წნევა ატმოსფერულს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გაუტოლდება.

თუ ხსნარის კონცენტრაციას მოღალღობით გამოვსახავთ, ხსნარი 1000 გ გამხსნელში n_2 მოლ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს და $n_2 = m$. თუ M_1

გამხსნელის მოლეკულური მასაა, $N_2 = \frac{m}{(1000/M_1) + m}$. განზავებულ ხსნარებში

$m \ll 1000/M_1$, ამიტომ

$$\Delta T_{\text{გ}} = \frac{RT_1^{02}}{1000\lambda} m M_1 = \frac{RT^2}{1000L} m$$

სადაც $L = \frac{\lambda}{M_1}$ გამსხნელის აორთქლების ხვედრითი სითბოა. შემოვიღოთ

აღნიშვნა $\frac{RT_1^{02}}{1000L} = K_{\text{გ}}$. ამ მუდმივას ებულისკოპიურ მუდმივას უწოდებენ. იგი გამსხნელის თვისებებს ახასიათებს და დამოკიდებული არ არის გახსნილი ნივთიერების ბუნებაზე. საბოლოოდ $\Delta T_{\text{გ}}$ ასე ჩაიწერება:

$$\Delta T_{\text{გ}} = K_{\text{გ}} \cdot m$$

განზავებული ხსნარის დუდილის ტემპერატურის აწევა ΔT_p , სუფთა გამსხნელის დუდილის ტემპერატურასთან შედარებით, გახსნილი ნივთიერების მოლალური კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია. ეს გამოსახულება მხოლოდ მაშინ არის მართებული როცა გახსნის დროს არ ხდება ნივთიერების დისოციაცია იონებად, ე.ი. გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასა უცვლელია.

$K_{\text{გ}}$ გამოსახავს ისეთი ხსნარის დუდილის ტემპერატურის აწევას, რომელიც 1000 გ გამსხნელში 1 მოლ გახსნილ ნივთიერებას შეიცავს.

ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის შემცირების მეორე შედეგი გამსხნელის გაყინვის ტემპერატურის დაწევაა. ხსნარი იყინება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე სუფთა გამსხნელი.

ტემპერატურის დაწევა ისევეა დამოკიდებული მოლურ კონცენტრაციაზე, როგორც დუდილის ტემპერატურის აწევა:

$$\Delta T_{\text{გაყ}} = K_{\text{გაყ}} m$$

სადაც $K_{\text{გაყ}} = \frac{RT_1^{02}}{1000L_{\text{გნ}}}$, $L_{\text{გნ}}$ სუფთა გამსხნელის დნობის კუთრი სითბოა. $K_{\text{გნ}} =$

$K_{\text{გაყ}}$ -ს კრიოსკოპიული მუდმივაა. იგი უჩვენებს მოლალურ ხსნარში გამსხნელის გაყინვის ტემპერატურის შემცირებას. $K_{\text{გნ}}$ დამოკიდებულია მხოლოდ გამსხნელის თვისებებზე. განზავებულ ხსნარებში გამსხნელის გაყინვის ტემპერატურის დაწევა განისაზღვრება მხოლოდ გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული მის ბუნებაზე.

სუფთა გამსხნელის და ცნობილი კონცენტრაციის ხსნარის დუდილის და გაყინვის ტემპერატურების პირდაპირი გაზომვით ვსაზღვრავთ გახსნილი ნივთი-

ერების მოლეკულურ M_2 მასას. მოლეკულური მასის განსაზღვრის ასეთ მეთოდებს ეწოდება ებულიოსკოპიური და კრიოსკოპიული.

$$M_2 = K_{\text{ებ}} \frac{g_2 1000}{\Delta T_{\text{გ}} g_1}$$

სადაც g_2 - გახსნილი ნივთიერების მასაა, ხოლო g_1 - გამხსნელის მასაა. ხსნარებში გამყარების ტემპერატურის დაწვეის მოვლენა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ბუნებასა და ტექნიკაში.

IV.10. ოსმოსური წნევა

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

გამხსნელის ხსნარში გადასვლა მიმდინარეობს მანამ, სანამ სითხის სვეტის ჰიდროსტატიკური წნევა არ გააწონასწორებს გამხსნელის ხსნარში გადასვლის ძალას. წნევა, რომელიც შეესაბამება წონასწორობას, შეიძლება გამოვიყენოთ ოსმოსის რაოდენობრივად დასახასიათებლად. ე.ი. **ოსმოსური წნევის** საზომია ჰიდროსტატიკური წნევა, რომლითაც ოსმოსის შეჩერება შეიძლება. **ოსმოსური წნევა** შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ისეთი წნევა, რომლითაც უნდა ვიმოქმედოთ ხსნარზე, რათა მისი ორთქლის წნევა გაუტოლდეს სუფთა გამხსნელის ორთქლის წნევას. ვანტ-ჰოფმა დაადგინა მსგავსება ოსმოსურ წნევასა და აირების კანონებს შორის; არაელექტროლიტების განზავებული ხსნარის ოსმოსური წნევა ხსნარის კონცენტრაციის პროპორციულად იცვლება. მათთვის ოსმოსური წნევა გამოითვლება განტოლებით $P = RTc$,

სადაც P -ოსმოსური წნევაა; T -ტემპერატურა; R -აირების უნივერსალური მუდმივა; c -ხსნარის კონცენტრაცია;

ტემპერატურის გაზრდით ოსმოსური წნევა იზრდება; ხსნარებს, რომელთა ერთნაირი მოცულობებიც მოლეკულათა ტოლ რიცხვს შეიცავს, აქვს ერთნაირი

ოსმოსური წნევა; თუ ხსნარი რამდენიმე ელექტროლიტს შეიცავს, მისი ოსმოსური წნევა გახსნილ ნივთიერებათა პარციალური ოსმოსური წნევების ჯამია.

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

ამ კანონიდან გადახრას ავლენს ელექტროლიტების ხსნარები, სადაც ხდება მოლეკულების ასოციაცია ან დისოციაცია (გახსნილი ნივთიერების ნაწილათა რიცხვის ცვლილება), და კონცენტრირებული ხსნარები.

ოსმოსურ წნევას უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ბიოლოგიური პროცესებისათვის. იგი განაპირობებს საკვები ხსნარისა და წყლის შეღწევას უჯრედში. მაღალ-ორგანიზებული ორგანიზმების უჯრედების წვენი ოსმოსური წნევა თითქმის ყველა ორგანოში ერთნაირია და ≈ 8 ატმ-ს უდრის.

IV.11. ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონი

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

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

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

განაწილების კანონი ასეთი სახით მართებულია, თუ ნივთიერების მოლეკულური მასა ორივე სითხეში ერთნაირია. დისოციაციის ან ასოციაციისას გათვალისწინებული უნდა იქნას გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური მასის ცვლილება.

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

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

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

ჰენრის კანონი ნერნსტ-შილოვის განაწილების კანონის კერძო შემთხვევაა. K კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას ისეთივე სახე აქვს, როგორც წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულებას:

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

სადაც ΔH ენთალპიის ცვლილებაა გახსნილი ნივთიერების ერთი გამსხნელიდან მეორეში გადასვლისას.

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

კითხვები გამეორებისათვის

1. რას ეწოდება იდეალური ხსნარი.
2. რა არის კოლიგატიური თვისებები.
3. მოიყვანეთ ჰენრის კანონის განმარტება.
4. ჩამოაყალიბეთ რაულის კანონი. დაწერეთ მისი მათემატიკური გამოსახულება.
5. რას ეწოდება ხსნარის დუღილის ტემპერატურა. გაყინვის ტემპერატურა.
6. რატომ იყინება ხსნარი განსხვავებულ ტემპერატურაზე ვიდრე გამსხნელი.
7. რა არის კრიოსკოპული, ებულიოსკოპული მუდმივა, როგორია მათი ფიზიკური არსი.
8. რა არის ოსმოსური წნევა.
9. როგორია ნახევრადგამტარი ტიხარი.

10. რას გამოსახავს-ნერნსტ შილოვის განაწილების კანონი.

IV.12. სითხეების ურთიერთხსნადობა

ორი სითხის ურთიერთხსნადობის სამ შემთხვევას განიხილავენ:

1. პრაქტიკულად უხსნადი სითხეები (გერცხლისწყალი-წყალი);
2. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები, რომლებიც ერთმანეთში ნებისმიერი თანაფარდობით იხსნება (ეთილის სპირტი-წყალი);
3. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები (ანილინი-წყალი).

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

IV.13. ურთიერთუხსნადი სითხეები

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

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

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

ორთქლის შედგენილობა ნარევის ზემოთ განისაზღვრება ფარდობით

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

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

გამოსახოთ ორთქლის შედგენილობა g_1 და g_2 წონით პროცენტებში:

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

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

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

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

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

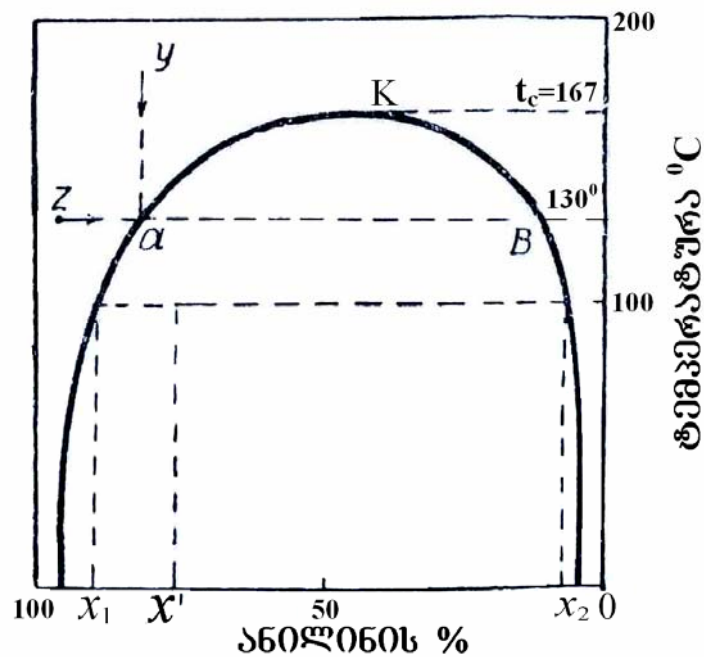
წყლის ორთქლთან ერთად გამოხდას იყენებენ ბენზოლის გამოსახდელად ქვანახშირის ფისიდან, ანილინის, ნაფთალინის და სხვა ორგანული ნაერთების გასაწმენდად. ეს მეთოდი გამოიყენება ვაკუუმში გამოხდის უფრო რთული მეთოდის ნაცვლად, იმ შემთხვევაში, როდესაც გამოსახდელი ნივთიერება ნორმალურ დუდილის ტემპერატურაზე იშლება.

