9491

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Վ. ՌՈԴԵԲՈՒՇ ԵՎ Է. ՌՈԴԵԲՈՒՇ

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ՆԵՐԱԾԱԿԱՆ ԿՈՒՐՍ

ԵՐԿՐՈՐԴ ՄԱՍ

54
Ռ-61

ՊԵՏՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ — 1939

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ԽՍՀ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

24 JAN 2007
05 JUL 2010

Վ. ՌՈԴԵԲՈՒՇ ԵՎ. Ե. ՌՈԴԵԲՈՒՇ

СИГНАЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ՆԵՐԱԾԱԿԱՆ ԿՈՒՐՍ

2-րդ մաս (VIII—XVII գլ.)

ՊԵՏՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆՄԱ
ՅԵՐԵՎԱՆ—1938

24 JUL 2013

9491

Պետ. Մ. Ա. Մյասնիկյանի անվ. ... գրադարան

3390
39

VIII ԳԼՈՒԽ

ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ՅԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ ՅԵՎ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԸ

Մակերեսային լարվածության հետ կապված յերեվույթները, վորոնց մասին, վորպես նյութի հեղուկ վիճակի ամենակարեվոր հատկության մասին, մենք խոսեցինք 3-րդ գլխ., լուծույթների դեպքում ել ավելի բարդ և հետաքրքրական են: Այս հատկապես ճիշտ է ջրային լուծույթների համար հետևյալ յերկու պատճառով: Ջուրը բարձր մակերեսային լարվածություն ունի, շատ ավելի մեծ, քան մյուս սովորական հեղուկները, բացառությամբ սնդիկի: Յերկրորդ, ջրային լուծույթների մեծ մասն իր հատկություններով շատ հեռու յե իդեալական լուծույթից և հենց այս դեպքերի, հատկապես նոսր լուծույթների համար է, վոր մակերեսի հատկություններն ամենից մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում:

Ադսորբցիան լուծույթների մակերեսում.—Լուծույթներ կան, վորոնք նշանակալի կերպով նվազ մակերեսային լարվածություն ունեն, քան մաքուր լուծիչը: Այդպիսի դեպքերում լուծված նյութը ձգտում է խտանալու լուծույթի մակերեսում: Հակադարձաբար՝ յեթե լուծված նյութը կոնցենտրվում է լուծույթի մակերեսային շերտում, մենք կարող ենք նախորոք ասել, վոր նա պետք է մակերեսային լարվածությունը նվազեցնի, հիմնվելով հետևյալ դատողությունների վրա:

Ինչպես ցույց տրվեց III գլխում, մակերեսային լարվածությունն այն աշխատանքի չափն է, վոր անհրաժեշտ է մոլեկուլը հեղուկի մակերես հանելու համար: Մենք կարող ենք ասել, վոր այն մոլեկուլները, վորոնց շուրջն ուժային դաշտն ավելի թույլ է, ավելի մեծ կոնցենտրացիայով ներկա կլինեն մակերեսում, քան լուծույթի ներսում:

Որինակ՝ եթիլ ալկոհոլը և ջուրը մի լուծույթ են գոյացնում, վորը դրական խոտորում է ցույց տալիս Ռաուլի օրենքից. այս նշանակում է, վոր ջրի և ալկոհոլի մոլեկուլների միջև ձգողական ուժերը համեմատաբար թույլ են: Քանի վոր ալկոհոլի մոլեկուլները շրջապատված են ջրի մոլեկուլներով, հեշտ է հասկանալ, թե ինչու ալկոհո-

լի մոլեկուլների մակերեսը տեղափոխվելու դեմ գործող ուժերն ավելի թույլ են, քան այն ուժերը, վորոնք ազդում են ջրի մոլեկուլների վրա։ Մակերեսային լարվածությունը՝ մակերեսում գտնվող մոլեկուլների խառնուրդը մակերեսը տեղափոխելու աշխատանքի չափն է։ Այդ պատճառով, քանի վոր ալկոհոլի մոլեկուլները ներկա յեն, մակերեսային լարվածությունն ավելի փոքր պետք է լինի, քան մաքուր ջրինը։ Ուստի ալկոհոլի ջրային նոսր լուծույթը շատ ավելի ցածր մակերեսային լարվածություն ունի, քան մաքուր ջուրը, և լուծույթի մակերեսում ալկոհոլի կոնցենտրացիայի նշանակալի աճում տեղի ունի։

Սակայն չպետք է յենթադրել, վոր դրական խոտորումը Րաուլի որենքից միշտ նշանակում է, վոր լուծված նույթը պետք է կոնցենտրվի լուծույթի մակերեսում։ Ալկոհոլային լուծույթների համար քիչ առաջ նկարագրվածի հակառակը դիտված է աղերի լուծույթներում, վորտեղ մակերեսային լարվածության աճումն ուղեկցվում է բացասական ադսորբցիայով։ IX գլխում մենք կտեսնենք, վոր աղերի լուծույթները դրական խոտորում են ցույց տալիս Րաուլի որենքից։ Հազիվ թե կարելի լինի կասկածել, վոր այս դեպքում իոնների միջև ազդող էլեկտրոստատիկ ուժերը ձգտում են իոնները լուծույթի մակերեսից դեպի նրա ներսը տանել, այնպես, վոր ջրի մոլեկուլներն ավելի հեշտությամբ են մակերեսը բերվում և գերակշռում են այստեղ։ Բայց վորովհետև նրանց հետ մեկտեղ մակերեսային շերտում վորոշ քանակով աղի իոններ են գտնվում, այստեղ մակերեսի ստեղծման աշխատանքը պետք է ավելի մեծ լինի, քան մաքուր ջրինը։

Վերոհիշյալ դատողությունների ուշադիր քննությունը ցույց է տալիս, վոր լուծիչի մակերեսային լարվածությունը՝ նրա մեջ վորոշ նյութեր լուծվելու հետեվանքով կարող է խիստ նվազել, բայց լուծույթի մակերեսային լարվածությունը չի կարող շատ ավելի բարձր լինել քան մաքուր լուծիչինը, վորովհետև մակերեսային լարվածության մեծացման դեպքում մակերեսային շերտը, ըստ բաղադրության, մոտենում է մաքուր լուծիչին։

Ադսորբցիայի գործակիցը վորոշվում է վորպես $\frac{dn}{d\delta}$ հարաբերություն, վորտեղ dn լուծված նյութի մոլերի թիվն է, վորը պետք է ավելացվի մակերեսը $d\delta$-ով աճելիս, վորպեսզի լուծույթի ներքին մասերի բաղադրությունը մնա անփոփոխ։

Նախորդ դատողություններից թերևս յեզրակացվի, թե «մակերեսը» կազմվում է մոլեկուլների մեկ շերտից։ Սակայն միանգամայն վորոշակի կարելի յե ասել, վոր դա ճիշտ չէ։ Անցումը հեղուկի ներսում տիրող պայմաններից դեպի մակերեսի պայմաններն աստիճանական է այնպես, վոր այն մարզը, վորտեղ հատուկ մակերեսային պայմաններ

գոյություն ունեն, տարածվում է մակերեսից դեպի ներս մի քանի մոլեկուլային տրամագծերի խորությամբ։ Լուծված նյութի ավելցուկը կամ պակասը մակերեսային այդ մարզում, լուծույթի ներքին մասերի համեմատությամբ, ադսորբցիայի գործակցով եվ չափվում է։ Պարզ է, վոր ադսորբցիայի բացասական գործակիցը նշանակում է լուծված նյութի քանակության պակասումը մակերեսային մարզում։

Ջիբբսը թերմոդինամիկական մի հավասարում է տվել, վորով ադսորբցիան կապվում է մակերեսային լարվածության փոփոխման հետ։ Այդ հավասարումից ոգտվելու համար անհրաժեշտ է իմանալ կապը ցնդելու տենդենցի (escaping tendency) և լուծված նյութի մոլար բաժնի միջև, բայց քանի վոր VII գլխ. (4) հավասարումը նման լուծույթների համար կիրառելի չէ, բացի սահմանային նոսրացման դեպքից, Ջիբբսի հավասարման կիրառումը չափազանց դժվարանում է։ Հիմնական դրույթը, վորը կիրառելի յե այս դեպքում, այն է, թե լուծված նյութի ցնդելու տենդենցը հեղուկի մակերեսում, ինչպես և ներսում պետք է միյևնույնը լինի։ Յեթե լուծված նյութի մոլար բաժինը մակերեսում ավելի մեծ լինի, ապա դրանից մակերեսային լարվածությունը պետք է նվազի։

Այսպիսով ցնդման տենդենցի աճման վերաբերմամբ մակերեսային լարվածությունը նույն դերն է կատարում, ինչ, վոր ճնշումը (VI գլ. (8) հավասարում)։

Ադսորբցիան յեվ մոլեկուլների որիենտացիան.—Ոճառի ջրային լուծույթը օրինակ է մի լուծույթի, վորի մեջ մակերեսային լարվածությունը շատ նվազած է և վորի մեջ միաժամանակ լուծույթի մակերեսում լուծված նյութի նշանակալի ադսորբցիա տեղի ունի։ Ոճառի լուծույթի մի շարք հետաքրքրական հատկություններ կապված են ոճառի մոլեկուլների որիենտացիայի հետ լուծույթի մակերեսում։ Մոլեկուլի մի ծայրում գտնվող նատրիում-իոնը ջրում շատ հեշտ լուծելի յե։ Այդ նշանակում է, վոր ջրի մոլեկուլների և նատրիում-իոնի միջև գոյություն ունի զորեղ ձգողական ուժ։ Մոլեկուլի ածխաջրածնային մնացորդը շատ փոքր լուծելիություն ունի, վորովհետև ձգողական ուժը նրա և ջրի մոլեկուլների միջև շատ թույլ է, կամ նույնիսկ բոլորովին բացակայում է։ Ուստի ոճառի մոլեկուլները ձգտում են որիենտվել ջրի մակերեսին ուղղահայաց, ուղղելով նատրիում-իոնը դեպի լուծույթի խորքը։ Նույն եֆեկտը ցույց է տալիս ամեն մի մոլեկուլ, վորը բաղկացած է տված լուծիչի մեջ շատ տարբեր լուծելիություն ունեցող խմբերից։

Ոճառային բշտիկը կազմող թաղանթը կարող է ունենալ զանազան հաստություններ, բայց այն սահմանը, վորից դենը թաղանթի հաստությունը չի կարող նվազել, հասնում է, յերբ թաղանթն այնքա

ինտերֆերենցիայի գույներ ցույց չի տալիս։ Այսպիսի «անգունացած» վիճակում թաղանթը, ըստ յերևույթին, բաղկացած է միայն օճառի մոլեկուլների յերկու շերտից մի վորոշ քանակությամբ ջրի հետ միասին նրանց միջև։ Այս թաղանթը դեռ բավական կայուն է, վորովհետև նրա հետագա ավելի մեծ պրկումը պետք է ջրի մոլեկուլները մակերես դուրս մղի և այդ բանին հակազդող ուժերը գերազանցում են օճառի մոլեկուլների վրա ազդող ուժերից։ Թաղանթի ել ավելի բարակ մասերը, այսպես կոչված մութ բծերը, ըստ յերևույթին, մեծ մակերեսային լարվածություն ունեն։

Սակայն չի կարելի ամենայն հավաստիությամբ պնդել, վոր օճառի բշտիկի թաղանթի կայունության այս բացատրությունը խստիվ համապատասխանում է իրականությանը, թեև նա թերևս վորոշ չափով շիտակ բացատրություն է։ Վորոշ ապացույց կա, վոր օճառի բշտիկի թաղանթը պլաստիկ կարծր նյութի պնդություն է ձեռք բերում արդեն, յերբ նա տակավին մի քանի մոլեկուլային տրամագծերի չափ հաստություն է ունենում և վոր թաղանթի կայունությունը կախված է հատկապես նրա պնդությունից։

Միջերեսային լարվածություն.— Մինչև այժմ մենք գործ ունեյինք հեղուկ և գազանման փազերի բաժանման մակերեսների հետ Միմյանց մեջ մասամբ լուծվող հեղուկների դեպքում, մենք կարող ենք վորոշել մակերեսային լարվածությունը յերկու հեղուկ փազերի միջև ճիշտ այնպես, ինչպես վորոշեցինք հեղուկ-գազ մակերեսային լարվածությունը։ Մակերեսային լարվածությունը յերկու հեղուկ փազերի սահմանում կարելի յե չափել նույնպիսի մեթոդներով, վորոնցով չափվում է սովորական մակերեսային լարվածությունը։ Քանի վոր միմյանց մեջ ամենևին չլուծվող հեղուկների վոչ մի զույգ չկա, մենք յերբեք գործ չենք ունենում մաքուր հեղուկ փազերի բաժանման մակերեսի հետ։ Մակերեսային ենէրգիան այսպիսի դեպքում շատ բարդ ձևի կախում ունի նման և վոչ նման մոլեկուլների փոխադարձ ձգողության ուժից։ Յերբ միջերեսային լարվածությունը հավասար է զերոյի, կամ բացասական է, ապա յերկու հեղուկները պետք է կատարելապես լուծելի լինեն միմյանց մեջ։

Միջերեսային լարվածության կապակցությամբ նպատակահարմար է սահմանել կոհեզիայի և ադհեզիայի աշխատանքը։ Կոհեզիայի աշխատանքն այն աշխատանքն է, վոր անհրաժեշտ է 1 սմ² լայնական հատվածով հեղուկի մի սյուն յերկուսի (առանցքին ուղղահայաց) հատելու համար. Թվականորեն նա հավասար է 2γ-ի։ Ադհեզիայի աշխատանքը յերկու հեղուկի միջև այն աշխատանքն է, վոր անհրաժեշտ է 1 սմ² միջերեսով յերկու հեղուկ միմյանցից անջատելու համար։

Յերկու իրար հետ շփվող հեղուկ փազերն անջատելիս անհետացող յուրաքանչյուր քառակուսի սանտիմետր մակերեսի փոխարեն՝ գոյանում է մեկական քառակուսի սանտիմետր ազատ մակերես յուրաքանչյուր հեղուկի վրա։ Յեթե γ_A և γ_B ներկայացնում են A և B հեղուկների մակերեսային լարվածությունները, իսկ γ_{AB} այդ հեղուկների միջերեսային լարվածությունը, ապա ադհեզիայի աշխատանքը W_{AB} այս զույգի համար տրվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}. \qquad (1)$$

Աղյուսակ 23. Ադհեզիայի աշխատանքը ջրի վերաբերյալ [1]

	Երգերով 1 սմ² վրա
Պարաֆիններ	36—48
Արոմատիկ ածխաջրածիններ	63—67
Հալոգենային դերիվատներ	66—84
Նիտրիլներ	մոտ 90
Եսթերներ	» 75
Պրիմեր ալկոհոլներ	92—97
Թթուներ	90—100

Աղյուսակ 24. Ադհեզիայի աշխատանքը սնդիկի վերաբերյալ

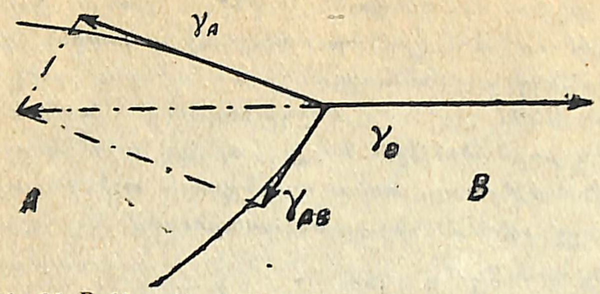
	Երգերով 1 սմ² վրա
Պարաֆիններ	մոտ 120
Արոմատիկ ածխաջրածիններ	» 150
Ալկոհոլներ	» 150
Թթուներ	» 160
Հալոգենական դերիվատներ	» 200

Հեղուկների սփռում (Spreding, растекание).— Յեթե վորևե հեղուկի փոքր քանակություն զետեղվում է մի ուրիշ հեղուկի վրա, վորի հետ նա չի խառնվում, նա գոյացնում է տափակ վոսպի ձևով մի կաթիլ (նկ. 65)։

Հավասարակշռության պայմանն այստեղ առկայող մակերեսային զանազան լարվածություններով պայմանավորված ուժերի միջև կարելի յե դուրս բերել շատ հասարակ յեղանակով։ Կաթիլի վրա մի կողմից մենք ունենք յերկու մակերեսային լարվածություն՝ հեղուկ-գազ-սահմանում և միջերեսային լարվածություն (նկ. 65)։ Բոլոր յերեք ուժերի համագորի թե հորիզոնական և թե ուղղահայաց կոմպոնենտները պետք է հավասար լինեն զերոյի։ Այդ պայմանով ել վորոշվում է անկյունների մեծությունը կաթիլի յեզրին։

Յեթե B հեղուկի մակերեսային լարվածությունն ավելի մեծ է, քան A հեղուկի մակերեսային լարվածության և A ու B հեղուկների միջերեսային լարվածության գումարը, ապա A և B հեղուկների միջև հա-

[1]. Harkins. J. Am. Chem. Soc., **42** 702, 543 (*1920*).



Նկ. 65. B հեղուկի մակերեսի վրա գտնվող A հեղուկի կաթիլի վրա ազդող ուժերը։

վասարակշռություն չի կարող լինել, և A հեղուկը պետք է սըփռվի B հեղուկի մակերեսի վրա։ Վերջնական վիճակը հաստատված է տվյալ դեպքում, յերբ A-ի մի մոնոմոլեկուլար թաղանթ կգոյանա B-ի մակերեսի վրա, յերբ A-ի մի կաթիլը շփվում է B հեղուկի հետ։ Սփռում տեղի ունենալու համար պահանջվող պայմանն արտահայտվում է հետևյալ հարաբերությամբ.

$$\gamma_B \geqslant \gamma_A + \gamma_{AB}. \qquad (2)$$

Պնդել այս միևնույն է թե պնդել, վոր սփռումը տեղի ունենալու համար անհրաժեշտ է, վոր ադհեզիայի աշխատանքն ավելի լինի քան կոհեզիայինը։ Հարկինսը *սփռման գործակից* է անվանել ադհեզիայի աշխատանքը հանած կոհեզիայի աշխատանքը։

Սփռման գործակիցների (աղյուսակ 25) ուսումնասիրությունից պարզվում է, վոր սփռումը տեղի յե ունենում միմիայն այն դեպքերում, յերբ կաթիլի ձևով զետեղված հեղուկի մոլեկուլները պարունակում են յերկրորդ հեղուկի կողմից ուժգնորեն ձգվող խմբերը։ Վորպես կանոն, օրգանական հեղուկները շատ մեծ կոհեզիա չունեն. այդ պատճառով նրանցից շատերը սփռվում են ջրի մակերեսի վրա։ Սակայն բարձր ածխաջրածիններն այդպես չեն վարվում։

Աղյուսակ 25. Սփռման գործակիցները ջրի մակերեսի վրա C 20°-ում [1]

a) Սփռվող հեղուկներ

	Գործակիցը երգերով 1 սմ² վրա
Ն. Պրոպիլ ալկոհոլ	49,0
Ն. Բութիլ ալկոհոլ	48,3
Ն. Ոկտիլ ալկոհոլ	36,7
Ն. Կարագական թթու	45,7
Հեպտիլական թթու	37,8
Ունդեցիլական թթու (25°)	32,0
Ոլեինական թթու	24,6
Բուտիրոնիտրիլ	34,3
Անիլին	24,4
Անիզոլ	11,8
Բենզոլ	8,9

[1] Harkins, 6-th Colloid Symposium Monograph, 31 (1928).

	Գործակ. երգերով 1 սմ.²-ի վրա
Տոլուոլ	6,8
p—Քսիլոլ	6,7
Քլորբենզոլ	2,3
Հեքսան	3,1
Ոկտան	0,2

б) Չսփռվող հեղուկներ

Մոնոբրոմբենզոլ	—3,3
Ածխածնի բիսուլֆիդ	—6,9
Ֆենիլ-մանանեխական յուղ	—7,7
Մոնոյոդբենզոլ	—8,8
Բժշկական պարաֆին (միջին հաշվով)	—13,5
Մեթիլենի յոդիդ	—26,5

Սփռման գործակիցները սնդիկի մակերեսի վրա C 20°-ում

	Գործակ. երգերով 1 սմ²-ի վրա
Եթիլ յոդիդ	135
Ոլեինաթթու	122
Ածխածնի բիսուլֆիդ	108
Ն. Ոկտիլական ալկոհոլ	102
p-Քսիլոլ	97
Բենզոլ	90
Հեքսան	79
Ացետոն	60
Ջուր	32

Եմուլսիաներ.—Յեթե յերկու իրար չխառնվող հեղուկներ միատեղ թափահարել հետևանքն այն կլինի, վոր նրանցից մեկը, դիսպերսվելով կաթիլների ձևով կբաշխվի յերկրորդ հեղուկի անընդհատ ֆազի մեջ։ Միջերեսային լարվածության փոքրությունը նպաստում է էմուլսիայի գոյացմանը։ Ավելացնելով մի յերրորդ նյութ, վորպես ստաբիլիզատոր (կայուն դարձնող), միջերեսային լարվածությունը կարելի յե հասցնել մեկ դինի մեկ սմ-ի վրա, կամ էլ ավելի պակասեցնել։ Այդ չափ ցածր միջերեսային լարվածությամբ էմուլսիաները գոյանում են շատ հեշտությամբ և շատ կայուն են լինում։ Եֆեկտիվ լինելու համար ստաբիլացնող նյութը (էմուլգատոր) պետք է ադսորբվի միջերեսում։ Այս բանի լավ իլյուստրացիա յե ոճառի ազդեցությունը կերոսինի էմուլսիայի վրա ջրի մեջ։ Այստեղ վոչ մի կասկած չի կարող լինել, վոր ոճառի մոլեկուլներն որիենտվում են դեպի միջերեսը, մինչդեռ նատրիում-իոնը լուծվում է ջրի մեջ, իսկ ածխաջրածնական մնացորդը կերոսինի մեջ։ Ոճառը նվազեցնում է միջերեսային լարվածությունը և այսպիսով անկասկած ոճառի որիենտված շերտերը խոչընդոտ են հանդիսանում յուղի յերկու կաթիլների միավորման (կոալեսցենցին)։ Եմուլսիայի կայունությունը վորոշող կարևոր ֆակտոր է նաև հեղուկների վիսկոզությունը։

Յեթե ջրի և կերոսինի խառնուրդների համար, վորպես ստաբիլիզատոր գործածվում ե մագնեզիումի ոճառ (ճարպական թթուների մագնեզիումի աղերը), ապա գոյանում ե ջրի եմուլսիա կերոսինի մեջ: Այս յերևույթի պատճառը հայտնի չե, թեև Հարկինսը և իր աշխատակիցները այդ բացատրելու համար առաջադրել են «որիենտված սեպերի» (սեպաձև մոլեկուլների) թեորիան: Յեթե մոլեկուլների կտրվածքն ավելի լայն ե մեկ ծայրում, քան մյուսում, կարելի յե յենթադրել, վոր նրանք կգոյացնեն որիենտված սեպեր և կորընթարթ կդարձնեն մակերեսը: Այսպես, յեթե ոճառի մոլեկուլի նատրիում կրող ծայրի հատվածքը ավելի լայն լինի, կարելի յե սպասել, վոր միջերեսի կորընթարթությունն ուղղված կլինի դեպի ջուրը: Սակայն այս թեորիան իր հաստատման համար իրական տվյալներ չունի:

Եմուլսիաների հատկությունները կախված են նրանց պատրաստման յեղանակից և չի կարելի հաստատել, վոր վորևե եմուլսիա հավասարակշռության վիճակում ե գտնվում: Իրականում բոլոր եմուլսիաները, ըստ յերևույթին, անկայուն են և յեթե թողնել, վոր բավական յերկար ժամանակ հանգիստ մնա, նրանք կարող են շերտավորվելով բաժանվել առանձին կոմպոնենտների: Ուստի զարմանալի չե, վոր եմուլսիայի վարքը մինչև այժմ բացատրված չե լրիվին:

Յերկու ֆազերի քանակությունների հարաբերությունն եմուլսիայի մեջ կարող ե փոփոխվել լայն սահմաններում: Գրականության մեջ հիշատակվում ե, վոր յերբ յուղի 99 մաս եմուլսացվում ե ոճառի լուծույթի մեկ մասով՝ ոճառի լուծույթն անընդհատ ֆազ (դիսպերսիոն միջավայր) ե դառնում: Ոճառն իր լվացող հատկությամբ լայն չափով պարտական ե իր եմուլսացնող գործողությանը: Արտադրական ոպերացիաների մեջ եմուլսիաները նշանակալի կարևորություն ունեն: Յերբեմն նրանք ծառայում են այս կամ այն ոգտակար նպատակի համար, բայց շատ հաճախ նրանք գոյանում են հենց այն ժամանակ, յերբ նրանց գոյությունն անցանկալի յե, և հաճախ շատ դժվար ե լինում յերկու ֆազերը միմյանցից բաժանել, յեթե նրանցից մեկը դիսպերսված ե լինում մյուսի մեջ:

Անլուծելի նյութերի մոլեկուլյար թաղանթներ.— Յեթե մոլեկուլը պարունակում ե մի խումբ, վորի ձգողությունը ջրի մեջ բավական մեծ ե, վորպեսզի սփռում տեղի ունենա, անլուծելի նյութը՝ անկախ այն բանից, թե նա իր հալման կետից բարձր թե ցածր տեմպերատուրում ե, ջրի վրա մոնոմոլեկուլար թաղանթ կգոյացնե: Կան նյութեր, ինչպես որինակ կամֆորը, այնքան արագ են գոլորշիանում ջրի մակերեսից, վոր մոնոմոլեկուլար թաղանթը չի կարող փոքր ինչ պահպանվել: Բավականաչափ յերկար գոյության ընդունակ մոլեկուլար թաղանթներն ընդունված ե դասակարգել, հիմնվելով նրանց վարքի նմանության վրա, ագրեգատ վիճակների վարքի հետ՝ կոնդենսված և գազանման թաղանթների:

Կոնդենսված թաղանթներ.— Կոնդենսված թաղանթների ամենալավ որինակ են յերկար շղթաներ ունեցող ճարպային թթուները, վոր ուսումնասիրել են միսս Պոկկելսը [1]), Լենգմյուրը [2]), Հարկինսը [3]), Ադամը [4]) և ուրիշները: Ճարպային թթուների բռնած մակերեսը ջրի վրա մեկ մոլեկուլի համար անկախ ե ածխածնի շղթայի մեծությունից այն թթուների համար, վորոնք 14-ից մինչև 34 ատոմ ածխածին են պարունակում: Չնայելով, վոր մոլեկուլները պետք ե գտնվեն ջերմական շարժման մեջ և վոր՝ յերկար շղթաները վոչ ուղղաձիգ են, վոչ անճկուն, այնուամենայնիվ, հավանական ե, վոր մոլեկուլների միջին դիրքը մակերեսի վերաբերմամբ գրեթե ուղղահայաց ե և կարբոքսիլ խմբերը ջրի հետ դիպման մեջ են գտնվում: Այսպիսով կարելի յե հասկանալ, թե ինչու մեկ մոլեկուլի բռնած մակերեսն անկախ ե շղթայի յերկարությունից: Մոլեկուլները, վորոնց միջև յերկայնության առանցքին ուղղահայաց կերպով նշանակալի ձգողական ուժեր են ազդում, կգոյացնեն կոնդենսված թաղանթներ: Սովորաբար այս թաղանթները կարծր են. այդ նշանակում ե, վոր նրանք անճկուն են: Այսպես դիտվել են կարծր թաղանթներ, վորոնք 14 սմ լայնությամբ անոթի մի պատից մյուսը կամուրջ են գոյացրել, և առանց դեֆորմացիայի, դիմացել են 2—3 դին յերկայնական ուժին մեկ սմ-ի վրա: Յեթե փոքր ինչ, կամայաբար ընդունենք, վոր այս ուժն ազդել ե 20-ից մինչև $30 \cdot 10^{-8}$ սմ հաստություն ունեցող մոլեկուլների մի յեզակի շերտի վրա, ապա մենք կարող ենք հաշվել այն ուժը, վորին կդիմանար 1 սմ^2 լայնական հատվածով շերտը: Դուրս ե գալիս, վոր այդ ուժը համազոր ե 10 ատմոսֆեր ճնշման:

Ավելի բարձր տեմպերատուրներում այսպիսի թաղանթները «հեղուկ» են դառնում և կորցնում են իրենց դիմացկանությունը, թեև կտրուկ արտահայտված, հալման կետեր չեն նկատվում: Ճարպային թթուների շղթայում 20-ից պակաս ածխածին պարունակող մոլեկուլները սովորական տեմպերատուրներում մեծ մասամբ «հեղուկ» թաղանթներ են գոյացնում:

Գազանման թաղանթներ.— Յեթե անլուծելի նյութի մոլեկուլների միջև կողքից ազդող ձգողական ուժերը թույլ են, ապա կոնդենսված մոլեկուլները սերտ կերպով կապված չեն մնում թաղանթի մեջ, այլ մոլեկուլար շարժման գոյության հետևանքով ձգտում են ցրիվ գալ ջրի ամբողջ մակերեսի վրա: Յեթե այսպիսի թաղանթը մեկ կողմից սահմանափակել լողացող շարժական պատնեշով, վերջինիս վրա մոլեկուլները ճնշում կգործեն, վորը կարելի ե չափել բավականաչափ զգա-

[1]) Nature, **50**,223 (1894).

[2]) J. Am. chem. soc., **39**,1848 (1917).

[3]) Harkins, Davies a. Clark, J. Am. chem. soc., **39**,541 (1917).

[4]) Chem. Rev., **3**,163 (1926).

յուն գործիքի միջոցով: Այսպիսի թաղանթները կարելի յե համարել յերկչափ գազ, որի համար գազային օրենքն ընդունում ե հետևյալ ձևը.

ուժը×մակերեսով=hT

Ջրի մակերեսի վրա այսպիսի թաղանթներ են գոյացնում յերկար շղթա ունեցող մի քանի յերկհիմն թթուների եսթերները: Յեթե այսպիսի թաղանթները սեղմեն լողացող պատնեշը տեղաշարժելով, նրանք ցույց են տալիս կոնդենսման նման մի յերևույթ: Ճնշումը կոնստանտ ե մնում, ինչպես դա տեղի յե ունենում գոլորշու կոնդենսման ժամանակ և ջրի մակերեսին ցրված մոլեկուլները կոնդենսվում են՝ գոյացնելով հեղուկ թաղանթ: Պարզվել ե, որ գազանման թաղանթներում մոլեկուլներն ընկած են մակերեսի վրա, իրենց յերկար առանցքով մակերեսին զուգահեռ դասավորված:

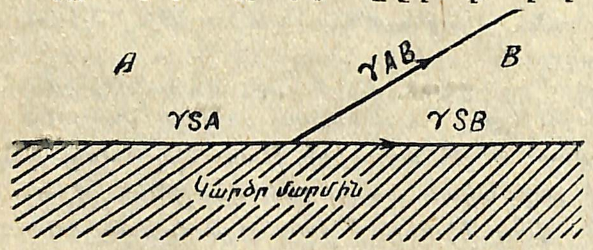
Բնականաբար, միայն բացառիկ դեպքերում թաղանթները պահում են իրենց կամ որպես տիպիկ գազային, կամ որպես տիպիկ կոնդենսացված թաղանթ: Թաղանթների մեծ մասը ցուցաբերում ե ավելի բարդ վարք և, ըստ յերևույթին, իրենց բնույթով միջանկյալ տեղ են բռնում գազանման ու կոնդենսված թաղանթների միջև:

Կարծր մարմինների թրջումը: Դիպման (կոնտակտի) անկյուն.— 66 նկարում պատկերված դիագրամը ներկայացնում ե յերկու հեղուկների դիպումը (կոնտակտ) մեկ կարծր մարմնի մակերեսի հետ: Սովորաբար յենթադրվում ե, թե այստեղ գոյություն ունեցող հարաբերությունները նման են այս գլխում հեղուկի սփռման կապակցությամբ քննված հարաբերություններին: Մենք կարող ենք ընդունել, որ մակերեսային լարվածություն գոյություն ունի յուրաքանչյուր միջերեսի վրա և ձգտում ե փոքրացնել միջերեսի մակարդակը, ուրեմն այստեղ յևս մենք նորից ուժերի յեռանկյունի ունենք:

Հավասարակշռության դեպքում մենք պետք ե ունենանք՝

$$\gamma_{SA}=\gamma_{SB}+\gamma_{AB}\cos\Theta.$$

Սկզբունքորեն դրությունը չպետք ե փոփոխվի, յեթե հեղուկներից մեկի փոխարեն մենք ունենանք օդ: Իրոք, պարզվել ե, որ հեղուկները կարծր մարմնի մաքուր մակերեսի հետ շփվելիս որոշակի անկյուն են կազմում: Իսկ յեթե $\Theta=0$, ապա հավասարակշռություն չի կարող տեղի ունենալ և հեղուկի միջերեսը կարծր մարմնի մակերեսով



Նկ. 66

կտեղաշարժվի դեպի ձախ (նկ. 66 A գազային փազը՝ օդն ե): Այդ դեպքում մենք կարող ենք ասել, թե տվյալ հեղուկը թրջում ե կարծր մարմինը: Վերոհիշյալից հետևում ե, որ կարծր մարմինը թրջող հեղուկը, շփվելով կարծր մարմնի հետ, պետք ե օդի դիմաց զերո անկյուն կազմի: Սակայն այս խնդրի շուրջը որոշակի փորձնական տվյալներ չկան և վերը շարադրված թեորիան մինչ այժմ համոզիչ կերպով փորձով հաստատված չե:

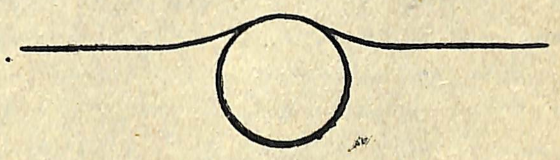
66 նկարում ցույց տված դրության հետաքրքրական հետևանքներից մեկը, յերբ միջերեսային ուժերը հավասարակշռության մեջ են գտնվում, այն ե, որ կարծր մարմինը ձգտում ե պահվել միջերեսում:

Այս հանգամանքը հասկանալի յե դարձնում փոշիների ստաբիլացնող ազդեցությունն եմուլսիաների վրա: Որպեսզի փոշին կարողանա ազդել որպես ստաբիլացնող, հեղուկ միջերեսի դիպման անկյունը տվյալ կարծր մարմնի հետ պետք ե զգալի չափով տարբերվի զերոյից:

Նախորդ պարագրաֆում շարադրված հավասարակշռության պայմանները կարծր մարմինների փոշիներին կիրառելի չեն: Մեկ հեղուկը դուրս կմղի մյուսը փոշուց, յեթե հեղուկ-հեղուկ միջերեսը կարծր մարմնի մակերեսի հետ սուր անկյուն ե կազմում, որն ուղղված ե դուրս մղվող հեղուկի կողմը: Առաջին հայացքից տարօրինակ ե յերևում այս բանը, բայց այդ ընդունելի յե դառնում, յեթե մտաբերենք, որ հեղուկը վեր ե բարձրանում կապիլյարի մեջ, յերբ դիպման անկյունը 90°-ից պակաս ե (այլ հավասար պայմաններում վերելքի բարձրությունը համեմատական կլինի դիպման անկյան կոսինուսին): Օճառի լվացող ընդունակությունը բացատրվում ե, մասամբ նրանով, որ նա պակասեցնում ե դիպման անկյունը ջրի և կեղտի մասնիկների միջև:

Ֆլոտացիա. —67 նկարում ցուցադրած հավասարակշռության հետևանքներից մեկն այն ե, որ տվյալ հեղուկով չթրջվող կարծր մարմինը կլողա ջուր-հեղուկ միջերեսում:

Իհարկե, որպեսզի կարծր մարմինը լողա հեղուկի մակերեսում, նրա կշիռը պերիմեթրի համեմատությամբ չպետք ե չափազանց մեծ լինի, քանի որ ծանրության ուժը պետք ե հավասարակշռվի մակերեսային լարվածությունների համազորի հետ: Այս բանի հանրածանոթ օրինակ ե ջրի մակերեսում լողացող ասեղը: Ասեղը շատ ավելի հեշտ ե լողում ջրի վրա, յեթե նրա մակերեսը ծածկված ե յուղի թաղանթով: Յեթե լողացող մասնիկը պատահմամբ խորասուզվի մակերեսի տակ, ապա նա կնկնի անոթի հատակը: Սակայն յեթե օդի մի բշտիկ



Նկ. 67

ներս փչվի այնպես, որ նա սքողի կարծր մարմինը, վերջինս նորից դուրս կլողա բշտիկի ներքևվի մակերեսին և կարող է դուրս հանվել հեղուկի մակերեսը:

Հանքերի մշակման գործում ֆլոտացիան լայն կիրառում է գտել: Հանքը ջարդելով դարձնում են մանր փոշի: Հանքում մետաղները հաճախ լինում են սուլֆիդների ձևով, որոնք հեշտությամբ չեն թրջվում, ջրով, մինչդեռ հանքի մնացուկը, որը բաղկացած է սիլիկատներից ջրի հետ գոյացնում է փոքր դիպման անկյուն: Սուլֆիդի մասնիկները օդի բշտիկների հետ միասին դուրս են լողում ջրի մակերես, յերբ օդը փչվում է հանքը պարունակող տաշտի հատակը: Սովորաբար ջրին ավելացնում են մի քիչ յուղ և մի քանի ուրիշ ռեակտիվներ, ինչպես օրինակ, նատրիումի սիլիկատը: Յուղը ծածկում է սուլֆիդների մասնիկները և դրանով իսկ մեծացնում է դիպման անկյունը, դրա հետ մեկտեղ՝ նա հեշտացնում է բշտիկների գոյացումը: Նատրիումի սիլիկատը դյուրացնում է հանքի մնացուկի սիլիկատային մասնիկների թրջումը ջրով:

Ադսորբցիայի յերևույթը կարծր մակերեսներում կուսումնասիրենք XIV գլխում:

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Յերկար շղթայով ճարպային թթվի մոլեկուլը, որիենտված լինելով ջրի մակերեսին, բռնում է մոտ 20,5 քառակուսի Å² մակարդակ: Հաշվել թե որքան մակարդակ կբռնի ստեարինական թթվի մեկ մգ-ը:

2. Հեղուկի մակերեսի վրա մի թաղանթ դիմանում է յերկայնության առանցքով գործող 3 դին ուժին 1 սմ-ի վրա: Ընդունելով, որ թաղանթն ունի $5 \cdot 10^{-8}$ սմ հաստություն, հաշվել այդ ուժին եկվիվալենտ ճնշումը:

IX ԳԼՈՒԽ

ԻՈՆԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Լուծույթները, որոնց հետ անօրգանական քիմիան գործ ունի, մեծ մասամբ ելեկտրոլիտների լուծույթներ են: Լուծույթներում ելեկտրոլիտները բնորոշվում են որոշ հատկություններով, ինչպես օրինակ՝ ելեկտրատարությամբ և անոմալ (առյերևույթական) մոլեկուլար կշռով:

Ռյոնտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիայի մեթոդով կատարված բյուրեղների ստրուկտուրի ուսումնասիրության հիման վրա, մենք այժմ գիտենք, որ տիպիկ «ուժեղ» ելեկտրոլիտները կարծր վիճակում դիսոցված են ճիշտ այնպես ինչպես լուծույթներում: Սկզբում իոն տերմինը գործ է ածվել ելեկտրական լիցք կրող և ազատ տեղաշարժերի ընդունակ ատոմների կամ ատոմական ագրեգատների նշանակման համար:

Հիմա մենք այդ տերմինը կիրառում ենք բոլոր այն ատոմների կամ ատոմական խմբերի նշանակման համար, որոնք կորցրել կամ ձեռք են բերել մեկ կամ մի քանի ելեկտրոններ, անկախ այն հանգամանքից, թե նրանց շարժումներն ազատ են, թե ոչ: Այսպես, մենք ասում ենք, թե նատրիումի քլորիդի բյուրեղը կառուցված է իոններից:

Նատրիումի քլորիդը բյուրեղանում է պարզ խորանարդային ցանցով: Յուրաքանչյուր դրական լիցքավորված նատրիում-իոնը շրջապատված է վեց բացասական լիցքավորված քլոր-իոններով, իսկ քլորի յուրաքանչյուր բացասական իոն շրջապատված է նատրիումի վեց դրական իոններով: Այս պատճառով հնարավոր չե տարբերել թե նատրիում իոններից վո՞ր մեկը կապված է քլոր-իոններից որևե մեկի հետ: Նատրիումի քլորիդի բյուրեղում ոչինչ չկա, որ համապատասխանի նատրիումի քլորիդի մոլեկուլին՝ NaCl: Նույնիսկ այն դեպքում, յերբ նատրիումի քլորիդը լուծույթ է անցնում, մենք յենթադրում ենք, թե յուրաքանչյուր իոն լուծվում է որպես ինքնուրույն միավոր:

Հիմնվելով VII գլխում ասածի վրա պետք է տարօրինակ թվա այն, որ նատրիումի քլորիդը կարող է լուծվել այս կամ այն լուծիչի

մեջ սենյակի տեմպերատուրում։ Ինչպես VII գլխում մենք հաստատեցինք, որ կարծր նյութը բարձր լուծելիություն կունենա հալման կետին մոտ տեմպերատուրներում, այլև լուծվող նյութի և լուծիչի քիմիական բնույթի նմանության դեպքում, և կամ լուծվող նյութի և լուծիչի մոլեկուլների միջև զորեղ ձգողական ուժերի առկայության դեպքում։ Վերջին դեպքում պետք է սպասել բացասական նշանակալի շեղում Րաուլի օրենքից։

Նատրիումի քլորիդի հալման կետը բավական բարձր է՝ մոտ 800°, այդ պատճառով նա պրակտիկորեն հեղուկներից մեծ մասի մեջ անլուծելի չէ։ Նա նկատելի չափով լուծելի չէ հեղուկներից միայն շատ քչերի մեջ, որոնց ամենից բնորոշ ներկայացուցիչը ջուրն է։

Բավականաչափ մեծ քանակությամբ էլեկտրոլիտ լուծելու ընդունակ հեղուկները նյութերի մի հատուկ դասի չեն պատկանում։ Այդ հեղուկները մեծ մասամբ անոմալ ֆիզիկական հատկություններ ունեն։ Այսպիսի լուծիչների ամենակարևոր օրինակն է ջուրը։ Ջուրը ինքն էլեքտրոլիտ չէ նա դիսոցված է իոնների միմիայն աննշան չափով։ Բայց, որպես էլեկտրոլիտների լուծիչ, նա չափազանց կարևոր դեր է կատարում։

Ամենայն հավանականությամբ, ջրի բոլոր ֆիզիկական հատկություններից ամենից անոմալը նրա արտասովոր կերպով մեծ դիէլեկտրական կոնստանտ ունենալն է։ Դիէլեկտրիկ կոնստանտը՝ դա $\varkappa$ կոնստանտն է Կուլոնի օրենքի հավասարման մեջ, որ ներկայացնում է էլեկտրական լիցքերի միջև գործող ուժը և որի մաթեմատիկական արտահայտությունն է՝

$$f=\frac{e_1 e_2}{\varkappa r^2}, \qquad (1)$$

որտեղ e_1 և e_2 ներկայացնում են լիցքերի մեծությունները, իսկ r-ը՝ նրանց հեռավորությունը միմյանցից։ Ջրի դիէլեկտրիկ կոնստանտը հավասար է 80-ի, այս նշանակում է, որ ջրային լուծույթներում իոնների միջև գործող ուժը նվազում է մինչև բյուրեղի մեջ գործող ուժի 1 տոկոսը։

26-րդ աղյուսակում բերված են գլխավոր իոնացնող լուծիչները և նրանց դիէլեկտրիկ կոնստանտները։ Անհրաժեշտ է նշել, որ այս նյութերի մեծ մասը կազմված է ցածր մոլեկուլար կշռով փոքր մոլեկուլներից։ Այս հանգամանքից բղխում են մի շարք ըստ ամենայնի կարևոր հետևություններ ջրային լուծույթների համար։ Ջրի փոքր մոլեկուլար կշիռ ունենալու պատճառով, ջրային լուծույթը կարող է լուծված նյութի նշանակալի քանակություն պարունակել և այնուամենայնիվ նրա մեջ ջրի մոլար բաժինը դեռ էլի մոտիկ կլինի միավորի։ Շնորհիվ այս հանգամանքի, մի քանի հարաբերություններում

այդ լուծույթները կպահեն իրենց որպես նոսր լուծույթներ։

Աղյուսակ 26. Իոնացնող լուծիչներ

Լուծիչներ	Դիէլեկտրիկ կոնստանտ	Տեմպերատ. Ցել. աստիճ.
Ջուր	80	20
Ամոնիակ	20	—34
Ծծմբի բիօքսիդ	12,8	20
Ցիանաջրածնական թթու . . .	95	20
Էթիլ ալկոհոլ	20	20
Քացախական թթու	65	20

Դիէլեկտրիկ կոնստանտը ջրի բազմամոլեկուլ մասսայի բնորոշիչ մի հատկություն է, բայց նա կախում ունի ջրի ամեն մի առանձին մոլեկուլի ընդունակությունից էլեկտրական լիցքը մասամբ չեզոքացնելու։ Ըստ յերևույթին ջրի մոլեկուլն ունի դրականորեն և բացասականորեն լիցքավորված մասնիկներ կամ «բևեռներ», որոնք ձգվում են համապատասխանորեն բացասական և դրական իոնների կողմից։ Համաձայն այս տեսակետի աղի լուծումը ջրում պարտական է ոչ այնքան աղի իոնների ցնդելու հակումին (escaping tendency), որքան այդ իոնների կողմից ձգված ջրի մոլեկուլներին, որոնք սեպվում են իոնների միջև՝ բյուրեղի տարածական ցանցում։ Ինչպես VII գլխում ցույց է տրված, ոչ էլեկտրոլիտների դեպքում լուծման ջերմությունը հեղուկ նյութերի համար սովորաբար մեծ չէ, իսկ կարծր նյութերի համար մոտավորապես հավասար է նրանց հալման ջերմությանը։ Լուծված նյութի իոնների և լուծիչի մոլեկուլների միջև գործող էլեկտրոստատիկ ուժերի առկայությունը հարկադրում է լուծման չափազանց մեծ ջերմություն սպասել էլեկտրոլիտների դեպքում, ինչ որ և իրականում հաճախ դիտվում է։

3390
39

Այնպիսի նյութերը, ինչպիսին իոնական բյուրեղներ գոյացնող նատրիումի քլորիդն է, կոչվում են ուժեղ էլեկտրոլիտներ՝ թույլ էլեկտրոլիտներից տարբերելու համար։ Այս ստորաբաժանումը մենք կճշտենք հետագայում՝ թույլ էլեկտրոլիտների հատկությունները ուսումնասիրելիս։ Տիպիկ ուժեղ էլեկտրոլիտներն ունեն մի շարք յուրահատուկ ֆիզիկական հատկություններ, օրինակ, հալման բարձր կետ և հալված վիճակում էլեկտրական հոսանք անցկացնելու ընդունակություն։ Քլոր-ջրածինը C 25°-ում գազ է և, յերբ ցածր տեմպերատուրներում կոնդենսվում է հեղուկի՝ նկատելի էլեկտրահաղորդություն ցույց չի տալիս։

Բայց ջրային լուծույթում նա տիպիկ ուժեղ էլեկտրոլիտ է։ Այս հանգամանքը բացատրվում է այն բանով, վոր լուծույթում, $NH_4^+Cl^-$-ի նման իոնացած $H_3O^+Cl^-$, աղ է գոյանում։

Յերբ ուժեղ էլեկտրոլիտն անցնում է լուծույթ, նրա յուրաքանչյուր իոնը ձգում է դեպի իրեն ջրի մոլեկուլներ, վորոնք շրջապատում են նրան վորպես պատյան կամ ծրար։ Բայց մենք փորձնական մի մեթոդ չունենք, վորը թույլ տար մեզ յուրաքանչյուր իոնի հետ կապված ջրի մոլեկուլների թիվը վորոշել։ Բացի այդ այս թիվը, ըստ յերևույթին անփոփոխ չի մնում։

Լուծույթում իոններն այնպես կանոնավոր դասավորմամբ չեն բաշխվում, ինչպես բյուրեղի ցանցի մեջ։ Այնուամենայնիվ կասկած չի կարող լինել, վոր բացասական իոնները լուծույթում ձգտում են շրջապատվել դրական իոններով և ընդհակառակը։ Ուժեղ էլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանի հարցը մի շարք տարիների ընթացքում, յերկար ժամանակ, և եներգիա յե խլել ֆիզիկո-քիմիկոսներից ու քիչ թե շատ ուժեղ վիճաբանության առարկա յե յեղել։ Ինչպես յերևում է հակաճառություններն ավելի շատ դիսոցման աստիճանի տարբեր հասկացողությամբ են պայմանավորված յեղել, քան թեորիայի վորևէ հարցով ըստ եյության։ Յեթե դիսոցման տակ հասկանում ենք իոնի հեռացումը մյուս բոլոր իոններից այնքան մեծ հեռավորության վրա, վոր նա սրանց ուժային դաշտերից դուրս են մնում, ապա վոչ մի էլեկտրոլիտ չի կարելի լրիվ դիսոցված համարել։ Նատրիումի քլորիդի հագեցած լուծույթում իոնների միջին հեռավորությունը միմյանցից ընդամենը յերկու անգամ է գերազանցում այն հեռավորությանը, վորը բյուրեղի իոնների միջև գոյություն ունի և ուժը, վորով հարևան իոնների լիցքերը տվյալ իոնի վրա ազդում են, հասնում է մոտ մեկ միլիոն վոլտի մեկ սանտիմետրի վրա։ Մյուս կողմից, լուծույթի մեջ գործնականորեն վոչ մի զույգ իոն չկա, վորոնք միմյանց վերաբերմամբ նույն հարաբերության մեջ գտնվեյին, ինչ հարաբերության մեջ նրանք գտնվում են բյուրեղում։ Համենայն դեպս մեծ մասամբ փոխազդումների մեջ մասնակցում են նաև ջրի մոլեկուլները։

Յեթե իոնները լուծույթում շրջապատված են ջրային մոլեկուլների պատյանով, մենք այստեղ կարող ենք սպասել բացասական շեղումներ Րաուլի օրենքից։ Այս դեպքում գոնե փոքր կոնցենտրացիաներում, պետք է կիրառելի լինեն իդեալական լուծույթների օրենքները, քանի վոր լուծված նյութի «մոլեկուլները» այստեղ պետք է իրենց պահեն այնպես, ինչպես վոր կպահեն, յեթե նրանք լուծիչի հետ քիմիապես իդենտիկ լինեն։ Անկասկած իրականում այդպես էլ կլիներ, յեթե իոնների միջև էլեկտրոստատիկ ձգողական ուժ չգործեր, վորը հանդես է

գալիս նույնիսկ համեմատաբար ավելի մեծ հեռավորության վրա։ Վերջին հանգամանքի շնորհիվ իոնների միջև գործող ուժերը՝ իոնների և լուծիչի մոլեկուլների միջև փոխազդող ուժերից տարբերվում են։ Այս հատուկ վարքն արդեն նշվել է VIII գլխում՝ լուծույթների մակերեսի վրա աղերի բացասական ադսորբցիայի առնչությամբ։

Այսպես, ուրեմն, այժմ քննարկվող դեպքում VII գլխ. իդեալական լուծույթի համար նախադրված պայմանը չի իրագործվում։ Նույնիսկ փոքր կոնցենտրացիաներում, ինչպես լուծված նյութի 0,01 մոլը մեկ լիտր լուծիչում, էլեկտրոլիտների լուծույթները խոտորվում են իդեալականից։ Քանի, վոր իոնների բաշխումը լուծույթների մեջ բոլորովին պատահական չեն, ապա իոնների միջև գործող ուժերի համազորը ձգողականությունն է։ Այդ պատճառով էլեկտրոլիտների լուծույթներն իդեալական լուծույթից դրական խոտորում պետք է ցույց տան, յեթե լուծույթի բաղադրությունը քննարկելիս յելնել լրիվ դիսոցման յենթադրությունից։

Իոնների կոնցենտրացիան յեվ հավասարակշռությունը.— VII գլխում ցույց եր տրվել, վոր հավասարակշռության դեպքում իդեալական լուծույթի մեջ ռեակցող նյութերի բոլոր բաժինները մտնում են հավասարակշռության կոնստանտի արտահայտության մեջ, ճիշտ այնպես, ինչպես գազային ռեակցիայի դեպքում կոնստանտի արտահայտության մեջ մտնում են պարցիալ ճնշումները։ Նույն ճանապարհով մոլար բաժինների ոգնությամբ կարելի յե արտահայտել իոնների հավասարակշռությունը լուծույթում, յեթե միայն իհարկե, խոտորումն իդեալական լուծույթներից այնքան մեծ չի, և կարելի յե այն արհամարհել։ Սակայն մոլար բաժինների փոխարեն սովորաբար ոգտվում են էլեկտրոլիտների մոլայնությամբ՝ լուծույթում։ Կշռային մոլայնությունը՝ m-ը, դա 1000 գրամ մաքուր ջրի մեջ լուծված նյութի մոլերի թիվն է։ Ծավալային մոլայնությունը՝ մեկ լիտր լուծույթում՝ պարունակված նյութի մոլերի թիվն է։ Այն լուծույթների համար, վորոնց մոլայնությունը 0,1-ից պակաս է՝ մոլայնության արտահայտության յերկու յեղանակներից էլ ոգտվելը գործնականորեն բերում է նույն թվական արդյունքներին, քանի վոր մեկ լիտր ջուրը կշռում է մոտավորապես 1000 գրամ։ X գլխում մենք պետք կունենանք գործադրելու ծավալային նորմալությունը, վորը ցույց է տալիս լուծված նյութի էկվիվալենտների թիվը մեկ լիտր լուծույթում։

Կոնցենտրացիան արտահայտելու համար մոլայնությունը (m) կարելի յե գործադրել փոխանակ մոլար բաժինների (N) այն պատճառով, վոր նոսր լուծույթներում նրանք միմյանց համարյա համեմատական են։

Այսպես, ջրային լուծույթների համար,

$$N=\frac{m}{55,5+m}.$$

յեթե m-ը փոքր է, ապա

$$m=55,5\,N. \qquad (3)$$

Հետագայում, կոնցենտրացիան արտահայտելու համար, մենք կօգտըվենք, ինչպես ծավալային, այնպես էլ կշռային մոլայնությունից, իսկ թե նրանցից վորի մասին կլինի խոսքը, կյերևա կոնտեկստից:

Ավելի կոնցենտրած լուծույթների համար խոտորումն իդեալականից այնքան մեծ է դառնում, վոր վոչ մոլար բաժիններով և վոչ էլ մոլայնությամբ իոնների եֆֆեկտիվ կոնցենտրացիան արդեն չի կարելի ճշտությամբ բնութագրել: Կարևոր է նշել, վոր նատրիումի քլորիդի մեկ մոլը տալիս է իոնների յերկու մոլ և այդ հանգամանքը չպետք է մոռանալ, այնպիսի հավասարումներից օգտվելիս, ինչպես որինակ VII գլխում կարծրացման կետի անկման վերաբերյալ (31) հավասարումն է: Որինակ՝ նատրիումի քլորիդի մեկ մոլար լուծույթի համար կարծրացման կետի անկումը մոտ յերկու անգամ ավելի մեծ կլինի, քան շաքարի մեկ մոլար լուծույթի համար:

Հետագայում մենք հաճախ պետք կունենանք էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանի մասին խոսելու: Այս արտահայտությամբ հասկանում են էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիայի այն մասը, վորը գտնվում է իոնական վիճակում: Էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիայի տակ հասկացվում է էլեկտրոլիտի մոլայնությունը՝ հաշված այնպես, վոր իբրև թե էլեկտրոլիտը լուծույթում գտնվում է լրիվին չդիսոցված մոլեկուլների ձևով: Տարբերություններն այստեղ հեշտ է հասկանալ թույլ թթվի դիսոցման հավասարակշռության մի որինակով:

$$HA \rightleftarrows H^{+}+A^{-}. \qquad (4)$$

Յեթե m_0-ով նշանակենք թթվի ընդհանուր կոնցենտրացիան այն իմաստով, վոր քիչ առաջ նշվեց, իսկ α-ով՝ դիսոցման աստիճանը կստանանք՝

$$m_{HA}=(1-\alpha)m_0, \qquad (5)$$
$$m_{H^+}=m_{A^-}=\alpha m_0.$$

Փորձ՝ ուժեղ էլեկտրոլիտների դիսոցումը մեկնաբանելու որպես հավասարակշռության յուրահատուկ մի ձև.—Արենիուսի և Օստվալդի էլեկտրոլիտիկ դիսոցման սկզբնական թեորիայի համաձայն՝ կալիումի քլորիդի լուծույթում պետք է գոյություն ունենա հավասարակշռությունը՝

$$KCl \rightleftarrows K^{+}+Cl^{-}. \qquad (6)$$

Նոսր լուծույթների համար վորոնք իդեալական լուծույթներին

ավելի մոտ են, պետք է իրավացի լիներ հետևյալ հարաբերությունը.

$$\frac{m_{K^+}\cdot m_{Cl^-}}{m_{KCl}}=K. \qquad (7)$$

Լուծույթի էլեկտրատարության թվերից (տես X գլուխ), կարելի յե բավական ճշտությամբ վորոշել KCl-ի այն քանակությունը, վորը ներկա յե գտնվում իոնների ձևով և դրա հիման վրա հաշվարկել հավասարակշռության կոնստանտն ըստ (7) հավասարության: Այս ճանապարհով հաշված արդյունքները բերված են 27 աղյուսակում:

Աղյուսակ 27. Կալիումի քլորիդի դիսոցման կոնստանտները ըստ էլեկտրատարության՝ Օստվալդի նոսրացման օրենքի համաձայն (տես 205 էջ)

Մոլայնությունը	Դիսոցման կոնստանտը
0,001	0,046
0,01	0,148
0,1	0,528

K-ի փոփոխումը չի կարելի վերագրել վոչ էլեկտրատարության տվյալներից դիսոցված բաժնի հաշվարկման սխալին, վոչ էլ նույնիսկ խոտորմանն իդեալական լուծույթների օրենքից: Կարող է թվալ, թե դա բացատրվում է նրանով, վոր իոնների կոնցենտրացիան մենք վորոշում ենք անմիջականորեն էլեկտրատարությունից, իսկ չդիսոցված աղի կոնցենտրացիան—աղի ընդհանուր կոնցենտրացիայի և իոնների կոնցենտրացիայի տարբերությունից: Քանի, վոր չդիսոցված աղի կոնցենտրացիան փոքր է, ապա սխալը մեծանում է, վորի շնորհիվ հավանական է, վոր կոնստանտի փոփոխությունն իրականում ավելի փոքր է, քան աղյուսակում ցույց տվածները: Սակայն ինչքան, վոր փորձը ցույց է տալիս, լուծույթում կարող են չդիսոցված մոլեկուլներ առհասարակ չլինել և բնական է վոր (6) հավասարակշռությունը չի կարող գոյություն ունենալ: Այսպես, թե այնպես այս գլխում հետագայում ընդունելու յենք, վոր ուժեղ էլեկտրոլիտները լուծույթում լրիվ դիսոցված են[1]:

Հետաքրքրական է նշել, վոր փորձնական տվյալները, վորոնք Արենիուսին մղել են իր էլեկտրոլիտիկ դիսոցման թեորիան ձևակերպելու, իսկապես լրիվ դիսոցում եյին ցույց տալիս: Այսպես, որինակ, աղերի ֆիզիկական հատկությունները լուծույթներում, ըստ էության նրանց իոնների հատկություններն են: Այնուհետև, յեթե յերկու տարբեր աղերի լուծույթները խառնվում են, սովորաբար ջերմական եֆֆեկտը փոքր է լինում: Այս հատկությանը սովորաբար անվանում են աղերի ջերմաչեզոքություն: Յեթե լուծույթում չդիսոցված մոլեկու-

[1]) Ուժեղ էլեկտրոլիտների մի քննարկման մասին տես Լատիմեր և Ռոդեբուշ J. Am. Chem. soc. **42**, (1920) 1419.

Ռոդեբուշ J. Phys. Chem. **28**, (1924) 1113.

ներ ներկա լինեյին, պետք է սպասեյինք, վոր յերկու աղերի լուծույթների միախառնումից նոր մոլեկուլներ կգոյանան։ Մոլեկուլների այսպիսի գոյացումը պետք է ուղեկցվեր չափելի ջերմական եֆեկտով։

Ուժեղ էլեկտրոլիտների առերեվույթական մոլեկուլյար կշիռը լուծույթներում.— Ասոցված ու դիսոցված նյութերի առերեվույթական մոլեկուլյար կշիռների վորոշման դժվարությունների մասին մենք խոսեցինք VII գլխում՝ այդպիսի լուծույթներին Հենրիի օրենքի անգործադրելիության կապակցությամբ։ Սակայն շատ նոսր լուծույթներում, վորոնց մեջ դիսոցումը լրիվ է, կարելի յե սպասել, վոր, օրինակ, կարծրացման կետի անկման մեթոդով վորոշ նշանակություն ունեցող արդյունք կստացվի։ Օրինակ՝ նոսր լուծույթներում, VII գլխում (9) հավասարման միջոցով հաշվարկած, քլոր-ջրածնի մոլեկուլյար կշիռը մոտավորապես հավասար է 19-ի։ Բայց այս յեղանակով ստացված մոլեկուլյար կշիռը չի կարող համընկնել քլոր-ջրածնի համար՝ գոլորշու խտության հիման վրա հաշվարկած մոլեկուլային կշռի հետ (ինչպես դա պետք է լիներ, յեթե նյութը գտնվեր նորմալ վիճակում) այն պատճառով, վոր Հենրիի օրենքը նման լուծույթներին կիրառելի չէ։

Գաղափար ակտիվության մասին.—Այս գլխում արդեն ասվեց, վոր յեթե հավասարակշռության մեջ մասնակցում են իոններ, իդեալական լուծույթների դեպքում հավասարակշռության կոնստանտի արտահայտության մեջ պետք է մտնեն ռեակցիայում մասնակցող իոնների մոլար բաժինները։ Յեթե լուծույթը բավական նոսր է, մոլար բաժինների փոխարեն կարելի է օգտվել ուղղակի մոլայնությունից։ Սակայն միաժամանակ նշվեց, վոր էլեկտրոստատիկ ուժերի առկայության շնորհիվ էլեկտրոլիտների լուծույթները, նույնիսկ ամենափոքր կոնցենտրացիաներում, պետք է իդեալականությունից նշանակելի խոտորում ցույց տան։ Վերջապես, մենք ըստ ամենայնի բավարար մի մեթոդ չունենք իոնների ձեվով ներկա գտնվող էլեկտրոլիտի տոկոսն եկզակտ կերպով վորոշելու համար։ Այնուամենայնիվ, հակառակ բոլոր դժվարությունների, կա իոնի մի *եֆֆեկտիվ կոնցենտրացիա*, վորը մենք կարող ենք հաշվել, յեթե ձեռքի տակ բավական փորձնական տվյալներ ունենանք։

Ձեվակերպումները պարզեցնելու և իոնների հավասարակշռության մեջ անհայտ ֆակտորներով պայմանավորված դժվարությունները վերացնելու համար՝ Լուիսը մտցրել է ակտիվության գաղափարը։ Իոնի ակտիվությունը սահմանվում է վորպես իոնի ընդհանուր մոլայնությունը բազմապատկած փորձնական յեղանակով գտնված ճշգման մի ֆակտորով, ակտիվության գործակցով։ Իոնի «ընդհանուր մոլայնություն» ասելով հասկանում ենք նրա այն մոլայնությունը, վորը կստացվեր, յեթե լուծույթում ներկա գտնվող բոլոր էլեկտրոլիտները, վորոնք պարունակում

են այդ իոնը լրիվ դիսոցված լինեյին։ Վորեվե իոնի ակտիվությունը, օրինակ՝ Cl^--ի՝ նշանակվում է $[Cl^-]$ սիմվոլով, իսկ ակտիվության գործակիցը՝ γ սիմվոլով։ Իոնի մոլայնությունը կապված է նրա ակտիվության հետևյալ հարաբերությամբ.

$$[Cl^-] = \gamma_{Cl^-} m_{Cl^-} . \qquad (8)$$

Ակտիվությունները հենց այն եֆֆեկտիվ կոնցենտրացիաներն են, վորոնցից հավասարակշռության կոնստանտը հաշվարկելիս մենք պետք է օգտվենք դարձելի ռեակցիաների համար, վորոնց մեջ իոնները մասնակցում են։

Ընթերցողին կարող է անհասկանալի թվալ, թե ինչ է շահվում հավասարակշռության կոնստանտի մաթեմատիկական արտահայտությունը ճիշտ դարձնելու նպատակով ընտրված եմպիրիկ շտկման ֆակտորների կիրառումով։ Այդ ֆակտորների ներմուծումն արդարացվում է գործնական նկատառումներով։ γ-ի համապատասխան կերպով կազմված արժեքների աղյուսակներ ունենալով, մենք կարող ենք իոնների հավասարակշռությունների ճշգրիտ հաշվարկումներ կատարել։

Յեթե ունենք լուծույթ, վորը մեկ լիտրում 0,1 մոլ կալիումի քլորիդ և 0,05 մոլ բարիումի քլորիդ է պարունակում, ապա քլոր-իոնի ընդհանուր մոլայնությունն այդ լուծույթում հավասար է 0,2-ի։ Էլեկտրոլիտը, վորպես ամբողջովին իոնների դիսոցված դիտելը, չնայելով, վոր իրականում նա կարող է և լրիվ դիսոցված չլինել, բղխում է այն սահմանումից, վոր տվեցինք «մաքուր նյութ» գաղափարին V գլխում։ Մաքուր նյութը կարելի յե ընդունել, վորպես միայն մի տեսակ մոլեկուլներից բաղկացած, նայեվ այն դեպքում, յերբ իրականում նա բաղկացած է մի քանի տեսակ մոլեկուլներից, պայմանով միայն, վոր վերջիններիս միջև գոյություն ունի բավականաչափ արագորեն հաստատվող հավասարակշռություն։ Հայտնի յե, վոր էլեկտրոլիտների ճնշող մեծամասնության համար դիսոցման հավասարակշռությունը հաստատվում է անչափ կարճ ժամանակամիջոցում։ Հավասարակշռությունը կարծր արծաթի քլորիդի և նրա հագեցած լուծույթի միջեվ կարելի յե գրել հետևյալ կերպ՝

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-,$$
$$[Ag^+][Cl^-] = K. \qquad (9)$$

Դրանով մենք չենք բացասում

$$AgCl_{(լուծվ.)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-, \qquad (10)$$

հավասարակշռության գոյությունը, բայց այս յերկրորդ հավասարակշռությունը վոչ մի կերպ չի ազդում առաջինի վրա։

Ակտիվության գործակիցը.— Քանի, վոր էլեկտրոլիտների լուծույթ-

ների խոտորումն իդեալական վարքից լուծույթի ավելի ու ավելի նոսրացման հետևանքով ի վերջո անհետորեն փոքրանում է, մենք կարող ենք ընդունել, վոր անսահման նոսրացման դեպքում մենք կունենանք իդեալական լուծույթ։ Այս յենթադրության համաձայն և ակտիվության գործակիցների թվական արժեքներն ընտրվում են այնպես, վոր անսահման նոսրացման դեպքում ակտիվության գործակիցը հավասար լինի 1-ի (համեմ. 28 աղյուսակը և 68 ու 69-ը նկարները)։

Վերը մենք տվինք ակտիվության գործակցի սահմանումն անհատական իոնի համար, սակայն իրականում ակտիվության գործակիցն անհատական իոնի համար չի կարելի վորոշել։ Ելեկտրոլիտը միշտ բաղկացած է էկվիվալենտ քանակությամբ դրական և բացասական իոններից. այդ պատճառով փորձնական վորոշումները միշտ զույգ իոնների ակտիվությունները են տալիս։

Այս հանգամանքը, սակայն, վոչ մի անհարմարություն չի ներկայացնում, վորովհետև հավասարակշռության կոնստանտի արտահայտության մեջ միշտ մտնում են միաժամանակ, ինչպես դրական, այնպես և բացասական իոնների մոլայնությունները։ Որինակ՝ ակտիվությունն արծաթի քլորիդի համար, վերը բերած դեպքում տրվում է՝ $(\gamma_{Ag^+} \cdot m_{Ag^+})(\gamma_{Cl^-} \cdot m_{Cl^-})$ արտահայտությամբ։

m_{Ag^+} և m_{Cl^-} մեզ հայտնի յեն զատ—զատ, բայց ակտիվության գործակցի համար մենք գիտենք միայն $\gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$ արտադրյալը։ Այնուամենայնիվ գործնական նպատակների համար միայն այդ արտադրյալը նշանակություն ունի։ Դրան համաձայն ակտիվության միջին գործակիցն արծաթի քլորիդի համար մենք վորոշում ենք հետևյալ հավասարումով.

$$\gamma = \sqrt{\gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \qquad (11)$$

և նույն կերպ վարվում ուրիշ ելեկտրոլիտների համար։

Աղյուսակ 28. Ուժեղ ելեկտրոլիտների ակտիվության միջին գործակիցները տարբեր մոլայնությունների համար

Ելեկ-տրոլիտ	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4
KCl	0,965	0,926	0,899	0,815	0,764	0,712	0,644	0,597	0,569	0,571	0,581
NaCl	0,966	0,928	0,903	0,821	0,778	0,732	0,678	0,656	0,670	0,714	0,779
LiCl	0,965	0,927	0,901	0,819	0,779	0,756	0,725	0,757	0,919	1,174	1,554
HCl	0,965	0,928	0,904	0,829	0,796	0,766	0,757	0,810	1,019	1,320	1,762
KBr				0,8156	0,765	0,715	0,653	0,612	0,589	0,590	0,609
NaBr					0,779	0,737	0,696	0,687	0,732	0,823	0,933
LiBr					0,794	0,769	0,758	0,806	0,999	1,293	1,829
HBr			0,906	0,831	0,802	0,779	0,788	0,873	1,169	1,671	
KJ				0,820	0,775	0,730	0,678	0,649	0,646		
NaJ					0,788	0,754	0,721	0,374			
KOH	0,965	0,927	0.901	0,815	0,772	0,739	0,723	0,743	0,888	1,041	
NaOH		0,925	0,901	0,809	0,765	0,723	0,679	0,667	0,728	0,812	
LiOH			0,899	0.794	0,742	0,685	0,602	0,541	0,501	0,482	0,470
$BaCl_2$			0,723	0,554	0,495	0,439	0,395	0,398			
$SrCl_2$			0,729	0,571	0,512	0,465	0,427	0,449	0,638	1,083	
$CaCl_2$			0,732	0,582	0,528	0,492	0,510	0,725	1,555	3,385	
K_2SO_4			0,720	0,504	0,420	0,326	0,233				
Na_2SO_4			0,721	0,514	0,435	0,356	0,267	0,206	0,152		
Li_2SO_4			0,722	0,522	0,447	0,380	0,306	0,267	0,250		

Այստեղ բերվում են ակտիվության «միջին» գործակիցներն առանձին իոնների համար։ Հավասարակշռության մեջ ելեկտրոլիտը պետք է ամբողջովին դիսոցված համարել. իոնի ակտիվությունը գտնելու համար՝ նրա մոլայնությունը պետք է բազմապատկել ակտիվության միջին գործակցով։ Որինակ՝ 0,1 մոլար Na_2SO_4-ի ակտիվությունը հավասար է՝

$$(\gamma m_{Na^+})^2 (\gamma m_{SO_4^{--}}) = (0,435.0,2)^2.(0,435.0,1)$$

Բոլոր տվյալները վերցրված են Հարնեդի կազմած աղյուսակից, վորը բերված է Taylor Treatise on Physical Chemistry ձեռնարկում New York, 1930.