IV.14. შეზღუდულად ხსნადი სითხეები

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

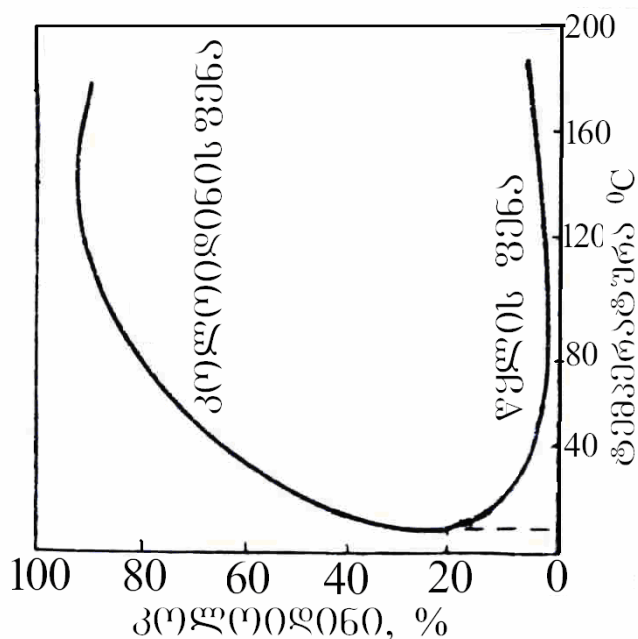
თანაფარდობით იხსნება. ამ სითხეებს აქვს ე.წ. ზედა კრიტიკული ტემპერატურა. IV.1. ნახაზზე მოყვანილია ფენების შედგენილობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ანილინისათვის წყალში და წყლისათვის ანილინში.

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



ნახ. IV.1. ანილინი-წყალი - სისტემის ურთიერთხსნადობა

როდესაც ორი სითხის ურთიერთგახსნის პროცესი ეგზოთერმულია, ხსნადობა ტემპერატურის შემცირებით იზრდება. ასეთ სისტემას ქვედა კრიტიკული წერტილი აქვს. ნახაზზე IV.2. მოყვანილია γ -კოლოიდინის და წყლის ურთიერთგახსნის წირი.



ნახ. IV.2. γ -კოლოდინი-წყალი - სისტემის ურთიერთხსნადობა

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

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

IV.15. შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები

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

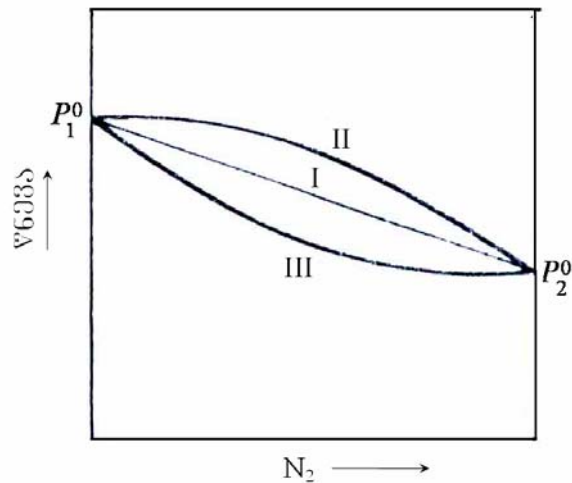
დ. კონოვალოვმა თხევადი ხსნარის ზევით ნაჯერი ორთქლის წნევის (P) ხსნარის შედგენილობაზე (N) დამოკიდებულების ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შეუზღუდავად ხსნადი სითხეები სამ ტიპად დაყო.

განვიხილოთ თითოეული ტიპი ცალ-ცალკე.

I ტიპი ნახ. IV.3 (I წირი). კომპონენტების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მსგავსია (იზომერები, ნახშირწყალბადების ერთი და იმავე ჰომოლოგიური მწკრივის

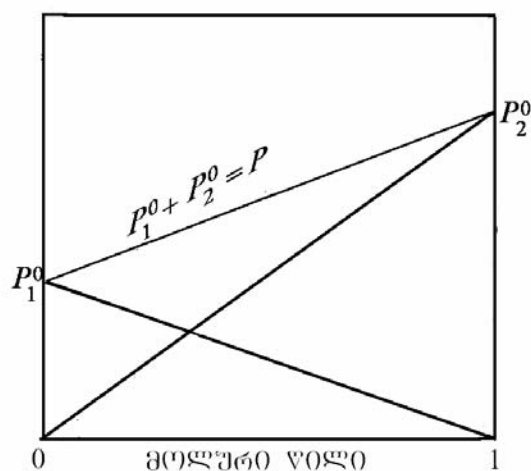
წვერები, ზოგიერთი ლითონის შენადნობები $Fe-Ni$, $FeO-MnO$ და სხვ.). ასეთ ხსნარებს იდეალურს ან სრულყოფილს უწოდებენ. კომპონენტების თვისებების მსგავსების გამო სრულყოფილი ხსნარები მიიღება სითბური ეფექტის და მოცულობის ცვლილების გარეშე ($\Delta H = 0$; $\Delta V = 0$).

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



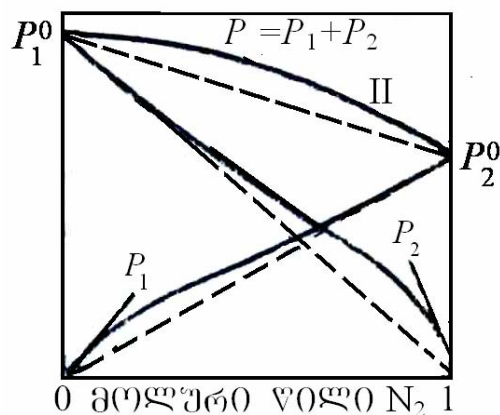
ნახ.IV.3. შეუზღუდავად ხსნად სისტემებში ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

სრულყოფილი სითხის ორთქლის სრული P წნევა წრფივად არის დამოკიდებული ხსნარის N_2 შედგენილობაზე (ნახ.IV.4).



ნახ.IV.4. რაულის კანონის გრაფიკული გამოსახულება სრულყოფილი ხსნარებისათვის. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

II ტიპი. IV.3 ნახაზზე II წირი გამოსახავს ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულებას შედგენილობაზე და, I წირისაგან განსხვავებით, იგი არაწრფივია, და აქვს მაქსიმუმი. ამ წირით აღწერილ შემთხვევას რაულის კანონისაგან დადებით გადახრას უწოდებენ – ნაჯერი ორთქლის წნევა ნებისმიერი კონცენტრაციისათვის მეტია, ვიდრე სრულყოფილი ხსნარის ნაჯერი



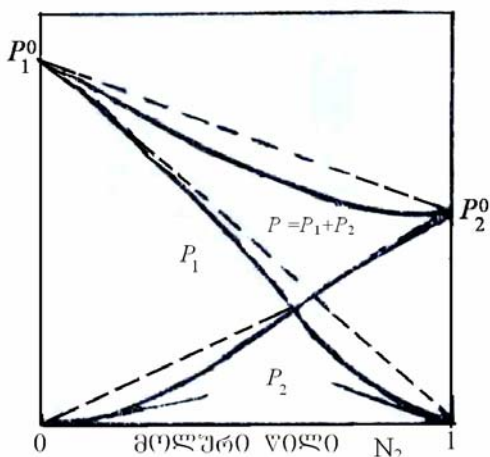
ნახ. IV.5. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე II ტიპის ხსნარებისათვის. რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა

IV.5 ნახაზზე P , P_1 და P_2 წირები სრულყოფილი ხსნარის შესაბამისი პუნქტირული წირის ზემოთ მდებარეობს. დადებითი გადახრა შეესაბამება ხსნადობის შემცირებას სრულყოფილ ხსნარებთან შედარებით ($A-A$, და $B-B$ ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე $A-B$ ურთიერთქმედება). ამ შემთხვევაში მოცულობა იზრდება $\Delta V > 0$, სითბო შთაინთქმება $\Delta H > 0$. განზავების შემთხვევაში რაულის კანონს ემორჩილება ნებისმიერი ხსნარი, ამიტომ P_1 და P_2 წირების ზედა ბოლოები პუნქტირულ წირებს ემთხვევა.

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

III ტიპი. IV.3 ნახაზზე III წირი მიუთითებს სრულყოფილი ხსნარისაგან უარყოფით გადახრაზე. IV.6 ნახაზზე ნაჯერი ორთქლის წნევის სამივე წირი (P , P_1 და P_2) მოთავსებულია პუნქტირული წირის ქვემოთ. უარყოფითი გადახრა განპირობებულია სხვადასხვა ტიპის მოლეკულების ძლიერი ბმით ($A-B$ ურთიერთქმედება უფრო ძლიერია, ვიდრე $A-A$, და $B-B$). სუფთა კომპონენტების ნაჯერი ორთქლის წნევების მცირე განსხვავების და რაულის კანონიდან დიდი გადახრის შემთხვევაში საერთო წნევის წირზე ჩნდება მკვეთრად

გამოსახული მინიმუმი. ამ შემთხვევაში მოცულობა მცირდება $\Delta V < 0$, სითბო გამოიყოფა $\Delta H < 0$. უარყოფითი გადახრა უფრო იშვიათია, ვიდრე დადებითი. ასეთი შემთხვევა გვხვდება, თუ კომპონენტებს აქვს სოლვატაციის ან ქიმიური ნაერთის წარმოქმნის უნარი, ან თუ შეურევთ მჟავას ან ტუტის თვისებების მქონე სითხეებს (III ტიპის ხსნარების მაგალითებია: აცეტონი-ქლოროფორმი, HCl და HNO_3 წყალში, ჭიანჭველმჟავა-პირიდინი და სხვ.).



ნახ. IV.6. ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება შედგენილობაზე III ტიპის ხსნარებისათვის. რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა

დადებითი გადახრისას სითბო შთაინთქმება, უარყოფითი გადახრისას – გამოიყოფა.

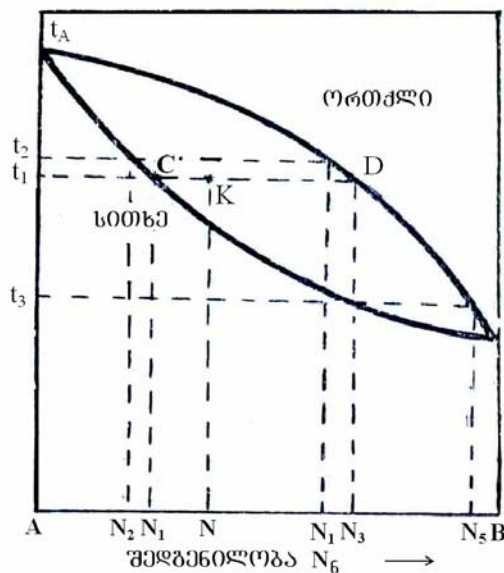
ისეთ ხსნარებს, რომელთა მიღებას თან სდევს სითბური ეფექტი, ხოლო ენტროპიის ცვლილება ისეთივეა, როგორც სრულყოფილი ხსნარებისათვის, რეგულარულს უწოდებენ.

IV.16. კონოვალოვის კანონები

შეუზღუდავად ხსნადი სითხეების შესწავლისას დადგინდა, რომ ორთქლის და სითხის შედგენილობა შეიძლება განსხვავებული იყოს. მაგალითად, სრულყოფილი ხსნარებისათვის ორთქლის შედგენილობა სითხის შედგენილობისაგან განსხვავებულია კონცენტრაციათა მთელ ინტერვალში. მუდმივი წნევის პირობებში ორთქლის და სითხის შედგენილობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე სრულყოფილი ხსნარებისათვის ნაჩვენებია IV.7 ნახაზზე. ქვედა

წირი გამოსახავს სითხის შედგენილობის დამოკიდებულებას დუდილის ტემპერატურაზე, ზედა წირი კი – ორთქლის შედგენილობისას ტემპერატურაზე ($p = const$). წირების ურთიერთგანლაგება მიუთითებს, რომ ორთქლში მეტია ის კომპონენტი, რომლის დუდილის ტემპერატურაც უფრო დაბალია (ნაჯერი ორთქლის წნევა მეტია).