Վորևե ելեկտրոլիտի ակտիվությունը ստանալու համար հարկավոր է միայն նրա իոններից յուրաքանչյուրի մոլայնությունը բազմապատկել ակտիվության միջին գործակցով և ստացված մեծություններից իոնական արտադրյալը սովորական ճանապարհով կազմել։ Այսպես որինակ, օգտվելով 28 աղյուսակի տվյալներից գտնենք բարիումի քլորիդի ակտիվությունը 0,1 մոլար լուծույթում։ Բարիումի քլորիդի ակտիվության միջին գործակիցը 0,1 մոլար կոնցենտրացիայի համար հավասար է 0,495, ուստի բարիումի քլորիդի ակտիվությունը դեցիմոլար լուծույթում հավասար է՝

$$(0,495 \cdot 0,1)(0,495 \cdot 0,2)^2 = 0,000485$$

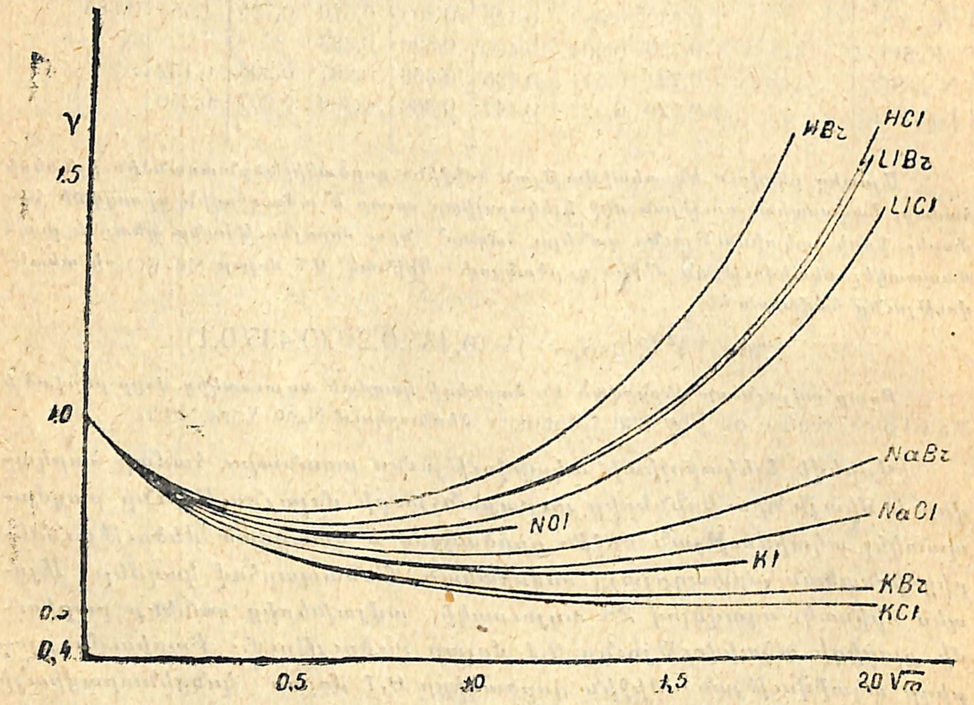
Ակտիվության միջին գործակիցներից օգտվելը կարելի յե լավագույն կերպով ցուցադրել որինակով։ Հատկապես ուսանելի որինակ է հավասարակշռությունը քլոր-ջրածին գազի և նրա ջրային լուծույթի միջև։ Այս հավասարակշռությունը կարելի յե դիտել կամ վորպես քլորջրածին գազի լուծելիություն, կամ վորպես քլորջրածնի պարցիալ ճնշում ջրային լուծույթի վրա։ Վորն ել ուզում է ընդունենք, յերկու դեպքում ել նա արտահայտվում է՝

$$H^+ + Cl^- \rightleftarrows HCl_{(g)}. \qquad (12)$$

հավասարումով։ Յեվ հավասարակշռության պայմանը վորոշվում է հետևյալ հարաբերությամբ։

$$\frac{p_{HCl}}{[H^+][Cl^-]} = K \qquad (13)$$

Այստեղ ուղիղ փակագծի մեջ գրած արտադրյալը հայտարարում $[H^+]$ $[Cl^-]$ է, վոր խոսքը վերաբերում է իոնների ակտիվությանը։

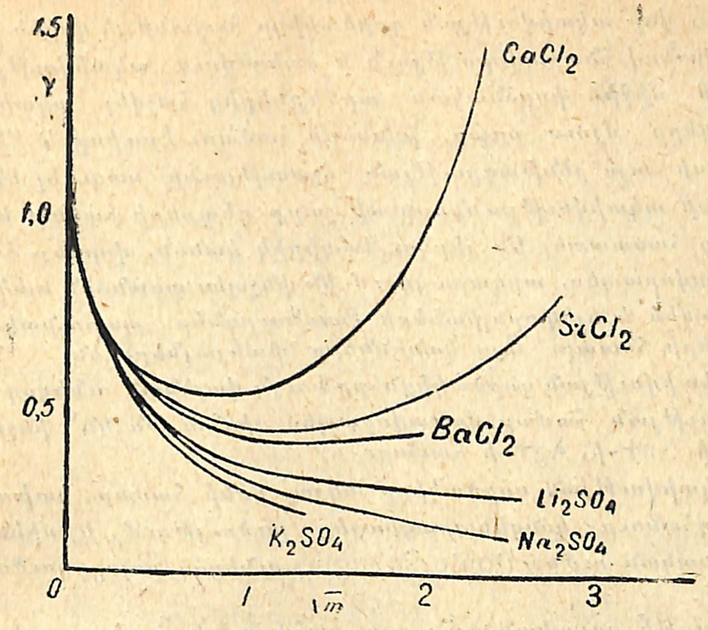


Նկ. 68. Ակտիվության գործակցի կախումը (m) մոլայնությունից։

K-ի արժեքը C 25°-ում (տես այս գլխի 5 խնդիրը) հավասար է $4{,}5.10^{-7}$-ի։ Դիցուք՝ պահանջվում է գտնել քլոր-ջրածնի պարցիալ ճնշումը իր 0,1 n լուծույթի վրա։ Քլոր-ջրածնի 0,1 n լուծույթի համար ակտիվության միջին գործակցի արժեքը 28 աղյուսակից հավասար է 0,796-ի։ Ստանում ենք՝

$$p_{HCl} = K[H^+][Cl^-] = 4{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot (0{,}0796)^2 = 2{,}85 \cdot 10^{-9} \qquad (14)$$

V գլխում նշված պայմանի համաձայն p_{HCl} արտահայտվում է ատմոսֆերներով։



Նկ. 69. Հողալկալական մետաղների քլորիդների և ալկալական մետաղների սուլֆատների ակտիվության գործակիցները։

Ակտիվության գործակիցները էլեկտրոլիտների խառնուրդների համար։ Հիպոթեզ անհատական իոնների ակտիվության գործակցի մասին.— Յերբ գործը էլեկտրոլիտների խառնուրդներին է գալիս ակտիվության միջին գործակիցները կորցնում են իրենց ընդհանուր գործադրելիությունը։ Թեև ակտիվության միջին գործակիցներն այստեղ ևս այն մեծություններն են, վորոնց գիտենալը անհրաժեշտ է գործնական հաշվումների համար, սակայն այժմ մենք պետք է նրանց նորից վորոշենք և արժեքներն աղյուսակների մեջ ամփոփենք յուրաքանչյուր աղի համար մյուս բոլոր աղերի հնարավոր կոմբինացիաներից յուրաքանչյուրի ներկայությամբ։ Միանգամայն ակնհայտ է, վոր այդ խնդիրը գործնականորեն իրականալի չէ, թեև ներկայումս արդեն շատ տվյալներ կան, վոր այս նպատակի համար կարելի յե գործադրել։

Նոսր լուծույթների համար (0,1 մոլարից պակաս) հնարավոր է յեղել խուսափել այդ դժվարություններից մի սրամիտ հիպոթեզի օգնությամբ՝ անհատական իոնների ակտիվության գործակիցների մասին։ Լուծույթն անվերջ նոսրացնելիս, յուրաքանչյուր իոնի ակտիվության գործակիցը ձգտում է մեկի։ Մակ-Իննեսը այն միտքն է հայտնել, վոր կալիումի քլորիդում կալիում և քլոր իոնները՝ համարյա հավասար կշիռներ և շարժունակություն ունենալով, պետք է հավասար ակտի-

վության գործակիցներ ունենան բոլոր կոնցենտրացիաներում։ Եթե ընդունենք, որ ակտիվության գործակիցը հայտնի յե որևէ մեկ իոնի համար, դրանով հնարավորություն է ստեղծվում ակտիվության գործակիցների միջին փորձնական արժեքներից հաշվել ակտիվության գործակիցները մյուս բոլոր իոնների համար։ Լյուիսը և Ռենդելը [1] Մակ-Իննեսի այս յենթադրության ճշտությունը ստուգել են հաշվելով իոնների ակտիվությունները մի շարք դեպքերի համար և այդպիսով նրանք հաստատել են յերկու էմպիրիկ կանոն, որոնք համենայն դեպս մոտավորապես, արդարացվում են ինչպես առանձին էլեկտրոլիտների, այնպես և էլեկտրոլիտների խառնուրդներ պարունակող նոսր լուծույթների համար։ Այս կանոնները հետևյալներն են.

1. Ակտիվության գործակիցները նույն վալենտն ունեցող իոնների մեծամասնության համար մոտավորապես միևնույնն են՝ ինչպես օրինակ, Cl^--ի, Na^+-ի, Ag^+-ի համար։

2. Ակտիվության գործակիցը տվյալ իոնի համար կախում ունի իոնների ընդհանուր կոնցենտրացիայից լուծույթում և միևնույնն է՝ նույն «իոնական ուժն» (ionic strength) ունեցող բոլոր լուծույթների համար։

Լուծույթի իոնական ուժն ըստ սահմանման հավասար է լուծույթում ներկա գտնվող բոլոր իոնների ընդհանուր մոլյարության գումարի կեսին՝ բազմապատկած համապատասխան իոնների վալենտի քառակուսով։ Եթե Z-ով նշանակենք իոններից յուրաքանչյուրի վալենտը՝ իոնական ուժը μ որոշվում է

$$\mu = \frac{m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + \cdots}{2}, \qquad (15)$$

հավասարումով, որտեղ Z-ի ինդեքսները վերաբերվում են առկա իոնների տարբեր տեսակներին։ Այսպես, իոնական ուժը նատրիումի քլորիդի պես յերկու միավալենտ իոններից բաղկացած աղի համար հավասար է նրա մոլյարության։ Իոնական ուժը 0,1 մոլար մագնեզիումի քլորիդի համար հավասար է 0,3-ի, 0,1 մոլար մագնիզիումի սուլֆատի համար—0,4-ի։ Այստեղից յերևում է, որ անհատական աղերի լուծույթների համար իոնական ուժը հավասար է լուծույթի մոլյարության բազմապատկած մի կոնստանտով, որը յերկու միավալենտ իոններից կազմված աղի համար հավասար է 1-ի, մեկ յերկվալենտ և երկու միավալենտ իոններից բաղկացած աղի համար 3-ի և յերկու յերկվալենտ իոններից բաղկացած աղի համար՝ 4-ի։ Եթե լուծույթում ներկա յեն մի քանի տարբեր աղեր, լուծույթի իոնական ուժը հավասար է անհատական իոնների իոնական ուժերի գումարին։ γ-ի մոտավոր արժեքները

[1] Thermodynamics, New York, 1923, ռուսերեն թարգմանությունը՝ Льюис и Рендалл—Химическая термодинамика—Ленинград 1936.

տարբեր վալենտով իոնների համար, յերբ իոնական ուժերը տարբեր են, տրվում են 29 աղյուսակում։

Աղյուսակ 29. Անհատական իոնների ակտիվության գործակիցները (մոտավոր) իոնական ուժի (μ) զանազան նշանակությունների համար

	0,001	0,01	0,02	0,05	0,1
Միավալենտ իոններ	0,98	0,92	0,89	0,85	0,80
Յերկվալենտ իոններ	0,77	0,58	0,50	0,40	0,30

Անհատական իոնների ակտիվության գործակիցներից օգտվելու յեղանակը կարելի յե ցուցադրել հաշվելով դժվար լուծելի աղի լուծելիությունը այլ էլեկտրոլիտների լուծույթներում։ Օրինակ՝ բարիում յոդատի լուծելիությունը ջրում C 25°-ում մոտավորապես հավասար է $8 \cdot 10^{-4}$ մոլի մեկ լիտրում։ Հավասարակշռությունն այս դեպքում հետևյալն է.

$$Ba(JO_3)_{2(s)} = Ba^{++} + 2JO_3^-, \qquad (16)$$
$$[Ba^{++}]\,[JO_3^-]^2 = K.$$

Ուստի բարիումի յոդատի հագեցած լուծույթի իոնական ուժը հավասար է $2{,}4 \cdot 10^{-3}$։ Ինտերպոլելով 29 աղյուսակի տվյալները բարիում-իոնի և յոդատ-իոնի ակտիվության գործակիցների համար, մենք կգտնենք 0,72 և համապատասխանորեն 0,96։ Այստեղից լուծելիության արտադրյալը K պետք է հավասար լինի՝

$$(0{,}72 \cdot 8{,}0 \cdot 10^{-4})\,(0{,}96 \cdot 16{,}0 \cdot 10^{-4})^2 = 1{,}36 \cdot 10^{-9},$$

Արդ՝ քննենք բարիումի յոդատի լուծելիությունը կալիումի նիտրատի 0,1 մոլար լուծույթի մեջ։ Քանի որ կարծր բարիումի յոդատը, լուծույթի հետ դիպման մեջ լինելով, չի փոփոխվում, նա պետք է ունենա նույն ակտիվությունն, ինչ որ առաջ։ Ուստի լուծելիության արտադրյալը կմնա անփոփոխ իսկ բարիում և յոդատ իոնների ակտիվության գործակիցները կալիումի նիտրատի ներկայությամբ կնվազեն։ Կալիումի նիտրատի իոնական ուժը հավասար է 0,1-ի, իսկ բարիումի յոդատի իոնական ուժը, կալիումի նիտրատի համապատասխան ուժի համեմատությամբ այնքան փոքր է, որ այն կարելի յե արհամարհել։ Այս պատճառով էլ, 29 աղյուսակի հիման վրա, բարիումի իոնի ակտիվության գործակիցը հիմա հավասար է 0,30, իսկ կալիումի համար՝ 0,80։ Տեղադրելով այս արժեքները լուծելիության արտադրյալի հավասարման մեջ, ստանում ենք.

$$(0{,}30m)\,(0{,}8 \cdot 2m)^2 = 1{,}36 \cdot 10^{-9},$$

ուստի $m = 1{,}21 \cdot 10^{-3}$ մոլ/լիտր

Այսպես ուրեմն այս դեպքում բարիումի յոդատի լուծելիությունը ավելանում է։ Մյուս կողմից բարիումի նիտրատի լուծույթում բարի-

ումի յոդատի լուծելիությունը համանուն իոնի ազդեցության պատճառով կնվազի: Դիցուկ թե բարիումի նիտրատի 0,03 մոլար լուծույթ ունենք: Այն ժամանակ իոնական ուժը հավասար է 0,09, վորտեղից ըստ 29 աղյուսակի՝ ակտիվության գործակիցները հավասար են բարիում-իոնի համար 0,32 և յոդատ-իոնի համար 0,81-ի: Տեղադրելով այս մեծությունները ստանում ենք՝

$$(0{,}32 \cdot 0{,}03)\,(0{,}81 \cdot 2m)^2 = 1{,}36 \cdot 10^{-9},$$

$$m = 2{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ մոլ/լիտր:}$$

Յեթե բարիումի քլորիդի լուծելիության հաշվումը տարբեր դեպքերի համար ըստ 29 աղյուսակի կատարելու փոխարեն, լուծելիությունը այդ դեպքերի համար փորձնական յեղանակով վորոշենք, ապա գնալով հակառակ ուղղությամբ մենք կարող ենք հաշվել 29 աղյուսակում գտնվող γ արժեքները: Ճիշտ այդ յեղանակով գտնված են աղյուսակում բերված մի քանի մեծությունները:

Օքսիդացման—ռեդուկցման ռեակցիաների հավասարակշռությունը իոնների միջև.— Վորպես օրինակ այս տիպի հավասարակշռության, ուսումնասիրենք արծաթ-իոնի ռեդուկցման ռեակցիան յերկվալենտ յերկաթ-իոնով.

$$Fe^{++} + Ag^{+} \rightleftarrows Fe^{+++} + Ag,$$

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]\,[Ag^{+}]} = K:$$

XI գլխում մենք ցույց կտանք այս կոնստանտը հաշվելու յեղանակը: Ստացված այս կոնստանտի մեծությունը հավասար է մոտավորապես 10-ի: Դժվարությունն այստեղ յերկվալենտ յերկաթ-իոնի ակտիվության գործակցի վորոշման մեջ է: Մենք կարող ենք ընդունել, վոր յերկվալենտ և յեռվալենտ յերկաթ-իոնների վերաբերմամբ միևնույն մոլայնության լուծույթներում յեռվալենտ յերկաթ-իոնի ակտիվության գործակիցը կազմում է յերկվալենտ յերկաթ-իոնի ակտիվության գործակցի յերկու յերրորդը: Տեղադրելով այս մեծությունը, ստանում ենք՝

$$\frac{2/3}{[Ag^{+}]} = 10;$$

$$[Ag^{+}] = 0{,}067,$$

Սա համապատասխանում է մոտավորապես 0,8 մոլայնության՝ արծաթ իոնի համար:

Ակտիվության գործակիցը յերբեմն անվանում են *դիսոցման թերմոդինամիկական աստիճան*: Սակայն այդ չպետք է շփոթել իսկական դիսոցման աստիճանի հետ, վորը սովորաբար

մենք նշանակում ենք α տառով: Յեթե վորևե ելեկտրոլիտ ջրի հետ իդեալական լուծույթ տար, ակտիվության գործակիցը հավասար կլիներ իսկական դիսոցման աստիճանին: Ուժեղ ելեկտրոլիտների համար, անվերջ նոսրացման դեպքում, ինչպես α, այնպես և γ-ն հավասար են 1-ի: Ավելի կոնցենտրած լուծույթների համար γ սովորաբար մեկից խիստ տարբերվում է, ինչ վոր ակներև է դարձնում, վոր այստեղ շեղումն իդեալականությունից շատ մեծ է, քանի վոր ուժեղ ելեկտրոլիտների համար α միշտ էլ մոտ է մեկին: Սակայն մենք ցույց կտանք, վոր թույլ ելեկտրոլիտների դեպքում γ-ի մեծությունն ինչպես վերջինս վերը սահմանվեց կարող է α-ին շատ մոտ լինել:

Լուծույթի հավասարակշռությունը յերկու կարծր աղերի հետ.— Այստեղ կարելի յե ուսումնասիրել նաև այնպիսի մի դեպք, յերբ լուծույթը հավասարակշռության մեջ է յերկու կարծր աղերի հետ:

Դիցուկ ունենք մի լուծույթ, վոր B^{+} ընդհանուր իոն ունեցող BA_1 և BA_2 յերկու կարծր դժվարալույծ աղերի հետ դիպման մեջ է:

Աղերից յուրաքանչյուրն ունի լուծելիության իր արտադրյալը՝

$$[B^{+}]\,[A_1^{-}] = K_1,$$

$$[B^{+}]\,[A_2^{-}] = K_2,$$

Քանի վոր B^{+}-ի ակտիվությունը յերկու աղերի համար նույնն է, ապա վերոհիշյալ հավասարումներից B^{+}-ն արտաքսելով կստանանք

$$\frac{[A_2^{-}]}{[A_1^{-}]} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Այս հավասարումից կարելի յե օգտվել օրինակ մի դժվարալույծ աղ նատրիումի կարբոնատով մշակելիս կարբոնատի վերածվելու աստիճանը հաշվելու համար:

Դեբայ-Հյուկկելի տեսությունը.— Վերջին տարիների ընթացքում ֆիզիկոքիմիկոսները նշանակալի ուշադրություն են նվիրել Դեբայ-Հյուկկելի՝ ուժեղ ելեկտրոլիտների թեորիային: Դեբայ և Հյուկկելը կինետիկ թեորիան և ելեկտրոստատիկ պոտենցիալի ուսմունքը կիրառել են ուժեղ ելեկտրոլիտների լուծույթներին: Նրանց ստացած արդյունքները մաթեմատիկական ֆիզիկայի փայլուն հաղթանակ է հանդիսանում: Նրանց թեորիան արդարացնում է իոնների վարքի վորակական պատկերն ուժեղ ելեկտրոլիտների լուծույթներում, վորը մենք վերը տվինք: Այդ թեորիան, ինչպես կինետիկ թեորիայի բոլոր կիրառումները, ստուգում չթույլատրող յենթադրություններից ազատ է միայն սահմանային պայմանում, վորն այստեղ համապատասխանում է անսահման նոսրացմանը: Ավելի կոնցենտրած լուծույթների համար անհրաժեշտ

է յենթադրությունները անել իոնների էֆեկտիվ տրամագծի և, ուժեղ էլեկտրոստատիկ դաշտերի ազդեցության տակ, ջրի դիէլեկտրիկ կոնստանտի փոփոխման վերաբերյալ։ Գործնական տեսակետից Դեբայ-Հյուկկելի թեորիայի ամենախոշոր արժեքը կայանում է նրանում, վոր նա մի հավասարում է տալիս առանձին իոնների ակտիվության գործակիցները լուծույթներում վորոշելու համար։ Այս հավասարումը հետևյալն է՝

$$\log \gamma = -Kz^2\sqrt{\mu}, \qquad (18)$$

վորտեղ z *իոնի լիցքն է իսկ* μ՝ *լուծույթի ընդհանուր իոնական ուժը* K-*ն* C 0°-*ում հավասար է 0,489, 25°-ում՝ 0,504-ի։ Սա մի յերևելի թեորական վավերացում է ընձեռում Լյուիսի և Ռենդելի փորձնական ճանապարհով ստացած անհատական իոնների ակտիվությունների ընդհանրացման։*

Շատ հեղինակներ իոնների ակտիվությունները Դեբայ-Հյուկկելի թեորիայի տեսակետով քննելիս մոլյարության փոխարեն գործ են ածում ծավալային կոնցենտրացիա C, *և համապատասխան ակտիվությունները նշանակում են* f-*ով,* γ-*ի փոխարեն։*

Թույլ էլեկտրոլիտներ։— *Քննենք մի տիպի հավասարակշռություն, վորի ներկայացուցիչը քացախական թթվի դիսոցումն է՝*

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-. \qquad (19)$$

Հավասարակշռությունը տեղի ունենալու համար, ինչպես առաջ քննված է կալիումի քլորիդի դեպքում, մենք պետք է ունենանք՝

$$\frac{m_{H^+}\, m_{A^-}}{m_{HA}} = K. \qquad (20)$$

Յեթե կոնցենտրացիաների փոխարեն մենք տեղադրենք նրանց նշանակությունները (5) հավասարումից և համապատասխան պարզեցում կատարենք կստանանք Օստվալդի նոսրացման օրենքը։

$$\frac{\alpha^2 m_0}{1-\alpha} = K. \qquad (21)$$

X *գլխում մանրամասնորեն նկարագրած յեղանակով՝ էլեկտրահաղորդության տվյալներից մենք կարող ենք հաշվել* α։ *Յեթե այդ կատարված է, քացախական թթվի դիսոցման կոնստանտի համար ստացվում են 30 աղյուսակում բերված արժեքները։ Դիսոցման կոնստանտի անփոփոխությունը 1,0 մոլարից ցածր կոնցենտրացիաների համար, յերբ լուծույթների իդեալականությունից անշան է, արդարացնում է այն կարծիքը, թե իրոք վոչ-իոնացած մոլեկուլների և իոնների միջև գոյություն ունի հավասարակշռություն։*

Աղյուսակ 30. Քացախական թթվի դիսոցման կոնստանտը C 25°-ում

Մոլյարությունը	K. 10^5
1,0	1,40
0,25	1,76
0,13	1,81
0,001	1,84

Այս տիպի նյութերը ստացել են թույլ էլեկտրոլիտներ անունը, վորովհետև բոլոր դեպքերում, բացի շատ ուժեղ նոսրացումներից նրանց դիսոցումը համեմատաբար փոքր է։

Էլեկտրահաղորդության հիման վրա հաշված դիսոցման կոնստանտները մի քանի էլեկտրոլիտների համար բերված են 31 աղյուսակում։

Աղյուսակ 31. Դիսոցման կոնստանտներ.

Թթուներ	K	*Թթուներ*	K
HCOOH	$2 \cdot 10^{-5}$	$H_2PO_4^-$	$2 \cdot 10^{-7}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	HPO_4^-	10^{-12}
C_2H_3COOH	$1,3 \cdot 10^{-4}$	HCN	$1,3 \cdot 10^{-9}$
C_6H_5COOH	$6 \cdot 10^{-3}$	H_3BO_3	$6 \cdot 10^{-10}$
Cl_2CH_2COOH	$1,6 \cdot 10^{-3}$	C_6H_5OH	10^{-10}
HC_2O_3	$3,5 \cdot 10^{-7}$	*Հիմքերի*	
HCO_3	$5 \cdot 10^{-11}$	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
C_2PO	$\cdot 10^{-2}$	$C_6H_5NH_3OH$	$5 \cdot 10^{-10}$

Հետագայում քննարկվելիք թույլ էլեկտրոլիտները գլխավորապես թթուներ և հիմքեր են, վորոնց դիսոցման հետևանքով մեկ մոլեկուլից գոյանում է միայն յերկու իոն։ Այսպես օրինակ, թույլ յերկհիմն թթվի դիսոցման դեպքում մենք կուսումնասիրենք միմիայն մեկ ջրածին իոնի դիսոցումը։ Ընթերցողը կարող է հետաքրքրվել, թե գոյություն ունե՞ն էլեկտրոլիտներ, վորոնք ընկնում են մեր կլասիֆիկացիայի յերկու խմբերի՝ «ուժեղ» և «թույլ» էլեկտրոլիտների միջև։ Մի քանի այսպիսի նյութեր հայտնի յեն, սակայն միջանկյալ դեպքերն ավելի սակավ են պատահում, քան այդ կարելի յեր սպասել։

Փոխհարաբերությունն ազատ էներգիայի յեվ ակտիվության միջեվ։— V *գլխում մոլար ազատ էներգիան կապվեց պարցիալ ճնշման հետ գազային վիճակում (27) հավասարման միջոցով։ Նման մի հավասարումով իոնի ազատ էներգիան լուծույթում կապվում է ակտիվության հետ։* XI *գլխում մենք կտանք այդ հավասարումը, վորպես ակտիվության գաղափարի սահմանում։ Այդ հավասարումը նույնն է ինչ վոր* V *գլխի (27) հավասարումը, բացի այն վոր նրանում պարցյալ ճնշման տեղ դրված է իոնների ակտիվությունը։ Այդ հավասարումը հետևյալն է՝*

$$\bar{F} = RT\ln(\gamma m) + C \qquad (22)$$

վորտեղ C *կոնստանտի մեծությունը կարելի յե ընտրել կամայաբար*

հարմարեցնելով այն ստանդարտ վիճակի հետ ինչպես այդ բացատրըված ե V գլխում:

Ակտիվության գործակցի յեվ դիսոցման իսկական աստիճանի նույնացնությունը թույլ ելեկտրոլիտների համար նոսր լուծույթներում:— *Իդեալական լուծույթը կարելի յե սահմանել վորպես մի լուծույթ, վորի մեջ ինգրեդիենտներից յուրաքանչյուրի ակտիվությունը հավասար ե նրա մոլյարնությանը: Կարելի յե իդեալականի մոտիկ վարք սպասել թույլ ելեկտրոլիտների նոսր լուծույթներում, քանի վոր այստեղ իոնների կոնցենտրացիաներն արտակարգ կերպով փոքր պետք ե լինեն, իսկ իոններն են հատկապես, վոր իրենց ելեկտրական լիցքերի շնորհիվ առաջացնում են ամենաուժեղ շեղումն իդեալականությունից: Չդիսոցված մոլեկուլները նոսր լուծույթներում նկատելի շեղում ցույց չեն տալիս իդեալականությունից:*

Թույլ թթվի դիսոցման համար, որինակ, մենք կունենանք հետևյալ հավասարակշռությունը

$$HA \rightleftarrows H^{+} + A^{-}, \qquad (23)$$

Հավասարակշռության մեջ

$$\bar{F}_{HA} = \bar{F}_{H^{+}} + \bar{F}_{A^{-}}. \qquad (24)$$

Լուծույթում գտնվող զանազան տեսակ մասնիկների մոլյարնությունները վորոշվում են հետևյալ կերպ՝ (1—α) m_0 չդիսոցված մոլեկուլների համար և α m_0՝ իոններից յուրաքանչյուրի համար:

Յեթե ընդունենք, վոր գործ ունենք իդեալական լուծույթի հետ, ապա (22) հավասարումը մասնիկներից յուրաքանչյուրի համար տալիս ե՝

$$\bar{F}_{HA} = l[(1-\alpha)m_0]\,C,+T$$
$$\bar{F}_{H^{+}} = RT\ln(\alpha m_0) + C, \qquad (25)$$
$$\bar{F}_{A^{-}} = RT\ln(\alpha m_0) + C.$$

Ելեկտրոլիտի լրիվ ազատ եներգիան լուծույթում մեկ մոլի համար հավասար ե տարբեր տեսակի մասնիկների ազատ եներգիաների գումարին՝

$$F = (1-\alpha)\,\bar{F}_{HA} + \alpha\bar{F}_{H^{+}} + \alpha\bar{F}_{A^{-}}. \qquad (26)$$

Համապատասխան մեծությունները տեղադրելով (24) և (25) հավասարումներից, ստանում ենք՝

$$F = 2RT\ln(\alpha m_0) + C'. \qquad (27)$$

Իսկ յեթե մենք թույլ ելեկտրոլիտի ակտիվությունը վորոշենք այնպես, ինչպես արինք ուժեղ ելեկտրոլիտների համար, այսինքն, հավասարեցնելով այն իր իոնների ակտիվությանը, մենք պետք ե ստանանք՝

$$F = 2RT\ln(\gamma m) + C'. \qquad (27a)$$

Կամայաբար վերցրած կոնստանտը C′ յերկու հավասարումների համար էլ պետք ե ընտրվի միևնույն յեղանակով: Այսպիսով մենք տեսնում ենք, վոր իդեալական լուծույթի համար (27) և (27a) հավասարումները պետք ե նույնը (իդենտիկ) լինեն: Թույլ ելեկտրոլիտի դեպքում ակտիվության գործակցի փոխարեն, առանց զգալի սխալի, կարելի յե ոգտվել դիսոցման աստիճանով, իսկ, այս դեպքում, ինչպես ասվեց՝ դիսոցման աստիճանը կարելի յե վորոշել բավական ստույգ կերպով: Այս հանգամանքի շնորհիվ ակտիվության գործակցով ոգտըվում են գլխավորապես ուժեղ ելեկտրոլիտների դեպքում, վորոնց համար դիսոցման աստիճանը, նույնիսկ յեթե մենք կարողանայինք վորոշել այն, մեզ վոչինչ չեր կարող տալ:

Ելեկտրոլիտների նոսր լուծույթների կարծրացման կետը յեվ ակտիվության գործակիցը.— *Կարծրացման կետի անկումը ջրային նոսր լուծույթների համար տրվում ե*

$$\Delta T = 1{,}858\ m. \qquad (28)$$

հավասարումով:

Յեթե m_0 թույլ ելեկտրոլիտի մոլյարնությունն ե, ապա լուծույթում գտնվում ե (1—α) m_0 մոլ չդիսոցված ելեկտրոլիտ և 2α m_0 մոլ իոններ: Հետևաբար ընդհանուր մոլյարնությունը հավասար կլինի (1+α) m_0: (28) հավասարումը կդառնա՝

$$\Delta T = 1858\,(1+\alpha)m_0. \qquad (29)$$

Իր ժամանակին Վանտ-Հոֆֆը նկատել եր ելեկտրոլիտների լուծույթների կարծրացման աննորմալ անկումը: Միևնույն կոնցենտրացիայով ելեկտրոլիտի և վոչ ելեկտրոլիտի լուծույթների կարծրացման կետերի անկումների հարաբերությունը նա նշանակել ե i տառով: Այս մեծությունը ստացել ե Վ ա ն տ Հ ո ֆ ֆ ի գ ո ր ծ ա կ ի ց անունը, վորը ըստ (29) արտահայտության հավասար ե՝

$$i = 1 + \alpha \qquad (30)$$

Սակայն այս հարաբերությունները իրավացի յեն միայն թույլ ելեկտրոլիտների նոսր լուծույթների համար: Ուժեղ ելեկտրոլիտների համար մենք պետք ե տեղադրենք ակտիվության գործակիցը: Այն ժամանակ բինար ելեկտրոլիտների շատ նոսր լուծույթների համար հավասարումն ստանում ե հետևյալ տեսքը[1])

$$dT = 3{,}72\ m\,d\ln(\gamma m). \qquad (31)$$

[1]) *Այս հավասարման արտածումը տես* L e w i s a R a n d a l l, Thermodynamics.

Հավասարակշռություններ, վորոնց մեջ մասնակցում են ջրի իոնները։ Ջուրը վորպես էլեկտրոլիտ։—*Այս գլխում մենք մինչև հիմա ջուրը դիտում եյինք վորպես միայն լուծիչ, բայց և այնպես, թույլ թթուների կամ հիմքերի աղերի ներկայությամբ, ջրի դիսոցումը ստանում ե շատ մեծ նշանակություն։*

Ջուրը դիսոցվում ե ըստ հետևյալ հավասարման

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H^+ + OH^-, \qquad (32)$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w\,. \qquad (32a)$$

Ջրի դիսոցման կոնստանտի արտահայտության մեջ ջուրը նկատվում ե վորպես մաքուր հեղուկ։ Այս յենթադրությունը լիապես արդարացի յե, յեթե վորևե այլ նյութեր բացակայում են։ 25° տեմպերատուրում K-ի նշանակությունը մոտավորապես 10^{-14} ե։ Սա նշանակում ե, վոր այն դեպքում, յերբ ուրիշ իոններ ներկա չեն՝ ջրածին և հիդրօքսիլ իոնների ակտիվություններն առանձին-առանձին հավասար են 10^{-7}-ի, վորովհետև դրական և բացասական իոնները պետք ե հավասար քանակություններով ներկա լինեն։ Քանի վոր 0,001 մոլայնությունից ցածր ամեն կոնցենտրացիայի համար γ կարելի յե ընդունել հավասար մեկի, ապա 10^{-7} ներկայացնում ե ջրածնի և հիդրօքսիլի գրամ-իոնների իսկական թիվը 1000 գրամ ջրում։ Գրամ-իոն ասելով հասկանում ենք գրամներով արտահայտված իոնի մոլեկուլար կշիռը։ Այսպես, օրինակ, հիդրօքսիլի մեկ գրամ-իոնը հավասար ե 17,008 գրամ։

Թթուների և հիմքերի բնորոշ հատկությունները կախված են՝ նրանց լուծույթներում դիսոցման հետևանքով գոյացած ջրածին և, համապատասխանորեն, հիդրօքսիլ իոններից։ Այս պատճառով ջուրը պետք ե վարվի և՛ վորպես թթու և՛ վորպես հիմք։ Սակայն մաքուր ջուրն այնքան քիչ ե պարունակում և՛ մեկ և՛ մյուս իոնները, վոր զգալի կերպով չի դրսևորում վո՛չ թթու վո՛չ հիմնային հատկություններ։

Շատ փոքր թվերը 10-ի բացասական աստիճանով արտահայտելու յեղանակը մի քիչ անհարմար կթվա միայն մինչև սովորություն դառնալը։ Սակայն նշանակման այս բացը լրացնելու նպատակով Զյորենսենը ջրածնի իոնի կոնցենտրացիայի համար մտցրել ե pH մեծությունը։ pH՝ ջ ր ա ծ ի ն-ի ո ն ի կ ո ն ց ե ն տ ր ա ց ի ա յ ի բ ա ց ա ս ա կ ա ն լ ո գ ա ր ի թ մ ն ե։ Այս նշանակումով լայնորեն օգտվում են ֆիզիկո-քիմիայի հետ առնչություն ունեցող գիտություններում։

$$pH = -\log m_{H^+}$$

32 աղյուսակը տալիս ե աղաթթվի և նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթների տարբեր կոնցենտրացիաներին համապատասխանող pH, [H+] և [OH−] նշանակությունները։ Ինչպես թթու, այնպես էլ հիմնային լուծույթների կոնցենտրացիաներն ընդունված ե բնութագրել [H+]-ի համապատասխան նշանակություններով։

Աղյուսակ 32.

[H+]	[OH−]	pH	
			HCl-ի *մոլայնությունը*
1	10^{-14}	0	1,2
10^{-1}	10^{-1}	1	0,125
10^{-2}	10^{-12}	2	0,0125
10^{-3}	10^{-11}	3	0,001
10^{-4}	10^{-10}	4	0,0001
10^{-5}	10^{-9}	5	0,00001
10^{-6}	10^{-8}	6	0,000001
10^{-7}	10^{-7}	7	*Մաքուր ջուր*
			NaOH-ի *մոլայնությունը*
10^{-8}	10^{-6}	8	0,000001
10^{-9}	10^{-5}	9	0,00001
10^{-10}	10^{-4}	10	0,0001
10^{-11}	10^{-3}	11	0,001
10^{-12}	10^{-2}	12	0,011
10^{-13}	10^{-1}	13	0,125
10^{-14}	1	14	1,3

Յերբ հաշվենք հավասարակշռությունները, վորոնց մեջ ջրի իոններն են մասնակցում, մենք գործ կունենանք սովորաբար չափավոր նոսր լուծույթների հետ (1,0 m պակաս)։ Բացի այդ, սովորաբար մենք կբավարարվենք միայն հաշվարկման արդյունքի մեծության կարգը վորոշելով։ Սա առանձնապես արդարացի յե, յեթե մենք հաշվարկում ենք ջրածին իոնի ակտիվությունը բուֆերային լուծույթներում կամ տիտրման իսկական վերջնակետը վորոշելիս։ Վերջին հաշվով ջրի և զանազան թույլ թթուների ու հիմքերի դիսոցման կոնստանտները, վորոնցով մենք օգտվելու յենք մեր հաշվարկումներում, կարող են նշանակալի սխալներ պարունակել։ Ուստի այս գլխի հետագա մասերում, բարդ ֆորմուլներից խուսափելու համար, ամեն տեղ ակտիվության բոլոր գործակիցները մենք կնդունենք հավասար մեկի։ Սովորաբար ակտիվության գործակիցները 0,5-ի և 1,0-ի միջև ընկած մեծություններ են, բացի այդ, ֆորմուլաներից նրանք հաճախ արտաքսվում են։ Հետևապես, մեր յենթադրությունը հաշվարկելի մեծության կարգի վրա չի անդրադառնա։ Սակայն, շփոթությունից խուսափելու համար, մենք կմտցնենք նոր սիմվոլ՝ (H+), վորը պետք ե արտահայտի ջրածին-իոնի և՛ մոլայնությունը և՛ ակտիվությունը, քանի վոր ակտիվության գործակիցը մենք ընդունում ենք հավասար մեկի։ Սակայն, վորպեսզի հավասարումները, վոր մենք դուրս ենք բերելու

միանգամայն ճիշտ լինեն, հարկավոր է միայն (H^+) սիմվոլը մեկնաբանել վորպես ակտիվություն՝ հավասարակշռության պայմանները արտահայտող հավասարումների մեջ և վորպես մոլյարություն՝ ստոյխիոմետրական հարաբերությունների մեջ։ Վորպես ստոյխիոմետրական փոխհարաբերությունների օրինակ՝ լուծույթներում մենք կնշենք հետևյալ ֆակտը. լուծույթում բոլոր դրական իոնների ընդհանուր մոլյարությունը միշտ պետք է հավասար լինի բացասական իոնների ընդհանուր մոլյարության։ Այս հավասարությունը պարզապես լուծույթի չեզոքության պայմանն է, վորը էլեկտրոքիմիական բոլոր տեսությունների հիմնական նախադրյալն է հանդիսանում։

Աղերն ընդհանրապես ուժեղ էլեկտրոլիտներ են, ուստի պետք է ընդունել, վոր նրանք լուծույթներում լրիվ դիսոցված են։ Աղը կարելի յե սահմանել, վորպես մի նյութ, վորը լուծված վիճակում գոյացնում է վորևե դրական իոն, բացի ջրածնի իոնից և վորևե բացասական իոն, բացի հիդրոքսիլ իոնից։ Վորպես սահմանում, վորը կիրառելի յե վոչ միայն ջրային լուծույթներին, այլ և լուծույթներին այլ լուծիչներում, կարող ենք ասել, թե թթուները նյութեր են, վորոնք ջրածին իոններ են անջատում իրենցից, իսկ հիմքերը նյութեր են, վոր միանում են ջրածին իոնների հետ։ Թթվի և հիմքի միջև յեղած փոխհարաբերությունը կարելի յե արտահայտել հետևյալ սխեմայով[1]).

$$\text{Թթու} \xrightarrow{H^+} \text{հիմք} \tag{33}$$

Ավելի նեղ սահմանումով, վորը կիրառելի յե միայն ջրային լուծույթներին, հիմքերը նյութեր են, վորոնք գոյացնում են հիդրոքսիլ իոններ։

Թույլ թթուներից կամ թույլ հիմքերից գոյացած աղերի հիդրոլիզը. Ուժեղ հիմքերից և թույլ թթուներից գոյացած աղերի լուծույթները ցույց են տալիս ալկալային ռեակցիա։ Քանի վոր ալկալային ռեակցիան ցուցում է ազատ հիդրոքսիլ իոնների ներկայությունը, պարզ է, վոր այդ իոնները լուծույթում պետք է գոյանան ջրից։

Վերը հիշված ջրի դիսոցման հավասարակշռման (32) հավասարումից մենք գիտենք, վոր լուծույթում հիդրոքսիլ իոնների կոնցենտրացիան կարող է ավելանալ միմիայն ջրածին իոնների կոնցենտրացիայի միաժամանակյա նվազումով։ Այս նվազումը կարող է տեղի ունենալ միմիայն ջրածին-իոններն աղի անիոնների հետ միանալու հետևանքով։ Այսպես գոյացած չդիսոցված թթուն թթվային հատկություններ ցույց չի տալիս։ Յեթե մենք գործ ունենք ուժեղ թթվից և թույլ հիմքից գոյացած աղի հետ, ապա նրա լուծույթը թթու ռեակցիա յե

[1]) Brönsted. Zeit. physik. Chem **108**,192 (1924).