კონოვალოვის პირველი კანონის თანახმად, ორთქლში იმ კომპონენტის სიჭარბეა, რომლის დუდილის ტემპერატურაც ნაკლებია ან რომლის დამატებაც ამცირებს ხსნარის დუდილის ტემპერატურას (ზრდის ხსნარის ნაჯერი ორთქლის წნევას). IV.7 ნახაზიდან ჩანს, რომ ორთქლის წირის ზევით სისტემა ერთფაზიანია (ორთქლის არე), სითხის წირის ქვევით – ასევე ერთფაზიანი (სითხის არე), წირებს შორის კი – ორფაზიანი (წონასწორობაშია ორთქლი და სითხე). N შედგენილობის ნარევი (K წერტილში) t_1 ტემპერატურაზე შეიცავს N_1 შედგენილობის სითხეს და N_3 შედგენილობის ორთქლს. აბცისთა ღერძზე მარცხნიდან მარჯვნივ იზრდება B კომპონენტის მოლური წილი, ე.ი. N_3 წერტილში (ანუ ორთქლში) უფრო მეტია დაბალ ტემპერატურაზე მდულარე კომპონენტი.



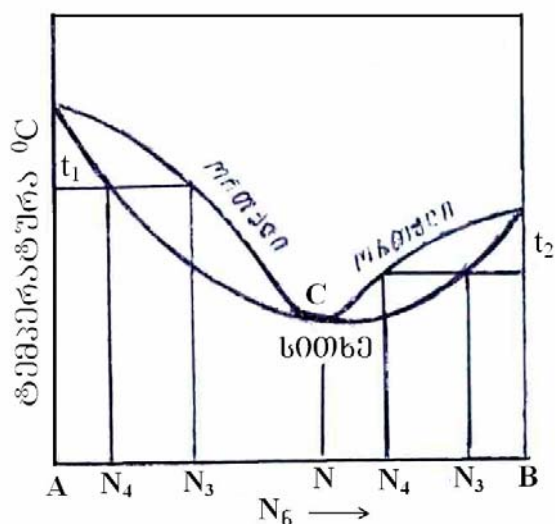
ნახ. IV.7. დიაგრამა შედგენილობა – დუდილის ტემპერატურა

სრულყოფილი ხსნარებისათვის

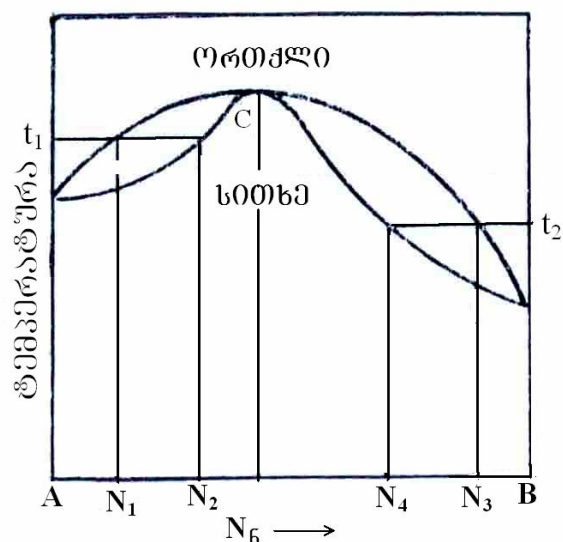
თუ ორი სითხის ხსნარი II და III ტიპს განეკუთვნება, ე.ი. საერთო წნევის წირზე მაქსიმუმი ან მინიმუმი არსებობს, ამ წერტილებში ორთქლის და სითხის შედგენილობა ერთნაირია.

IV.8 და IV.9 ნახაზებზე ნაჩვენებია ორთქლის და სითხის შედგენილობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების დიაგრამები, შესაბამისად, II და III ტიპის ხსნარებისათვის. ამ დიაგრამებიდან ჩანს, რომ C წერტილში ორთქლის და სითხის წირები ერთმანეთს ეხება, ე.ი. ამ წერტილებში წონასწორული ფაზების შედგენილობა ერთნაირია (N).

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

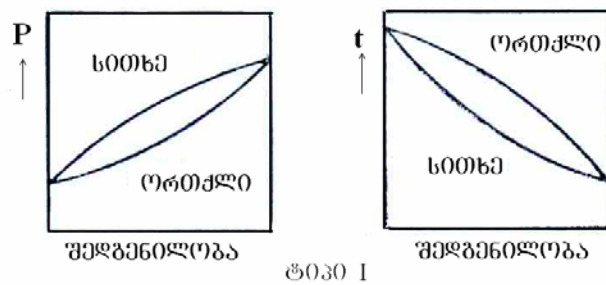


ნახ. IV.8. დიაგრამა შედგენილობა-დუდილის ტემპერატურა სისტემებისათვის, რომელთაც რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა აქვს (II ტიპი)

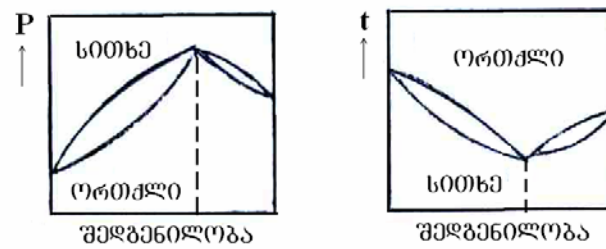


ნახ. IV.9. დიაგრამა შედგენილობა-დუდილის ტემპერატურა სისტემებისათვის, რომელთაც რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა აქვს (III ტიპი)

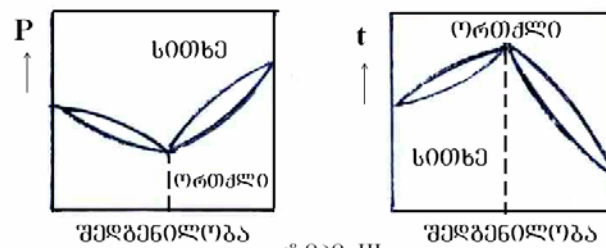
დ. კონოვალოვის მეორე კანონის თანახმად, მაქსიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე შეესაბამება მინიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე, ხოლო მინიმუმს ნაჯერი ორთქლის წირზე – მაქსიმუმი დუდილის ტემპერატურის წირზე. ამ წერტილებს კი – ერთნაირი შედგენილობის აზეოტროპული ხსნარები (ნახ. IV.10).



ტიპი I



ტიპი II



ტიპი III

ნახ. IV.10. კონოვალოვის I და II კანონების გრაფიკული გამოსახულება

IV.17. არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის საფუძვლები

ელექტროლიტები ეწოდება ნივთიერებებს, რომელთა ხსნარები ან ნაღნობები ატარებენ ელექტრულ დენს. ასეთი ნივთიერებებია მჟავები, ტუტეები და მარილები. მათი უმრავლესობა იხსნება წყალში და სწორედ წყალხსნარები ატარებს დენს, რაც იმის მაუწყებელია, რომ ამ ხსნარებში, მოლეკულური ხსნარებისაგან განსხვავებით, არის დამუხტული ნაწილაკები იონები. იონებად იშლება მოლეკულები, რომლებშიც ბმა იონური ან ძლიერ პოლარულია (მაგ., NaCl , HCl), მაგრამ მათი გახსნისათვის აუცილებელია, რომ გამხსნელის მოლეკულებიც პოლარული იყოს, ე.ი. ისინი დიპოლებს უნდა წარმოადგენდნენ. ასეთი

დიპოლებია წყლის მოლეკულები. თუ ამ ორი პირობიდან ერთ-ერთი არ სრულდება, დისოციაცია არ ხდება.

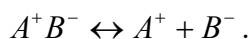
ელექტროლიტების ხსნარები განეკუთვნება მეორე გვარის გამტარებს.

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

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

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

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



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

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

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

დისოციაციის ხარისხს ერთეულის ნაწილებით ან %-ობით გამოსახავენ. დისოციაციის ხარისხზე გავლენას ახდენს:

1. **გამხსნელის ბუნება**, იგი დიელექტრიკულ შეღწევადობასთანაა (D) დაკავშირებული, რომელიც გვიჩვენებს რამდენჯერ მცირდება იონებს შორის მიზიდულობა ვაკუუმთან შედარებით.

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

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

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

5. **ტემპერატურა.** ტემპერატურის გადიდებით დისოციაციის ხარისხი იზრდება;

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

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

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

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

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

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

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

სადაც c ელექტროლიტის კონცენტრაციაა.

IV.18. ელექტროლიტების ხსნარების გადახრა განზავებული ხსნარების კანონებიდან

არენიუსის თეორიის თანახმად, ელექტროლიტების ხსნარებისათვის მართებულია განზავებული ხსნარების კანონები.

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

$$\Delta T_{\text{დუდ}} = iK_{\text{დ}}m; \quad \Delta T_{\text{გაყ}} = iK_{\text{გ}}m; \quad P_{\text{ოსმ}} = inRT.$$

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

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

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

$$i = 1 + \alpha.$$

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

კითხვები გამეორებისათვის

1. ურთიერთხსნადობის მიხედვით როგორ იყოფიან სითხეები.
2. რა ნიშნის მიხედვით ხდება შეუზღუდავად ხსნადი სითხეების დაყოფა.
3. ურთიერთუხსნად სითხეებში როგორია ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულება სითხის შედგენილობაზე
4. რას ეწოდება აზეოტროპული ნარევი.
5. რას ეწოდება კრიტიკული ტემპერატურა.
6. რას ეწოდება სრულყოფილი ან იდეალური ხსნარი.
7. რომელი ტიპის ხსნარები ემორჩილებიან რაულის კანონს.
8. II და III ტიპის ხსნარებში რაულის კანონიდან როგორ გადახრას ვხვდებით.
9. როგორია კონოვალოვის I კანონი.
10. დაამთავრეთ წინადადება: კონოვალოვის II კანონის თანახმად . . .
11. რაში მდგომარეობს არენიუსის ელექტროლიტური დისოციაციის თეორია
12. რა არის დისოციაციის ხარისხი. დისოციაციის მუდმივა.
13. რა ფაქტორები ახდენენ გავლენას დისოციაციის ხარისხზე.

V. ელექტროქიმია

ელექტროქიმია ფიზიკური ქიმიის ნაწილია, რომელიც შეისწავლის ქიმიური და ელექტრული მოვლენების ურთიერთკავშირს, მათ ურთიერთგარდაქმნას.

იგი იკვლევს ქიმიური ენერგიის გარდაქმნას ელექტრულ ენერგიად და პირიქით.

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

ელექტრული დენის გამტარობის მიხედვით არჩევენ I და II გვარის გამტარებს. I გვარის გამტარებია ლითონები, მათი შენადნობები, გრაფიტი და ზოგი მარილი. მათში დენის გავლა ელექტრონების გადაადგილებით ხდება. II გვარის გამტარებია მარილების, მჟავების და ტუტეების წყალხსნარები ან ნაღვლები. მათში დენის გავლა იონების გადაადგილებით მიმდინარეობს.