տալիս։ Բացատրությունը միանգամայն նման է վերը բերածին, այն տարբերությամբ միայն, վոր այստեղ ջրածին և հիդրոքսիլ իոնները փոխանակվում են իրենց դերերով։

Հիդրոլիզի տիպական ռեակցիա յե հետևյալը՝

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + Cl^- \tag{34}$$

Այս ռեակցիայի եյությունը յերևում է հետևյալ քիմիական հավասարակշռությունից՝

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH, \tag{34a}$$

վորը կապված է ջրի դիսոցման հավասարակշռության հետ [հավասարում (32)]։

Աղի հիդրոլիզի հավասարակշռությունը հեշտ է հաշվարկել։ Ուսումնասիրենք այժմ ուժեղ հիմքից և թույլ թթվից գոյացած BA աղի դեպքը։ Հավասարակշռության մեջ լուծույթում, բացի ջրից, ներկա յեն BA^{+-}, OH^- իոնները և չդիսոցված HA թթուն։ Մենք ունենք հետևյալ հավասարակշռությունը։

$$H^+ + A^- \rightleftarrows HA, \tag{35}$$

$$\frac{(HA)}{(H^+)\,A^-)} = \frac{1}{K_A}, \tag{35a}$$

այլ և ջրի դիսոցման հավասարակշռությունը՝

$$(H^+)\,(OH)^- = K_w$$

Թող m_0 ներկա աղի ընդհանուր մոլյարությունը լինի (հաշված այն յենթադրությամբ, վոր ամբողջ աղը գտնվում է չդիսոցված մոլեկուլների ձևով). այն ժամանակ հիդրոլիզի աստիճանը h վորոշվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$hm_0 = (HA) = (OH^-), \tag{36}$$

ըստ վորում՝

$$(1-h)m_0 = (A^-). \tag{37}$$

(32 a), (36) և (37) հավասարումներից (H^+), (H^-) և (HA) նշանակությունները (35 a) հավասարման մեջ տեղադրելով ստանում ենք՝

$$\frac{hm_0}{\frac{K_w}{hm_0}(1-h)m_0} = \frac{1}{K_A} \tag{38}$$

կամ

$$\frac{h^2m_0}{1-h} = \frac{K_w}{K_A}. \tag{39}$$

Նման մի հավասարում է ստացվում նաև թույլ հիմքով և ուժեղ թթվով գոյացող աղերի համար.

$$\frac{h_2m_0}{1-h} = \frac{K_w}{K_B}. \tag{40}$$

Ինչպես յերևում է հիդրոլիզի յենթարկված աղի հարաբերական բաժինը յերկու դեպքում էլ պետք է աճի լուծույթի նոսրացման հետ:

Այն դեպքում, յերբ աղը գոյացել է թույլ թթվից և թույլ հիմքից, հիդրոլիզի աստիճանի համար ստացվում է մի քիչ տարբեր արտահայտություն:

Թթվի և հիմքի դիսոցման հավասարակշռության պայմանները, համապատասխանորեն, արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$\frac{(HA)}{(A+)} = \frac{(H+)}{K_A}, \qquad (41)$$

$$\frac{(BOH)}{(B+)} = \frac{(OH^-)}{K_B}. \qquad (42)$$

Բազմապատկելով (41)-ը (42)-ով և արտաքսելով (H^+) և (OH^-) (32a) հավասարման օգնությամբ, ստանում ենք՝

$$\frac{(HA)\,(BOH)}{(A^-)\,(B+)} = \frac{K_W}{K_A K_B}. \qquad (43)$$

Այս դեպքում հնարավոր են հիդրոլիզի յ ե ր կ ո ւ աստիճաններ, վորոնք վորոշվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$h_A\, m_0 = (HA), \qquad (44)$$

$$h_B\, m_0 = (BOH). \qquad (45)$$

Սրա հետ մեկտեղ, քանի վոր ջրածնի և հիդրօքսիլի բոլոր իոնները պետք է ստացվեն ջրից, մենք ունենք հետևյալ ստոյխիոմետրական հարաբերությունը.

$$(H+)+(HA)=(OH^-)+(BOH). \qquad (46)$$

Վորոհետև մենք ընդունում ենք, վոր գործ ունենք թույլ թթվի և թույլ հիմքի հետ, ջրածին-իոնի և հիդրօքսիլ-իոնի մոլյարությունները պետք է չափազանց փոքր լինեն, ուստի նրանց գործնականորեն արհամարհելով կստանանք՝

$$(HA)=(BOH), \qquad (46a)$$

$$\text{կամ } h_A^- = h_B^+, \qquad (47)$$

Այն ժամանակ (43), (44) և (45) հավասարումներից ստանում ենք

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_w}{K_A K_B} \qquad (48)$$

Հարկավոր է նշել, վոր m_0-ն (48) հավասարումից դուրս է ընկնում, այնպես վոր այս դեպքում հիդրոլիզի աստիճանը կախում չունի աղի կոնցենտրացիայից:

Ուժեղ թթվից և թույլ հիմքից գոյացած աղի լուծույթի ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան տրվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$(H+) = h m_0, \qquad (49)$$

Ուժեղ հիմքի և թույլ թթվի աղի լուծույթի համար ունենք՝

$$(H^+) = \frac{K_w}{h_B\, m_0}. \qquad (50)$$

Հիմքի բաշխումը յերկու թթուների միջև:— Այս պրոբլեմն առաջներում կարևոր նշանակություն ունեցող հարց է համարվել: Քանի վոր աղերն ուժեղ կերպով դիսոցված են, ապա հարցի լուծումը հանգում է յերկու թթուների դիսոցման աստիճանները գտնելուն, յերբ նրանք ներկա յեն միատեղ և վորոշ քանակությամբ հիմքի հետ միասին: Այս դեպքի համար մենք ունենք հետևյալ ստոյխիոմետրական հարաբերությունը.

$$(B^+)+(H^+)=(A_1^-)+(A_2^-): \qquad (51)$$

Հարցը հետաքրքրություն ունի միայն այն դեպքում, յերբ նա վերաբերում է յերկու թույլ թթուների: Մոտավորապես կարելի յե համարել, վոր

$$(B^+)=(A_1^-)+(A_2^-):$$

Թթուների դիսոցման համար (35a) հավասարման հիման վրա ունենք

$$(H^+) = \frac{1-\alpha_1}{\alpha_1} K_1, \qquad (52)$$

$$(H^+) = \frac{1-\varkappa_2}{\alpha_2} K_2 \qquad (52a)$$

և

$$(A_1^-) = \alpha_1 m_1, \qquad (53)$$

$$(A_2^-) = \alpha_2 m_2, \qquad (53a)$$

վորտեղ m_1 և m_2 առաջին և համապատասխանորեն, յերկրորդ թթվի ընդհանուր մոլյարություններն են լուծույթում:

Բերած հավասարումներից կարելի յե հեշտությամբ արտաքսել (H^+), (A_1^-) և (A_2^-) և այնուհետև α_1-ի ու α_2-ի նշանակությունները կարելի յե գտնել, յեթե հայտնի յեն (B^+)-ի, K_1-ի և K_2-ի թվական նշանակությունները: Յերկու հիմքերի միջև մեկ թթվի բաշխման հարցը հանգում է՝ հաշվարկման նույն յեղանակով յերկու հիմքերի դիսոցման աստիճանները գտնելուն:

Ամֆոտեր նյութեր:— Մի քանի նյութեր ունեն ինչպես թթու,

այնպես էլ հիմնային հատկություններ։ Այսպիսի նյութերի դիսոցումը կարելի յե պատկերացնել հետևյալ հավասարումներով

$$H^+ + XOH^- \rightleftarrows HXOH \rightleftarrows HX^+ + OH^-, \qquad (54)$$

$$\frac{(H^+)\,(XOH^-)}{(HXOH)} = K_A\,, \qquad (54a)$$

$$\frac{(HX^+)\,(OH^-)}{(HXOH)} = K_B\,, \qquad (54б)$$

Նման ելեկտրոլիտների տիպական օրինակ ե ալյումինիումի հիդրօքսիդը՝

$$Al\,(OH)_2^+ + OH^- \rightleftarrows Al\,(OH)_3 \rightleftarrows Al\,(OH)_2O^- + H^+.$$

Զանազան տեսակի մասնիկների եքզակտ ֆորմուլները հնարավոր չե վորոշել, վորովհետև նրանց հիդրատացման աստիճանը հայտնի չե։ Ակնահայտ ե վոր, ջրի դիսոցման հավասարակշռության գոյության շնորհիվ, ամֆոտեր նյութը կամ ամֆոլիտը չի կարող փոքր ի շատե նշանակալի աստիճանով ցույց տալ միաժամանակ և թթու և հիմնային հատկություններ։

Խոշոր իոնների հատկությունները։ Իզոելեկտրիկ կետը։— Յերևակայենք, թե լուծույթում մոլեկուլ կա, վոր բաղկացած ե մեծ թվով ատոմներից, և այդ ատոմների թվում կան իոնանալու ընդունակ ջրածին-ատոմներ և հիդրօքսիլ-խմբեր։ Յեթե իոնանալու ընդունակ այդ ատոմները մոլեկուլների ներսում բավականաչափ հեռու յեն միմյանցից, ապա նրանցից յուրաքանչյուրն իոնանում ե անկախ մյուսներից և ջրածին ու հիդրօքսիլ իոնների հավասարակշռությունն ամֆոտեր մոլեկուլների հետ, կարտահայտվեն (54a) և համապատասխանորեն (54б) հավասարումներով։ Ըստ յերևույթին այսպիսի խոշոր մոլեկուլները լուծույթում չեն կարող լինել չդիսոցված վիճակում։ Նրանց լուծելիությունը բնույթով ելեկտրաքիմիական պետք ե լինի. նա պետք ե պայմանավորված լինի այն բանով, վոր ջրի մոլեկուլները ձգվում են իոններին կամ լիցքերին, վորոնք հանդես են գալիս մոլեկուլի այն կետերում, վորտեղից իոններն անջատվել են։ Այդպիսի նյութերի համար լուծելիության մինիմումը պետք ե համապատասխանի նրանց մոլեկուլների մինիմալ դիսոցմանը։ Անկախ K_A և K_B կոնստանտների մեծությունից՝ մինիմալ դիսոցումը պետք ե տեղի ունենա այն պայմանով, վոր

$$(HX^+) = (XOH^-) \qquad (55)$$

(54a) և (55б) հավասարումների օգնությամբ կարելի յե ցույց տալ, վոր այս պայմանն իրականանում ե, յերբ լուծույթին թթու կամ հիմք ավելացնելու միջոցով ջրածին իոնների կոնցենտրացիան հավասարեցվում ե հետևյալ մեծության.

$$(H^+) = \sqrt{\frac{K_A \cdot K_w}{K_B}}. \qquad (56)$$

Այս պայմանով մոլեկուլի ընդհանուր լիցքը հավասար ե զերոյի և այդ հանգամանքի շնորհիվ նա չի կարող անցնել լուծույթ, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ նա գտնվում ե ելեկտրական դաշտում։ Ջրածին իոնների այս կոնցենտրացիան, վորում մոլեկուլի ընդհանուր լիցքը հավասար ե զերոյի, կոչվում ե իզոելեկտրիկ կետ։

Սպիտակուցները նստեցնելու համար սովորաբար ջրածին իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում հասցնում են իզոելեկտրիկ կետին։ Այս պայմանը նպաստում ե նստեցման, վորովհետև իզոելեկտրիկ կետը հանդիսանում ե նաև մինիմալ լուծելիության կետ։ Խոշոր ամֆոտեր մոլեկուլներ ունեցող նյութերի լուծելիության բացատրությունը սերտ կապված ե մոլեկուլի օրիենտման հետ ֆազերի միջերեսում, վորի մասին մենք խոսեցինք VIII գլխում։

Խոշոր ամֆոտեր մոլեկուլների հատկությունների մասին արած մեր յենթադրությունները, ըստ յերևույթին, փոքր ի շատե իրականանում են ելեկտրոլիտիկորեն լուծվող կոլոիդների դեպքում։

Սպիտակուցների մոլեկուլներն ամֆոտեր հատկություններ ունեն, ուստի և ցույց են տալիս ուռչում (հիդրատացիա) և դիսպերսում (լուծելիություն) ջրի մեջ. այս հատկությունները փոփոխվում են ջրածին իոնների կոնցենտրացիայի փոփոխման հետ մեկտեղ։ Ջրածին իոնների վորոշ կոնցենտրացիայում, վորը կարելի յե ընդունել վորպես նրանց իզոելեկտրիկ կետ, այս յերկու հատկություններն ունեն մինիմում։ Խոշոր մոլեկուլները, ի հարկե, օպտիկորեն հոմոգեն լուծույթներ չեն, քանի վոր նրանց մոլեկուլներն իրենց չափսերով մոտենում են միկրոսկոպիական տեսանելիության սահմանին։

Օճառներն ամֆոտեր նյութեր չեն, սակայն, ինչպես յերևում ե, նրանց բացասական իոնները ներկայացնում են իոնների և չեզոք մոլեկուլների ագրեգատներ։ Այսպիսի գոյացությունը կոչվում ե միցել։ Կոլլոիդ մետաղների կայունությունը հավանորեն, պարտական ե ելեկտրոլիտների հետքերի ներկայության։ Իոնների միայն մի տեսակն ե ադսորբցվում (բացասական կամ դրական), կոլլոիդ մասնիկների կողմից և այդպես գոյանում են լիցքավորված կոլլոիդ մասնիկներ։ Նրանց լիցքերը փոփոխվում են ներկա աղերի

կոնցենտրացիայի փոփոխումից և մետաղները կարող են նստեցվել կոլլոիդ լուծույթից՝ սրա մեջ կոլլոիդ մասնիկների լիցքերը չեզոքացնելու համար անհրաժեշտ կոնցենտրացիաներով վորոշ իոններ մտցնելով: Այս յերևույթը նման է ամֆոլիտների նստեցմանը իզոէլեկտրիկ կետում: Կարելի յեր սպասել, վոր ներմուծած էլեկտրոլիտից կոլլոիդ մասնիկն ադսորբում է այն իոնները, վորոնց լիցքերը հականշան են իր լիցքերին, բայց ադսորբցիան կախված չէ միայն լիցքի նշանից: Իոնների ադսորբցիան կախված է սպեցիֆիկ քիմիական եֆֆեկտներից վորոնց պատճառով, յերբեմն նույնիսկ ադսորբվում են մասնիկների լիցքին նույնանիշ իոններ՝ հակառակ էլեկտրոստատիկ վանման ուժերին: Սա առաջացնում է կոլլոիդ լուծույթի կայունություն, քանի վոր կոլլոիդ մասնիկների լիցքը ձգտում է պահել մասնիկները վորոշ տարածության վրա մեկը մյուսից, վորովհետև վանման ուժերը խոչընդոտ են դառնում նրանց միմյանց մոտենալու: Տեղի յե ունենում ադսորբցիայի հավասարակշռություն, վորը նման է դիսոցման հավասարակշռության և ադսորբվում է լուծույթում պարունակված իոնների միայն վորոշ բաժինը: Այդ բաժինը փոփոխվում է նույնիսկ միևնույն վալենցի տարբեր իոնների համար, այնպես, վոր աղերի ընդհանուր կոնցենտրացիան, վորը պետք է ստեղծել լուծույթում, վորպեսզի կոլլոիդ մետաղը նստեցվի, տարբեր աղերի համար տարբեր է, յեթե մինչև անգամ սրանք գոյացած են միանման վալենց ունեցող իոններից: Հիմք կա յենթադրելու, վոր իոնների հիդրատացման աստիճանը նշանակալիորեն ազդում է նրանց կոագուլյող ընդունակության վրա. ամենաուժեղ հիդրատացված իոնները հանդես են բերում ամենափոքր եֆֆեկտիվություն նստեցման տեսակետից: Կոլլոիդը նստեցնելու ընդունակությունը շատ նշանակալի աստիճանով կախված է ադսորբող իոնի լիցքից: Այսպես, օրինակ, արզենի սուլֆիդը, վորը հանդես է գալիս, վորպես բացասական լիցք ունեցող կոլլոիդ, նստեցվում է կալցիումի աղի շատ ավել փոքր քանակությամբ, քան թե նույն նստեցման համար նատրիումի աղ է պահանջվում: Այս յերևույթը հեշտ է հասկանալ: Բազմավալենտ իոնների ավելի ուժեղ էլեկտրական դաշտերի առկայությունը պայմանավորում է կոլլոիդ մասնիկները կոագուլելու նրանց ավելի մեծ եֆֆեկտիվությունը: Մի քանի հեղինակների կարծիքով՝ առանձին իոնների կոագուլյող կարողությունը համեմատական է նրանց լիցքերի քառակուսուն: Յեթե մեկ դրականորեն լիցքավորված կոլլոիդ խառնվում է մեկ բացասականորեն լիցքավորված կոլլոիդի հետ, ապա նրանք նստեցնում են միմյանց:

Հարկավոր է նկատի ունենալ, վոր կոլլոիդի վարքի պատկերը, վոր մենք հիմա տվեցինք, վերին աստիճանի պարզեցրած է: Կոլլոիդների մեծ մասը չափազանց բարդ և փոփոխական նյութեր են, և նրանց

հատկությունները հասարակ թեորիայով ամբողջովին բացատրել չի կարելի: Բիչ առաջ շարադրած թեորիան, իհարկե, իոններ բոլորովին չպարունակող կոլլոիդ լուծույթներին, ինչպես, օրինակ, օսլայի լուծույթին, կիրառել չի կարելի: Վոչ էլեկտրոլիտիկորեն լուծվող կոլլոիդները, սովորաբար ունեն փխրուն ստրուկտուրով խոշոր մոլեկուլներ, վորոնք պոլիմերանալու և լուծույթի մոլեկուլների հետ կոմպլեկսներ գոյացնելու հակում ունեն: Լուծված մարմնի և լուծիչի մոլեկուլների միջև գոյություն ունեցող այս ձգողությունն է, վոր հարկադրում է կոլլոիդներին դիսպերսված վիճակում մնալու լուծույթում: Ըստ յերևույթին ժել կոչվող նյութերի դասը պատկանում է այս տիպին:

Լուծիչի հետ ցեղակցություն ունեցող կոլլոիդները սովորաբար ընդունված է անվանել լիոֆիլներ: Ընդհակառակը. այնպիսի կոլլոիդները, ինչպիսիք մետաղների զոլերն են, կոչվում են լիոֆոբներ սրանով ցանկանալով ընդգծել, վոր ձգողական ուժերը կոլլոիդի և դիսպերսիոն միջավայրի միջև բացակայում են:

«Լիոֆոբ կոլլոիդ» տերմինը տրամաբանորեն շիտակ չէ, գոնե մետաղների զոլերի վերաբերմամբ: Նա գործածության մեջ է մտել այն ժամանակ, յերբ օրինակ, վոսկու զոլը բաղկացած եր համարվում վոսկու մասնիկներից, վորոնք դիսպերսված լինելով մաքուր ջրի մեջ, իբր թե կրում են միևնույն նշանի լիցք: Ներկայումս յեկել են այն յեզրակացության, վոր վոսկու մասնիկների լիցքը պայմանավորված է ադսորբված իոններով և յուրաքանչյուր ադսորբված իոնին լուծույթում համապատասխան հակառակ նշանի մյուս ազատ իոն կա: Հավանական է, վոր «լիոֆոբ» տերմինն ամենայն իրավունքով կարելի յե կիրառել այնպիսի կոլլոիդներին, ինչպիսին է, օրինակ, նատրիումի քլորիդի կոլլոիդ լուծույթը բենզոլի մեջ:

Յեթե լիոֆիլ կոլլոիդը, այսպես կոչված լիոֆոբ կոլլոիդին է ավելացվում, սովորաբար վերջինիս կայունությունը բարձրանում է: Այս եֆֆեկտը հավանաբար պարտական է այն բանին, վոր լիոֆոբ կոլլոիդի մասնիկները պարուրվում են լիոֆիլ նյութով: Լիոֆիլ նյութերը, վորոնք բարձրացնում են լիոֆոբների կայունությունը, ստացել են պաշտպանող կոլլոիդներ անունը:

Բուֆերային լուծույթներ:— Յենթադրենք, թե հազար գրամ ջրի մեջ լուծում ենք մեկ մոլ նատրիումի ացետատ և մեկ մոլ քացախական թթու: Նատրիումի ացետատը մենք համարում ենք լրիվ դիսոցված: Իսկ քացախական թթվի դիսոցման կոնստանտը համաձայն 31 աղյուսակի, $1,8.10^{-5}$ է: Այս պատճառով մենք կարող եյինք սպասել, վոր, նույնիսկ նատրիումի ացետատի բացակայությամբ, նա պետք է դիսոցվի վոչ ավելի քան մեկ տոկոսով, իսկ նատրիումի ացետատից գոյացած ացետատ-իոնի ներկայությամբ նրա դիսոցումն ի հարկե,

պետք է ավելի նվազի։ Այ պատճառով, ընդունելով, որ ակտիվության գործակիցները հավասար են 1-ի, տարբեր տեսակի մասնիկների կոնցենտրացիաները հետևյալը կլինեն.

$$(Na^+)=1$$

$$(A^-)=1 \qquad (57)$$

$$(HA)=1$$

Հիմա հաշվենք ջրածին-իոնների ակտիվությունը։ Նա պետք է որոշվի քացախական թթվի իոնացման հավասարակշռությամբ, որը կարելի յե գրել հետևյալ կերպ.

$$(H^+)=\frac{(HA)}{(A^-)}\cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}. \qquad (58)$$

(57) հավասարումից համապատասխան արժեքները տեղադրելով այստեղ գտնում ենք՝

$$(H^+)=1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Հիմա յենթադրենք, թե մենք լուծույթին ավելացրել ենք նատրիումի հիդրօքսիդի կես մոլ։ Վերջինս քացախական թթուն նատրիումի ացետատի կվերածի։ Անհրաժեշտ է որոշել, թե որքան լրիվ կընթանա այս ռեակցիան։ Սրա համար մենք կարող եյինք (58) և ջրի դիսոցման (32a) հավասարումներից կազմել հավասարումների մի սիստեմ և լուծելով այն, ճշտիվ հաշվել՝ 0,5 մոլ նատրիում հիդրօքսիդ ավելացնելուց հետո ստացված կոնցենտրացիաները։ Սակայն, ավելի պարզ պատկերացում այն մասին, թե ինչ է տեղի ունենում լուծույթում, տալիս է դատողության հետևյալ յեղանակը։ Յենթադրենք, թե քացախական թթվի մոլի կեսը ռեակցել է, գոյացնելով նատրիումի ացետատ. այդ ժամանակ մենք կունենանք՝

$$(A^-)=1{,}5$$

$$(HA)=0{,}5$$

Տեղադրելով, առաջվա պես (58) հավասարման մեջ, գտնում ենք

$$(H^+)=0{,}6 \cdot 10^{-5}$$

մյուս կողմից, յեթե՝

$$(H^+)=0{,}6 \cdot 10^{-5},$$

ապա

$$(OH^-)<2{,}0 \cdot 10^{-9}:$$

Սա ցույց է տալիս, որ լուծույթում փոքր ի շատե համարելի քանակությամբ նատրիումի հիդրօքսիդ մնալ չի կարող։ Նատրիումի ացետատի գոյացման ռեակցիան գործնականորեն այսպիսով հասավ մինչև վերջը։

Նատրիումի ացետատ և քացախական թթու պարունակող մեր լուծույթին կես մոլ ուժեղ հիմք ավելացնելը ջրածին իոնի ակտիվության մեծությունը փոխեց՝ $1{,}8 \cdot 10^{-5}$-ից մինչև $0{,}6 \cdot 10^{-5}$։

Այս փոփոխությունը հազիվ թե հնարավոր լինի հայտնաբերել սովորական քիմիական մեթոդներով։ Այսպիսով, բուֆերային լուծույթն իր թթվությունը կամ ալկալայնությունն անփոփոխ պահելու ընդունակություն ունի։ Անհրաժեշտ է նշել, որ բուֆերային լուծույթն իր թթվությունը կամ ալկալայնությունը պահպանում է շատ նեղ սահմաններում։ Յեթե մենք լուծույթին, որի մասին քիչ առաջ խոսվեց, ավելացնեյինք մեկ մոլ նատրիումի հիդրօքսիդ, ապա քացախական թթվի կոնցենտրացիան կհավասարվեր 0-ի և դրանից հետո, ինչպես յերևում է (58) հավասարումից, ջրածին իոնների կոնցենտրացիան կարող կլիներ անսահմանափակ կերպով փոփոխվել։

Թույլ թթու և նրա նատրիումի աղ պարունակող լուծույթի տվյալ քանակությամբ թթու կամ հիմք ավելացնելը կառաջացնի, ինչպես ջրածին այնպես էլ հիդրօքսիլ-իոնների ակտիվությունների միևնույն տոկոսային փոփոխություն, անկախ (H^+)-ի թվական մեծությունից։ $(H^+)=10^{-5}$-ից մինչև $(H^+)=10^{-9}$ ինտերվալում, որտեղ լուծույթում պարունակված ջրածին և հիդրօքսիլ-իոնների քանակությունները բավական փոքր են, այս իոններից յուրաքանչյուրի ակտիվության կրկնակի և նույնիսկ յեռակի փոփոխումները գործնականորեն միանգամայն աննշան են. դրանով էլ բացատրվում է լուծույթի թթվայնության և ալկալայնության առյերևութական «հաստատությունը։

Բուֆերային գործողությունը մեծագույն կարևորություն ունի որովհետև նա ապահովում է հեղուկների չեզոքությունը կենդանի օրգանիզմներում։ Այսպես, շնորհիվ արյան մեջ ներկա բիկարբոնատների և ածխածնի բիօքսիդի այլև HPO_4^- և $H_2PO_4^-$ իոնների, ջրածնի իոնի ակտիվությունը պահվում է 10^{-7}-ին մոտ։

Ինդիկատորներ։— Ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան մեծ աստիճանի ճշտությամբ կարելի յե որոշել ջրածնե-էլեկտրոդի միջոցով, որի մասին մենք կխոսենք XI գլխում։ Այս նպատակի համար ջրածնե-էլեկտրոդն առաջարկված է յեղել համեմատաբար մոտ անցյալում։ Բացի այս, նրա կիրառման համար բավականին բարդ էլեկտրական սարքավորում է պահանջվում։ Ռեակցիայի վերջանալը որոշելու ստան-

գաբա մեթոդը ծավալային անալիզում քիմիական ինդիկատորներից օգտվելն է։ Ինչպես մենք արդեն ասել ենք, ինդիկատորները շատ էլ զգայուն չեն։ Գունավորման փոփոխումն առաջացնելու համար, պետք է ջրածին իոնների կոնցենտրացիան փոփոխել մի քանի անգամ։ Ինդիկատորները ցույց են տալիս, վոչ ավելի, քան ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի մեծության կարգը։ Սովորաբար ինդիկատորները բարդ օրգանական միացություններ են, վորոնք ունեն թույլ թթվի հատկություններ։ Ալկալային միջավայրում ինդիկատորներն աղ են գոյացնում։ Ներմոլեկուլային վերախմբավորումների հետևանքով տեղի յե ունենում կլանման սպեկտրի տեղաշարժ և թթվից աղի փոխվելու պրոցեսում ինդիկատորը փոխում է իր գույնը։ Գունավորման փոփոխության մոմենտը համընկնում է թթուն աղի փոխարկման պրոցեսի վորոշ ստադիայի հետ։ Մի քանի ինդիկատորներ, օրինակ, մեթիլ-օրանժը, գունավորման յերկու փոփոխում ունեն. սակայն այսպիսի ինդիկատորները վոչ կատարելապես բավարար են։ Գործնական նպատակների համար ինդիկատորը կարելի յե սահմանել, վորպես մի նյութ, վորը վոչ մեծ քանակություններով ներկա գտնվելով լուծույթում փոխում է իր գունավորումը՝ ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի փոփոխման վորոշ սահմաններում։

Ինդիկատորների ցուցակը և գունավորման փոփոխումների սահմանները տրված են 33 աղյուսակում։

Աղյուսակ 33. Ինդիկատորներ

Գունավորման փոփոխումը տեղի յե ունենում ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի ստորեվ ցույց տված սահմաններում.

Ինդիկատոր	pH	Գունավորման փոփոխումը (թթու—հիմք)
Մեթիլ-օրանժ	3,1—4,4	Վարդագույն—դեղին
Մեթիլ-րոտ	4,2—6,3	Կարմիր—դեղին
Նեյտրալ-րոտ	6,8—8,0	Կարմիր—դեղին
Ֆենոլ-ֆտալեյին	8,3—10	Անգույն—կարմիր
Թիմոլ-ֆտալեյին	9,3—10,5	Անգույն—կապույտ

Թթուների յեվ հիմքերի տիտրումը։— Ուժեղ թթվի տիտրումը ուժեղ հիմքով կամ ընդհակառակը՝ շատ հասարակ պրոցես է և ինդիկատորի ընտրությունն այնքան էական չէ, յեթե միայն նրա գունավորման փոփոխումը տեղի յե ունենում $(H^+)=10^{-4}$ և $(H^+)=10^{-10}$ սահմաններում։

Վորպես օրինակ, ուսումնասիրենք նատրիումի հիդրոքսիդի տիտրումը նորմալ աղաթթվով։ Յեթե ընդունենք, վոր լուծույթի ընդհանուր ծավալը տիտրման վերջում հավասար կլինի 0,1 լիտրի, ապա թթու ավելացնելուց՝ ջրածին-իոնի ակտիվությունը դանդաղորեն կփոխվի մինչև վոր նատրիումի հիդրոքսիդի քանակությունը նվազի մինչև 10^{-5} մոլի, ինչ վոր համապատասխանում է $(H^+)=10^{-10}$։ Դրանից հետո նորից 0,01 սմ³ թթվի ավելացումը կառաջացնի ջրածին-իոնի ակտիվության փոխարկում մինչև 10^{-4}։

Մյուս կողմից, թույլ թթուն ուժեղ հիմքով, կամ թույլ հիմքը ուժեղ թթվով տիտրելիս՝ ինդիկատորի ընտրությունը մեծ զգուշություն է պահանջում։ Սովորաբար գործածվող ինդիկատորների գունավորումների փոփոխումը տեղի յե ունենում $(H^+)=10^{-4}$ և $(H^+)=10^{-10}$ սահմաններում. այդ մոմենտում լուծույթում ներկա յեղող ջրածին կամ հիդրոքսիլ իոնների քանակությունն արհամարհելի յե։ Գերտիտրելու վոչ մի վտանգ չի կարող լինել, յեթե տիտրումն ընդհատենք գունավորման փոփոխման հենց մոմենտին։ Ընդհակառակը, յեթե անհամապատասխան ինդիկատորներ գործածվեն վտանգ կլինի, վոր տիտրումը կվերջանա ավելի շուտ, քան պետք է։ Քննարկենք թույլ թթվի տիտրումը նատրիումի հիդրոքսիդով։ $(H^+)=10^{-4}$ մինչև $(H^+)=10^{-10}$ ինտերվալում մենք ունենք

$$(Na^+)=(A^-)$$

հավասարումը, յեթե միայն լուծույթն ուրիշ իոնների նշանակալի քանակություն չի պարունակում։ Սակայն եքզակտ տիտրման դեպքում, նատրիում իոնի մոլայնությունը պետք է հավասար լինի թթվի ընդհանուր մոլայնության և լուծույթում կարող է դեռ չդիսոցված թթվի վորոշ քանակություն ներկա գտնվել։ Թթվի դիսոցման հավասարակշռության հավասարումը կարելի յե գրել հետևյալ կերպ.

$$\frac{(HA)}{(A^-)}=\frac{(H^+)}{K_A}: \qquad (59)$$

(59) հավասարումը ցույց է տալիս, վոր թթվի չտիտրված բաժինը հավասար է ջրածին-իոնի ակտիվության և թթվի դիսոցման կոնստանտի քանորդին։ Ուստի սովորական ծավալային անալիզում սպասելի ճշտությունն ստանալու համար, հարկավոր է ինդիկատորն ընտրել այնպես, վոր $(H^+)/K_A$ հարաբերությունը 10^{-3}-ի հավասար լինի կամ դրանից ավելի փոքր լինի։

Նման արտահայտություն է ստացվում և թույլ հիմքը ուժեղ թթվով տիտրելու դեպքում.

$$\frac{(BOH)}{(B^+)}=\frac{(OH^-)}{K_B}=\frac{K_w}{(H^+)K_B} \qquad (60)$$

Հիդրոլիզի վերաբերյալ արած կշռադատումների հիման վրա, կա-

րելի յե յեզրակացնել, վոր թույլ թթուն թույլ հիմքով չի կարելի տիտրել:

pH-ի վորոշման հիպոթետիկ բնույթը: Յերբ մենք այս գլխի սկզբում ակտիվության գործակցի գաղափարը մտցրինք, նույն տեղում ընդգծեցինք, վոր փորձնական ճանապարհով կարելի յե վորոշել ակտիվության գործակիցների միջին մեծությունները, իոնների զույգի համար: Ջրածին-իոնի ակտիվության մասին վերը բերած դատողությունների կապակցությամբ այդ հանգամանքը հարկավոր ե միանգամ էլ ընդգծել: Անկախ այն բանից, թե վոր մեթոդով օգտվենք ջրածին-իոնի «կոնցենտրացիան» վորոշելու համար, միակ մեծությունը, վոր մատչելի յե անմիջական վորոշման, դա ջրածին-իոնի և նրա հետ կապված իոնի միջին ակտիվությունն ե: Այս մեծությունից ջրածին իոնի անհատական ակտիվությունը հաշվարկելիս, հարկ ե լինում դիմել զանազան յենթադրությունների: Այս յենթադրությունների բնույթի մասին մանրամասնորեն մենք կխոսենք XI գլխում:

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Նատրիումի սուլֆատի ջրային լուծույթը պարունակում ե 20% Na_2SO_4 ըստ կշռի: Նրա խտությունը 20°-ում հավասար ե 1,1915-ի: Արտահայտել կոնցենտրացիան հետևյալ ձևերով՝

ա) գրամներով 100 գրամ լուծիչի մեջ, բ) մոլար բաժիններով, գ) մոլայնությամբ ըստ կշռի, դ) ծավալային նորմալությամբ և ե) ծավալային մոլայնությամբ:

2. $MgSO_4$-ի լուծույթի ծավալային մոլայնությունը 0,169 ե և խտությունը 1,0186: Հաշվարկել մոլայնությունը ըստ կշռի:

3. Արծաթի քլորիդի լուծելիությունը հավասար ե 10^{-5} մոլի մեկ լիտրում: Հաշվարկել արծաթի քլորիդի լուծելիությունը կալիումի նիտրատի 0,1 մոլար լուծույթում, կալիումի քլորիդի 0,1 մոլար լուծույթում և կալիումի սուլֆատի 0,02 մոլար լուծույթում:

Պատասխան՝ $1{,}25\cdot10^{-5}$, $1{,}56\cdot10^{-9}$, $1{,}2\cdot10^{-5}$.

4. Բարիումի սուլֆատի լուծելիությունը հավասար ե 10^{-5} մոլի մեկ լիտրում: Բարիումի կարբոնատի լուծելիությունը հավասար ե 5.10^{-5} մոլի մեկ լիտրում: Հաշվարկել նատրիումի կարբոնատի և նատրիումի սուլֆատի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը լուծույթում, վորում բարիումի սուլֆատը փոխվում ե բարիումի կարբոնատի:

Պատասխան՝ 25 : 1

5. Քլոր-ջրածին գազի և նրա լուծույթի միջև հավասարակշռությունը կարելի յե արտահայտել

$$H^+ + Cl^- \rightleftarrows HCl_{(g)};\quad \frac{P_{HCl}}{[H^+][Cl^-]} = K$$

հավասարությամբ: 37 աղյուսակում (XI գլուխ) բերված են տարբեր իոնների ազատ եներգիաները ստանդարտ վիճակում (յերբ ակտիվությունը հավասար ե մեկի):

V գլխի (20) հավասարության օգնությամբ հաշվարկել վերը բերված ռեակցիայի հավասարակշռության կոնստանտը: Ցույց տալ, վոր քլորաջրածնի պարցիալ ճնշումը իր 0,1-մոլար լուծույթի վրա հավասար ե $2.2\cdot10^{-6}$ մմ.

6. Հաշվարկել ΔF^0 և հավասարակշռության կոնստանտը հետևյալ ռեակցիայի համար՝

$$N_{2(g)} + {}^5/_2O_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2H^+ + 2NO_3^-,\quad \frac{[H^+]^2[NO_3^-]^2}{p_{N_2}\cdot p_{O_2}^{5/2}} = K.$$

Պատասխան՝ K=0,00245.

Ինչպիսի՞ կոնցենտրացիա պետք ե ունենա ազոտական թթուն ջրային լուծույթում մթնոլորտի հետ հավասարակշռության մեջ լինելիս: Ի՞նչ հիման վրա այս ռեակցիայում ջուրը կարելի յե ընդունել վորպես մաքուր նյութ:

7. Յոդի լուծելիությունը ջրում 25°-ում կարելի յե հաշվարկել 37 աղյուսակի տվյալներից.

$$J_{2(s)} \rightleftarrows J_{2(aq)},\quad [J_2]=K,\quad \Delta F^0 = 3\,926.$$

Յոդի ակտիվությունը լուծույթում կարելի յե ընդունել նրա մոլայնությանը հավասար:

8. 37 աղյուսակում ջրածին-իոնի ազատ եներգիան, յերբ ակտիվությունը հավասար ե մեկի, ընդունված ե զերոյի հավասար: Հաշվել ջրածին-իոնի ազատ եներգիան աղաթթվի 0,1 մոլար լուծույթում:

9. Հաշվել հետևյալ ռեակցիայի հավասարակշռության կոնստանտը, օգտվելով 17 և 37 աղյուսակների տվյալներով.

$$JO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftarrows {}^1/_2J_{2(s)} + {}^5/_2Br_{2(l)} + 3H_2O_{(l)},$$

Պատասխան՝ $1{,}2.10^{11}$

10. Բեսսը և Կիրշմանն աղաթթվի տարբեր կոնցենտրացիաների լուծույթներում C 25°-ում քլոր-ջրածնի գոլորշու ճնշման համար գտել են հետևյալ նշանակությունները՝

Մոլայնությունը	Ճնշումը (մմ).10^4	Մոլայնությունը	Ճնշումը (մմ)10^4
4	0,2395	8	11,10
5	0,6974	9	25,39
6	1,842	10 . .	55,26
7	4,579		

Հաշվել ազատ եներգիայի փոփոխումը՝ 1 մոլ քլորջրածինը անսահման մեծ քանակությամբ 4 մոլար լուծույթից անսահման մեծ քանակությամբ 8 մոլար լուծույթի մեջ զետեղելիս: Ինչո՞ւ լուծույթների քանակությունը հարկավոր ե ընդունել անսահման մեծ:

11. Այս հավասարության օգնությամբ.

$$\Delta F = RT\ln\frac{[H^+][Cl^-]\,8{,}0m}{[H^+][Cl^-]\,4{,}0m}$$

ցույց տալ, վոր 8 մոլար քլորաջրածնի ակտիվության գործակիցը պետք ե հավասար լինի 6-ի: Օգտագործել նախորդ խնդրի և 37-րդ աղյուսակի տվյալները:

12. Հաշվել Հենրիի օրենքի կոնստանտը՝ քլոր-ջրածնի տարբեր կոնցենտրացիաների համար ըստ, 10-րդ խնդրում բերված, աղյուսակի:

13. Քացախական թթվի 0,1 մոլար լուծույթում վոր տոկոսն է դիսոցված։ Ինչի՞ յե հավասար ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան։

14. Ինչի՞ յե հավասար ջրածին-իոնի կոնցենտրացիան 1 մոլ մոնոնատրիում և մեկ մոլ դինատրիում ֆոսֆատի լուծույթում 1000 գրամ ջրի մեջ։ Ինչպիսի՞ կլինի ջրածին իոնի կոնցենտրացիան, յեթե լուծույթին ավելացված լինեն. ա) նատրիումի հիդրոքսիդ կես մոլ և բ) քլոր-ջրածին կես մոլ։

15. Հաշվել հիդրոլիզի աստիճանն ամոնիումի քլորիդի 1,0 և 0,01 մոլար լուծույթներում։

16. Հաշվել հիդրոլիզի աստիճանն ամոնիումի ացետատի 0,1 մոլար լուծույթում։

17. Հաշվել ջրածին-իոնի կոնցենտրացիան նատրիումի ացետատի 0,1 մոլար լուծույթում։

18. Կարբոնատները թթվով տիտրելիս, տիտրումը սովորաբար կատարում են ֆենոլֆթալեինի ներկայությամբ. թթուն ավելացնում են մինչև գունավորման անհետացումը և հետո ավելացնում են մեթիլօրանժ և տիտրումը շարունակում մինչև վերջ։

Հաշվել

$$\frac{(HCO_3^-)}{(CO_3^{--})} \quad \text{և} \quad \frac{(H_2CO_3)}{(HCO_3^-)}$$

հարաբերությունները տիտրման առաջին փուլի վերջում։

Հաշվել

$$\frac{(H_2CO_3)}{(HCO_3^-)}$$

հարաբերությունը տիտրման յերկրորդ փուլի վերջին կետի համար։

X ԳԼՈՒԽ

ԵԼԵԿՏՐԱՏԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մետաղների էլեկտրատարությունը։ Մետաղներն ելեկտրական հոսանքի լավ հաղորդիչներ են, ինչպես կարծր, այնպես էլ հեղուկ վիճակում։ Ելեկտրական հոսանքի անցումը մետաղի միջով վորևէ շոշափելի փոփոխություն չի առաջացնում նրանց ֆիզիկական կամ քիմիական հատկություններում, և այս ֆակտը հիմք դառավ այն տեսության, վորի համաձայն ելեկտրականություն փոխադրողը մետաղների մեջ «ազատ» ելեկտրոններն են, վորոնք շարժվում են տարածական ցանցի ատոմների միջև և անցնում են մեկ ատոմից մյուսին՝ առանց մեծ դիմադրության հանդիպելու։ Վաղ ժամանակներում պայմանաբար ընդունում եյին, վոր մարտկոցի յերկու բևեռները միացնող լարի միջոցով հոսանքն անցնում է դրական բևեռից դեպի բացասական։ Բայց, քանի վոր ելեկտրոնը բացասական լիցք է, պարզ է, վոր իրականում ելեկտրականության տեղաշարժը կատարվում է հակառակ ուղղությամբ։

Նյութի տեսակարար էլեկտրատարությունը (էլեկտրական հաղորդականությունը) չափվում է էլեկտրականության այն քանակությամբ, որը մեկ վայրկյանում հոսում է մեկ քառակուսի սանտիմետր լայնական կտրվածք ունեցող հաղորդչի միջով՝ լայնական կտրվածքի մակերեսին նորմալ ուղղությամբ, երբ պոտենցիալի գրադիենտը հավասար է մեկ վոլտի մեկ սանտիմետրի վրա։ Տեսակարար ջերմատարությունը վորոշվում է նույն ձևով, այն տարբերությամբ, վոր այստեղ խոսքը վերաբերում է ջերմության քանակությանը, և վոր վորպես տեմպերատուրայի գրադիենտ այստեղ ընդունվում է մեկ աստիճանը մեկ սանտիմետրի վրա։ Ելեկտրականության տեսակարար դիմադրությունը՝ տեսակարար ելեկտրատարության հակառակ մեծությունն է։

Ամենամեծ ելեկտրատարություն ունեցող մետաղների տեսակարար դիմադրությունը 10^{-6} ոմ կարգի մեծություն է C 25°-ում, վորը տեմպերատուրայի նվազման հետ նվազում է՝ բացարձակ տեմպերատուրին մո-

տավորապես համեմատական մնալով։ Կամմերլինգ-Օննեսը (1912) ցույց է տվել, վոր հեղուկ հելիումի տեմպերատուրում մի քանի մետաղների դիմադրությունը նվազում է և դառնում անչափելի փոքր։ Կապարի լարի փակ կոնտուրի մեջ K 5°-ում առաջացրած հոսանքը կարող է շարունակվել ժամերի ընթացքում։ Գ ե ր ե լ ե կ տ ր ա տ ա ր ու թ յ ու ն ը, ինչպես անվանում են այս յերևույթը՝ մագնիսական դաշտի ազդմամբ անհետանում է։ Նոր քվանտային մեխանիկան գերելեկտրատարության յերևույթը բացատրում է ելեկտրոնների փոխազդմամբ։ Սակայն մինչև այժմ այս յերևույթի ճիշտ և մանրամասն թեորիան չկա։

Ջերմատարությունը (ջերմահաղորդականությունը) յեվ Վիդեման-Ֆրանցի օրենքը։ Ամենաբարձր ելեկտրատարություն ունեցող մետաղների ջերմատարությունը C25°-ում մոտավորապես հավասար է 1 կալ. 1°-ի համար 1 սմ վրա։ Տեմպերատուրայի նվազման հետ ջերմական դիմադրությունն ընկնում է, սակայն նրա տեմպերատուրային գործակիցն ամենևին այնքան մեծ չէ, վորքան ելեկտրական դիմադրության տեմպերատուրային գործակիցը։ Բացի այդ, բացարձակ զերոյին մոտենալիս, ջերմական դիմադրությունը բոլոր դեպքերում ձգտում է վորոշ վերջնական մեծության։ Յեթե հակառակ վատտերով արտահայտված ջերմական դիմադրությունը նշանակենք χ-ով, իսկ հակառակ վատտերով արտահայտված ելեկտրական դիմադրությունը՝ ω-ով, ապա մի շարք մետաղների համար, հատկապես ցածր տեմպերատուրներում, կարող ենք գրել հետևյալ հավասարումը, բավական մեծ աստիճանի ճշտությամբ.

$$\frac{\omega}{\chi} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}\,T \qquad (1)$$

Այս հավասարումը հենց արտահայտում է Վ ի դ ե մ ա ն - Ֆ ր ա ն ց ի օ ր ե ն ք ը։ Յերբ մետաղը տաքացրած է մինչ բարձր տեմպերատուրան՝ նրա մակերեսից ելեկտրոնները գոլորշիանում են և կարող է հաստատվել հավասարակշռություն, վորին կարելի յե կիրառել VI գլխում գոլորշու ճնշման համար դուրս բերված հավասարումը։ Այս յերևույթն ուղղակի հաստատում է, վոր մետաղների մեջ ելեկտրականության փոխադրողները ելեկտրոններն են։ Ելեկտրոնային գոլորշին կարելի յե նկատել վորպես գազ, սակայն, շնորհիվ այն հանգամանքի, վոր ելեկտրոնների միջև գործում են վանման հզոր ուժեր, նրանց գոլորշու խտությունը պետք է շատ փոքր լինի, վորպեսզի II գլխ. (8) հավասարումը կիրառելի դառնա։

Գազերի ելեկտրատարությունը։ Ելեկտրական հոսանք կարելի յե առեղծել նույնիսկ բարձր վակուումում, յեթե ելեկտրոդներից մեկը շիկացրած լար լինի, ինչպես այդ տեղի ունի Կուլիջի ռյոնտգենյան

խողովակում։ Այս դեպքում հոսանքը բաղկացած է բացառապես ելեկտրոններից։ Բոլոր գազերը, նույնիսկ մետաղների գոլորշիները գործնականորեն ելեկտրականություն չեն անցկացնում։ Գազն ելեկտրականության հաղորդիչ դարձնելու համար անհրաժեշտ է, վոր նա իոնացած լինի։ Իոնացման պրոցեսը կայանում է մոլեկուլի պառակտման մեջ՝ բռնի կերպով ելեկտրոնը հեռացնելու միջոցով, վորից հետո մոլեկուլը ձեռք է բերում դրական լիցք։ Այսպիսով յուրաքանչյուր իոնացում գոյացնում է դրական և բացասական իոններ, վորոնք կրում են հավասար մեծությամբ լիցքեր։ Ելեկտրոնը կարող է նաև ազատ վիճակում մնալ բայց հաճախ նա կապվում է մեկ կամ ավելի չեզոք մոլեկուլների հետ։ Գազերի իոնացումը կարելի յե կատարել մի քանի մեթոդներով, ինչպես որինակ, ճառագայթման ազդեցությամբ, ռադիո-ակտիվ նյութերի α-մասնիկների ներգործությամբ, մեծ արագությամբ շարժվող իոններով կամ ելեկտրոններով։ Եներգետիկ փոխհարաբերությունները և գազերի իոնացման մեխանիզմը կքննարկվեն XVII գլխում։

Գազի մեջ միշտ ներկա յեն լինում մի քիչ մնացորդային իոններ։ Յեթե գազի մեջ ցուրտ մետաղական ելեկտրոդներ մտցնենք և ելեկտրոդների պոտենցիալների նշանակելի տարբերություն տանք, մնացորդային իոնները կսկսեն շարժվել և դրական իոնները կնթանան դեպի բացասական ելեկտրոդը, և ընդհակառակը։ Ուժեղ ելեկտրական դաշտում շարժվող իոններն ստանում են մեծ արագություն, վորի շնորհիվ մյուս մոլեկուլների հետ ընդհարվելիս, կարող են նրանց իոնացնել։ Այս իոններն իրենց հերթին նոր իոններ կգոյացնեն և այդպիսով բավական կարճ ժամանակամիջոցում գազը նշանակելի չափով կիոնացվի և նրա մեջ սովորական կ ա յ ծ ա յ ի ն պ ա ր պ ու մ տեղի կունենա։ Այս պարպման համար օպտիմալ պայմանը գազի մոտ 1 մմ ճնշումն է։ Յեթե ճնշումը չափազանց բարձր է լինում, իոնի ազատ վազքի յերկարությունը յերկու ընդհարումների միջև այնքան մեծ չի լինում, վոր նա կարողանա բավական եներգիա ձեռք բերել՝ հարվածով մյուս մոլեկուլներն իոնացնելու համար։ Իսկ յեթե վազքի յերկարությունը չափազանց մեծ է լինում, իոնները անցնում են մեկ ելեկտրոդից մյուսը առանց մյուս մոլեկուլների հետ ընդհարվելու։ Այս պատճառով, ինչպես շատ բարձր, նույնպես և շատ ցածր ճնշումների տակ գազի մեջ անընդհատ պարպում կատարելը շատ դժվար է լինում։

Ելեկտրոնի լիցքը։ Միլլիկենը[1] (1913 թ.) չափել է ելեկտրոնի լիցքը՝ դիտելով յուղի մանր կաթիլների անկման արագությունը ցածր ճնշման տակ գտնվող գազի մեջ։ Ստոկսի օրենքի համաձայն, հարմար կերպով ընտրված ճնշման տակ, յուղի կաթիլիկը գազի մեջ ծանրու-

[1] Phys. Rev., 2,143 (1913).

թյան ուժի ազդեցության տակ վայր է ընկնում հաստատուն արագությամբ: Անկման արագությունից կարելի է հաշվարկել կաթիլի շառավիղը և սրա միջոցով՝ նրա կշիռը: Յեթե գազը ռյոնտգենյան ճառագայթների միջոցով իոնացվի, վաղ թե ուշ յուղի կաթիլները իոնների հետ ընդհարվելու հետևանքով ելեկտրական լիցք կստանան: Ուղղահայաց ելեկտրական դաշտ կիրառելով, կարելի է ճշտիվ հավասարակշռել կաթիլի վրա ազդող ծանրության ուժը, իսկ իմանալով դաշտի ուժը և կաթիլի կշիռը, կարելի է հաշվել իոնի լիցքի մեծությունը: Միլլիկենը գտել է, որ բոլոր դեպքերում այս լիցքը միևնույն անփոփոխ մեծությունն ունի կամ այդ մեծության բազմապատիկն է: Այս փաստը ծառայում է որպես ապացույց ելեկտրականության ատոմի գոյության, որ մենք հիմա անվանում ենք ելեկտրոն: Դուրս է յեկել, որ այս ելեմենտար լիցքի մեծությունը հավասար է $4,77 \cdot 10^{-10}$ ելեկտրոստատիկ միավորի կամ $1,59 \cdot 10^{-19}$ կուլոնի: Քանի որ ելեկտրոնը նույնն է բոլոր մետաղներում, ապա հոսանքի անցնելը մետաղական շրջուղու (կոնտուրի) միջով չի ուղեկցվում նյութի փոխադրումով: Ընդհակառակը, յերբ գազի միջով՝ պարպում է կատարվում, համենայն դեպս դրական լիցքերը տեղափոխում են մոլեկուլները: Նման ելեկտրատարությունը, յերբ ելեկտրականության հետ մեկտեղ և նյութ է փոխադրվում, կոչվում է *ելեկտրոլիտիկ* հաղորդականություն:

Կարծր մարմինների էլեկտրահաղորդությունը: Կարծր մարմինների մեծ մասը, բացառությամբ մետաղների, ելեկտրականության վատ հահաղորդիչներ են, որովհետև նրանք չեն պարունակում վոչ ազատ ելեկտրոններ, վոչ լիցքավորված ատոմներ կամ մոլեկուլներ: Նատրիումի քլորիդի բյուրեղների տարածական ցանցում իոններն այնքան ամուր են պահված, որ նույնիսկ հզոր ելեկտրական դաշտերի ազդեցության տակ, նրանք ազատ տեղաշարժման ընդունակ չեն: Ավելի բարձր տեմպերատուրներում ջերմական շարժումն ուժեղանալով այնպես ինտենսիվ է դառնում, որ տարածական ցանցը մասամբ քայքայվում է և իոններն սկսում են շարժվել, այնպես որ ստեղծվում է չափելի ելեկտրատարություն: Սակայն փորձերը ցույց են տալիս, որ այս դեպքում, որպես կանոն ելեկտրականությունը տեղափոխվում է իոնների տեսակներից միայն մեկի միջոցով: Օրինակ՝ 500^0-ում նատրիումի քլորիդի բյուրեղներում շարժունակ է միայն նատրիումիոնը, այնինչ քլորի իոններից բաղկացած ցանցը մնում է ինչպես առաջ, անճկուն:

Յեթե իոնական բյուրեղը հեղուկ վիճակի բերենք հալման կամ լուծման միջոցով, միևնույն է՝ նյութն իսկույն ելեկտրատար է դառնում, որովհետև իոնները նորից ազատ շարժվելու ընդունակ են դառնում: *Հալված աղերը լավ ելեկտրատար* են. սովորական

աղերի մեծ մասը հալման կետի մոտերքը 1 սմ կարգի տեսակարար դիմադրություն ունի:

Լուծույթների էլեկտրահաղորդությունը: Ելեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում ազատ ելեկտրոններ չկան: Այդ լուծույթներում ներկա յեն միայն դրական և բացասական լիցք ունեցող իոններ: Դրականորեն լիցքավորված իոններն ստացել են կատիոններ անունը, իսկ բացասական լիցք ունեցողները՝ անիոններ: Լուծույթին ելեկտրական հոսանք հաղորդելուց, կատիոնները և անիոնները սկսում են շարժվել միմյանց հակառակ ուղղություններով: Յուրաքանչյուր իոնի համար շարժման արագությունը դաշտի տրված լարվածության տակ վորոշվում է մեխանիկական դիմադրությամբ, որին իոնը լուծույթի միջով տեղափոխվելիս հանդիպում է: Յուրաքանչյուր տեսակ իոնի համար այս սպեցիֆիկ հատկությունը ստացել է շարժունակություն անունը և նշանակվում է μ տառով: **Իոնի բացարձակ շարժունակությունը կարելի է սահմանել, որպես սանտիմետրերով արտահայտած շարժման արագությունը մեկ վայրկյանում, յերբ պոտենցիալի անկումը մեկ վոլտ է մեկ սանտիմետրի վրա:** Լուծույթի միջով անցնող ելեկտրականության քանակությունը կարելի է ներկայացնել որպես լուծույթի լայնական կտրվածքով՝ մեկ ուղղությամբ անցնող բոլոր դրական և հակառակ ուղղությամբ անցնող բոլոր բացասական իոնների լիցքերի գումար: Յեթե μ_K և μ_A լինեն ելեկտրոլիտի իոնների բացարձակ շարժունակությունները են, ապա քանի որ յերկու նշանների իոնները ներկա յեն եկվիվալենտ քանակություններով՝ լուծույթում դրական և բացասական իոններով տեղափոխվող ելեկտրականության հարաբերական քանակությունները կարտահայտվեն հետևյալ հավասարություններով.

կատիոնների համար

$$t_K = \frac{\mu_K}{\mu_K + \mu_A} \qquad (2)$$

անիոնների համար

$$t_A = \frac{\mu_A}{\mu_K + \mu_A};$$

Որովհետև t_K և t_A լուծույթի լայնական կտրվածքով միևնույն ժամանակամիջոցում տեղափոխվող կատիոնների և անիոնների հարաբերական քանակություններն են, ուստի սրանք կոչվում են **տեղափոխման թվեր:**

Իոնների տեսակարար ելեկտրատարության և շարժունակության գաղափարների վերոհիշյալ սահմանումից բղխում է, որ տեսակարար ելեկտրատարությունը պետք է կախում ունենա լուծույթում ներկա գտնվող իոնների շարժունակություններից, նրանց լիցքի մեծությունից

և լուծույթի 1 խոր. սմ-ի մեջ գտնվող այդ իոնների թիվը: Տեսակարար էլեկտրատարության էկզակտ արտահայտության հավասարումը հետևյալն է՝

$$L=n_1Z_1e\mu_1+n_2Z_2e\mu_2+\dots \quad (3)$$

վորտեղ n_1, n_2 և այլն ներկայացնում են տարբեր իոնների քանակությունները մեկ խոր. սմ-ում. Z_1, Z_2 և այլն այդ իոնների վալենցները. μ_1, μ_2 և այլն նրանց շարժունակությունները, իսկ e՝ էլեկտրոնի լիցքը:

Մեկ խոր. սմ-ում պարունակված էկվիվալենտների քանակությունը $\frac{C}{1000}$ է, վորտեղ C նորմալությունն է ըստ ծավալի (սահմանումը տես IX գլխում). մեկ էկվիվալենտում պարունակված իոնների թիվը հավասար է $\frac{N_0}{Z}$, վորտեղ N_0—Ավոգադրոյի թիվն է, իսկ Z-ը—համապատասխան իոնի վալենցը:

Այս մեծությունները (3) հավասարման մեջ տեղադրելով կստանանք.

$$L=\frac{N_0e}{1000}(\mu_1C_1+\mu_2C_2+\dots) \quad (4)$$

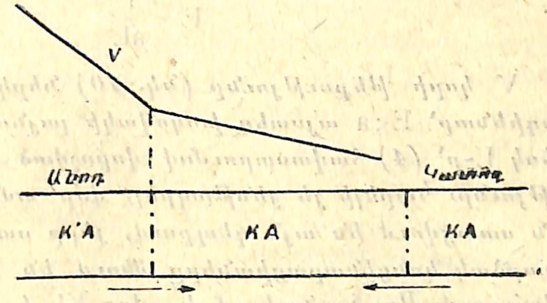
Այստեղ C_1 և C_2-ը լուծույթում, դիսոցված վիճակում գտնվող էլեկտրոլիտների էկվիվալենտների թիվն են:

Իոնների շարժունակությունների անմիջական վորոշումը լուծույթների սահմանի տեղաշարժման միջոցով: Յեթե ընդհանուր իոն պարունակող յերկու էլեկտրոլիտների լուծույթներ միմյանցից բաժանված են կտրուկ սահմանով, ապա լուծույթին կիրառած պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ այս սահմանը տեղաշարժվում է: Համապատասխան պայմաններում տեղափոխման արագությունը կտա անմիջապես սահմանագծում ներկա յերկու տարբեր իոններից ավելի արագություն ունեցողի շարժունակությունը: Իոնների շարժունակության այս հասարակ և անմիջական վորոշման մեթոդը մշակել է Մակ-Իննեսը[1] իր աշխատակիցների հետ:

Յեթե հոսանքն անցնում է մի նեղ խողովակում տեղավորված էլեկտրոլիտի լուծույթի միջով և յեթե պրոցեսի նորմալ ընթացքը խանգարող հանգամանքներ չկան, կատիոնների և անիոնների շարժման արագությունները կարելի յե համարել խստորեն համեմատական նրանց շարժունակություններին: Յեթե իոնները կարելի լիներ տեսնել, ապա դիտված նրանց միջին արագությունը պոտենցիալների անկման ուղղու-

[1]) J. Am. Chem. Soc., **49**, 1710 [1927].

թյամբ կտար ուղղակի նրանց շարժունակությունը: Առանձին իոնները տեսնելն անհնարին է, սակայն նրանց շարժման արագությունը կարելի յե դիտել, յեթե խողովակի մեջ յերկու հեղուկներ լցնել այնպես, վոր նրանց միջև կտրուկ սահման գոյանա: Այս սահմանը կարելի յե դիտել նույնիսկ այն դեպքում, յերբ յերկու իոններն էլ անգույն են. դրա համար պահանջվում է միայն վոր յերկու լուծույթների բեկման ցուցիչները տարբերվեն միմյանցից: Քննության առնենք, որինակ, K′A և KA (նկ. 70) էլեկտրոլիտներ պարունակող լուծույթների միջև սահմանը: Այստեղ յերկու լուծույթների միջև գտնվող սահմանի յերկու կողմերումն էլ գտնվում է նույն A անիոնը, մինչդեռ K և K′ կատիոնները տարբեր են: Սահմանը տեղաշարժվում է դեպի աջ: Քանի վոր նրա տեղաշարժման արագությունը հավասար է K կատիոնի միջին արագությանը, ապա վերջինիս շարժունակությունը հեշտությամբ կարելի յե չափել: Մենք կարող ենք վստահ լինել վոր սահմանի տեղաշարժման արագությունն իսկապես հավասար է կատիոնի միջին արագության, յեթե պահպանվում են հետևյալ յերկու պայմանները: Ամենից առաջ սահմանն յերկու լուծույթների միջև պետք է մնա կտրուկ. դա ցույց է տալիս, վոր KA և K′A էլեկտրոլիտներն իրար չեն խառնվում: Յերկրորդ՝ խողովակի սահմանի ֆրոնտին անմիջապես կից մասում էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան չպետք է փոխվի: Վորպեսզի սահմանն էլեկտրոլիտների միջև կարողանա պահպանվել՝ սահմանի հետևի մասում գտնվող իոնը, ակնհայտաբար չպետք է ավելի արագ շարժվի քան առաջին մասում գտնվող իոնը, վորովհետև հակառակ դեպքում լուծույթները կխառնվեն իրար: Յեվ այսպես սահմանի հետևում գտնվող K′ իոնի բացարձակ շարժունակությունը պետք է ավելի փոքր լինի, քան K իոնինը՝



Նկ. 70.

$$\mu_{K'}<\mu_K : \quad (5)$$

Հակառակ դեպքում հետևի իոնը կանցնի առջևի իոնից և կխառնվի KA-ի հետ: Յեթե $\mu_{K'}=\mu_K$ ապա լուծույթների միջև յեղած սահմանն արդեն կջնջվի, շնորհիվ ջերմական շարժման հետևանքով առաջացած դիֆֆուզիայի:

Բացի դրանից, պոտենցիալի գրադիենտը (նկ. 70–V կոր) լուծույթի սահմանագծում պետք է կտրուկ կերպով փոփոխվի և սահմանի հետևում նա պետք է լինի ավելի մեծ, քան սահմանի առջևում: Եթե այս պայմանը չի պահպանվում, ապա կատիոնը K պատահաբար սահմանի հետևում մնացած լինելով, ավելի դանդաղ կշարժվի և դրա հետևանքով ժամանակի ընթացքում նա ավելի ու ավելի հետ կնկնի: Նույն ձևով սահմանի առջևում գտնվող կատիոնը K′ կշարունակի առաջ վազել:

Եթե խողովակի միջով անցնում է I հաստատուն հոսանքը, ապա պոտենցիալի գրադիենտը՝ E կարտահայտվի հետևյալ հավասարումով.

$$E = \frac{I}{aL} \qquad (6)$$

V կորի թեքությունը (նկ. 70) ներկայացնում է պոտենցիալի գրադիենտը՝ E; a այստեղ խողովակի լայնական կտրվածքի մակերեսն է, իսկ L-ը՝ (4) հավասարումով որոշված տեսակարար էլեկտրատարությունը: Կարելի է ենթադրել, որ ամենից բավարար պայմանները ստացվում են այն դեպքում, երբ սահմանի երկու կողմերում բացարձակ կոնցենտրացիաները մնում են անփոփոխ փորձի ամբողջ ընթացքում: Սա նշանակում է, որ K′ և K կատիոնների իսկական արագությունները պետք է հավասար լինեն: Իոնի իսկական արագությունը հավասար է նրա շարժունակության և պոտենցիալի գրադիենտի արտադրյալին: Ուստի քիչ առաջ հիշած պայմանները կարելի է արտահայտել այսպես՝

$$E\mu_K = E'\mu_K' : \qquad (7)$$

(6) հավասարումից տեղադրելով E և E′ ստանում ենք՝

$$\frac{\mu_K}{L} = \frac{\mu_K'}{L'} \qquad (8)$$

Արտահայտելով L և L′-ը (4) հավասարության օգնությամբ գտնում ենք՝

$$\frac{\mu_K}{C(\mu_K + \mu_A)} = \frac{\mu_K'}{C'(\mu_K + \mu_A)}, \qquad (9)$$

կամ

$$\frac{C'}{C} = \frac{t_K'}{t_K} \qquad (10)$$

Հեշտ է ցույց տալ, որ այս պայմաններում A և A′ կմնան հավասար C-ին և համապատասխանորեն C′-ին: Վերոհիշյալ հավասարումն առաջին անգամ դուրս է բերել Կոլրաուշը: Վերջին ժամանակ-

ներս նրա ճշտությունը ստուգել են Մակ-Իննեսը և իր աշխատակիցներն ալկալական մետաղների հալոգենիդների տիպի աղերի համար և ստացել ըստ ամենայնի բավարար արդյունքներ:

Կարելի է ցույց տալ, որ նման պայմաններ պետք է իրագործված լինեն նաև այն դեպքում, երբ խոսքը վերաբերում է սահմանին KA և KA′ լուծույթների միջև:

Եթե անցկացած էլեկտրականության քանակը չափվի, ապա լուծույթների միջև եղած սահմանի տեղաշարժման մեծությունից կարելի է հաշվել տեղափոխման թիվը: Ակնհայտ է, որ պետք է ամեն կերպ վերացնել բոլոր այն ֆակտորները, որոնք կարող են սահմանագծի ջնջման պատճառ լինել: Օրինակ՝ հարկավոր է նկատի ունենալ լուծույթների խտությունների տարբերությունը: Շարժունակությունները հաշվարկելու համար, անհրաժեշտ է իմանալ պոտենցիալների գրադիենտի մեծությունը, որի ազդեցության տակ իոնների շարժումը տեղի է ունենում: Եթե էլեկտրոդների շուրջը տեղի է ունենում լուծույթի ծավալի փոփոխում, ապա հաշվարկման մեջ պետք է մտցնել համապատասխան ուղղում, որովհետև այս հանգամանքն ազդում է լուծույթների միջև սահմանի տեղաշարժման մեծության վրա:

Իոնների շարժունակության վրա ազդող ֆակտորները: Մինչև հիմա մենք ոչինչ չենք ասել շարժունակության փոփոխում առաջացնող ֆակտորների մասին: Ամենից առաջ բոլոր իոնների համար շարժունակությունն աճում է տեմպերատուրայի հետ մեկտեղ: Քիմիկոսի համար ամենախոշոր նշանակությունն ունի ուրիշ իոնների ներկայությամբ տվյալ իոնի շարժունակության փոփոխման հարցը: Տարբեր աղերի լուծույթների էլեկտրատարության չափման հիման վրա Կոլրաուշը եկել է այն եզրակացության, որ իոնի շարժունակությունը կախում չունի իր հետ միասին լուծույթում ներկա ուրիշ իոններից: Այսպես, քլոր-իոնի շարժունակությունը պետք է լինի նույնը, ինչպես աղաթթվի, այնպես էլ նատրիումի քլորիդի լուծույթներում: Դրա հետ մեկտեղ Կոլրաուշն ընդունել է, որ նատրիումի քլորիդի մեկ-մոլար լուծույթում քլոր-իոնի շարժունակությունն ունի նույն մեծությունը, ինչ որ նույն աղի 0,1 մոլար լուծույթում: Այժմ մենք գիտենք, որ Կոլրաուշի օրենքը լրիվին ճիշտ է միայն անսահման նոսր լուծույթների վերաբերմամբ: Ավելի բարձր կոնցենտրացիաներում իոնի շարժունակությունը կախում ունի ինչպես կոնցենտրացիայից, այնպես և լուծույթում ներկա ուրիշ իոնների բնույթից:

Դեբայ-Հյուկկելի թեորիան ակնառու կերպով ցույց է տալիս, թե ինչ ձևով են ազդում այդ ֆակտորները: Այդ թեորիայի համաձայն յուրաքանչյուր իոն շրջապատված է առավելապես հակառակ նշան ունեցող իոններով, որոնք տեղավորվում են նրա շուրջը միջին հաշ-

վով համաչափորեն։ Պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ այդ համաչափությունը խախտվում է և դրա հետևանքով իոնների միջև ազդող ուժերը այլևս միմյանց չեն հավասարակշռում և այդ անհավասարակշիռ ուժերը մասամբ կասեցնում են իոնների ազատ շարժումը։ Ավելի կոնցենտրիկ լուծույթներում շարժունակության փոփոխման վրա ազդող կարևոր ֆակտոր է դառնում իոնների իրական տ ր ա մ ա գ ի ծ ը, քանի որ անիոնները և կատիոնները շարժվելով միմյանց հակառակ ուղղություններով, պետք է հաճախ ընդհարվեն միմյանց հետ։

Խոշոր իոններ։ Կատաֆորեզ։ IX գլխ. ցույց է տրված, որ որոշ կոլլոիդների վարքը կարելի յե բացատրել ընդունելով, որ կոլլոիդ մասնիկները խոշոր իոններ են։ Բացի իզոէլեկտրիկ կետին համապատասխանող կոնցենտրացիայից, յերբ մասնիկների լիցքերը չեզոքանում են լուծույթում յեղած իոններով, այդպիսի կոլլոիդ մասնիկները պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ կշարժվեն լուծույթի միջով։ Քանի որ մասնիկների չափսերն իրենց լիցքերի համեմատությամբ մեծ են, ապա այդպիսի մասնիկների շարժունակությունները պետք է շատ փոքր լինեն։ Կոլլոիդ մասնիկների տեղաշարժումը պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ կրում է կ ա տ ա ֆ ո ր ե զ անունը։ Սակայն կատաֆորեզը, ըստ էության, միանգամայն նման է սովորական իոնների շարժմանն էլեկտրական դաշտում։

Լուծույթների էլեկտրատարության չափումը։ Էլեկտրոլիտների լուծույթների էլեկտրատարության չափումը դժվարանում է, շնորհիվ պրոցեսի ընթացքում տեղի ունեցող **էլեկտրոդների պոլարացման** (բևեռացման)։ Էլեկտրոդները մետաղական հաղորդիչներ են, որոնց միջոցով հոսանքն անցնում է լուծույթը։ Պոլարացումը մասամբ պայմանավորվում է իոնների տեղափոխման հետևանքով կատարվող լուծույթի կոնցենտրացիայի փոփոխումով, մասամբ կապված է էլեկտրոդների վրա անխուսափելիորեն տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիաների հետ։ Պոլարացման ազդեցությունը կարելի յե մասամբ դուրս հանել, փոփոխական հոսանք կիրառելով, որովհետև գոնե թեորիապես հոսանքի ուղղության յուրաքանչյուր փոփոխմամբ վերականգնվում է նախորդ պերիոդում փոփոխված նախնական վիճակը։ Այս բանին նպաստում է նույնպես և պլատինած էլեկտրոդների (այսինքն՝ սպունգանման պլատինի շերտով ծածկված) կիրառումը, որովհետև սպունգանման պլատինը էլեկտրոդային պրոցեսներում գործում է որպես կատալիզատոր։

Պլատինած էլեկտրոդները ծառայում են նաև այլ նպատակի։ Երբ հոսանքն անցնում է մեկ ուղղությամբ, էլեկտրոդի և լուծույթի միջև քիմիական պրոցեսների հետևանքով ծագում է հակառակ ուղղված

էլեկտրաշարժ ուժ, ճիշտ այնպես, ինչպես այդ լինում է կոնդենսատորի լիցքավորման դեպքում։ Այս պրոցեսը նույն եֆեկտն ունի, ինչ որ շղթայի մեջ դիմադրություն մտցնելը. դրա վրա ավելանում է և այն, որ շնորհիվ այն հանգամանքի, որ հոսանքի ուղղությունը փոփոխվելիս քիմիական ռեակցիաները դարձվում են ոչ լրիվ կերպով, էներգիա յե ծախսվում։ Այս պատճառով յուրաքանչյուր էլեկտրոդի մակերեսին մի լրացուցիչ դիմադրություն է չափվում լուծույթի դիմադրության հետ միասին, որն աղավաղում է ստացված մեծությունը։ Պլատինած էլեկտրոդը մեծ մակերես ունի, որը գործում է որպես մեծ ունակության կոնդենսատոր և դրանով իսկ փոքրացնում է այս եֆեկտը։

Գործնականում էլեկտրատարությունը չափելու անոթը միացվում է Ուիտստոնի կամուրջի թևերից մեկին։ Քանի որ չափումներում փոփոխական հոսանք է կիրառվում, ապա որպես զերոյական գործիք՝ գալվանոմետրի փոխարեն սովորաբար հեռախոս են գործածում։ Ինքնինդուկցիան մետաղական շրջուղու (կոնտուրի) մեջ այլ և չափելու անոթի ունակությունը պետք է հաշվեկշռած լինի, այլապես չի հաջողվի կամուրջում հոսանքի կատարյալ բացակայություն ստանալ։

Կարող է կասկածելի թվալ, թե վերոհիշյալ յեղանակով լուծույթների համար ստացված էլեկտրատարությունը նույնը կլինի, ինչ որ ստացվում է հաստատուն հոսանքով։ Սակայն այս հարցի մանրազնին հետազոտություններով ապացուցվել է, որ այդ իրոք այդպես է։