ელექტროქიმია შემდეგი ნაწილებისაგან შედგება: ელექტროგამტარობა, გალვანური ელემენტები, მათი ელექტრომამოძრავებელი ძალები, გალვანური ელემენტის თერმოდინამიკა, ელექტროდული პოტენციალები, ელექტროდული პროცესები და ელექტროლიზი.

ელექტროქიმიას აქვს მნიშვნელოვანი პრაქტიკული გამოყენება. მის ერთ-ერთ ამოცანას წარმოადგენს დენის ქიმიური წყაროების, გალვანური ელემენტების, აკუმულატორების, თბური ელემენტების შექმნა. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ანალიზის ელექტროქიმიური მეთოდები როგორცაა კონდუქტომეტრია, პოტენციომეტრია, pH-მეტრია, პოლაროგრაფია, ელექტროანალიზი.

V.1. კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა

ნივთიერების მიერ დენის გატარების უნარს ახასიათებენ გამტარობით ან წინააღობით.

ომის კანონის თანახმად დენის ძალა I –პირდაპირპროპორციულია გამტარის ბოლოებზე პოტენციალთა სხვაობისა U და უკუპროპორციულია გამტარის R წინააღობისა $I = \frac{U}{R}$. $\frac{1}{R}$ – ხსნარის ელგამტარობის უნარი ანუ ელექტროგამტარობაა. არჩევენ კუთრ (χ) და ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობას (λ).

კუთრი ელექტროგამტარობა (χ) ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც მოთავსებულია 1 სმ სიგრძის 1სმ^2 განივკვეთის მქონე ჭურჭელში, როცა პოტენციალთა სხვაობა 1 ვოლტია. მისი განზომილებაა $\text{ომი}^{-1}\text{სმ}^{-1}$, სიმენსი/მეტრი.

სხვადასხვა ელექტროლიტის ხსნარის მოცულობის ერთეულში კუთრი ელექტროგამტარობის გაზომვისას სხვადასხვა რაოდენობის გახსნილი ნივთიერებაა, რაც გამოორიცხავს სხვადასხვა ელექტროლიტის შემცველი ხსნარიებს კუთრი ელექტროგამტარობების შედარების საშუალებას. მიტომ შემოტანილი იქნა ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის ცნება λ .

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა λ ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც შეიცავს ერთ გრამეკვივალენტ გახსნილ ნივთიერებას და მოთავსებულია 1 სანტიმეტრით დაშორებულ ელექტროდებს შორის განივკვეთის ფართობით 1სმ^2 . მისი განზომილებაა $\text{ომი}^{-1}\text{სმ}^2\text{გრ.ეკვ}^{-1}$, ან სიმენსი $\text{მ}^2/\text{გეკვ}$.

$$\lambda = \chi \cdot 1000/c \quad \text{ან} \quad \lambda = \chi \cdot 1000 \cdot V$$

სადაც c – ხსნარის კონცენტრაციაა, V – განზავებაა.

კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე და ტემპერატურაზე

ძლიერ ელექტროლიტებში მცირე კონცენტრაციის ზღვრებში შეიმჩნევა კუთრი ელექტროგამტარობის ზრდა გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად, მიაღწევს რა მაქსიმუმს იწყებს შემცირებას. სხვადასხვა ნიშნის მქონე იონების ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება ხელს უშლის იონთა მოძრაობას და მცირდება მათი გადაადგილების სიჩქარე, დისოციაციის ხარისხი და შესაბამისად ელექტროგამტარობა, ხოლო სუსტი ელექტროლიტების შემთხვევაში კონცენტრაციის გაზრდისას კუთრი ელექტროგამტარობის მკვეთრი ცვლილება არ შეიმჩნევა.

რაც შეეხება ძლიერი ელექტროლიტების ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობას, კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად იგი უმნიშვნელოდ იცვლება (მცირდება), ხოლო სუსტი ელექტროლიტებისათვის ეს ცვლილება უფრო მნიშვნელოვანია – ჯერ მკვეთრად მცირდება, ხოლო შემდეგ მიაღწევს რა ზღვრულ მნიშვნელობას პრაქტიკულად მუდმივივია.

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა უსასრულო განზავებისას წარმოადგენს იონების ძვრადობების ჯამს $\lambda_{\infty} = I^+ + I^-$.

სადაც I^* და I დადებითი და უარყოფითი იონების მოძრაობის სიჩქარეებია და იონთა ძვრადობა ეწოდება.

იონთა დამოუკიდებელი მოძრაობის ეს კანონი ხსნარის უსასრულო განზავების დროს ექსპერიმენტულად დაადგინა კოლრაუშმა მან მოგვცა ძლიერი ელექტროლიტების განზავებული ხსნარებისათვის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების ფორმულა

$$\lambda = \lambda_{\infty} + \alpha \sqrt{c}$$

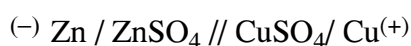
სადაც c ხსნარის კონცენტრაციაა; α - ემპირიული მუდმივაა.

ტემპერატურის გაზრდით იონთა მოძრაობის სიჩქარე მატულობს და ხსნარის ელექტროგამტარობა იზრდება.

V.2. გალვანური ელემენტი და მისი ელექტრომამოძრავებელი ძალა

თერმდინამიკის I კანონი გამოსახავს ენერგიის მუდმივობის კანონს და სამართლიანია ნებისმიერი პროცესისათვის, მათ შორის ქიმიური ენერგიის ელექტრულ ენერგიად გარდაქმნის დროს, რაც ხორციელდება გალვანურ ელემენტებში. ელექტროლიტების ხსნარების მეტალურ ზედაპირთან შეხებისას, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე წარმოიქმნება ელექტრული პოტენციალი, იგი ახასიათებს ელექტრომამოძრავებელი ძალის (ემძ) სიდიდეს. თუ ვიცით ემძ შეიძლება გალვანური ელემენტის მუშაობის დადგენა და კოროზიული პროცესების ახსნა.

ელემენტს, რომელშიც ქიმიური პროცესების მიმდინარეობის შედეგად ელექტროდებზე აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა, გალვანური ელემენტი ეწოდება. გალვანური ელემენტი შედგება ორი ნახევარელემენტისაგან. ორი მეტალის ფირფიტა ჩაშვებულია თავისივე მარილის ხსნარებში, ხსნარები გაყოფილია ფოროვანი მემბრანით, რომელიც მათ შერევას ხელს უშლის, ხოლო დენის გაედვას არ ეწინააღმდეგება. მეტალის ფირფიტები შეერთებულია გამტარით. უმარტივესი გალვანური ელემენტია იაკობ დანიელის გალვანური ელემენტი.



მარცხნივ იწერება უარყოფითი ელექტროდი, ხოლო მარჯვნივ დადებითი. ერთი ხაზი გვიჩვენებს მეტალ-ხსნარის გამყოფ ზედაპირს, ხოლო ორი ხაზი ხსნარების გამყოფ საზღვარს. ელექტროდებზე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები მიმდინარეობს.

$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$ Zn -ის ფირფიტიდან Zn^{++} იონები ხსნარში გადადიან,
იჟანგებიან

$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$ Cu -ის ფირფიტაზე ხდება Cu^{++} იონების ხსნარიდან
აღდგებიან

ფირფიტების შემადგენელ გამტარში გაივლის დენი. ელექტრომამოძრავებელი ძალა არის გალვანური ელემენტის მუშაობის ეფექტურობის რაოდენობრივი მახასიათებელი – იგი გვიჩვენებს რამდენად სრულად ხორციელდება ქიმიური ენერგიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერგიად. ელექტრომამოძრავებელი ძალა ყოველთვის დადებითია. გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა გამოისახება ნერნსტის განტოლებით

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

სადაც E – გალვანური ელემენტის ემ ძალაა; E^0 – ემ ძალა როდესაც ინთა აქტიურობა ხსნარში ერთის ტოლია, მას ელემენტის ნორმალური ან სტანდარტული ემმ ეწოდება; R – აირების უნივერსალური მუდმივა; T – ტემპერატურა; n – იონია ვალენტობა; F – ფარადეის რიცხვი (96500 კულ.); a – იონთა აქტიურობა ხსნარში.

ელექტრომამოძრავებელი ძალის განსაზღვრისათვის დადებითი ელექტროდის პოტენციალს აკლდება უარყოფითი ელექტროდის პოტენციალი.

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

გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე გამოისახება განტოლებით

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

სადაც $\frac{dE}{dT}$ – ელექტრომაგნიტური ძალის ტემპერატურული კოეფიციენთია,

ΔH - გაღვანურ ელემენტში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის სითბური ეფექტია.

V.3. ელექტროდების ტიპები

არჩევენ სხვადასხვა სახის ელექტროდებს.

პირველი გვარისაა ელექტროდები როდესაც ლითონი ჩაშვებულია თავისივე იონების შემცველ ხსნარში და შექცევადობას იჩენენ კათიონის მიმართ.

მაგალითად: $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$, $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4$, $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$.

მეორე გვარისაა ელექტროდი თუ ლითონი დაფარულია თავისივე ძნელადხსნადი მარილით და ჩაშვებულია იმავე ანიონის შემცველ ადვილადხსნადი მარილის ხსნარში, შექცევადობას იჩენენ ანიონის მიმართ. მაგალითად: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ - კალომელის, $\text{Ag,AgCl} / \text{KCl}$ – ქლორ-ვერცხლის.

მესამე გვარის ელექტროდები შედგება ლითონისაგან, რომელიც დაფარულია თავისივე ძნელადხსნადი მარილით, რომელიც შეხებაშია იმავე ანიონის მქონე სხვა ძნელადხსნად მარილთან და ჩაშვებულია უკანასკნელის კათიონის მქონე ადვილადხსნად მარილში $\text{Pb, PbC}_2\text{O}_4(\text{მყ}), \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{მყ}) / \text{CaCl}_2$ (ხს). ეს ელექტროდი შექცევადია Ca^{++} იონების მიმართ. არსებობს აგრეთვეერეთვე აირადი, ჟანგვააღდგენითი, და სხვა ტიპის ელექტროდები.

V.4. სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები

ცალკეული ელექტროდის პოტენციალის გაზომვა ან გამოთვლა შეუძლებელია. პრაქტიკული გაანგარიშებისათვის უნდა ვიცოდეთ ელექტროდების ფარდობითი პოტენციალები გაზომილი რაიმე სტანდარტული ელექტროდის მიმართ, რომელიც ნულის ტოლდაა მიჩნეული. ხშირად ასეთ შესადარებელ ელექტროდად მიღებულია წყალბადის ელექტროდი, რომელიც შედგება პლატინ-

ნის ფირფიტისაგან, რომელიც ჩაშვებულია წყალბად იონების შემცველ ხსნარში და შეხებაშია აირად წყალბადთან (101,3 კპა წნევის დროს). საკვლევი და წყალბადის ელექტროდისაგან შედგენილი გალვანური ელემენტის ემ ძალა საკვლევი ელექტროდის პოტენციალის ტოლი იქნება. ცალკეული ელექტროდული პოტენციალი გამოითვლება აგრეთვე ნერნსტის განტოლებით

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha$$

სადაც $\mathcal{E}$ – ცალკეული ელექტროდის პოტენციალია; $\mathcal{E}^0$ -ამ ელექტროდის სტანდარტული პოტენციალია, რომელიც ტოლია მისი პოტენციალის მნიშვნელობისა სტანდარტული წყალბადის ელექტროდის პოტენციალის მიმართ. სტანდარტულ პოტენციალად მიღებულია ის პოტენციალი, რომელიც აქვს მეტალს ჩაშვებულს ერთის ტოლი აქტიურობის მქონე თავისივე იონების შემცველ ხსნარში. მათი მნიშვნელობები მოცემულია ცნობარში.

V.5. ელექტროლიზი და პოლარიზაცია

ელექტროლიზი ჟანგვა-აღდგენითი პროცესია, რომელიც ელექტროლიტში დენის გატარებისას ელექტროდებზე მიმდინარეობს. ელექტროლიზის დროს ხდება იონების სივრცითი დაცილება და მათი შემდგომი განმუხტვა ელექტროდებზე. ელექტრული ენერგია იხარჯება ქიმიური რეაქციის განხორციელებაზე. კათოდზე მიმდინარეობს აღდგენა, ხოლო ანოდზე დაჟანგვა. ელექტრული დენის აღმდგენი და მუანგავი მოქმედება ბევრჯერ უფრო ძლიერია ქიმიურ აღმდგენებსა და მჟანგავებთან შედარებით. ელექტროლიზის ჩასატარებლად ელექტროდებს უშვებენ ელექტროლიტის ხსნარში ან ნაღვლობში და მათ აერთებენ მუდმივი დენის წყაროსთან. ხელსაწყო, რომელშიც ატარებენ ელექტროლიზს – ელექტროლიზერი ან საელექტროლიზო აბაზანა ეწოდება.

ელექტროლიზი ეყრდნობა **ფარადეის კანონებს**.

1. ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა პროპორციულია ელექტროლიტში გავლილი ელექტროობის რაოდენობისა.
2. ელექტროობის ტოლი რაოდენობები ელექტროლიზის დროს სხვადასხვა ქიმიური ნაერთიდან გამოყოფენ ნივთიერებათა ეკვივალენტურ რაოდენობებს.

ნებისმიერი ნივთიერების ერთი გრამ-ეკვივალენტის გამოსაყოფად ელექტროლიტში უნდა გავიდეს 96500 კულონი მუხტი, ამ რიცხვს ფარადეის რიცხვი F ეწოდება. თუ m – ელექტროლიზის დროს დაჟანგული და აღდგენილი ნივთიერების რაოდენობაა, E – ამ ნივთიერების ქიმიური ეკვივალენტია, Q – ხსნარში გასული ელექტროობის რაოდენობაა

$$m = \frac{EQ}{F}$$

რადგან $Q=It$, $m = \frac{EIt}{F}$; სადაც I დენის ძალაა, t - დრო.

ელექტროლიზის მოვლენამ ფართო გამოყენება ჰპოვა სახალხო მეურნეობასა და ქიმიურ წარმოებაში. 1. მეტალთა ზედაპირის კოროზიისაგან დასაცავად, სიმტკიცის გაზრდისა და დეკორატიული მიზნებისათვის მათ ზედაპირს ფარავენ სხვა მეტალის Cr, Ag, Au, Cu, Ni და ა.შ. თხელი ფენით (გალვანოსტეგია). 2. ზუსტი ლითონური ასლების მისაღებად სხვადასხვა საგნებიდან (გალვანოპლასტიკა). 3. ლითონთა მინარევებისაგან გასასუფთავებლად (რაფინირება). 4. სუფთა სახით ტუტე და ტუტემიწა ლითონების, ალუმინის, ლანთანოიდების, ასევე ქლორის, წყალბადის, ნატრიუმის ტუტის და სხვ. მისაღებად.

ელექტროდებზე ელექტროლიზის პროდუქტების ისეთ გამოყოფას, რომელიც იწვევს გარე წყაროს ემ ძალის საწინააღმდეგო მიმართულების ემ ძალის აღძვრას პოლარიზაცია ეწოდება. თუ პოლარიზაცია გამოწვეულია ქიმიური პროცესით მას წიმიური პოლარიზაცია ეწოდება. გარე წყაროს ემ ძალის და პოლარიზაციის ემ ძალა ეწოდება.

$$E_{\text{პოლ}} = E_{\text{გარე}} - E$$

პოლარიზაციის პირობებში ელექტროლიზის განსახორციელებლად აუცილებელია, რომ გარე ძაბვა ($E_{\text{გარე}}$) პოლარიზაციის ემ ძალის სიდიდით აღემატებოდეს ძაბვის ვსრდნას ელექტროლიტში.

პოლარიზაციის მოვლენამ გამოყენება ჰპოვა ანალიზის ფართოდ გავრცელებულ მეთოდში – პოლაროგრაფიაში, რომელიც საშუალებას იძლევა რამოდენიმე კათიონის შემცველი ხსნარის შესწავლის შესაძლებლობას.

კითხვები გამეორებისათვის

1. რას შეისწავლის ელექტროქიმია.
2. მოიყვანეთ კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის განმარტებები
3. როგორ არის დამოკიდებული კუთრი და ეკვივალენტური ელექტროგამტარობები ხსნარის კონცენტრაციაზე.
4. ჩაწერეთ იაკობ-დანიელის გალვანური ელემენტი.
5. რას აღნიშნავს ერთი ხაზი გალვანურ ელემენტში.
6. როგორ გამოისახება გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა.
7. როგორ გამოისახება გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.
8. რას გვიჩვენებს კოლრაუშის კანონი.
9. როგორ გამოითვლება ცალკეული ელექტროდული პოტენციალი.
10. ჩამოთვალეთ ელექტროდების ტიპები.

VI. ქიმიური კინეტიკა

VI.1. ქიმიური რეაქციის სიჩქარე

ქიმიური თერმოდინამიკა განსაზღვრავს თავისთავად და არათავისთავად მიმდინარე ქიმიური პროცესების მიმდინარეობის ალბათობას და თავისებურებებს, ასევე ამ პროცესის წონასწორობის პირობებს, მაგრამ იგი არ გვაძლევს წარმოდგენას პროცესის მიმდინარეობის დროსა და მექანიზმზე. პრაქტიკაში სულერთი არ არის პროცესი წავა წამების რაღაც ნაწილში, თუ ასეულობითი წლის განმავლობაში, რა დროის განმავლობაში მიიღწევა წონასწორული პირობები. პროცესის სიჩქარეს, მექანიზმს, მის დამოკიდებულებას სხვადასხვა ფაქტორზე, რომელიც აჩქარებს ან ანელებს რეაქციას სწავლობს ქიმიური კინეტიკა.

ქიმიური კინეტიკა ქიმიურ თერმოდინამიკასთან ერთად გვაძლევს საშუალებას ქიმიური პროცესები უფრო განზოგადოებულად და მრავალმხრივ წარმოვაჩინოთ.

ქიმიური კინეტიკის განხილვა დავიწყოთ ე.წ. ფორმალური კინეტიკით. **ფორმალური** ეწოდება იმიტომ, რომ ქიმიური რეაქციის სიჩქარე გვევლინება როგორც დამოკიდებულება მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციასთან. ფორმალურ კინეტიკაში მიღებული კანონზომიერებები საშუალებას გვაძლევს:

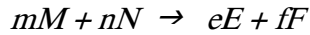
1. განვსაზღვროთ ქიმიური რეაქციის კინეტიკური პარამეტრები;
2. მიღებული კანონზომიერებები გავრცელდეს ტექნოლოგიური პროცესებისათვის დამახასიათებელ რთულ მრავალსტადიურ ქიმიურ რეაქციებზე;
3. მოვახდინოთ ქიმიური რეაქციების კლასიფიკაცია.

ქიმიური კინეტიკა არის მოძღვრება ქიმიური რეაქციების სიჩქარეებსა და მათი მიმდინარეობის მექანიზმის შესახებ. ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცოდნას არსებითი მნიშვნელობა აქვს ქიმიური პროცესის დასახასიათებლად. ამისათვის საზღვრავენ რაიმე კომპონენტის რაოდენობის ცვლილებას დროის ერთეულში. კონცენტრაციის გარდა შეიძლება სხვა სიდიდეებითაც სარგებლობა (P, f, a)

$$V = \pm \frac{dc}{dT}$$

(+) -ით სარგებლობენ იმ შემთხვევაში, როდესაც საზღვრავენ მიღებული ნივთიერების კონცენტრაციას, ხოლო (-) -ით მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციას.

გულებერგისა და ვააგეს მოქმედ მასათა კანონის თანახმად, რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ნამრავლისა.



ამ რეაქციისათვის რეაქციის სიჩქარე გამოისახება

$$V = K C_M^m C_N^n$$

K -პროპორციულობის კოეფიციენტი, იგი ტოლია ისეთი რეაქციის სიჩქარისა, როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები ან მათი ნამრავლი ერთის ტოლია, მას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას უწოდებენ.

რეაქციის სიჩქარეზე V გავლენას ახდენს გარემო არის ტემპერატურა. სარეაქციო არის 10^0 -ით გადიდებისას რეაქციის სიჩქარე 2-4-ჯერ იზრდება. რიცხვს, რომელიც გვიჩვენებს რამდენჯერ იზრდება რეაქციის სიჩქარე სარეაქციო არის 10^0 -ით გადიდებისას, ეწოდება რეაქციის ტემპერატურული კოეფიციენტი და აღინიშნება γ -თი

$$\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} ; \quad V_{T+10} = V_T \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

ყოველ რეაქციას გარკვეული მნიშვნელობის ტემპერატურული კოეფიციენტი აქვს.

რეაქციის წარმართვისათვის აუცილებელია მოლეკულათა დაჯახება, მაგრამ ეს არასაკმარისი პირობაა. რეაქციაში შედიან მხოლოდ აქტიური მოლეკულები, რომლებიც ჩვეულებრივისაგან ენერგიის მეტი მარაგით განსხვავდებიან. ამ ენერგიას აქტივაციის ენერგია ეწოდება. იგი გამოითვლება არენიუსის განტოლებით

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

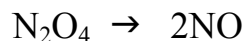
K – რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა; E – აქტივაციის ენერგიაა;

ქტივაციის ენერგიის გასაანგარიშებლად საჭიროა რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განსაზღვრა სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

$$\frac{\lg K_1}{K_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad \text{ან} \quad E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}$$

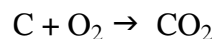
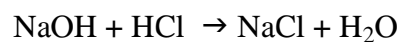
VI.2. რეაქციის მოლეკულურობა და რიგი

ყოველი რთული რეაქცია შეიძლება განვიხილოთ როგორც მარტივი რეაქციებისაგან შემდგარი პროცესი, სადაც თითოეულ ელემენტარულ რეაქციაში შედის ერთი, ორი ან სამი მოლეკულა. ქიმიური რეაქციის ელემენტარულ პროცესში მონაწილე მოლეკულების რიცხვის მიხედვით არჩევენ რეაქციების სხვადასხვა ტიპს – მონო, ბი და ტრიმოლეკულურ რეაქციებს. უფრო მაღალი მოლეკულურობის მქონე რეაქციები არ გვხვდება, რადგან 4 ან მეტი მოლეკულის ერთდროული დაჯახების ალბათობა მცირეა. როცა ქიმიური პროცესის დროს ელემენტარული რეაქცია ერთი მოლეკულის გარდაქმნით მიმდინარეობს იგი **მონომოლეკულურია**.