Վերջին 25 տարիների ընթացքում ֆիզիկո-քիմիկոսները հսկայական ժամանակ և էներգիա յեն ծախսել էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթների ուսումնասիրությունների վրա և հատկապես նրանց էլեկտրատարության չափումների վրա։ Պետք է հուսալ, որ կգա մի օր, յերբ վիթխարի աշխատանքով ձեռք բերված էլեկտրատարության վերաբերյալ հսկայական թվով եքզակտ տվյալները վերջապես կօգտագործվեն, ինչ որ բանի համար։ Ինչ կուզի լինի, էլեկտրատար լուծույթների վարքը մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում, քանի որ օգնում է մեզ գաղափար կազմելու ուժեղ էլեկտրոլիտների վիճակի մասին լուծույթներում, ինչպես և թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը համեմատաբար եքզակտ որոշելու մեթոդ է տալիս։

Էլեկտրատարությունը յեվ դիսոցման աստիճանը։ Անհատական էլեկտրոլիտների տեսակարար էլեկտրատարության համար (4) հավասարումն ընդունում է հետևյալ ձևը.

$$L = \frac{N_0 e C^{\pm}}{1000}(\mu_K + \mu_A) \qquad (11)$$

Վորտեղ $C^{\pm}$ ներկայացնում է ինչպես կատիոնների, այնպես և անիոնների էկվիվալենտների թիվը, քանի վոր այդ յերկու քանակները միմյանց հավասար են։ Յեթե C-ով նշանակենք էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիան, ապա դիսոցման աստիճանը՝ α վորոշվում է՝

$$\alpha = \frac{C^{\pm}}{C} \qquad (12)$$

հարաբերությամբ։ Թույլ էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթներում, վորտեղ իոնների շարժունակությունները անփոփոխ թվական նշանակություններ ունեն, տեսակարար էլեկտրահաղորդությունը կարելի յե ընդունել վորպես համեմատական մեկ սմ³-ում պարունակված իոնների թվին։ Սակայն էլեկտրոլիտների վարքն ուսումնասիրելիս, մենք չենք համեմատի միմյանց հետ իոնների քանակությունները 1 սմ³-ում տարբեր կոնցենտրացիներում, վորովհետև էլեկտրոլիտի ընդհանուր քանակը 1 սմ³-ում ևս տարբեր կլինի։ Ավելի հարմար կլինի միմյանց հետ համեմատել իոնների քանակությունները լուծույթի այնպիսի քանակություններում, վորոնք պարունակում են էլեկտրոլիտի միևնույն ընդհանուր քանակ։ Վորպես համեմատական միավոր մենք կընդունենք լուծույթի այն ծավալը, վորը պարունակում է էլեկտրոլիտի մեկ գրամ էկվիվալենտ։ Նա սահմանվում է՝

$$\frac{1000}{C}$$

արտահայտությամբ։ Բայց իոնների թիվը 1 սմ³-ում համեմատական է տեսակարար էլեկտրահաղորդության, հետևաբար իոնների թիվը մեկ գրամ էկվիվալենտում համապատասխանում է հետևյալ մեծության.

$$\left(\frac{1000}{C}\right)L$$

Այս մեծությունը սովորաբար անվանում են էկվիվալենտական էլեկտրահաղորդություն և նշանակում են՝

$$\lambda = \frac{1000L}{C} \qquad (13)$$

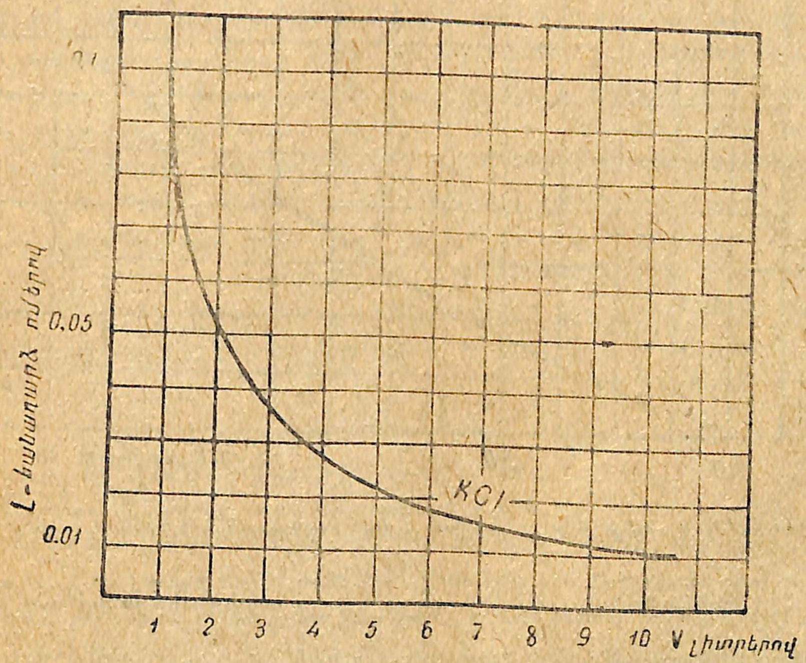
Վերն ասածի հիման վրա՝ դիսոցման աստիճանների հարաբերությունը յերկու տարբեր կոնցենտրացիաների համար պետք է հավասար լինի դրանց էկվիվալենտական էլեկտրահաղորդության հարաբերությանը՝

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\lambda}{\lambda'} \qquad (14)$$

Վորովհետև անվերջ նոսրացման դեպքում α հավասար է մեկի, մենք կարող ենք այս նշանակությունը α'-ի տեղը գրել (14) հավասարության մեջ և այդպիսով կստանանք՝

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \qquad (15)$$

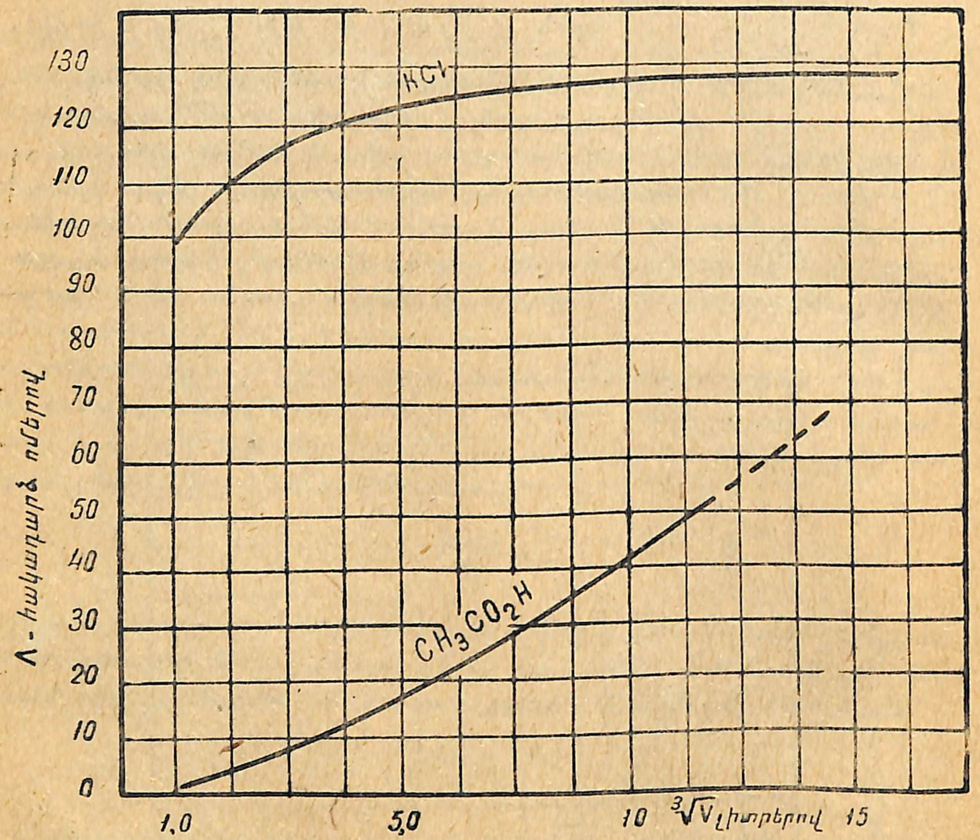
Վորտեղ λ_{∞}-ը՝ $\frac{1000L}{C}$ նշանակությունն է, յերբ C=0։ Ի հարկե, λ_{∞}-ի մեծությունը մենք անմիջականորեն չափել չենք կարող, այլ պետք է ստանանք այն, էքստրապոլելով մինչև անսահման նոսրացումը՝ մի շարք կոնցենտրացիաների համար չափված λ-ի նշանակությունները։ λ-ն անվանում են էկվիվալենտ էլեկտրահաղորդություն։ Այս արտահայտությունը ծագել է հետևյալ, վորոշ չափով կամայական, պատկերացումից։ Յենթադրենք, թե մենք ունենք մի անոթ, վոր կառուցված է յերկու անորոշորեն մեծ մակերես ունեցող զուգահեռ հարթ էլեկ-



Նկ. 71. Կալիումի քլորիդի լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդությունը։

տրոդներից, վորոնք գտնվում են մեկ սմ հեռավորության վրա մեկը մյուսից։ Յեթե այս անոթի մեջ զետեղված լինի լուծույթի այնպիսի քանակություն, վորը տվյալ նոսրացման դեպքում պարունակում է 1

գրամ-էկվիվալենտ աղ, ապա այս անոթում չափված էլեկտրատարությունը հավասար կլինի՝ տեսակարար էլեկտրատարության բազմապատկած նոսրացմամբ. այսինքն՝ բազմապատկած խորանարդ սանտիմետրներով արտահայտած ծավալով, որը պարունակում է էլեկտրոլիտի մեկ գրամ էկվիվալենտ:



Նկ. 72. Կալիումի քլորիդի և քացախական թթվի էկվիվալենտ էլեկտրատարությունը:

Բայց նոսրացումը հավասար է $\frac{1000}{C}$, ուստի մեր անոթում չափված էլեկտրատարությունը հավասար կլինի՝

$$\frac{1000L}{C} = \lambda$$

λ-ի էքստրապոլումը մինչ անվերջ նոսրացում որոշ դժվարություններ է ներկայացնում. այդ պատճառով տարբեր ֆիզիկո-քիմիկոսներ օգտվում են տարբեր յեղանակներով: Ընդհանրապես էքսպերիմենտալ տվյալները գրաֆիկի վրա գծելիս ընտրում են այնպիսի կոորդինատներ, որ չափման տվյալներն արտահայտող կետերը որքան հնարավոր է ուղիղ գծի վրա ընկնեն:

Սակայն անհնարին է ընտրել այնպիսի հասարակ կոորդինատներ, որոնց մեջ λ-ի կորը կարողանա ուղիղ գիծ դառնալ կոնցենտրացիաների ամբողջ ինտերվալի համար: λ-ի փոփոխության կորի մասին ընդհանուր գաղափար ունենալու համար մենք կարող ենք λ-ի նշանակությունները դնել լիտրերով արտահայտած նոսրացման խորանարդ արմատների դիմաց: 71 և 72 նկարներում բերված են կալիումի քլորիդի տեսակարար և էկվիվալենտ էլեկտրատարությունները և քացախական թթվի էկվիվալենտ էլեկտրատարությունը:

Այս նյութերն ուժեղ և թույլ էլեկտրոլիտների տիպական ներկայացուցիչներն են: Մինչդեռ նոսրացման ավելացմամբ տեսակարար էլեկտրատարությունը փոքրանում է, էկվիվալենտ էլեկտրատարությունը մեծանում է, և կալիումի-քլորիդի համար նա ձգտում է λ_∞ սահմանային նշանակության:

Ցենթադրվում է, որ, յեթե հնարավորություն լիներ քացախական թթվի բավականաչափ նոսր լուծույթների համար փորձնական տվյալներ ստանալ, նրա էկվիվալենտական էլեկտրատարությունը նույնպես կըձգտեր սահմանային նշանակության: Կոլրաուշը նկատել է, որ շատ փոքր **կոնցենտրացիաների համար էկվիվալենտական էլեկտրատարությունը կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատի գծային ֆունկցիա է:** Էքստրապոլման միջոցով λ_∞-ի նշանակությունները ստանալու համար նպատակահարմար է գրաֆիկի վրա առնել λ, որպես $\sqrt{C}$-ի ֆունկցիա (Նկ. 73): Ներկայացնելու այս յեղանակի թույլատրելի լինելը հաստատված է Դըբայ-Հյուկկելի թեորիայով, որը ցույց է տալիս, որ նոսր լուծույթների համար՝

$$\lambda = \lambda_\infty - K\sqrt{C}, \tag{16}$$

հավասարումը պետք է իրավացի լինի:

Այստեղ K որոշ թվական գործակից է [1]).

Առանձին իոնների էլեկտրատարությունը: Քանի որ t_K և t_A [(2) հավասարումը] ներկայացնում է դրական և համապատասխանորեն բացասական իոնների տարած էլեկտրականության բաժինները, ապա առանձին իոնների էկվիվալենտական էլեկտրատարություններն անվերջ նոսրացման դեպքում կարելի յե հաշվարկել, օգտվելով հետևյալ հարաբերությունից՝

$$\lambda_K = t_K \lambda_\infty, \qquad \lambda_A = t_A \lambda_\infty. \tag{17}$$

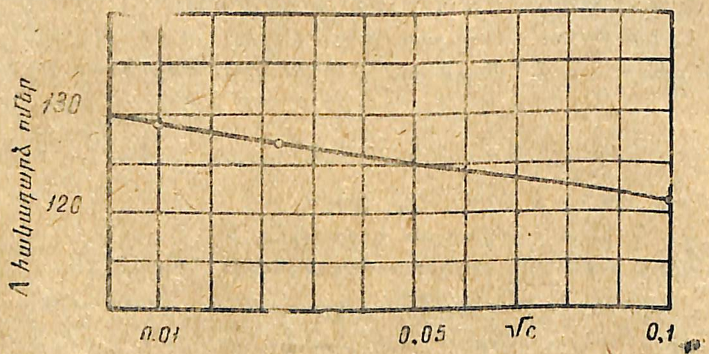
1) Onsager, Phys. Zeit, 93 277, (1927).

34 աղյուսակում բերված են առանձին իոնների այդպես հաշվարկված ելեկտրատարության նշանակություններն անվերջ նոսրացման համար:

Աղյուսակ 34.—Առանձին իոնների ելեկտրատարությունը (շարժունակությունը) և նրանց տեմպերատուրային գործակիցները՝ $\frac{1}{\lambda_\infty}\left(\frac{d\lambda_\infty}{dt}\right)$ 18°-ում:

Իոն	λ_∞	$\frac{1}{\lambda_\infty}\left(\frac{d\lambda_\infty}{dt}\right)$	Իոն	λ_∞	$\frac{1}{\Delta_\infty}\left(\frac{d\lambda_\infty}{dt}\right)$
H^+	315,2	0,0157	OH^-	173,8	0,018
Cs^+	67,5	0,0212	—	65,24	0,0216
K^+	64,2	0,0217	—	67,3	0,0215
NH_4^+	64,3	0,0222	J^-	66,25	0,0213
Na^+	43,2	0,0244	NO_3^-	61,6	0,0205
Li^+	33,0	0,0265	JO_3	33,8	0,0214
Tl^+	65,3	0,0215	$C_2H_3O_2^-$	35	0,0238
Ag^+	53,8	0,0229	$^1/_2C_2O_4^{--}$	61	0,0231
$^1/_2Ca^{++}$	51,	0,0247	$^1/_2SO_4^{--}$	68	0,0227
$^1/_2Mg^{++}$	45	0,0256			

Այսպես՝ քլոր-իոնի ելեկտրատարությունն անվերջ նոսրացման համար ստանում են, բազմապատկելով կալիումի քլորիդի եկվիվալենտական ելեկտրատարության սահմանային նշանակությունը քլոր-իոնի տեղափոխման թվով:



Նկ. 73. λ_∞-ի գրաֆիկ վորոշումը կալիումի քլորիդի համար:

Այս անմիջականությամբ λ_∞ կարելի յե գտնել միայն ուժեղ ելեկտրոլիտների համար: Օրինակ՝ քացախական թթվի շատ նոսր լուծույթների ելեկտրատարությունը ճշտությամբ չափել չի կարելի, վորովհետև նա փոքր ե, իսկ ջուրը, վորի մեջ թթուն լուծված ե, նույնպես նկատելի ելեկտրատարություն ունի, վորը յենթակա յե պատահական պատճառներից առաջացած ուժեղ տատանումների: Ամենամաքուր ջուրը, վորը մինչև այժմ հաջողվել ե ստանալ, ունեցել ե մոտ $0{,}04.10^{-6}$ տեսակարար ելեկտրատարություն: Բայց այս ելեկտրատարությունն արագ աճում ե, յերբ ջուրը մթնոլորտի օդի հետ շփման մեջ ե լինում, ի հաշիվ ածխածնի բիօքսիդի և ամոնիակի, վորոնք լուծվում են նրա մեջ: Դժվար ե նույնպես այսպիսի ջուրը պահելու անոթի համար գտնել հարմար մատերիալ, վորը չազդի նրա ելեկտրատարության վրա: Մաքուր հալված քվարցը, ըստ յերևույթին, ամենալավ մատերիալն ե այդ նպատակի համար:

Բոլոր ասածների հետևանքով λ_∞-ի հիպոթետիկ նշանակությունը ստիպված պետք ե հաշվարկել անուղղակի ճանապարհով, ըստ հետևյալ հավասարման.

$$\lambda_\infty HC_2H_3O_2 = \lambda_\infty H^+ + \lambda_\infty C_2H_3C_2O^- \qquad (18)$$

Ացետատ իոնի համար λ_∞ կարելի յե վորոշել նատրիումի ացետատի, վորպես ուժեղ ելեկտրոլիտի ելեկտրատարությունից և տեղափոխման թվից (17) հավասարման միջոցով:

Մենք արդեն մատնանշեցինք, վոր թույլ ելեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանների վորոշումը (15) հավասարումով՝ քիմիական հավասարակշռության որենքներին բավարարող նշանակություններ ե տալիս, մինչդեռ ուժեղ ելեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանների վորոշումը նույն յեղանակով զուրկ ե վորևիցե իմաստից: Թույլ ելեկտրոլիտների տեսակարար ելեկտրատարությունը փոքր ե լինում, ինչ վոր իր հերթին նշում ե առկա իոնների թվի չնչին լինելը և Կոլրաուշի որենքի արդարացի լինելը թույլ ելեկտրոլիտների համար: Դրանց հակառակ՝ կալիումի քլորիդի լուծույթի λ-ի փոփոխությունն ավելի շուտ հարկավոր ե վերագրել իոնի շարժունակության փոփոխմանը, քան թե աղի դիսոցման աստիճանի փոփոխմանը: Ջանք ե արվել շտկումներ մտցնել Կոլրաուշի որենքի մեջ իոնի շարժունակության փոփոխության համար, հաշվի առնելով լուծույթի վիսկոզությունը (մածուծիկությունը): Բայց վիսկոզությունը, ինչպես նա սովորաբար վորոշվում ե չի կարող չափանիշ տալ այս դիմադրության, վորի դրական և բացասական իոնները, հակառակ ուղղություններով շարժվելիս հանդիպում են իրար և իրենց շարժումները փոխադարձաբար արգելակում: Քանի վոր ուժեղ ելեկտրոլիտների լուծույթներում իոնների թիվը ըստ յերևույթին բավական մեծ ե, ապա լուրջ սխալ չի լինի յեթե ընդունվի, վոր այդպիսի ելեկտրոլիտները բոլոր կոնցենտրացիաներում լրիվ դիսոցված են:

Կոնդուկտոմետրական տիտրում: 34 աղյուսակից յերևում ե, վոր

ջրածին և հիդրօքսիլ-իոնների էլեկտրատարություններն ավելի մեծ են, քան վորևէ ուրիշ իոնինը։ Այս հանգամանքի շնորհիվ թթուն հիմքով չեզոքացնելուց, իհարկե այն դեպքում, յերբ յերկու նյութերն էլ ուժեղ դիսոցված են, լուծույթի էլեկտրատարությունը պետք է կտրական մինիմում տա այն կետի մոտ, վորտեղ $(H^+)=10^{-7}$։ Այսպիսով տիտրման վերջանալու մոմենտը կարելի յե վորոշել, չափելով լուծույթի էլեկտրատարությունը։ Յեթե թթուն կամ հիմքը շատ թույլ են, էլեկտրատարության կորի վրա կտրուկ մինիմում չի դիտվում. տիտրման վերջանալը վորոշելու այս մեթոդը լիակատար բավարար արդյունքներ չի տալիս։

Ջրածին և հիդրօքսիլ իոնների մեծ շարժունակությունների պատճառը հայտնի չէ ամենայն պարզությամբ, քանի վոր այդ իոնները ըստ յերևույթին, լուծույթներում հիդրատացված են և գրեթե նույն մեծությունն ունեն, ինչ վոր մի քանի ուրիշ իոններ։ Միակ հավանական բացատրությունն այն է, վոր ջրի մոլեկուլները ասոցման հետևանքով յերկար շղթաներ են կազմում և ջրածին մեկ իոնը կարող է կըցվել շղթայի մեկ ծայրին, մինչդեռ մի ուրիշ ջրածին-իոն նույն ժամանակամիջոցում անջատվում է շղթայի մյուս ծայրից։ Յեթե այս իրոք տեղի յե ունենում, ջրածին և հիդրօքսիլ-իոնների բարձր շարժունակությունները կարելի յե դրանով բացատրել։

Էլեկտրոդային պրոցեսները յեվ Ֆարադեյի էլեկտրոլիզի օրենքը։ Յեթե հոսանքն անցնում է մետաղական հաղորդիչներից և լուծույթից բաղկացած շրջուղով, ապա շրջուղու մետաղական մասերում էլեկտրոնները շարժվում են դեպի էլեկտրոդներից մեկը։ Լուծույթում կատիոնները շարժվում են դեպի նույն էլեկտրոդը։ Այս էլեկտրոդը կոչվում է **կաթոդ**։ Իսկ անիոնները շարժվում են դեպի մյուս էլեկտրոդը, վորը կոչվում է **անոդ**։ Յերկու էլեկտրոդներից յուրաքանչյուրի մակերեսին տեղի յեն ունենում քիմիական պրոցեսներ, վորոնք միշտ օքսիդացման կամ ռեդուկցման ռեակցիաներ են։ Օքսիդացումը տեղի յե ունենում անոդի վրա, ռեդուկցումը—կաթոդի վրա։

Օքսիդացման—ռեդուկցման սովորական իոնական ռեակցիաներում էլեկտրոններն անմիջականորեն անցնում են ռեդուկցողից օքսիդացնողին։ Էլեկտրոլիզում, վորպես ռեդուկցիչ և օքսիդիչ հանդիսանում են՝ լուծույթի մեջ ընկղմած մետաղական հաղորդիչների ծայրերը։ Այստեղ էլեկտրոնները մետաղական հաղորդիչների սիստեմով ռեդուկցիչից դեպի օքսիդիչն են անցնում։ Ուստի էլեկտրոլիզում օքսիդացման—ռեդուկցման պրոցեսը կարելի յե բաժանել յերկու կես-ռեակցիաների, վորոնցից յուրաքանչյուրը տեղի յե ունենում համապատասխան էլեկտրոդի մակերեսի վրա։ Այսպես՝ Դանիելի էլեմենտում

կատարվող գումարային պրոցեսը արտահայտվում է հետևյալ ռեակցիայով.

$$Zn+Cu^{++}=Zn^{++}+Cu, \qquad (19)$$

այնինչ ռեակցիաները էլեկտրոդների վրա արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով.

անոդի վրա՝

$$Zn=Zn^{++}+2E^{-} \qquad (19a)$$

կաթոդի վրա՝

$$Cu^{++}+2E^{-}=Cu \qquad (19б)$$

E^{-} սիմվոլը ներկայացնում է էլեկտրոնը, վորը կարելի յե դիտել վորպես պարզագույն քիմիական էլեմենտ։ (19a) ռեակցիայում ազատված էլեկտրոնները շրջուղու մետաղական մասի միջով փոխադրվում են մյուս էլեկտրոդի վրա, վորտեղ և նրանք գործադրվում են (19б) ռեակցիայում։

Բերած օրինակից կարելի յե տեսնել, վոր շրջուղու մետաղական մասով անցնող էլեկտրականության յուրաքանչյուր էկվիվալենտի համար՝ էլեկտրոդներից յուրաքանչյուրի մակերեսին փոխարկվում է քիմիական մեկ էկվիվալենտ։ Սա հենց Ֆարադեյի գտած՝ էլեկտրոլիզի օրենքն է։

Էլեկտրոնը՝ բացասական էլեկտրականության ատոմ է։ Քիմիական ռեակցիաներում (օքսիդացում կամ ռեդուկցում) նա իրեն պահում է այնպես, ինչպես և յուրաքանչյուր ուրիշ ատոմ։ Այդ է, վոր մեզ իրավունք է տալիս խոսել էլեկտրականության էկվիվալենտի մասին։ Մենք չենք կարող մեկ գրամ էկվիվալենտ էլեկտրոններ մեկուսացնել և կշռել։ Յեթե նույնիսկ կարողանայինք այդ անել, նրանց կշիռը չափազանց փոքր դուրս կգար։ Այդ պատճառով էլեկտրականության էկվիվալենտների թիվը չափվում է էլեկտրական մեթոդներով։ Քիմիական վորևէ նյութի մեկ գրամ էկվիվալենտին համարժեք էլեկտրականության քանակությունը հավասար է 96440 կուլոնի։

Էլեկտրոլիզի ընթացքում ջրածինը կաթոդի վրա անջատվելիս, տեղի յե ունենում հետևյալ ռեակցիան.

$$H^{+}+E^{-}=H={}^{1}/_{2}\ H_{2} \qquad (20)$$

Այսպիսի ռեակցիաները մեզ հնարավորություն են տալիս էլեկտրոնի լիցքից հաշվարկել Ավոգադրոյի թիվը։ Միլլիկենը գտել է, վոր էլեկտրոնի լիցքը հավասար է $1{,}59.10^{-19}$ կուլոնի։ Այստեղից էլեկ-

տրոնների թիվը բացասական էլեկտրականության մեկ էկվիվալենտում հավասար է՝

$$\frac{96490}{1,59.10^{-19}}=6,06.10^{23},$$

ատոմների նույն թիվը կա և ջրածնի մեկ գրամ էկվիվալենտում: Քանի որ ջրածնի մոլեկուլի մեջ պարունակվում են ջրածնի երկու ատոմներ, ապա այս թիվը տալիս է և մոլեկուլների թիվը մեկ մոլի (գրամ-մոլեկուլի) մեջ:

Մի քանի տիպական էլեկտրոդային պրոցեսներ: *Մենք նախ կդասավորենք քիմիական տեսակետից էլեկտրոդների վրա տեղի ունեցող կիսառեակցիաները: Էլեկտրոդային պրոցեսների ամենասովորական տիպերն այն ռեակցիաներն են ներկայացնում, որոնց մեջ մասնակցում են մետաղը և նրա իոնը: Այսպես, օրինակ, գալվանական արծաթապատման մեջ կաթոդի վրա տեղի ունի հետևյալ ռեակցիան.*

$$Ag^{+}+E^{-}=Ag \qquad (21)$$

Անոդի վրա պետք է կատարվի հետևյալ ռեակցիան՝

$$Ag=Ag^{+}+E^{-} \qquad (22)$$

Էլեկտրոդային պրոցեսների երկրորդ կարևոր տիպերն իներտ մետաղական էլեկտրոդների վրա տեղի ունեցող ռեակցիաներն են, որոնց մեջ մասնակցում են ոչ մետաղական նյութերը և այդ թվում հաճախ գազերը: Այս տիպի պրոցեսների կլասիկ օրինակը ջրածնե էլեկտրոդն է: Եթե սպունգանման պլատինով ծածկված պլատինե էլեկտրոդի մակերեսի վրայով բաց թողնենք ջրածնի գազի բշտիկներ, պլատինը ծածկվում է ջրածնի շերտով և վարվում է որպես ջրածնե էլեկտրոդ[1]: Պլատինը երկակի դեր է կատարում. մի կողմից նա կատալիզում է ջրածնի փոխարկումը ջրածին-իոնի և հակառակը, մյուս կողմից նրա միջոցով հեռացվում են ռեակցիայում գոյացած էլեկտրոնները:

Ջրածնե էլեմենտում կաթոդի վրա գնում է՝

$$H^{+}+E^{-}=\tfrac{1}{2}H_2 \qquad (23)$$

ռեակցիան, անոդի վրա՝

$$\tfrac{1}{2}H_2=H^{+}+E^{-} \qquad (24)$$

ռեակցիան: Մյուս տիպիկ ռեակցիան, որի մեջ գազ է մասնակցում՝ քլորի ռեակցիան է պլատինե էլեկտրոդի վրա:

[1]) Ամենալավ ջրածնե-էլեկտրոդը ստանում են՝ գործադրելով այս նպատակի համար իրիդիումով ծածկած փոշին:

Այստեղ կաթոդի վրա տեղի են ունենում՝

$$\tfrac{1}{2}Cl+E^{-}=Cl^{-} \qquad (25)$$

ռեակցիան, անոդի վրա՝

$$Cl^{-}=\tfrac{1}{2}Cl_2+E^{-} \qquad (26)$$

ռեակցիան: Էլեկտրոդային բոլոր պրոցեսներն ընդգրկվում են վերը տրված երկու դասով, թեև որոշ դեպքերում վերը բերած պարզ տիպական դեպքերից շեղումներ են նկատվում:

Ուրիշ հետաքրքրական օրինակ է արծաթ-արծաթի քլորիդ էլեկտրոդը: Եթե արծաթի-քլորիդով ծածկված արծաթե էլեկտրոդը կալիումի քլորիդի լուծույթի հետ դիպման մեջ է լինում՝ անոդի վրա տեղի են ունենում՝

$$Ag=Ag^{+}+E^{-}$$

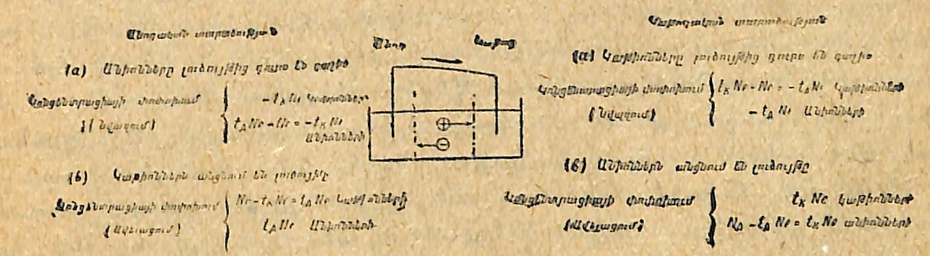
$$Ag^{+}+Cl^{-}=AgCl_{(s)} \qquad (27)$$

ռեակցիան. Նույն ժամանակ կաթոդի վրա կատարվում է

$$Ag^{+}+E^{-}=Ag$$

$$AgCl_{(s)}=Ag^{+}+Cl^{-}$$

ռեակցիան: Այստեղից երևում է, որ այս էլեկտրոդային ռեակցիայի պարզ արդյունքը քլոր-իոնի ազատումը և հեռացումն են: Այսպես ուրեմն արծաթ-արծաթի քլորիդ էլեկտրոդը գործում է ճիշտ այնպես, ինչպես քլորե էլեկտրոդը:



Նկ. 74. Իոնների տեղափոխման հետևանքով էլեկտրոդների շուրջը տեղի ունեցող կոնցենտրացիաների փոփոխման երևույթը լուսաբանող դիագրամ:

Հոսանքն անցնելու ժամանակ բոլոր կատիոնները շարժվում են դեպի կաթոդը, բոլոր անիոնները դեպի անոդը. այս պատճառով յուրաքանչյուր էլեկտրոդի վրա կարող են ռեակցել մի քանի տարբեր իոններ: Այս գրքում մենք չենք ուսումնասիրելու այնպիսի էլեկտրոդային պրոցեսներ, որոնք բաղկացած են մի քանի միաժամանակ տեղի ունեցող ռեակցիաներից, թեև այսպիսի դեպքեր գործնականում հաճախ են նկատվում:

Լուծույթի կոնցենտրացիայի փոփոխումը իոնների տեղափոխման հետևանքով: Ուսումնասիրենք էլեկտրոլիտիկ մի բջիջ, որն երկու ծակոտկեն միջնապատերով բաժանված է երեք մասերի (նկ. 74): Միջնապատերը բաց են թողնում իրենց միջով իոնները, բայց խոչընդոտ են հանդիսանում կոնվենցիոն հոսանքների գոյացման: Այդպիսով լուծույթի մեկ բաժնից մյուսն անցնելու հնարավորությունը վերացվում է: Ենթադրենք, թե էլեկտրոդները ընկղմված են ծայրերի բաժանմունքների մեջ: Հետագա դատողությունների համար էական չէ, ծառայում է արդյոք ուսումնասիրվող բջիջը որպես հոսանքի աղբյուր, թե հոսանքը դրսից է բերվում դեպի էլեկտրոդները՝ մետաղական շղթայում ստեղծվող էլեկտրաշարժ ուժի հաշվին: Տեղափոխման երևույթները լրիվ որոշվում են, քանի որ հոսանքի ուղղությունը հայտնի է: Հոսանքը բջիջով անցնելիս, եթե միայն պրոցեսը երկար չի տևում՝ միջին բաժանմունքում լուծույթի բաղադրությունը չի փոխվում: Համաձայն (2) հավասարման լուծույթով էլեկտրականության N էկվիվալենտ անցնելիս այն բաժանմունքից, որտեղ գտնվում է անոդը կամ այսպես կոչված անոդային տարածությունից հեռանում են $t_K N$ էկվիվալենտ կատիոններ: Նույն ժամանակամիջոցում կաթոդային տարածության մեջ կատիոնների թիվը ավելանում է նույն մեծությամբ իոնների միգրացիայի հետևանքով միջին բաժանմունքից: Նման ձևով $t_A N$ էկվիվալենտ անիոններ հեռանում են կաթոդային տարածությունից և անցնում են անոդային տարածությունը: Արդյունքը ճիշտ այն է, ինչ որ կլիներ, եթե մենք էլեկտրոդային մեկ տարածությունից որոշ քանակի իոններ վերցնենք և տեղափոխենք մյուս տարածությունը: Լուծույթի բաղադրության փոփոխումը կատարվում է միայն էլեկտրոդային տարածություններում: Վերևը մենք արդեն հաշվել ենք, թե իոնների տեղափոխման հետևանքով ինչքան պետք է լինի նրանց ավելացումը կամ պակասումը յուրաքանչյուր էլեկտրոդային տարածության մեջ, սակայն քանի դեռ մենք չգիտենք, թե ինչպիսի պրոցեսներ են ընթանում էլեկտրոդների վրա, մենք չենք կարող որոշել կոնցենտրացիայի լրիվ փոփոխումը: Էլեկտրոդային պրոցեսների հնարավոր տիպերը սխեմատիկորեն պատկերացված են 74 նկարում. այնտեղ տված է էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի լրիվ փոփոխումը էլեկտրոդային տարածություններում՝ յուրաքանչյուր դեպքի համար: Պրոցեսներն առանձին էլեկտրոդների վրա ընթանում են մեկը մյուսից անկախ: Այսպիսով անոդի վրա տեղի ունեցող երկու հնարավոր ռեակցիաներից որևէ մեկը կարող է զուգորդվել կաթոդի վրա տեղի ունեցող հնարավոր երկու ռեակցիաներից որևէ մեկի հետ: Եթե էլեկտրոդային պրոցեսն ընթանում է այնպես, որ լուծույթից իոնները հեռանում են, ապա տվյալ էլեկտրոդի շուրջը էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիան կպակասի: Ընդհակառակը, եթե էլեկտրոդային պրոցեսը կայանում է իոնների գոյացման մեջ, ապա էլեկտրոդային տարածության մեջ տեղի կունենա էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիայի բարձրացում:

Տեղափոխման թվերը կարելի յե հաշվարկել կատարելով էլեկտրոդային տարածություններում յեղած լուծույթի անալիզը՝ բջջի միջով հայտնի քանակությամբ էլեկտրականություն բաց թողնելուց հետո: Բացի այդ պետք է հայտնի լինի լուծույթի սկզբնական կոնցենտրացիան: Տեղափոխման թվերի հաշվարկման համար անհրաժեշտ է իմանալ էլեկտրոլիտի քանակության բացարձակ պակասումը կամ ավելացումը էլեկտրոդային տարածության մեջ: Էլեկտրոլիտի քանակությունը փորձից հետո որոշվում է ուղղակի անալիզով: Էլեկտրոդային տարածությունների մեջ նրա քանակությունը մինչև փորձը հաշվարկում են ըստ նրանց մեջ պարունակված ջրի կշռի և լուծույթի սկզբնական կոնցենտրացիայի: Այս հաշվարկումներում անհրաժեշտ է օգտվել կշռային կոնցենտրացիաներից:

Իսկական տեղափոխման թվերը: Իոնները լուծույթներում հիդրատացված են և բացի այդ իրենց շարժման ժամանակ ուղղակի մեխանիկորեն տանում են իրենց հետ ջրի ազատ մոլեկուլները: Այս պատճառով իոնների տեղափոխման հետ մեկտեղ, հոսանքն անցնելիս, և ջրի տեղափոխում պետք է կատարվի երկու ուղղություններով: Քանի որ հակառակ ուղղություններով տեղափոխված ջրի քանակությունները ընդհանրապես կարող են հավասար չլինել միմյանց, ապա վերոհիշյալ յեղանակով տեղափոխման թվերը հաշվարկելիս կարելի յե զգալի սխալներ թույլ տալ: Նույն սխալը կարող են տալ նաև տեղափոխման թվերի չափումները միջլուծույթային սահմանի տեղաշարժման մեթոդով: Իսկական տեղափոխման թվի որոշման համար առաջարկվել է լուծույթի մեջ մտցնել ոչ-էլեկտրոլիտ նյութեր: Ենթադրվել է թե այդպիսի նյութերը հոսանքի հետ չեն տեղափոխվում, այս պատճառով չափելով նրա կոնցենտրացիայի փոփոխումը, փորձի ընթացքում, կարելի յե հաշվել երկու ուղղություններով տեղափոխված ջրի քանակությունների տարբերությունը: Սակայն շատ հավանական է, որ այսպիսի «ստանդարտ» նյութը անշարժ չի մնում: Տեղափոխման թվերը նոսր լուծույթների մեջ որոշելիս ջրի տեղափոխումը միայն շատ աննշան սխալ է մտցնում:

35 աղյուսակում բերված են տեղափոխման թվերը տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթներում մի քանի տիպիկ աղերի համար: Տեղափոխման թվերի փոփոխումը տարբեր կոնցենտրացիաների համար մատնանշում է իոնների շարժունակությունների փոփոխումը: Այս փոփոխումը պայմանավորված է մի ամբողջ շարք պատճառներով, ո-

րոնցից ամենակարևորն, ըստ յերևույթին, հիդրատացման աստիճանի փոփոխումն է։

Աղյուսակ 35. Տեղափոխման թվերը կատիոնների համար (t_k)։

Էլեկտրոլիտ	Տեմպերատուր C°-ով	Ծավալային նորմալություն		
		0,01	0,1	1,0
HF	25		0,821	0,694
HCl	18	0,833	0,835	0,844
NH_4Cl	18	0,492		
$AgNO_3$	25	0,477		
LiCl	18	0,332	0,313	
NaCl	18	0,397	0,390	0,365
KCl	18	0,496	0,495	0,490
H_2SO_4	20		0,822	0,812
$BaCl_2$	25		0,427	
K_2SO_4	18	0,494		
$CuSO_4$	18	0,373		
$CdSO_4$	18	0,389	0,364	0,294

Տեմպերատուրի բարձրացմամբ բինար էլեկտրոլիտների համար տեղափոխման թիվը մոտենում է 0,5-ի։ Այս յերևույթը գտել է իր հավանական բացատրությունները Դեբայ-Հյուկկելի թեորիայում։

Տեղափոխման թվերի վորոշման մի ուրիշ մեթոդ մենք կուսումնասիրենք XI գլխում։

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Հաշվարկել 10 սմ յերկարությամբ և 4 սմ² լայնական կտրվածքով մետաղական լարի միջով անցնող հոսանքի ուժը, յեթե լարի ծայրերում կիրառված է 1 վոլտ պոտենցիալների տարբերություն, իսկ մետաղի տեսակարար դիմադրությունը հավասար է 10^{-6} օմի։

2. Պղնձե թիթեղն ունի 100 սմ² մակերես և 1 սմ հաստություն։ Նրա հակառակ կողմերի միջև պահպանվում է 10° տեմպերատուրների տարբերությունը։ Ընդունելով, վոր պղնձի ջերմատարությունը հավասար է 1-ի, վորոշել մեկ վարկյանում թիթեղի միջև անցնող ջերմության քանակությունը։

3. 1 մմ² լայնական կտրվածքով պղնձե լարի միջով անցնում է 1 ամպեր ուժով հոսանք։ Ընդունելով, վոր պղնձի յուրաքանչյուր ատոմը տալիս է մեկ ազատ էլեկտրոն, հաշվարկել էլեկտրոնների միջին արագությունը լարի մեջ։ Միջին հաշվով վորքա՞ն յերկար պետք է լինի էլեկտրոնների անցած տարածությունը մեկ կուլոն անցնելիս։

4. Հաշվարկել ձգողական ուժի մեծությունը մեկ գրամ-եկվիվալենտ պրոտոն-

ների և մեկ գրամ-եկվիվալենտ էլեկտրոնների միջև, վորոնք միմյանցից հեռացած են յերկրագնդի տրամագծի յերկարության չափ (մոտ 9600 կիլոմետր)։

5. Նատրիումի քլորիդի հագեցած լուծույթի կոնցենտրացիան մոտ 6 մոլար է։ Ընդունելով, վոր իոնները լուծույթում դասավորված են հասարակ խորանարդային ցանցում, հաշվարկել միջին հեռավորությունը քլոր—և նատրիում-իոնների միջև լուծույթում և այն համեմատել բյուրեղում յեղած իոնների միջին հեռավորության հետ։ Լուծույթի խտությունը մոտավորապես 1,2 է։

6. Հաշվարկել դիներով այն ուժը, վորով նատրիում-իոնը ազդում է քլոր-իոնի վրա, յեթե դրանք գտնվում են միմյանցից 5-րդ խնդրում վորոշված հեռավորության վրա։ Վորքան մեծ պետք է լինի էլեկտրական հոսանքի լարվածությունը վոլտերով մեկ սմ-ի վրա, վորպեսզի իոնի վրա նույն մեծության ուժ ազդի։

7. 34 և 35 աղյուսակների տվյալներով հաշվարկել կալիումի քլորիդի 0,1 մոլար լուծույթի տեսակարար էլեկտրատարությունը, ինչպես և քլոր—և կալիում-իոնների շարժունակությունները։

8. 4 սմ տրամագիծ ունեցող գլանաձև անոթում 2 էլեկտրոդներ տեղավորված են միմյանցից 2 սմ հեռավորության վրա. էլեկտրոդները սկավառակաձև են և տրամագծերը գործնականորեն հավասար են անոթի տրամագծին։ Անոթի մեջ լցված է էլեկտրոլիտի 0,4 նորմալ լուծույթ։ Նրա դիմադրությունը վորոշված է՝ 13,5 օմ։ Գտնել այս էլեկտրոլիտի եկվիվալենտ էլեկտրատարությունը։

9. 0,1 նորմալ քացախական թթվի տեսակարար էլեկտրատարությունը հավասար է $4{,}60 \cdot 10^{-4}$։ Հաշվարկել քացախական թթվի դիսոցման աստիճանը և դիսոցման կոնստանտը [(21) հավասար IX գլխ.]։

10. Շատ մաքուր ջրի տեսակարար էլեկտրատարությունը 18°-ում հավասար է $0{,}04 \cdot 10^{-6}$-ի։ Հաշվարկել ջրածին—և հիդրօքսիլ-իոնների կոնցենտրացիան։ Հաշվարկել ջրի դիսոցման կոնստանտը։

11. Էլեկտրոլիտի տեսակարար էլեկտրատարության վերաբերյալ ներքև բերված տվյալներով հաշվարկել նրա համար λ_∞,

KCl-ի նորմալությունը	L-ը 25°-ում
0·01	1,418
0,005	0,719
0,002	0,293
0,001	0,1474

Անսահման նոսրացման էքստրապոլելու համար օգտվել 73 նկ. ցույց տված յեղանակից։

12. Մի շարք հաջորդաբար միացված էլեկտրոլիտիկ բջիջների միջով անցնում է 1 ամպեր հոսանք 1 ժամ տևողությամբ։ Հաշվարկել ա) պլատինե կաթոդի վրա անջատվող ջրածնի ծավալը (20°-ում 760 մմ տակ), բ) պղնձի արճասպի լուծույթից պղնձե կաթոդի վրա անջատվող պղնձի քանակը. գ) արծաթ-արծաթի քլորիդ էլեկտրոդի վրա լուծվող արծաթի քլորիդի քանակությունը գրամներով և դ) պլատինե անոդի վրա անջատվող թթվածնի մոլերի թիվը։

13. Արծաթի նիտրատի լուծույթի մեջ խորասուզված յերկու արծաթե էլեկտրոդներից բաղկացած էլեկտրոլիտիկ բջիջի միջով բաց է թողնված 1 ամպեր հաստատուն ուժով հոսանք մեկ ժամ տևողությամբ։ Փորձի սկզբում լուծույթն ուներ 0,1 մոլար կոնցենտրացիա։ Էլեկտրոդային տարածությունները բաժանված են դիաֆրագմաներով։ Փորձի ընթացքում կաթոդի վրա անջատվել է 1 գրամ արծաթ։ Փորձի վերջում անոդային և կաթոդային տարածություններում գտնվում է 150-ական գրամ լուծույթ։ Հաշվարկել հոսանքի ուժը փորձի ժամանակ և արծաթի նիտրատի կոնցենտրացիան յուրաքանչյուր էլեկտրոդային տարածության մեջ փորձի վերջում։

14. 0,1 մոլար կոնցենտրացիայով (ըստ կշռի) նատրիումի քլորիդի լուծույթը էլեկտրոլիզվում է արծաթե անոդով և արծաթ-արծաթի քլորիդ կաթոդով: Լուծույթի միջով անցել է 483 կուլոն էլեկտրականություն: Էլեկտրոլիզից հետո էլեկտրոդային լուծույթների անալիզը տվել է՝

	Լուծույթի կշիռը	NaClգր.
Կաթոդային տարածություն . . .	95,6695	0.6695
Անոդային » . .	89,9090	0,4090

Հաշվարկել տեղափոխման թվերը:

15. Գտնվել է, որ արծաթի քլորիդի լուծույթի տեսակ. էլեկտրահաղորդականությունը C 25°-ում հավասար է $2,59.10^{-6}$-ի: Ջուրը, որով պատրաստված է լուծույթն՝ ունի $0,8 \cdot 10^{-6}$ տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն: Գտնել արծաթի քլորիդի լուծելիությունը:

16· Արծաթի նիտրատի ամոնիակային լուծույթն 0,4 մոլար է՝ ամոնիակի վերաբերմամբ և 0,1 մոլար է՝ արծաթի նիտրատի վերաբերմամբ: Էլեկտրոլիզվում է արծաթե էլեկտրոդներով և նրա միջով բաց են թողնում 0,015 էկվիվալենտ էլեկտրականություն: Արծաթի քանակը կաթոդային տարածության մեջ ավելանում է 0,85 գրամով, ամոնիակի քանակությունը պակասում է 0,0141 էկվիվալենտով: Ի՞նչ եզրակացություններ կարելի է անել այստեղից՝ կոմպլեքս իոնների գոյացման տեսակետից:

17· Ցույց տալ, որ այն դեպքում, երբ բավարարվում է (10) հավասարումը իոնների արագությունները միջլուծույթային սահմանի երկու կողմերում միահավասար են:

XI ԳԼՈՒԽ

ԷԼԵԿՏՐԱՇԱՐԺ ՈՒԺԵՐ

XVIII դարի վերջին Բոլոնիացի ֆիզիկոս Գալվանին, պատահաբար դտել էր, որ գորտի մկաններն ուժգին կծկվում են, եթե նրա ներվը էլեկտրոստատիկ մեքենայի բևեռի հետ դիպման մեջ են դնում: Գալվանին այս երևույթով խիստ հետաքրքրվեց և հետագայում մեծ թվով փորձեր կատարեց: Շուտով նա ապացուցեց, որ էլեկտրոստատիկ մեքենան ամենևին անհրաժեշտ չէ. մկանների կծկումը տեղի է ունենում նաև, երբ գորտի ոտքերը դիպչում են մետաղական հաղորդիչի երկու կետերին, որոնք գտնվում են միմյանցից ոչ շատ մոտ հեռավորության վրա: Գալվանին նկատել է նաև այն, որ մկանների կծկումն էլ ավելի ուժեղ է կատարվում, եթե հաղորդիչը բաղկացած է երկու տարբեր մետաղներից: Սակայն այս հանգամանքի վրա նա հատուկ ուշադրություն չէր դարձրել: Նա կարծել էր, թե իր փորձերում գործ է ունեցել «կենդանական» ծագում ունեցող էլեկտրականության հետ: Ալեքսանդր Վոլտան, Պավիի համալսարանի ֆիզիկայի պրոֆեսորը տեղեկացել էր Գալվանիի գյուտի մասին և ձեռնարկել փորձեր նույն ուղղությամբ, ավելի գիտական մոտեցումով: Նա հաստատեց, որ գորտի ոտքը յերկյակ դեր է կատարում. ամենից առաջ խոնավ լինելով՝ նա կատարում է աղի լուծույթի կամ էլեկտրոլիտի դեր, միացնելով մետաղական հաղորդիչի ծայրերը. երկրորդ՝ նա ծառայում է, որպես գալվանոմետր:

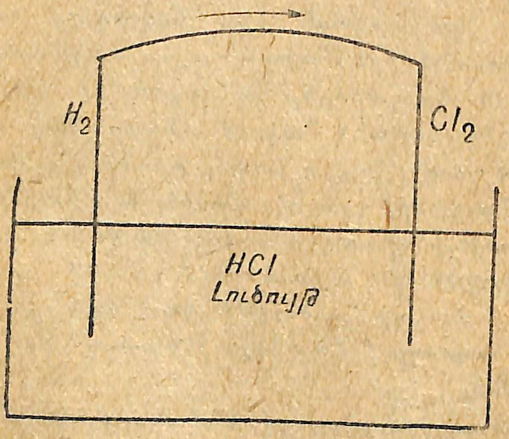
Վոլտան շուտով ապացուցեց, որ «գալվանական» էլեկտրականություն ստանալու ամենալավ փորձը՝ երկու տարբեր մետաղներ աղի լուծույթի հետ դիպման մեջ դնելն է: Այդ մետաղների միջև ստացվող էլեկտրաշարժ ուժի մեծությունը կախված է նրանից, թե ինչ մետաղներ են օգտագործվում: Վոլտան ցույց տվեց նույնպես, որ յերկու տարբեր մետաղների դիպմամբ, պոտենցիալների տարբերություն է ծագում նույնիսկ էլեկտրոլիտի բացակայությամբ: Հետագայում այս էֆֆեկտը կոչվեց Վոլտայի անունով: Հակառակ Վոլտայի կարծիքին այդ էֆֆեկտը ոչ մի

ուղղակի կապ չունի գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժի հետ: Այդ ժամանակվա միակ գործիքը, փոքր պոտենցիալների տարբերությամբ պայմանավորված էլեկտրական էֆեկտների հայտաբերման համար, գորտի վոտքերն էյին, այդ պատճառով գալվանական էլեկտրականության առաջին հետազոտությունները մեծ թվով գորտերի կյանք արժեցին:

Նաայը գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժի չափ քիմիական ռեակցիայի ազատ էներգիայի միջով: Էլեկտրական շրջուղիները, (կոնտուրները cirkuits) վորոնց մասին խոսվում է այս գլխում ամբողջովին գտնվում են միևնույն տեմպերատուրում, վորի շնորհիվ բոլոր թերմոէլեկտրական էֆեկտները բացակայում են: Այս պայմաններում էլեկտրական հոսանքը շրջուղու մեջ կարող է ինքնաբերաբար ծագել միայն այն դեպքում, յեթե շրջուղու վորևէ տեղում քիմիական ռեակցիա յե կատարվում: Վորպես վերոհիշյալը լուսաբանող օրինակ, ուսումնասիրենք 75 նկ. սխեմատիկորեն պատկերած գալվանական էլեմենտը: Յեթե էլեկտրոնների հոսանքն ընթանում է սլաքով ցույց տված ուղղությամբ, ապա գալվանական էլեմենտում տեղի ունեցող ռեակցիան լուծույթում քլորից և ջրածնից քլորաջրածին գոյանալն է:

$$^1/_2H_{2(g)}+{}^1/_2Cl_{2(g)}=HCl\text{(լուծույթ.)}$$

Այս ռեակցիայի համար ազատ էներգիայի փոփոխությունը մի մեծ բացասական քանակություն է: Շնորհիվ այս հանգամանքի գալվանական բջիջը կարող է աշխատել վորպես գալվանական էլեմենտ, այլ կերպ ասած նա տալիս է էլեկտրական հոսանք, վորը կարելի յե շրջուղու արտաքին մասում օգտագործել մեխանիկական աշխատանք կատարելու համար, օրինակ՝ մոտոր պտտեցնելու համար: Մաքսիմալ էլեկտրաշարժ ուժը, վոր գալվանական էլեմենտը կարող է ունենալ, չափն է մաքսիմալ աշխատանքի, վոր էլեմենտը կարող է տալ, քանի վոր



Նկ. 75. Ջրածնի և քլորի էլեկտրոդներն աղաթթվի լուծույթում:

յեթե գալվանական էլեմենտին քիչ ավելի մեծ և հակառակ ուղղված էլեկտրաշարժ ուժ կիրառվի, հոսանքը կգնա հակառակ ուղղությամբ և էլեմենտում տեղի կունենա ա ղ ա թ թ վ ի է լ ե կ տ ր ո լ ի զ:

$$HCl\text{(լուծույթ)} = {}^1/_2H_{2(g)}+{}^1/_2Cl_{2(g)} \qquad (2)$$

Այսպիսի դեպքում գալվանական էլեմենտը գործում է վորպես էլեկտրոլիտիկ բջիջ:

Մաքսիմալ աշխատանքը, վոր գալվանական էլեմենտը կարող է տալ՝ նրա մեջ մեկ գրամ-էքվիվալենտ նյութ փոխարկվելուց, հավասար է 96.490 E ջոուլի, կամ 23.060 E կալորիայի, յեթե E-ով նշանակենք էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը: Թերմոդինամիկայի սովորական լեզվով քիմիական ռեակցիայի մաքսիմալ աշխատանքը նշանակվում է $-\Delta F$ սիմվոլով, ապա՝

$$23.060\ E = -\Delta F: \qquad (3)$$

(3) հավասարումն արտահայտում է այն փակտը, վոր քիմիական ռեակցիան ազատ էներգիա յե հայթայթում, վորը փոխվում է էլեկտրական էներգիայի: Այստեղ, ինչպես և հետագայում, յեթե հատուկ վերապահումներ չարվի, ΔF-ի տակ հարկավոր է հասկանալ ազատ էներգիայի փոփոխումը, յերբ քիմիական ռեակցիայում փոխարկվում է նյութի մեկ էքվիվալենտ, քանի վոր էլեկտրական էներգիան մենք արտահայտում ենք էքվիվալենտներով: Այս պայմանավորման հետևանքով, մենք հաճախ հարկադրված կլինենք քիմիական հավասարումները գրել կոտորակային գործակիցներով:

Գալվանական էլեմենտի մաքսիմալ էլեկտրաշարժ ուժը մենք կարող ենք չափել, յեթե գործադրենք էլեմենտից մինիմալ հոսանք վերցնելու մի մեթոդ: Չափման այդպիսի մեթոդի օրինակ է պ ո տ ե ն ց ի ո մ ե տ ր ի օգնությամբ կատարվող չափումը, վորովհետև այդ մեթոդով գալվանական էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը կոմպենսվում է նրան հակառակ ուղղված հայտնի էլեկտրաշարժ ուժով: Յեթե գալվանական էլեմենտից վերցնենք փոքր ի շատե նշանակալի հոսանք, ապա էլեմենտի էֆեկտիվ էլեկտրաշարժ ուժը կնկնի զանազան պատճառներով, վորոնցից գլխավորը պոտենցիալի անկումն է էլեմենտի մեջ: Հոսանքի ուժի սահմանային մեծությունը, վոր կարելի յե վերցնել էլեմենտից՝ էլեկտրաշարժ ուժը չափելիս, կախված է կիրառվող գալվանոմետրի զգայնությունից:

Անհրաժեշտ է օգտվել այնպիսի գալվանոմետրներից, վորոնք հեշտությամբ ազդվում են 10^{-8}A ուժի հոսանքից: Հասարակ հաշվարկումը ցույց է տալիս, վոր այսպիսի ուժի հոսանքը կարող է հոսել անընդհատ մի տարի և այնուամենայնիվ ռեակցիայի մեջ մտած նյութի քանակությունը կլինի աննշան փոքր: Այս հաշվարկմամբ ընդգծվում է նաև այն հանգամանքը, վոր փորձով չափված էլեկտրաշարժ ուժերը վերաբերում են վորոշակի կոնցենտրացիաների, քանի վոր էլեկտրաշարժ ուժերի չափման ընթացքում, ըստ մեծ մասին, կոնցենտրացիայի փոփոխումը բոլորովին չնչին է: Սակայն, յեթե մենք ցանկանում ենք էլեկտրաշարժ ուժի մեծությունից ազատ էներգիայի փոփոխումը

հաշվարկել, ապա վերոհիշյալ պայմանի համաձայն այդ հաշվարկումը մենք պետք է կատարենք ռեակցված նյութի մեկ գրամ էքվիվալենտի վրա: Վերը հիշած հոսանքի ուժն ունեցող գալվանական բջջի մեջ՝ այդ մասշտաբով ռեակցիան ընթանալու համար չափազանց երկար ժամանակ կպահանջեր: Բայց եթե հոսանքն անցնի չափազանց երկար ժամանակի ընթացքում, մենք այլևս չենք կարող ընդունել, որ պրոցեսի ամբողջ ընթացքում կոնցենտրացիան անփոփոխ է մնում և, իհարկե, կոնցենտրացիայի փոփոխման հետ մեկտեղ համապատասխանորեն կփոփոխվի նաև որոշելի էլեկտրաշարժ ուժը: Երբ մենք խոսում ենք 1 գրամ էքվիվալենտի փոխարկումից առաջացած էլեկտրաշարժ ուժին համապատասխանող ազատ էներգիայի փոփոխման մասին, պետք է երևակայենք, որ լաբորատորիայում կիրառվող, էլեկտրոլիտի էքվիվալենտի միայն բաժինը պարունակող, փոքրիկ գալվանական բջիջը վերածված է մի շատ մեծ բջիջի, որի մեջ լուծույթի մասսան այնքան մեծ է, որ էլեկտրոլիտի մեկ էքվիվալենտի ավելացնելը կամ հեռացնելը կոնցենտրացիայի նկատելի փոփոխություն չի առաջացնի: Այս պայմանը հույժ կարևոր նշանակություն ունի այն կապակցությամբ, որ գալվանական էլեմենտում կատարվող ռեակցիաների դեպքում հարկադրված ենք հաշվի առնել լուծման ջերմությունը:

Եթե (3) հավասարումից ΔF-ի նշանակությունը տեղադրենք թերմոդինամիկայի հիմնական հավասարման մեջ, [հավասարում (55) V գլխ.], կստանանք Ջիբս-Հելմհոլցի հավասարումը՝

$$E+\frac{\Delta H}{23060}=T\frac{dE}{dT} \qquad (4)$$

Քննենք (4) հավասարումը՝ վերը քննարկված քլորաջրածնային էլեմենտի աշխատանքի կապակցությամբ: E-ի նշանակությունը կախված է աղաթթվի կոնցենտրացիայից բջջում և էլեկտրաշարժ ուժի ամեն մի չափված նշանակություն համապատասխանում է որոշակի կոնցենտրացիային: Ռեակցիայի ջերմությունը՝ ΔH ներկայացնում է տվյալ բաղադրության լուծույթում գոյացող քլորաջրածնի ջերմությունը: Սակայն, եթե քլորաջրածնի մեկ էքվիվալենտը գոյանում է վերջավոր քանակության լուծույթի մեջ, վերջինիս կոնցենտրացիան պրոցեսի ընթացքում չի կարող անփոփոխ մնալ: Ինչպես երևում է այստեղ մենք պետք է օգտվենք VII գլխ. բերված՝ լուծման պարցիալ մոլար ջերմության գաղափարից: Այս մեծությունը էլ ավելի ճշտությամբ որոշելու համար կազմենք հետևյալ հավասարումը՝

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2 : \qquad (5)$$

Թող ΔH_1-ը՝ 1 մոլ գազանման քլորաջրածնի գոյացման ջերմությունը լինի ստանդարտ պայմաններում. այն ժամանակ ΔH_2-ը՝ քլորաջրածնի պարցիալ մոլար լուծման ջերմությունը կլինի: Այս մեծությունը կարելի յե որոշել որպես $\partial\Delta H/\partial m$, այսինքն որպես կլանված ջերմության հարաբերություն տվյալ կոնցենտրացիայի լուծույթում լուծված քլորաջրածնի մոլերի թվին, եթե լուծվող քլորաջրածնի մոլերի թիվը, ձգտում է զերոյի: Քանի որ այս պրոցեսում ջերմությունն անջատվում է, ապա $\partial\Delta H/\partial m$ բացասական է: Քլորաջրածնի համար գրամ էքվիվալենտը և մոլը միմյանց հավասար են, հետևաբար նշանակությունների տեղադրումը (4) հավասարման մեջ վոչ մի դժվարություն չի առաջացնում:

Գալվանական բջջում ընթացող ռեակցիայի ջերմության սահմանման այս եղանակը համապատասխանում է էլեկտրաշարժ ուժի չափման պրոցեսին, որի մեջ փոխարկվող նյութի քանակը գործնականորեն անվերջ փոքր է: Բայց եթե մենք ցանկանում ենք խոսել ռեակցված նյութի մեկ գրամ-էքվիվալենտի վրա հաշված ռեակցիայի ջերմության մասին, ինչպես մենք վերը վարվեցինք ռեակցված նյութի մեկ էքվիվալենտի ազատ էներգիայի փոփոխման վերաբերյալ գաղափարը սահմանելիս, մենք պետք է գալվանական բջջում ընթացող ռեակցիայի ջերմական էֆֆեկտին տանք ուրիշ սահմանում: Մենք կարող ենք լուծման ջերմությունը ΔH_2 սահմանել որպես սահմանային մեծություն, որին նա ձգտում է, եթե մեկ մոլ քլորաջրածինը լուծվում է տվյալ կոնցենտրացիայի քլորաջրածնի լուծույթի պրոգրեսիվորեն աճող քանակություններում: Եվ մեկ և մյուս սահմանման մեջ մնում է կլանված ջերմության քանակության հարաբերությունը քլորաջրածնի լուծված քանակությանը: Բացի այդ, եթե չափումը կատարվում է նշած պայմաններում, այս հարաբերությունը կախում չունի քլորաջրածնի քանակությունից: Այստեղից հետևում է, որ երկու սահմանումները բերում են ճշտությամբ միևնույն թվական նշանակության և դրա հետևանքով երկրորդ սահմանումը՝ պարցիալ մոլար լուծման ջերմության միայն մի այլ արտահայտությունն է[1]:

Միանգամայն ակնհայտ է, որ պարցիալ մոլար լուծման ջերմությունը բոլորովին տարբեր է ջերմական էֆֆեկտից, որը ստացվում է՝ մեկ մոլ քլոր-ջրածինը մաքուր ջրի մոլերի որոշ քանակության վրա ավելացնելուց: Այդ ջերմությունը երբեմն կոչվում է լուծման ինտեգրալ ջերմություն: Տոմսենի չափումների համաձայն քլորաջրածնի

[1]) Երբեմն լուծման պարցիալ ջերմությունն անվանում են լուծման դիֆերենցիալ ջերմություն: Ռուս. թարգմ. խմբ.:

լուծման ինտեգրալ ջերմության կախումը ստացվող լուծույթի կոնցենտրացիայից արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$\Delta H' = m\,(17355 - 210\,m) \qquad (6)$$

Այստեղ ΔH-ը ներկայացնում է 55,5 մոլ ջրում m մոլ քլորաջրածնի լուծման համար կլանված ջերմությունը։ (6) հավասարումից կարելի՛ յե վորոշել լուծման պարցիալ մոլար ջերմությունը, դիֆերենցելով այն ըստ m-ի և տեղադրելով ստացված արտահայտության մեջ m-ի այն նշանակությունը, վորի համար $\partial \Delta H'/\partial m$ մեծությունը պահանջվում է հաշվել։

Գալվանական էլեմենտներում դարձելիորեն ընթացող ռեակցիաների ջերմական էֆեկտը։ Յեթե գալվանական էլեմենտը տեղավորենք կալորիմետրի մեջ և շրջուղին փակենք, ապա անջատվող ջերմությունը ուղղակի հավասար կլինի էլեմենտում ընթացող ռեակցիայի, բացասական նշանով վերցրած, ջերմական էֆեկտին՝ ΔH։ Մյուս կողմից, յեթե էլեմենտի բևեռներին միացրած լարերը հանենք կալորիմետրից և միացնենք՝ էլեկտրական էներգիա սպառող վորևե ապարատի հետ, ասենք մոտորի հետ, այնպես, վոր մաքսիմալ աշխատանք կատարվի, ապա կալորիմետրում անջատվում է միանգամայն այլ քանակի ջերմություն։ Վերագրելով, ինչպես այդ սովորաբար արվում է, կլանվող ջերմությանը դրական նշան, ըստ առաջին որենքի ստանում ենք՝ [հավասարում (41) V գլուխ]։

$$q_{(դարձ)} = \Delta H + W_{max}. \qquad (7)$$

Բայց

$$\Delta F = -W_{max}. \qquad (8)$$

Ուստի՝

$$q_{(դարձ)} = \Delta H - \Delta F. \qquad (9)$$

(9) հավասարման $q_{(դարձ)}$ մեծությունը հաճախ անվանում են գալվանական էլեմենտի դարձելի ջերմական էֆեկտ։

(3) և (4) հավասարումների հիման վրա ստանում ենք՝

$$q = -T\frac{d\Delta F}{dT} = 23060\; T\frac{dE}{dT} \qquad (10)$$

Ամենաընդհանուր դեպքում գալվանական էլեմենտը բաղկացած է տարբեր մետաղներից պատրաստած յերկու էլեկտրոդներից, վորոնք խորասուզված են էլեկտրոլիտների լուծույթի մեջ, և լուծույթն իր բոլոր մասերում կարող է միասեռ (հոմոգեն) չլինել։ Արդեն ավելի քան 100 տարի սրանից առաջ քննվել է այն հարցը, թե գալվանական էլեմենտի վ՞ր մասում է ծագում էլեկտրաշարժ ուժը։ Ինչպես ասվեց

Վոլտան հայտնաբերել եր, վոր յերկու տարբեր մետաղների շփման դեպքում ծագում է պոտենցիալների նշանակալի տարբերություն, և այդ նրան բերեց այն յեզրակացության, վոր հենց այս պոտենցիալների տարբերությամբ, յեթե վոչ ամբողջովին գոնե գլխավորապես, պայմանավորված է էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը։

Ռիտտերը և ավելի ուշ Ֆարադեյն առաջադրեցին մի տեսակետ, վորի համաձայն էլեկտրոդների վրա էլեկտրաշարժ ուժը ծագում է՝ նրանց վրա կատարվող քիմիական ռեակցիաների հետևանքով։ Պոտենցիալների տարբերությունը և էլեկտրաշարժ ուժի գաղափարներն ամենից լավ կարելի յե ըմբռնել՝ մի անսեղմելի հեղուկ պոմպով խողովակի միջով մղելու հասարակ մեխանիկական անալոգիայից։ Պոմպը, վորը մղում է հեղուկը խողովակի միջով, համապատասխանում է էլեկտրաշարժ ուժին, վորի շնորհիվ էլեկտրական հոսանք է առաջանում շրջուղու մեջ։ Ճնշումը, վոր պոմպն առաջացնում է հեղուկի մեջ համապատասխանում է պոտենցիալին շրջուղու մեջ։

Յեթե խողովակով հոսելիս հեղուկը հանդիպում է դիմադրության, ապա խողովակի յերկայնությամբ տեղի յե ունենում ճնշման անկում, վորը համապատասխանում է պոտենցիալի անկմանը հաղորդիչի մեջ։ Այս անալոգիայից յերևում է, վոր էլեկտրաշարժ ուժը կարող է առաջացնել պոտենցիալների տարբերություն, սակայն պոտենցիալների տարբերությունն էլեկտրաշարժ ուժ չէ։ Մենք տեսնում ենք, վոր Ֆարադեյի իդեաները ավելի մոտ են իրականության։

Նորերս, մետաղում գտնվող էլեկտրոնի թերմոդինամիկայի զարգացման շնորհիվ, Վոլտայի յերևույթի մի շարք մութ մոմենտներ պարզվել են։ Յերբ յերկու մետաղ միմյանց հետ դիպման մեջ են լինում, ապա նրանց էլեկտրոնների միջև հավասարակշռություն է հաստատվում[1]։

Դա նշանակում է, վոր յերկու մետաղներից յուրաքանչյուրում էլեկտրոնների ազատ էներգիան նույնն է, ինչի շնորհիվ մի մետաղից դեպի մյուսը էլեկտրոններն անցնում են առանց աշխատանք կատարելու։ Այդ պատճառով մետաղների միացման տեղում էլեկտրաշարժ ուժ չի առաջանում։

Էլեկտրոդային պոտենցիալների նշանի ընտրության պայմանը։ Նախքան մի քանի սովորական էլեկտրոդային պրոցեսների և նրանց համապատասխան էլեկտրոդային պոտենցիալների քննությամբ զբաղվելը, անհրաժեշտ է կանգ առնել այն պայմանական նշանակումների վրա, վորոնցով ոգտվում են այս խնդրի մասին գրող հեղինակները[2]։ Գալ-

[1]) Rodebush, Chem. Rev. IV, 225 (1927).