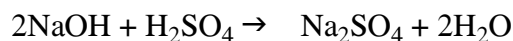
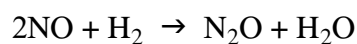
მონომოლეკულური რეაქციის სიჩქარეა $V = Kc$.

ბიმოლეკულურია რეაქცია, როდესაც ელემენტარული აქტი ორი მოლეკულის ერთდროული გარდაქმნით მიმდინარეობს.



ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარეა $V = Kc_1c_2$, როდესაც ორივე კომპონენტი ერთნაირი რაოდენობითაა აღებული - $V = Kc^2$.

ტრიმოლეკულურია რეაქცია როდესაც ხდება ერთდროულად სამი მოლეკულის ურთიერთქმედება



ტრიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარეა $V = Kc_1c_2c_3$, როდესაც ორი კომპონენტი ერთნაირი რაოდენობითაა აღებული - $V = Kc^2c_3$, ხოლო როდესაც სამივე კომპონენტი ერთნაირი რაოდენობითაა აღებული - $V = Kc^3$.

კომპონენტების კონცენტრაციაზე რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულების მიხედვით არჩევენ ნულოვან, პირველი მეორე, მესამე და წილადი რიგის რეაქციებს.

ნულოვანი რიგის რეაქციებში სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე. ნულოვანი რიგის რეაქციების მცირე რიცხვია ცნობილი მაგალითად, ხსნარებში მიმდინარე ფსევდომონო- და ფსევდო-

ბიომოლეკულური რეაქციები, ასევე ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე ჰეტეროგენული პროცესები.

I რიგის რეაქციის განტოლებას შემდეგი სახე აქვს

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

სადაც a ნივთიერების საწყისი კონცენტრაციაა; $a-x$ ნივთიერების კონცენტრაცია t დროის შემდეგ; K - რეაქციის სიჩქარის მუდმივა;

II რიგის რეაქციებისათვის სამართლიანია განტოლება

$$K = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

სადაც K რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა; a და b საწყისი ნივთიერებების კონცენტრაციებია; $a-x$ და $b-x$ მათი კონცენტრაციები t დროისათვის; x კი არის t დროში დახარჯული ნივთიერების რაოდენობა.

III რიგის რეაქციებისათვის გვაქვს განტოლება

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

არსებობს ასევე ნულოვანი რიგის და ფსევდომონომოლეკულური რეაქციები. ქიმიური რეაქციის რიგის დადგენა კინეტიკის ერთ-ერთი მთავარი ამოცანაა. რიგის დადგენის რამოდენიმე ხერხი არსებობს.

1. რეაქციის სიჩქარის განსაზღვრის შედეგად მიღებულ ექსპერიმენტულ მონაცემებს სვავენ პირველი, მეორე ან მესამე რიგის რეაქციების განტოლებაში, თუ გამოთვლილი K მუდმივია (ცდომილების ფარგლებში), რეაქციის რიგის დასადგენი განტოლება სწორად ყოფილა შერჩეული.

2. ექსპერიმენტულად საზღვრავენ საწყისი ნივთიერების ნახევარგარდაქმნის პერიოდს და მიღებულ შედეგებს სვავენ პირველი, მეორე ან მესამე რიგის რეაქციების განტოლებაში

$$\tau_1 = \frac{\ln 2}{K}; \quad \tau_2 = \frac{1}{Ka}; \quad \tau_3 = \frac{3}{2Ka^2};$$

$$n - \text{ური რიგის რეაქციისათვის } \tau_n = \frac{1}{a^{n-1}};$$

ნახევარგარდაქმნის პერიოდი არის დრო, რომლის განმავლობაშიც საწყისი ნივთიერების ნახევარმა განიცადა გარდაქმნა.

3. გრაფიკული მეთოდი – იგება კონცენტრაციის სხვადასხვა ფუნქციის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკი და შეირჩევა წტფივი ფუნქცია, პირველი რიგის რეაქციისათვის წრფივ დამოკიდებულებას იძლევა $\lg c - t$; მეორე რიგის რეაქციისათვის $\frac{1}{c} - t$; ნულოვანი რიგის რეაქციისათვის კონცენტრაცია თვით აბსცისთა ღერძის პარალელურია.
4. რეაგენტების სიჭარბის ან იზოლაციის მეთოდი. სწავლობენ ერთ-ერთი საწყისი ნივთიერების კონცენტრაციის ცვლილების გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე და მიღებული შედეგებით ადგენენ რეაქციის რიგს.

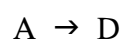
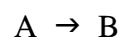
VI.3. პარალელური, მიმდევრობითი და შეუღლებული რთული რეაქციები

ქიმიური რეაქციები, როგორც წესი, რთულია, არ მიმდინარეობენ ყველა საწყისი ნაწილაკის ერთდროული ურთიერთქმედებით, არამედ შედგებიან რამოდენიმე ელემენტარული სტადიისაგან. ელემენტარული სტადია მინიმალური სიჩქარით იქნება მაღალიმიტირებელი, მაშინ მთელი რთული ქიმიური პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება სწორედ ამ სტადიის კინეტიკური თავისებურებებით.

რთულ რეაქციებს მიეკუთვნება შექცევადი, პარალელური, მიმდევრობითი და შეუღლებული რეაქციები.

შექცევადია რეაქცია, რომელიც ერთნაირ პირობებში ორიივე მიმართულებით მიმდინარეობს – პირდაპირი და შებრუნებული. რეაქციების უმეტესობა ამა თუ იმ ხარისხით შექცევადია, არ მიმდინარეობს ბოლომდე და დროის რაღაც მომენტში მყარდება წონასწორობა.

პარალელურია რეაქცია, რომლის დროსაც საწყისი ნივთიერება ერთდროულად ორი ან რამოდენიმე მიმართულებით განიცდის გარდაქმნას.



რეაქციის სიჩქარე A ნივთიერების მიმართ იქნება

$$V_A = -\frac{dc_A}{dt} = (K_1 + K_2)c_A$$

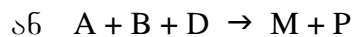
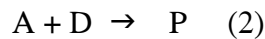
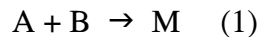
სადაც K_1 და K_2 პირველი და მეორე რეაქციებს სიჩქარეების მუდმივებია.

მიმდევრობითი ეწოდება ისეთ რეაქციებს, რომელთაც შუალედური სტადიები აქვს, ანუ ერთი რეაქციის პროდუქტი, მეორის საწყისი ნივთიერებაა.



მიმდევრობითი რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება ნელა მიმდინარე, მაღალიმიტირებელი სტადიით.

შეუღლებული რეაქციები მიმდინარეობენ ერთსა და იმავე გარემოში ერთდროულად. ერთი თავისთავად მიმდინარე რეაქცია იწვევს მეორე რეაქციის წარმართვას, ან ერთი რეაქცია იწვევს მეორის ინიცირებას, რომელიც მის გარეშე არ მიმდინარეობს



პირველი რეაქცია დამოუკიდებლად მიმდინარეობს, მეორე კი მასთან შეუღლებულია ან ინიცირდება 1 რეაქციით. A ნივთიერებას, რომელიც ორივე სათვის საერთოა ეწოდება **აქტორი**, D ნივთიერებას **აქცეპტორი**, ხოლო B-ს რომელიც აინდუცირებს 2 რეაქციას **ინდუქტორი**. ფარდობას, რომლითაც გამოისახება აქტორის განაწილება ინდუქტორსა და აქცეპტორს შორის ეწოდება **ინდუქციის ფაქტორი**. შეუღლებული რეაქციის სიჩქარე ისაზღვრება A ნივთიერების ხარჯვის სიჩქარით.

$$V = -\frac{dc_A}{dt}$$

ამ რეაქციებს აქვს განსაკუთრებული მნიშვნელობა ბიოქიმიურ პროცესებში, ისინი მიმდინარეობენ კვების პროდუქტების დაჟანგვით, საკვების მონელების დროს. ამ რეაქციების დროს გამოყოფილი ენერგია იხარჯება ორგანიზმისათვის სასიცოცხლო მნიშვნელობის ნივთიერებების, მათ შორის ცილებისა და ნუკლეინის მუკვების სინთეზისათვის.

VI.4. კატალიზი

კატალიზატორი ცვლის ქიმიური რეაქციების სიჩქარეს, რასაც დიდი მნიშვნელობა აქვს წარმოებაში. ხშირად საჭიროა რეაქციის დაჩქარება ანუ ამით იმ დროის შემცირება რომელიც აუცილებელია მზა პროდუქციის გამო-საშვებად, ან პირიქით რეაქციის სიჩქარის შემცირება, მაგალითად კოროზი-ული პროცესების. წარმოების ბევრ დარგში განსაკუთრებით კი კვების მრე-წველობაში მნიშვნელოვანი როლი ეკისრება ფერმენტულ კატალიზს, რომე-ლიც პურის და საკონდიტრო საცხობებისათვის აუცილებელია.

ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცვლილებას ისეთი ნივთიერებების გავლე-ნით, რომელიც რეაქციის დამთავრების შემდეგ უცვლელი რჩება, **კატალიზი** ეწოდება. ნივთიერებას, რომელიც იწვევს რეაქციის სიჩქარის ცვლილებას, ხოლო თვითონ უცვლელია, **კატალიზატორი** ეწოდება. თუ კატალიზატორად რეაქციის ერთერთი პროდუქტია რეაქციას **ავტოკატალიზური** ეწოდება. არჩე-ვენ დადებით კატალიზს, როდესაც რეაქციის სიჩქარე იზრდება და უარყო-ფით კატალიზს, როდესაც რეაქციის სიჩქარე მცირდება. უარყოფით კატალი-ზატორს **ინჰიბიტორს** უწოდებენ. ნივთიერებებს, რომლებიც აქვეითებენ და-დებითი კატალიზატორის აქტიურობას **კატალიზატორის შხამები** ეწოდება, ხოლო ნივთიერებებს რომლებიც ზრდიან კატალიზატორის აქტიურობას **პრომოტორებს** უწოდებენ.

კატალიზატორები შერჩევითობით ხასიათდებიან. სხვადასხვა კატალი-ზატორის გამოყენების დროს, ერთი და იგივე რეაქცია შეიძლება სხვადასხვა მიმართულებით წავიდეს და სხვადასხვა პროდუქტი მოგვცეს. მაგალითად: ეთილის სპირტის ორთქლის ვოლფრამის ჟანგზე დაშლა გვაძლევს ეთილენს, ხოლო იგივე რეაქცია სპილენძზე, რკინაზე და ნიკელზე იძლევა ძმრის ალდეჰიდს.

კატალიზი ჰომოგენურია, როდესაც კატალიზატორი და მორეაგირე ნივთი-ერებები ერთ ფაზაშია და მათ შორის არ არის გამყოფი ზედაპირი. **ჰეტერო-გენული კატალიზის** დროს, კატალიზატორი ცალკე ფაზას წარმოადგენს, იგი გამოყოფილია მორეაგირე ნივთიერებებისაგან ფაზათა გამყოფი ზედაპირით.

კატალიზატორის მეშვეობით შესაძლებელია მხოლოდ თერმოდინამი-კურად ნებადართული რეაქციების დაჩქარება, ე.ი. რეაქციებისა, რომელთა მიმდინარეობა დაკავშირებულია სისტემის თავისუფალი ენერგიის შემცირე-ბასთან. შექცევადი რეაქციის წონასწორობაზე კატალიზატორი გავლენას არ

ახდენს, იგი ზრდის პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეებს თანაბრად, ამცირებს რა აქტივაციის ენერგიას და ამ დროს წონასწორობის მუდმივა უცვლელია. შექცევად რეაქციებში კატალიზატორი აჩქარებს წონასწორობის დამყარებას.

კითხვები გამეორებისათვის

1. რას შეისწავლის ქიმიური კინეტიკა.
2. როგორ გამოისახება ქიმიური რეაქციის სიჩქარე.
3. რა ახდენს გავლენას რეაქციის სიჩქარეზე.
4. რას ეწოდება აქტივაციის ენერგია.
5. რა არის რეაქციის მოლეკულურობა.
6. რატომ არ არსებობს სამზე მეტი მოლეკულურობის მქონე რეაქციები.
7. როგორ განისაზღვრება რეაქციის რიგი.
8. როგორ იყოფა რთული რეაქციები.
9. როგორი რეაქციებია კატალიზური.
10. რა არის დადებითი და უარყოფითი კატალიზი.

ტერმინოლოგიური ლექსიკონი

ავტოკატალიზური ეწოდება რეაქციას თუ კატალიზატორად რეაქციის ერთერთი პროდუქტია.

აზეოტროპულს ან განუყოფლად მდუღარეს უწოდებენ ორთქლის და სითხის ერთნაირი წონასწორული შედგენილობის მქონე ხსნარებს.

აქტივაციის ენერგია ეწოდება იმ საშუალოზე მეტ ენერგიას რომელიც გააჩნია აქტიურ მოლეკულებს.

აქტორი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც ორივე რეაქციისათვის საერთოა.

გამტარობით ან წინაღობით ახასიათებენ ნივთიერების მიერ დენის გატარების უნარს.

გალვანური ელემენტი ეწოდება ელემენტს, რომელშიც ქიმიური პროცესების მიმდინარეობის შედეგად ელექტროდებზე აღიძვრება პოტენციალთა სხვაობა.

გარემო არის, სისტემისაგან პირობით ან რეალურად გამოყოფილი მატერიალური სამყაროს დანარჩენი ნაწილი, რომელიც მოიცავს დანარჩენ ობიექტებს, რომელთაც შეუძლია გავლენა იქონიონ საკვლევ სისტემაზე.

გახსნის დიფერენციალური სითბო არის 1 მოლი ნივთიერების გახსნისას გამოყოფილი სითბო გამხსნელის ისეთ რაოდენობაში, რომ მიღებული ხსნარის შემდგომ განზავებას აღარ მოჰყვება შესამჩნევი სითბური ეფექტი.

გახსნის ინტეგრალური სითბო კი – 1 მოლი სუფთა ნივთიერების n მოლ გამხსნელში გახსნისას გამოყოფილი სითბო, როდესაც გარკვეული მოლარობის ხსნარი წარმოიქმნება.

დადებითია კატალიზი, როდესაც რეაქციის სიჩქარე იზრდება.

დახურული ეწოდება სისტემას, თუ იგი გარემოსთან არ ახდენს ნივთიერებათა მიმოცვლას, მაგრამ შეუძლია მასთან ენერგიის გაცვლა.

დისოციაციის ხარისხი α არის დისოცირებული მოლეკულების რიცხვის (n) ფარდობა ხსნარში არსებული მოლეკულების საერთო რიცხვთან (N):

დისოციაციის (K) მუდმივა არის დისოცირებული მოლეკულების რიცხვის ფარდობა ხსნარში არსებული არადისოცირებული მოლეკულების რიცხვთან

ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა λ ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც შეიცავს ერთ გრამ-ეკვივალენტ გახსნილ ნივთიერებას და მოთავსებულია 1 სანტიმეტრით დაშორებულ ელექტროდებს შორის განივკვეთის ფართობით 1სმ^2 .

ელექტროქიმია ფიზიკური ქიმიის ნაწილია, რომელიც შეისწავლის ქიმიური და ელექტრული მოვლენების ურთიერთკავშირს, მათ ურთიერთგარდაქმნას.

ენტალპია არის სისტემის შიგა ენერგია მუდმივი წნევის პირობებში.

ექსტენსიური თვისებები დამოკიდებულია ნივთიერების რაოდენობაზე.

ელექტროლიზი ჟანგვა-აღდგენითი პროცესია, რომელიც ელექტროლიტში დენის გატარებისას ელექტროდებზე მიმდინარეობს.

ელექტროლიტები ეწოდება ნივთიერებებს, რომელთა ხსნარები ან ნაღნობები ატარებენ ელექტრულ დენს.

ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიის თანახმად:

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

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

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

ელექტრომამოძრავებელი ძალა არის გაღვანური ელემენტის მუშაობის ეფექტურობის რაოდენობრივი მახასიათებელი – იგი გვიჩვენებს რამდენად სრულად ხორციელდება ქიმიური ენერგიის გარდაქმნა ელექტრულ ენერგიად.

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

თერმოდინამიკა შეისწავლის ენერგიის ერთი ფორმიდან მეორეში გარდაქმნას, ენერგიის ეფექტურ გამოყენებას მისი სასარგებლო მუშაობად გარდაქმნის მიზნით.

თერმოდინამიკური პროცესი სისტემის ერთი ან რამოდენიმე პარამეტრის ნებისმიერ ცვლილებას ეწოდება.

თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი თუ a სისტემა იმყოფება თბურ წონასწორობაში b სისტემასთან, ხოლო ეს უკანასკნელი თავის მხრივ წონასწორობაშია c სისტემასთან, a და c სისტემები იქნებიან ერთმანეთთან თერმო-

დინამიკურ წონასწორობაში და კონტაქტის დროს, მათ შორის სითბოცვლა არ მოხდება.

თერმოდინამიკის პირველი კანონის ფორმულირებები

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).

თერმოდინამიკის მეორე კანონის ფორმულირებები

1. იზოლირებული სისტემის მდგომარეობა მდგრადია, როდესაც მისი ენტროპია მაქსიმალურია (ფერმი).
2. ბუნებაში ყოველი ფიზიკური ან ქიმიური პროცესი ისე მიმდინარეობს, რომ ამ პროცესში მონაწილე ყველა სხეულის ენტროპია იზრდება (პლანკი).
3. სითბო ცივი სხეულიდან ცხელ სხეულს 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).

თერმოდინამიკის მესამე კანონის ფორმულირებები

1. ნებისმიერი თერმოდინამიკურად წონასწორული პროცესის ენტროპია აბსოლუტურ ნულზე ნულის ტოლია (პლანკის პოსტულატი).
2. აბსოლუტური ნული მიუღწეველია.
3. აბსოლუტურ ნულთან მიახლოებისას ენთალპიის (ΔH) და ჯიბის თავისუფალი ენერგიის (ΔG) მნიშვნელობები ერთმანეთს უახლოვდებიან (ნერნსტის სიბური თეორემა).

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

სისტემა არის მატერიალური სამყაროს ნაწილი, რომელიც ჩვენი დაკვირვების ან კვლევის ობიექტს შეადგენს.

იზოლირებულია სისტემა, თუ ის გარემომცველ სამყაროსთან არ ახდენს არც ნივთიერების, არც ენერგიის მიმოცვლას.

იდეალურია აირი, თუ მისი მოლეკულების ზომები უსასრულოდ მცირეა და მათ შორის ურთიერთქმედება უმნიშვნელოა; მისი შიგა ენერგია დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე და არ არის დამოკიდებული წნევაზე და მოცულობაზე, იდეალური აირი ემორჩილება კლასიკური-მენდელეევის კანონს $PV=RT$.

იდეალურია ხსნარი, თუ მისი შემადგენელი კომპონენტების შერევისას არ აღიძვრება განსაკუთრებული ხასიათის ურთიერთქმედების ძალები და მოცულობა და შიგა ენერგია უცვლელია.

ინტენსიურია თვისებები, რომლებიც არ არის დამოკიდებული ნივთიერების რაოდენობაზე

ინდუქტორი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც აინდუცირებს 2 რეაქციას.

ინდუქციის ფაქტორი ეწოდება ფარდობას, რომლითაც გამოისახება აქტორის განაწილება ინდუქტორსა და აქცეპტორს შორის.

კატალიზი ეწოდება ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ცვლილებას ისეთი ნივთიერებების გავლენით, რომელიც რეაქციის დამთავრების შემდეგ უცვლელი რჩება.

კატალიზატორი ეწოდება ნივთიერებას, რომელიც იწვევს რეაქციის სიჩქარის ცვლილებას, ხოლო თვითონ უცვლელია.

კატალიზატორის შხამები ეწოდება ნივთიერებებს, რომლებიც აქვეითებენ დადებითი კატალიზატორის აქტიურობას.

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

კოლიგატიური თვისებები ეწოდება ხსნართა ზოგადი თვისებებს რომლებიც განპირობებულია გამხსნელის ბუნებით და გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციით და არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების თვისებებზე.

კომპონენტი (K) არის ქიმიურად ერთგვაროვანი ნივთიერება, სისტემის შემადგენელი ნაწილი, რომელიც შეიძლება სისტემიდან გამოვეყოთ და რომელსაც დამოუკიდებლად არსებობა შეუძლია.

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

კონოვალოვის პირველი კანონის თანახმად, ორთქლში იმ კომპონენტის სიჭარბეა, რომლის დუდილის ტემპერატურაც ნაკლებია ან რომლის დამატებაც ამცირებს ხსნარის დუდილის ტემპერატურას.

კრისტალჰიდრატის წარმოქმნის სიბოტო ტოლია უწყლო მარილის გახსნის სიბოტოსა და კრისტალჰიდრატის გახსნის სიბოტოთა სხვაობისა.

კუთრი ელექტროგამტარობა (χ) ისეთი ხსნარის ელექტროგამტარობაა, რომელიც მოთავსებულია 1 სმ სიგრძის და 1სმ² განივკვეთის მქონე ჭურჭელში, როცა პოტენციალთა სხვაობა 1 ვოლტია.

კუთრი სიბოტევალობა სიბოტოს ის რაოდენობაა, რომელიც საჭიროა 1 გ. ნივთიერების 1⁰-ით გასათბობად, მისი განზომილებაა ჯ/გრად.გ, კალ/გრად.გ.

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

მეორე გვარისაა ელექტროლი თუ ლითონი დაფარულია თავისივე ძნელად-ხსნადი მარილით, ჩაშვებულია იმავე ანიონის შემცველ ადვილადხსნადი მარილის ხსნარში და შექცევადია ანიონის მიმართ.

მესამე გვარის ელექტროდები შედგება ლითონისაგან, რომელიც დაფარულია თავისივე ძნელადხსნადი მარილით, რომელიც შეხებაშია იმავე ანიონის მქონე სხვა ძნელადხსნად მარილთან და ჩაშვებულია უკანასკნელის კათიონის მქონე ადვილადხსნად მარილში.

მიმდევრობითი ეწოდება ისეთ რეაქციებს, რომელთაც შუალედური სტადიები აქვს, ანუ ერთი რეაქციის პროდუქტი, მეორის საწყისი ნივთიერებაა.

მოლალური (m) ხსნარი გვიჩვენებს 1000 გ გამხსნელში გახსნილი ნივთიერების გრამ-მოლექულების რიცხვს.

მოლექულოზობა არის ქიმიური რეაქციის ელემენტარულ აქტში მონაწილე მოლექულების რიცხვი.

მოლური სითბოტევადობა არის 1 მოლი ნივთიერების 1^0 -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. მისი განზომილებაა ჯ/გრად.მოლი, კალ/გრად.მოლი.

მოლური წილი ეწოდება გახსნილი ნივთიერების მოლთა რიცხვის ფარდობას ხსნარში არსებული მოლების საერთო რიცხვთან (N_i).

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

მუშაობა (W) ერთი სისტემიდან მეორეზე ან სისტემიდან მის გარემომცველ სამყაროზე ენერგიის გადაცემის ფორმაა.

ნაჯერი ორთქლი ეწოდება სითხესთან წონასწორობაში მყოფ ორთქლს ხოლო მის წნევას – **ნაჯერი ორთქლის წნევა**.

ნაჯერი ეწოდება ხსნარს, რომელშიც აღებული ნივთიერება მოცემულ ტემპერატურაზე მეტად აღარ იხსნება.

ნახევარგარდაქმნის პერიოდი არის დრო, რომლის განმავლობაშიც საწყისი ნივთიერების ნახევარმა განიცადა გარდაქმნა.

ნეიტრალიზაციის სითბო – სითბოს ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა ერთი გრამ-ეკვივალენტი მჟავას ერთ გრამ-ეკვივალენტი ტუტით განეიტრალეების დროს.

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

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

ომის კანონის თანახმად დენის ძალა I პირდაპირპროპორციულია გამტარის ბოლოებზე პოტენციალთა სხვაობისა U და უკუპროპორციულია გამტარის R წინააღობისა

ოსმოსური წნევა ისეთი წნევაა, რომლითაც უნდა ვიმოქმედოთ ხსნარზე, რათა მისი ორთქლის წნევა გაუტოლდეს სუფთა გამხსნელის ორთქლის წნევას.

პარალელურია რეაქცია, რომლის დროსაც საწყისი ნივთიერება ერთდროულად ორი ან რამოდენიმე მიმართულებით განიცდის გარდაქმნას.

პარციალური მოლური სიდიდე ეწოდება ექსტენსიური სიდიდის g კერძო წარმოებულს, ხსნარის ერთ-ერთი კომპონენტის n_i მოლთა რიცხვის მიმართ

მუდმივი წნევის ($p = const$), ტემპერატურის ($T = const$) და დანარჩენი კომპონენტების მოლთა რიცხვის მუდმივობის პირობებში.

პირველი გვარისაა ელექტროდები როდესაც ლითონი ჩაშვებულია თავისივე იონების შემცველ ხსნარში და შექცევადობას იჩენენ კათიონის მიმართ.

პოლარიზაცია ეწოდება ელექტროდებზე ელექტროლიზის პროდუქტების ისეთ გამოყოფას, რომელიც იწვევს გარე წყაროს ემ ძალის საწინააღმდეგო მიმართულების ემ ძალის აღძვრას.

პრომოტორებს უწოდებენ ნივთიერებებს რომლებიც ზრდიან კატალიზატორის აქტიურობას.

რაულის კანონის თანახმად, გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა (P_1) ხსნარის ზემოთ ნაკლებია სუფთა გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის (P_1^0) წნევაზე, $P_1 < P_1^0$.

რეაქცია შექცევადია, თუ რეაქციის საწყის და საბოლოო პროდუქტებს ერთსა და იმავე პირობებში შეუძლია ურთიერთგარდაქმნა.

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

რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციების ნამრავლისა.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივა ტოლია ისეთი რეაქციის სიჩქარისა, როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციები ან მათი ნამრავლი ერთის ტოლია.

რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი (γ) ეწოდება რიცხვს, რომელიც გვიჩვენებს რამდენჯერ იზრდება რეაქციის სიჩქარე სარეაქციო არის 10^0 –ით გადიდებისას.

რეაქციის რიგი არის რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება მორეაგირე კომპონენტების კონცენტრაციაზე.

სითბოტევადობა არის სისტემის მიერ შთანთქმული სითბოს რაოდენობის ფარდობა ამ დროს მიღებულ ტემპერატურის ნამატთან, როდესაც არავითარი გარდაქმნა და მუშაობა არ სრულდება. სითბოტევადობა არის ნივთიერების 1°C -ით გასათბობად საჭირო სითბოს რაოდენობა. ჯ/გრად.მოლი, კალ/გრად.მოლი

სირუღყოფილია (იდეალიზირებული) ხსნარები რომლებიც მსგავსები კომპო-

ნენტებისაგან წარმოიქმნებიან და მათი მიღების დროს არ ხდება სითბური ეფექტისა და მოცულობის ცვლილება, ხოლო ენტროპია იზრდება.

სტანდარტულ პოტენციალად მიღებულია ის პოტენციალი, რომელიც აქვს მეტალს ჩაშვებულს ერთის ტოლი აქტიურობის მქონე თავისივე იონების შემცველ ხსნარში.

სტანდარტული პირობებია ტემპერატურა 298K, წნევა 101,3 კპა ან ტემპერატურა 25°C, წნევა 1 ატ.

ტემპერატურა (T) სხეულის სითბური მდგომარეობის პირობითი საზომია იგი სისტემის ყველა ნაწილაკის საშუალო კინეტიკური ენერგიის გამომსახველია, იგი იზომება K ან °C.

ტიტრი ეწოდება ერთ მილილიტრ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების რაოდენობას, გამოსახულს გრამობით (T).

უარყოფითია კატალიზი, როდესაც რეაქციის სიჩქარე მცირდება.

უარყოფითი კატალიზატორი ამცირებს რეაქციის სიჩქარეს, მათ პრომოტორებს უწოდებენ.

ფაზა არის სისტემის ჰომოგენური ნაწილების ერთობლიობა, რომლებიც ერთნაირია შედგენილობით, ქიმიური და ფიზიკური თვისებებით და სისტემის დანარჩენი ნაწილებისაგან გამოყოფილია გამყოფი ზედაპირით.

ფარადეის კანონები.

1. ელექტროლიზის დროს ელექტროდებზე გამოყოფილი ნივთიერების რაოდენობა პროპორციულია ელექტროლიტში გავლილი ელექტრობის რაოდენობისა.
2. ელექტრობის ტოლი რაოდენობები ელექტროლიზის დროს სხვადასხვა ქიმიური ნაერთიდან გამოყოფენ ნივთიერებათა ეკვივალენტურ რაოდენობებს.

ღია ეწოდება სისტემას, რომელიც გარემოსთან ცვლის ნივთიერებებს და ენერგიას.

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

ქიმიური კინეტიკა სწავლობს პროცესის სიჩქარეს, მექანიზმს, მის დამოკიდებულებას სხვადასხვა ფაქტორზე, რომელიც აჩქარებს ან ანელებს რეაქციას.

შექცევადია რეაქცია, რომელიც ერთნაირ პირობებში ორივე – პირდაპირი და შებრუნებული მიმართულებით მიმდინარეობს.

შექცევადს უწოდებენ პროცესს თერმოდინამიკაში, თუ სისტემა ისე უბრუნდება საწყის მდგომარეობას, რომ გადის პირდაპირი პროცესის დროს გავლილ ყველა მდგომარეობას.

შეუღლებული რეაქციები მიმდინარეობენ ერთსა და იმავე გარემოში ერთდროულად, ერთი თავისთავად მიმდინარე რეაქცია იწვევს მეორე რეაქციის წარმართვას, ან ერთი რეაქცია იწვევს მეორის ინიცირებას, რომელიც მის გარეშე არ მიმდინარეობს

შიგა ენერგია (U) არის მოცემული სისტემის შემადგენელი ყველა ნაწილაკის პოტენციური და კინეტიკური ენერგიების ჯამი, არ მოიცავს მთელი სისტემის პოტენციურ და კინეტიკურ ენერგიებს.

ძირითადი ეწოდება პარამეტრებს, რომელთა განსაზღვრა ცდით შეიძლება.

წრიული პროცესი ან **ციკლი** ეწოდება პროცესს, როდესაც სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას.

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

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

ხსნარი ორი ან მეტი ნივთიერებისაგან წარმომდგარი ცვლადი შედგენილობის ერთგვაროვანი სისტემაა.

ხსნადობა ეწოდება ნივთიერების გახსნის უნარს ამა თუ იმ გამხსნელში, ხსნადობის რაოდენობრივ მახასიათებელს კი – ხსნადობის კოეფიციენტი.

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

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

ჯიბის 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. $S = K - F + 2$

ჰეტეროგენული კატალიზის დროს, კატალიზატორი ცალკე ფაზას წარმოადგენს, იგი გამოყოფილია მორეაგირე ნივთიერებებისაგან ფაზათა გამყოფი ზედაპირით.

ჰეტეროგენულს უწოდებენ სისტემას, რომელშიც ფაზათა გამყოფი ზედაპირი არსებობს.

ჰესის კანონის თანახმად, რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა რეაქციის მიმდინარეობის გზაზე.

ჰენრის კანონის თანახმად, მუდმივი ტემპერატურის პირობებში სითხის მოცულობაში გახსნილი აირის რაოდენობა მისი პარციალური წნევის პროპორციულია.

ჰომოგენურია კატალიზი, როდესაც კატალიზატორი და მორეაგირე ნივთიერებები ერთ ფაზაშია.

ჰომოგენურია სისტემა, თუ მის შიგნით არ არის თვისებებით და შედგენილობით განსხვავებული ნაწილაკების გამყოფი ზედაპირები.

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, ხსნარები, დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი, 2006 წ., გვ. 64.
5. დ.ბიბილეიშვილი, ფიზიკური ქიმია, დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი, 2006 წ., გვ. 77.
6. ა.სარუხანიშვილი, ვ.მინდინი. ქიმიური თერმოდინამიკა. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი: 1990წ., გვ. 96.
7. Салем Р. Р. Физическая химия, термодинамика. Москва: Физматлит. 2004. – 312с.
8. Ипполитов Е.Г. Физическая химия. Москва: Академия, 2005г.
9. Жуховитский А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. Учебник для вузов. Москва: Металлургия, 2001.- 688с.
10. Полтораки О. М. Термодинамика в Физической химии. Учебник для хим. и хим. техн. спец. вузов. Москва: Высшая школа, 1991. – 319с.
11. Краснов К. С., Воробьев Н. К. и др. Физическая химия, учебник для вузов. Москва: Высшая школа, 1995. – 512с.
12. Зимон А. Д. Физическая химия. Учебник для вузов. Москва: Агра, 2003. – 320с.
13. Полинг Л. Общая химия. Москва: Мир, 1964. – 583с.
14. 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.
15. П.Эткинс Физическая химия, 1, Москва: Мир, 1980. – 580с.
16. П.Эткинс Физическая химия, 2, Москва: Мир, 1980. – 584с.

იბეჭდება ავტორთა მიერ წარმოდგენილი სახით

გადაეცა წარმოებას 26.02.2009. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 25.03.2009. ქალაქის
ზომა 60X84 1/8. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 5,5. ტირაჟი 100 ეგზ.

საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი, კოსტავას 77