[2]) Այս գրքում ընդունված են Լյուիսի և Ռենդելի կիրառած պայմանական նշանները։

վանական էլեմենտը, կամ գալվանական շղթան, վորի մասին մենք արդեն խոսել ենք սույն գլխում, սխեմատիկորեն կարելի յէ պատկերացնել հետևյալ ֆորմուլով.

$$H_{2(g)},\ HCl_{(1,0m)},\ Cl_{2(g)} \qquad (11)$$

Համաձայն ընդունված պայմանական ձևակերպման՝ ֆորմուլը գրվում է այնպես, վոր բացասական էլեկտրականությունը շարժվում է էլեմենտի միջով աջից դեպի ձախ։ Սա նշանակում է, վոր կաթոդը գտնվում է աջ կողմում, իսկ անոդը՝ ձախ կողմում։ Էլեմենտում ընթացող լրիվ ռեակցիան արտահայտվում է հետևյալ ֆորմուլով.

$$^1/_2H_{2(g)} + {}^1/_2Cl_{2(g)} = HCl_{(1,0\ m)} \qquad (12)$$

Այս ձևով գրելիս ցույց է տրվում, վոր հոսանքը շղթայում ինքնաբերաբար է գոյանում, վորովհետև այդ ուղղությամբ ռեակցիան ուղեկցվում է ազատ էներգիայի նվազմամբ։ Այս պատճառով էլեկտրաշարժ ուժը դրական է՝

$$E = 1,37 \text{ վոլտ ։}$$

Յեթե շղթան ներկայացվի հակառակ ուղղությամբ՝

$$Cl_{2(g)},\ HCl_{(1,0\ m)},\ H_{2(g)} \qquad (13)$$

այն ժամանակ՝

$$E = -1,37 \text{ վոլտ ։}$$

Էլեկտրականության հոսմանը կիրառվող դրական (+) և բացասական (—) նշաններն իրենց իմաստով միանգամայն նման են հոսանքով դեպի վեր և հոսանքով դեպի վար գաղափարներին, վոր կիրառվում են գետի հոսանքի ուղղությունը նշանակելու համար։ Յեթե ջուրը հոսում է փակ շրջուղու մեջ, ապա այն հարցի պատասխանը, թե տված կետը հոսանքով դեպի վե՞ր, թե դեպի վա՞ր է գտնվում մի ուրիշ կետից, կախված է այն բանից, թե պատասխանողը ինչ ուղղությամբ է մեկ կետից մյուսին անցնում։ Միանգամայն նույն դժվարությունն է ծագում, յերբ քննվում է էլեկտրական փակ շրջուղին, վորի մեջ գտնվում է մի գալվանական էլեմենտ։ Այդ պարզվում է 75 նկ. քննությունից։ X գլխ. տված վորոշման համաձայն, էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ լուծույթում կատիոնը շարժվում է դեպի կաթոդը։ Այս շարժումը կարող է տեղի ունենալ միայն այն դեպքում, յեթե կաթոդն անոդի դիմաց ավելի բացասական է, քանի վոր ձգողական ուժն ազդում է տարբեր նշաններ ունեցող լիցքերի միջև։ Այս պատճառով, էլեկտրոլիտի վերաբերմամբ կաթոդը բացասական էլեկտրոդ է, իսկ անոդը՝ դրական։ Սովորաբար այս տեսակետով են ղեկավարվում էլեկտրոլիզն ուսումնասիրելիս, վո-

րովհետև այստեղ ամենից առաջ հետաքրքրականն այն է, թե ինչ է տեղի ունենում էլեկտրոլիտիկ բջիջում։ Մյուս կողմից, յեթե բջիջը նկատենք վորպես մի էլեմենտ, վորը հոսանք է մատակարարում, ուշադրությունն ուղղվում է բջիջից դուրս գտնվող մետաղական շրջուղուն և այս դեպքում կաթոդն ավելի դրական է, քան անոդը։ Այսպես օրինակ, յեթե հարկավոր է շրջուղու մեջ ամպերմետր մտցնել, ապա ամպերմետրի + նշանով նշանակված կլեմը պետք է միացնել էլեմենտի կաթոդի հետ։

Դարձելի էլեկտրոդներ։ Նախքան էլեկտրոդային պոտենցիալների ուսումնասիրության անցնելը կարևոր է վորոշել թե ինչ ենք հասկանում դարձելի էլեկտրոդ ասելով։ Ամենից առաջ դարձելի յէ այն էլեկտրոդը, վորի վրա կատարվող քիմիական ռեակցիան դարձվում է (փոխվում է ուղղությունը), յերբ հոսանքի ուղղությունը փոխվում է։ Վորպես օրինակ, ուսումնասիրենք արծաթ-իոններ պարունակող լուծույթի մեջ գտնվող մի արծաթե էլեկտրոդ։ Յերբ էլեկտրոդը գործում է վորպես կաթոդ, արծաթ-իոնները զատվում են նրա վրա մետաղական արծաթի ձևով։ Յերբ նա գործում է վորպես անոդ, արծաթը լուծույթ է անցնում, արծաթ իոնների ձևով։ Այստեղից յերևում է, վոր էլեկտրոդը դարձելի լինելու համար, նա պետք է համապատասխան էլեկտրոլիտի հետ շփման մեջ լինի։ Սակայն այդ սահմանումը բավարար չէ։ Հաճախ թղթի վրա դարձելի թվացող էլեկտրոդը գործնականում տալիս է էլեկտրաշարժ ուժի տարբեր մեծություններ՝ նայած հոսանքի ուղղությանը։ Վոչ մի էլեկտրոդ բառիս ճշգրիտ իմաստով դարձելի չէ, յեթե նրա միջով անցնում է բավական ուժեղ հոսանք։

Դա պայմանավորվում է պոլարացմամբ, վորի մասին մենք կխոսենք ստորև։ Սակայն դժվարությունները ավելի խորն են։ Միևնույն մետաղի յերկու կտոր, միևնույն լուծույթի մեջ հաճախ պոտենցիալների հեշտությամբ չափելի տարբերություն են ցույց տալիս։ Գալվանիի առաջին փորձն արդեն յերևան է հանել այս ֆակտը, վորովհետև Գալվանին նկատել է պոտենցիալների տարբերություն՝ նույն պարզ մետաղի լարի յերկու ծայրերի միջև։ Պոտենցիալը, վորը մետաղը լուծույթում ստանում է, կախված է մետաղի նախնական մշակումից։ Այդ ճիշտ է հատկապես պինդ մետաղների վերաբերմամբ, վորոնց մակերեսը սաստիկ լարված է։ Ավելի փափուկ մետաղները ցույց են տալիս ավելի հեշտությամբ վերարտադրելի պոտենցիալներ։ Արծաթի վերարտադրելի էլեկտրոդային պոտենցիալ ստանալու համար, անհրաժեշտ է գտնվել մանրափշուր մետաղական արծաթ պատրաստել էլեկտրոլիզի միջոցով։

Գտնվել է, վոր շատ դեպքերում մետաղի ամալգամը վերարտադրելի պոտենցիալներ է տալիս, յերբ դիպման մեջ է լինում համա-

պատասխան մետաղի իոնները պարունակող լուծույթի հետ։ Այսպես օրինակ՝ Վեստոնի նորմալ ելեմենտը բաղկացած է կադմիումի սուլֆատի լուծույթի հետ դիպման մեջ գտնվող կադմիումի ամալգամից։ Այսպիսի ելեկտրոդը վարվում է վորպես կադմիումե ելեկտրոդ, վորովհետև սնդիկը լուծույթ անցնելու ձգտում չունի։

Առանձին ելեկտրոդների պոտենցիալները։ *Ելեմենտում ընթացող ռեակցիան, վորը ներկայացվում է (12) հավասարումով կարելի յե բաժանել յերկու մասնակի ռեակցիաների, վորոնցից յուրաքանչյուրն ընթանում է իր ելեկտրոդի վրա՝*

$$^1/_2H_2 = H^+ + E^-$$

$$E^- + {}^1/_2Cl_2 = Cl^- : \qquad (14)$$

Ռեակցիաները բջիջի մեջ միշտ տեղի յեն ունենում ելեկտրոդների վրա և այս պատճառով բոլոր դեպքերում բջջի լրիվ ռեակցիան կարելի յե պատկերացնել վորպես յերկու առանձին ելեկտրոդային պրոցեսների գումար։ Նույն կերպ մենք կարող ենք համարել, **թե գալվանական ելեմենտի ընդհանուր ելեկտրաշարժ ուժը՝ ելեկտրոդներից յուրաքանչյուրի վրա տեղի ունեցող ռեակցիաների հաշվին գոյացած յերկու ելեկտրաշարժ ուժերի հանրահաշվական գումարն է։** Քանի վոր այս յերկու ելեկտրաշարժ ուժերը գոյացնում են պոտենցիալների տարբերություն, յերբ հոսանք չի անցնում (բաց շրջուղի), ապա նրանք սովորաբար անվանվում են **ելեկտրոդային պոտենցիալներ։**

Առանձին ելեկտրոդի պոտենցիալը մենք չափել չենք կարող։ Բազմաթիվ անգամ ջանացել են այդ կատարել բավական սրամիտ փորձերի ոգնությամբ, սակայն փորձերը բավարար արդյունք չեն տվել։ Ներկայումս հավանական է թվում, վոր անհաջողությունների պատճառը վոչ թե կիրառված փորձնական մեթոդներն են, այլ ավելի շուտ այն, վոր անհնարին է տեսականորեն բավարար սահմանում տալ թե ինչ պետք է հասկանալ առանձին ելեկտրոդի պոտենցիալ ասելով։ Բնական է, վոր մենք չենք կարող բավարար արդյունք ստանալ, յեթե չափում ենք մի բան, վորին մենք չենք կարողանում բավարար սահմանում տալ։ Մենք միշտ չափում ենք յերկու միմյանց հետ միացված ելեկտրոդների ելեկտրաշարժ ուժը. ուստի ցանկացած դեպքում մենք կարող ենք ելեկտրոդներից մեկի պոտենցիալին վերագրել մի կամայական մեծություն. այն ժամանակ յերկրորդ ելեկտրոդին մենք պետք է վերագրենք վորոշակի պոտենցիալ, վորի մեծությունը կվորոշվի արդեն առաջին ելեկտրոդի պոտենցիալի համար ընտրած նշանակությամբ, յեթե այս նշանակությունը հանենք տվյալ զույգ ելեկտրոդների համար գործնականորեն վորոշված ելեկտրաշարժ ուժից։ Այս գործնական յեղանակի առավելությունն այն է, վոր ան-

հրաժեշտ է դառնում աղյուսակով ամփոփել միայն հայտնի առանձին ելեկտրոդային պրոցեսների ելեկտրոդային պոտենցիալները և վոչ թե բոլոր հնարավոր զույգ կոմբինացիաների ելեկտրաշարժ ուժերը։ Սովորաբար ընդունում են, վոր վորոշակի ստանդարտ պայմաններում, վորոնց մասին մենք հետագայում կխոսենք, ջրածնե ելեկտրոդի պոտենցիալը հավասար է զերոյի։

Հետևաբար կարող ենք գրել՝

$$^1/_2H_2 = H^+ + E^-, \quad E^\circ = 0 : \qquad (15)$$

36-րդ աղյուսակում բերված են մի քանի ամենասովորական ելեկտրոդային պրոցեսներ (կես ռեակցիաներ) և համապատասխան ելեկտրոդի պոտենցիալներն իր իոնների լուծույթի վերաբերմամբ, վորոնց ակտիվությունն ընդունված է մեկի հավասար։ Ելեկտրոդային ռեակցիաները միշտ ներկայացնում են օքսիդացման կամ ռեդուցման ռեակցիաներ. այդ պատճառով պոտենցիալները սովորաբար անվանում են՝ օքսիդացման-ռեդուցման պոտենցիալներ։ 36 աղյուսակում ելեկտրոդային պոտենցիալների նշանները վորոշված են այս գլխում քիչ առաջ շարադրված յերկու տեսակետներից առաջինի համաձայն։ Կատոդն անոդի նկատմամբ բացասական ելեկտրոդ է, յեթե ելեկտրական շրջուղու այն մասն ենք դիտում, վորը բաղկացած է ելեկտրոլիտից։ Այս պայմանական վորոշման նշանակությունը ամենից ավելի լավ կարելի յե պատկերացնել 36 աղյուսակում բերված ելեկտրոդներից վորևե զույգով կազմված յերևակայական ելեմենտի ոգնությամբ։

(36-րդ աղյուսակը տես հաջորդ եջում)։

E°-ի նշանակությունները այստեղ տված են այնպիսի լուծույթների համար վորոնց մեջ ռեակցիային մասնակցող իոնների ակտիվությունը հավասար է մեկի։ Ելեկտրոլիտի վորևե այլ կոնցենտրացիաների համար պոտենցիալի նշանակությունը պետք է վորոշվի 28 հավասարման (տես եջ 94) ոգնությամբ՝

$$E = E^\circ - \frac{RT}{23060n} \ln (K) :$$

Այստեղ (K)-ն «ակտիվությունների հարաբերությունն է» ելեկտրոդային ռեակցիայի համար, իսկ n՝ այս աղյուսակում բերված ելեկտրոդային ռեակցիաների հավասարություններում հանդես յեկող եքվիվալենտների թիվն է։ Այս աղյուսակի տվյալների համար, այս հավասարումն հետևյալ տեսքն է ստանում.

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} \lg (K) :$$

Յերկու ելեկտրոդներից կազմված հիպոթետիկ ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը գտնելու համար՝ համապատասխան ելեկտրոդային ռեակցիաների հավասարումները պետք է գրել այն հաջորդականությամբ, վորով նրանք բերված են աղյուսակում։ Այսպես օրինակ՝

$$Sn = Sn^{++} + 2E^-, \quad E_1 = 0{,}13$$

$$2J^- = J_2 + 2E^-, \quad E_2 = 0{,}535$$

$$\overline{Sn + J_2 = Sn^{++} + 2J^-, \quad E_1 - E_2 = -0{,}665 :}$$

Աղյուսակ 36. Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները C 25°-ում

Էլեկտրոդ	*Էլեկտրոդային ռեակցիա*	E°
Li, Li^+	$Li = Li^+ + E^-$	+2,957
Rb, Rb^+	$Rb = Rb^+ + E^-$	2,924
K, K^+	$K = K^+ + E^-$	2,922
Sr, Sr^{++}	$Sr = Sr^{++} + 2E^-$	2,92
Ba, Ba^{++}	$Ba = Ba^{++} + 2E^-$	2,90
Ca, Ca^{++}	$Ca = Ca^{++} + 2E^-$	2,87
Na, Na^+	$Na = Na^+ + E^-$	2,712
Mg, Mg^{++}	$Mg = Mg^{++} + 2E^-$	2,40
Al, Al^{+++}	$Al = Al^{+++} + 3E^-$	1,7
Mn, Mn^{++}	$Mn = Mn^{++} + 2E^-$	1,1
$Fe, Fe(OH)_2$	$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2E^-$	0,86
Pt, H_2, OH^-	$\frac{1}{2}H_2 + OH^- = H_2O + E^-$	0,828
Zn, Zn^{++}	$Zn = Zn^{++} + 2E^-$	0,758
$Pt, Fe^{++}, Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + E^-$	0,65
$Ag, Ag(CN)_2^-$	$Ag + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + E^-$	0,5
Fe, Fe^{++}	$Fe = Fe^{++} + 2E$	0,44
Pt, Cr^{++}, Cr^{+++}	$Cr^{++} = Cr^{+++} + E^-$	0,4
Cd, Cd^{++}	$Cd = Cd^{++} + 2E^-$	0,397
Tl, Tl^+	$Tl = Tl^+ + E^-$	0,336
$Pb, PbSO_4$	$Pb + SO_4^{--} = PbSO_4 + 2E^-$	0,31
Co, Co^{++}	$Co = Co^{++} + 2E^-$	0,29
Ni, Ni^{++}	$Ni = Ni^{++} + 2E^-$	0,22
Ag, AgJ	$Ag + J^- = AgJ + E^-$	0,15
Sn, Sn^{++}	$Sn = Sn^{++} + 2E^-$	0,13
Pb, Pb^{++}	$Pb = Pb^{++} + 2E^-$	0,12
Pt, H_2, H^+	$\frac{1}{2}H_2 = H^+ + E^-$	0,000
$Ag, AgBr$	$Ag + Br^- = AgBr + E^-$	—0,10
Pt, Cu^+, Cu^{++}	$Cu^+ = Cu^{++} + E^-$	—0,17
$Ag, AgCl$	$Ag + Cl^- = AgCl + E^-$	—0,223
$Hg, HgCl$	$2Hg + 2CJ^- = Hg_2Cl_2 + 2E^-$	—0,270
Cu, Cu^{++}	$Cu = Cu^{++} + 2E^-$	—0,344
Cu, Cu^+	$Cu = Cu^+ + E^-$	—0,51
Pt, J^-, J_2	$2J^- = J_2 + 2E^-$	—0,535
Pt, Fe^{++}, Fe^{+++}	$Fe^{++} = Fe^{+++} + E^-$	—0,74
Hg, Hg^+	$2Hg = 2Hg_2^{++} + 2E^-$	—0,798
Ag, Ag^+	$Ag = Ag^+ + E^-$	—0,799
Hg, Hg^{++}	$Hg = Hg^{++} + 2E^-$	—0,86
Pt, Br^-, Br_2	$2Br^- = Br_2 + 2E^-$	—1,065
Pt, Tl^+, Tl^{+++}	$Tl^+ = Tl^{+++} + 2E^-$	—1,2
Pt, Cl^-, Cl_2	$2Cl^- = Cl_2 + 2E^-$	—1,359
Au, Au^+	$Au = Au^+ + E^-$	—1,5
$PbSO_4, PbO_2$	$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{--} + 2E^-$	—1,7
Pt, F^-, F_2	$F^- = \frac{1}{2}F_2 + E^-$	—2,8

Հավասարումը պետք է գրել համապատասխան գործակիցներով այնպես, որ նրանց մեջ մտնի էքվիվալենտների միևնույն թիվը: Գալվանական էլեմենտում (շղթաներում) տեղի ունեցող գումարային պրոցեսի հավասարումն ստացվում է՝ յերկրորդ հավասարումն առաջինից հանելու ճանապարհով: Համապատասխան էլեկտրոդային պոտենցիալների տարբերությունը՝ $E_1—E_2$ ներկայացնում է էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը: Ֆորմուլը գալվանական էլեմենտի (շղթայի) համար հարկավոր է գրել այնպես, որ էլեկտրոնի շարժումը բջջում տեղի ունենա աջից դեպի ձախ. օրինակ՝

$$Sn, Sn^{++}, J^-, J_2:$$

Աղյուսակում բերված շատ էլեկտրոդների համար ցույց են տրված հիպոթետիկ տվյալներ, քանի որ իրականում այդ էլեկտրոդները աշխատում են վոչ դարձելիորեն: Pt նշանակում է իներտ էլեկտրոդ:

Քննարկենք ցինկի և պղնձի էլեկտրոդներից բաղկացած գալվանական մի էլեմենտ. էլեկտրոդներն ընկղմված են համապատասխանորեն ցինկ—և պղինձ-իոնների լուծույթների մեջ և իոնների ակտիվությունը հավասար է մեկի: Այս էլեմենտի ֆորմուլն է՝

$$Zn, Zn^{++}, Cu^{++}, Cu: \qquad (16)$$

Ըստ գրելու այս ձևի, վերը նշված պայմանավորման համաձայն, էլեկտրոնների հոսանքը կերթա աջից դեպի ձախ: Աղյուսակից գտնում ենք էլեկտրոդային ռեակցիաների հավասարումները և համապատասխան էլեկտրաշարժ ուժերը.

$$\begin{array}{ll} Zn = Zn^{++} + 2E^- & E^\circ = +0,758 \\ Cu^{++} + 2E^- = Cu & E^\circ = +0,344 \\ \hline Cu^{++} + Zn^{++} + Cu & E = +1,102 \text{ վոլտ} \end{array} \qquad (17)$$

Գումարելով կես ռեակցիաների (էլեկտրոդային պրոցեսների) հավասարումները և էլեկտրաշարժ ուժերը, ստանում ենք էլեմենտում կատարվող ռեակցիաների լրիվ հավասարումը և նրա լրիվ էլեկտրաշարժ ուժը:

Պղինձն այստեղ կաթոդ է, ցինկը՝ անոդ: Քանի որ մենք քննարկում ենք շրջուղու այն մասը, որը բաղկացած է էլեկտրոլիտից, ապա պղինձը ցինկի վերաբերմամբ բացասական էլեկտրոդ է, նշանները 36 աղյուսակում այս պայմանավորման համաձայն էլ ընտրված են: Այժմ մենք կարող ենք ձևակերպել մի կանոն՝ 36 աղ. բերված որևէ զույգ էլեկտրոդից գալվանական էլեմենտ կազմելու համար: Պայմանավորվենք էլեկտրոդներն աղյուսակում տված կարգով անվանել առաջին և յերկրորդ:

Գալվանական էլեմենտի ֆորմուլը կազմելու համար՝ պետք է ձախից գրել առաջին էլեկտրոդը, որպես անոդ, յերկրորդ էլեկտրոդը (շրջված կարգով) աջից, որպես կաթոդ: Առաջին էլեկտրոդի էլեկտրոդային ռեակցիայի հավասարումից հանելով յերկրորդ էլեկտրոդի էլեկտրոդային

ռեակցիայի հավասարումը, ստանում ենք էլեմենտում կատարվող ռեակցիայի լրիվ հավասարումը, իսկ առաջին էլեկտրաշարժ ուժից յերկրորդը հանելով ստանում ենք էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը:

Ինչպես կարելի յե տեսնել, 36 աղ. իրենից ներկայացնում է մետաղների, ավելի ճիշտ ձևով ասած, լարման սովորական շարքը:

Փոխհարաբերությունն էլեկտրոդային պոտենցիալի և ակտիվության միջև: *Լուծված նյութի ցնդման ձգտումը (escaping tendency) լուծույթում չափվում է լուծված նյութի գոլորշու պարցիալ ճնշումով լուծույթի վրա: Լուծույթում գտնված իոնները գոլորշու ճնշում չունեն, բայց նրանց համար համանման չափ է էլեկտրոդային պոտենցիալը մի ռեակցիայում, վորով իոնները լուծույթից հեռանում են: Ելեկտրոդային ռեակցիան (կես ռեակցիան) կարելի յե հաշվի առնել ճիշտ այնպես, ինչպես և վորևե դարձելի քիմիական ռեակցիա: Որինակ, մենք կարող ենք գրել՝*

$$^1/_2 H_2 = H^+ + E^-$$

$$\frac{[H+]}{^1/_2 p_{H_2}} = K: \qquad (18)$$

p_{H_2} մեծությունը չպետք է շփոթել pH-ի հետ, վորի մասին մենք խոսեցինք IX գլխում: p_{H_2} էլեկտրոդի հետ շփման մեջ գտնվող ջրածնի պարցիալ ճնշումն է: Ելեկտրոնների կոնցենտրացիան մետաղական հաղորդիչներում մնում է հաստատուն և այդ պատճառով հավասարության մեջ չպետք է մտնի: Մենք կարող ենք չափել՝ վորոշակի կոնցենտրացիայով ջրածին-իոններ պարունակող լուծույթի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող ջրածին-գազի ճնշումը, բայց հավանաբար մենք գտնեյինք, վոր այս հավասարության համար կամ շատ մեծ կամ շատ փոքր ճնշում է պահանջվում: Բացի այդ մեզ համար դժվար կլիներ վորոշել, թե մենք հավասարակշռություն ունենք, թե վոչ: Շատ ավելի էլեգանտ մեթոդ է՝ ջրածնե-էլեկտրոդի էլեկտրաշարժ ուժի չափումը, քանի վոր այստեղ ռեակցիան կարող է կատարվել միմիայն հոսանքն անցնելիս: (3) և (20) [V գլխ.] հավասարումներից ունենք՝

$$23060\ E^{\circ} = -\Delta F^{0} = RT \ln K \qquad (19)$$

Յեթե գազային ջրածինը գտնվում է 1 ատմ. ճնշման տակ, իսկ ջրածին-իոնի ակտիվությունը հավասար է մեկի, ապա համաձայն մեր սահմանումին (աղ. 36 և 37), $E^{0} = O$: Յեթե ճնշումը և ակտիվությունը հավասար չեն մեկի, ապա ազատ էներգիայի արտահայտության մեջ պետք է մտցնել նրա կախումը ճնշումից և ակտիվությունը արտահայտող մեծությունները:

Աղյուսակ 37. Իոնների մոլար ազատ էներգիաները: *Աղյուսակը մի շարք իոնների համար տալիս է մոլար ազատ էներգիաները $\bar{F}^{\circ}$ C 25°-ում ակտիվությունը հավասար է մեկի: F^{0} ջրածին իոնի համար ընդունվում է զերոյի հավասար, այդ պատճառով էլ ազատ էներգիան քլոր անիոնի համար հավասար է HCl aq -ի ազատ էներգիային: Իոնի ազատ էներգիան մյուս վորևե կոնցենտրացիաների համար տրվում է հետևյալ հավասարումով.*

$$\bar{F} = \bar{F} + RT \ln (x)$$

վորտեղ x-ը իոնի ակտիվությունն է: Ելեկտրոդային պոտենցիալները (աղ. 36) կապված են $\bar{F}^{0}$-ի հետ (3) հավասարումով:

Իոն	$\bar{F}$	OH^-	−37 455	SO_3^{--}	−116 680
Na^+	−62 588	Cl^-	−31 367	SO_4^{--}	−176 500
K^+	−67 431	Br^-	−24 595	NO_2^-	− 8 500
Cu^{++}	15 912	J^-	−12 361	NO_3^-	− 26 500
Ag^+	18 448	JO_3	−31 580	CO_3^{--}	−125 760
Zn^{++}	−34 984	S^{--}	23 450		
NH_4^+	−18 930				

Քննենք, որինակ, վերը բերած ռեակցիան

$$^1/_2 H_2 = H^+ + E^-:$$

Մենք ուզում ենք հաշվարկել այս ռեակցիայի համար ազատ էներգիայի փոփոխությունը, յելնելով p ճնշման տակ գտնվող գազային ջրածնից և վերջացնելով [H+] ակտիվությամբ ջրածին-իոնով: Այս ռեակցիան կարելի յե դիտել վորպես հետևյալ փուլերով ընթացող ռեակցիա.

1) Գազային ջրածնի ճնշումը փոխվում է p-ից մինչև 1 ատմոսֆեր:

2) 1 ատմ. ճնշման տակ գտնվող գազային ջրածինը փոխարկվում է ջրածին-իոնի, վորի ակտիվությունը հավասար է մեկի:

3) Ջրածին-իոնի ակտիվությունը փոխվում է մեկից մինչև [H+]:

Այս յերեք փուլից յուրաքանչյուրին համապատասխանում է ազատ էներգիայի յերեք փոփոխություն:

Համաձայն II գլխ. (28) հավասարման, ազատ էներգիայի փոփոխումն առաջին փուլի համար հավասար է՝

$$\Delta F = RT \ln \frac{1}{(p)^{1/2}}: \qquad (20)$$

Համաձայն (19) հավասարման՝ ազատ էներգիայի փոփոխումը յերկրորդ փուլի համար հավասար է՝

$$\Delta F^{\circ} = -23060\ F^{\circ}:$$

Ազատ էներգիայի փոփոխումը չորրորդ փուլի համար հավասար է՝

$$\Delta F = RT \ln \frac{[H^+]}{1} \qquad (21)$$

Կարևոր է, որ ընթերցողը պարզ պատկերացնի (21) հավասարման նշանակությունը։ Այս հավասարումը որևէ այլ հավասարումից չի դուրս բերվում. նա ակտիվության գաղափարի սահմանումն է։ Զանազան կոնցենտրացիաների լուծույթում էլեկտրոդային պոտենցիալների չափումների հիման վրա հաշվարկված են զանազան կոնցենտրացիաներով ներկա իոնների ազատ էներգիաները։ Ակտիվության գործակիցներն ընտրվում են այնպես, որ (21) հավասարումն արդարացի լինի։ (21) հավասարումն 9-րդ գլխում տված ակտիվության սահմանումից տարբեր է, բայց նրա հետ լրիվին համընկնում է։ Այս երկու սահմանումների օգնությամբ, նույն դատողություններով, որոնցով V գլխում քննեցինք հավասարակշռությունը գազերի միջև, հեշտ է ցույց տալ, որ 5-րդ գլխ. (20) հավասարումը՝

$$\Delta F^0 = -RT \ln K$$

ճշմարիտ է և հավասարակշռության համար իոնների միջև։ Այս արդյունքն ապացուցում է, որ ակտիվության այդ երկու սահմանումներն համընկնում են։

Գումարելով ազատ էներգիայի փոփոխումը 1-ին, 2-րդ և 3-րդ փուլերի համար, ստանում ենք՝

$$\Delta F = -23060\, E^\circ + RT \ln \frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}}. \qquad (22)$$

Տեղադրելով ΔF-ի նշանակությունը (3) հավասարումից և նկատի ունենալով, որ այս մասնավոր դեպքի համար E° ըստ պայմանի, հավասար է համարվում զերոյի, գազային ջրածնի պոտենցիալի համար, երբ ջրածինը p ճնշման տակ է և $[H^+]$ ակտիվության ջրածին-իոնի հետ հավասարակշռության մեջ է, ստանում ենք՝

$$E = \frac{-RT}{23060} \ln \frac{[H^+]}{[p_{H_2}]^{1/2}}\,: \qquad (23)$$

Եթե գազային ջրածնի պարցիալ ճնշումը հավասար է 1 ատմոսֆերի, (23) հավասարումը ջրածնե էլեկտրոդի պոտենցիալի համար ընդունում է այս հասարակ ձևը.

$$E = \frac{-RT}{23060} \ln [H^+]\,: \qquad (24)$$

Մետաղական էլեմենտների, օրինակ, արծաթի համար՝

$$Ag = Ag^+ + E^-\,:$$

Արտահայտությունը, որը կապում է էլեկտրաշարժ ուժն ակտիվության հետ, վերոհիշյալից տարբերվում է երկու տեսակետից։ Արծաթի համար ջրածնի պարցիալ ճնշման համապատասխանող մեծու-

թյուն չկա։ Բացի այդ, մետաղի պոտենցիալը՝ E°, նրա մեկի հավասար ակտիվությամբ իոնի լուծույթի մեջ, պայմանականորեն զերոյի չի հավասարեցված։ Արծաթի էլեկտրոդային պոտենցիալի կախումը իոնների ակտիվությունից լուծույթում՝ դուրս բերելու համար մենք կարող ենք դիմել վերը գործադրած յեղանակին, ռեակցիան երկու փուլերով անցկացնելով՝

1. Մետաղական արծաթը փոխարկվում է արծաթ-իոնի, որի ակտիվությունը հավասար է մեկի։

2. Արծաթի իոնների ակտիվությունը փոփոխվում է մեկից մինչև առաջադրված մեծությունը։

Այս երկու փուլերին համապատասխան, ինչպես վերը ջրածնի դեպքում, մենք կունենանք ազատ էներգիայի փոփոխման երկու նշանակություն և կոմբինելով այնպես, ինչպես վերը, կստանանք՝

$$E = E^\circ - \frac{RT}{23060} \ln [Ag^+]\,: \qquad (25)$$

Ակտիվության և էլեկտրաշարժ ուժի միջև գտնված հարաբերության ընդհանրությունը ցույց տալու համար, մեկ օրինակ ևս քննենք, այն է՝

$$Cl^- = {}^1/_2 Cl_2 + E^-, \quad E^\circ = -1{,}359 \qquad (26)$$

էլեկտրոդային պրոցեսը։ Պետք է նշել, որ այս ռեակցիան գրված է՝ ջրածին իոնի գոյացման ռեակցիան գրելու համեմատությամբ շրջված ձևով. իոնը գրված է հավասարման ձախ մասում, իսկ մոլեկուլը՝ աջ։ Ազատ էներգիայի արտահայտության մեջ մտնող ակտիվության մեջ ճնշման հարաբերությունը նույնպես պետք է կազմված լինի՝ ջրածնի էլեկտրոդային ռեակցիայի համապատասխան մեծության հաշվարկման համեմատությամբ շրջված ձևով [(23) հավասարում]։ Քանի որ այս դեպքում E^0 արդեն հավասար չէ զերոյի, ապա քլոր էլեկտրոդի էլեկտրոդային պոտենցիալի համար ցանկացած կոնցենտրացիայում, մենք կունենանք՝

$$E = E^0 - \frac{RT}{23060} \ln \frac{[pCl_2]^{1/2}}{[Cl^-]}\,: \qquad (27)$$

Նախորդ հավասարումը կարելի յէ ընդհանրացնել։ Որևէ էլեկտրոդի համար էլեկտրոդային պոտենցիալը տրվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$E = E^0 - \frac{RT}{23060\, n} \ln (K) \qquad (28)$$

որտեղ n վերը գրված ձևով էլեկտրոդային ռեակցիայում տեղափոխված էլեկտրականության էքվիվալենտների թիվն է։

Ձևականորեն k-ն ներկայացնում է հավասարակշռության հաստատունը էլեկտրոդային պրոցեսի համար, ինչպես նա գրի չի առնըվում վերը տրված հավասարումներում [(18) հավասարում], սակայն հիպոթետիկ ակտիվությունները ու ճնշումները այստեղ փոխարինվում են այս մեծությունների իսկական արժեքներով բջջում։

Հաճախ (k) անվանում են ակտիվությունների հարաբերություն (activity quotient)։

Առանձին իոնների ազատ էներգիաները։—Կես ռեակցիաների և առանձին էլեկտրոլիտների պոտենցիալների գաղափարների օգտագործման համար, անհրաժեշտ է ուժեղ էլեկտրոլիտների առանձին իոնների ազատ էներգիաների աղյուսակ ունենալ։ Իոնի համար լուծույթում ստանդարտ վիճակ է հանդիսանում, ի հարկե, մեկի հավասար ակտիվությունը։ Քանի որ մեր պայմանավորմամբ E° ջրածնե էլեկտրոդի համար ընդունված է հավասար զերոյի, ապա և ջրածնի իոնի ազատ էներգիան ստանդարտ վիճակում պետք է զերոյի հավասար լինի։ Ազատ էներգիաներն ուրիշ իոնների համար հաշվարկվում են (3) հավասարման օգնությամբ՝ 36 աղյուսակում բերված E° նշանակություններից մի քանի հաճախ հանդիպող իոնների համար։ Այսպիսի ճանապարհով ստացված նշանակությունները մի քանի, հաճախ պատահող իոնների համար տրված են 37 աղյուսակում։

ԱՌԱՆՁԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈԴՆԵՐԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԻ ՎՈՐՈՇՄԱՆ ՑԵՂԱՆԱԿԸ ՑՈՒՑԱԴՐՈՂ ՈՐԻՆԱԿՆԵՐ

Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-։ Լյուիսը, Բրայտոնը և Սերգատիանը[1]) չափել են հետևյալ էլեմենտների էլեկտրաշարժ ուժը՝

$$Pt_1\ H_2,\ HCl(0,1m),\ Hg_2Cl_2, Hg$$

և ստացել են E=0,3989։ Տվյալ դեպքի համար էլեկտրաշարժ ուժի հավասարումը գրվում է այսպես՝

$$E=E^0-\frac{RT}{23060}\ln[H+][Cl^-]\ ։ \qquad (29)$$

Ակտիվության միջին գործակիցը C ազաթթվի 0,1 մոլար լուծույթի համար՝ 0,814 վերցնելով, E°-ի համար ստանում ենք 0,2700։ Քանի որ այս էլեմենտում էլեկտրոդներից մեկը ջրածնե էլեկտրոդն է, որի համար $E^0=0$, ապա այստեղից ստանում ենք

$$Hg,\ Hg_2Cl_2,\ Cl^-,\quad E^0=0,2700\ ։ \qquad (30)$$

$Ag, AgCl_{(s)}, Cl^-$ ։ Պոտենցիալների տարբերությունն այս էլեկտրոդի և սնդիկկալոմելի էլեկտրոդի միջև, յեթե նրանք գտնվում են քլոր-իոն պարունակող միևնույն լուծույթում, չպետք է կախում ունենա էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայից, որքան որ լուծույթի կոնցենտրացիան չի փոքրացել այնչափ, որ AgCl-ի և HgCl-ի լուծելիությունների տարբերությունը հանդես գա նկատելի կերպով։

1) Հետագայում հիշված որինակները վերցված են գլխավորապես Լյուիսի և նրա աշխատակիցների աշխատանքներից։

Էլեմենտի ֆորմուլը և էլեկտրոդային ռեակցիաները գրվում են այսպես․

$$Ag,\ AgCl_{(s)},\ MeCl_{(aq)},\ Hg_2Cl_{2(s)},\ Hg \qquad (31)$$

$$Ag_{(s)}=Ag^+ + E^-;\ {}^1/_2Hg_2Cl_2+E^-=Hg_{(l)}+Cl^-;\ Ag^+ + Cl^-=AgCl_{(s)}. \qquad (32)$$

Գումարելով վերջին հավասարումները, ստանում ենք

$$Ag_{(s)}+{}^1/_2Hg_2Cl_{2(s)}=AgCl_{(s)}+Hg_{(l)}\ ։ \qquad (33)$$

Գերկե-ի[1]) կատարած չափումները տվել են E=0,0455։ Քանի որ ամբողջ էլեմենտի համար նույն մեծությունը պետք է ունենա նաև E°-ն ապա, կոմբինելով այս մեծությունը կալոմել էլեկտրոդի (30) համար մեր տված մեծության հետ, ստանում ենք՝

$$Ag,\ AgCl_{(s)},\ Cl^-;\ E^0=0,2245 \qquad (34)$$

$Hg, Hg_2So_{4(s)}, So_4^{--}$ ։ E°-ն այս էլեկտրոդի համար վորոշվել է, չափելով այս էլեկտրաշարժ ուժը Pt, H_2, H^+ էլեկտրոդի վերաբերմամբ Էլեմենտի համար ֆորմուլը հետևյալն է յեղել՝

$$Pt,\ H_2,\ H_2SO_4\ (0,0506m),\ Hg_2SO_4,\ Hg, \qquad (35)$$

Իսկ չափումները տվեցին E=0,7544։

Այստեղ տեղի ունեն հետևյալ էլեկտրոդային պրոցեսները (կես-ռեակցիաները)՝

$$H_2=2H^+ + 2E^-;\ 2E^- + HgSO_4=2Hg+SO_4^{--}; \qquad (36)$$

Լրիվ ռեակցիան հետևյալն է

$$H_{2(g)}+Hg_2SO_{4(s)}=H_2SO_4+2Hg_{(l)}\ ։ \qquad (37)$$

Այստեղ մեկ մոլը պարունակում է յերկու էքվիվալենտ, ուստի

$$E=E^0-\frac{RT}{2\cdot 23,060}\ln([H^+]^2[SO_4^{--}]) \qquad (38)$$

$$E=0,7544,$$

$$m=0,0506,$$

$$\gamma=0,394.$$

Տեղադրելով այս արժեքները, ստանում ենք՝

$$0,7544=E^0\frac{RT}{2.23,060}\ln([2.0,394.0,0506]^2[0,394.0,0506]),$$

$$E^0=-0,6213$$

Քանի որ E° ջրածնե էլեկտրոդի համար հավասար է զերոյի, ապա

$$Hg,\ Hg_2SO_4,\ SO_4^{--};\ E^0=-0,6213 \qquad (39)$$

Cu, Cu^{++}։ Լյուիսը և Լեսին չափել են

$$Cu,\ CuSO_4(0,05m),\ Hg_2SO_4, Hg. \qquad (40)$$

1) Gerke, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1684 (1922).
2) Lewis a G. Lancey, J·Am. Chem. Soc. **40**, 393(1918).

Նրանք գործադրել են էլեկտրոլիտիկ յեղանակով պատրաստած նուրբ մանրացրած պղինձ։ Փորձով գտած էլեկտրաշարժ ուժը $E=0,3982$։ Արհամարհելով Hg_2SO_4-ի լուծելիությունն, ստանում ենք

$$E=E^{\circ}-\frac{RT}{2\cdot 23,060}\ln([Cu^{++}][SO_4^{--}])\text{։} \qquad (41)$$

0,05 մոլար $CuSO_4$ համար

$$\gamma=0,216$$

Ուստի էլեմենտի համար՝ $E^{\circ}=0,2765$

Նկատի ունենալով վերևը գտնված նշանակությունը՝ էլեկտրոդային պոտենցիալի համար,

$$Hg,\ Hg_2So_4,\ So_4^{--}$$

կստանանք

$$Cu,\ Cu^{++};\ E^{\circ}=0,2765-0,6213=-0,3448\text{։}$$

Na, Na+, Լյուիսը և Կրաուսն ուսումնասիրել են՝

$$Na_{(s)},\ NaJ\ (\text{լուծույթը էթիլամինում}),\ Na\ (\text{ամալգամ}). \qquad (42)$$

էլեմենտը։ Ամալգամը պարունակել է 0,0206% նատրիում։ Այս էլեմենտի համար վորպես լուծիչ կարելի յեր գործադրել էթիլամինը, ինչպես և վորևե հեղուկ, վորը մետաղական նատրիումի հետ չի ռեակցում, և միևնույն ժամանակ նատրիումի աղերը բավական լուծում է, վորպեսզի էլեկտրոլիտի բավականաչափ էլեկտրատարությունն ապահովված լինի։ Այս բջջի համար էլեկտրաշարժ ուժը վորոշված է

0,8453 վոլտ,

Էլեմենտում տեղի ունեցող պրոցեսն այն է, վոր նատրիումը փոխանցվում է ամալգամի։ Հետագայում հնարավոր է յեղել չափել

$$Na\ (\text{ամալգամ}),\ Na\ Cl\ (1{,}022\ m),\ Hg_2Cl_2,\ Hg \qquad (43)$$

էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը։

Նատրիումի ամալգամը լուծույթի հետ ռեակցում է։ Այնուամենայնիվ, հատուկ սարքված էլեմենտից, վորի մեջ նատրիումի էլեկտրոդն անընդհատ հոսող ամալգամի շիթն եր, վորի շնորհիվ լուծույթի հետ միշտ շփման մեջ է յեղել ամալգամի թարմ մակերեսը, հնարավոր է յեղել ստանալ վերարտադրելի պոտենցիալների տարբերություն։ Գտնվել է, վոր այս էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը հավասար է 2,1582 վոլտի։ Կոմբինելով այս մեծությունը վերը բերվածի հետ, ստանում ենք՝

$$Na_{(s)},\ NaCl\ (1{,}022\ m),\ Hg_2Cl_2,\ Hg;\ E=3,0035 \qquad (44)$$

Նատրիումի քլորիդի 1,022 մոլար լուծույթի համար ակտիվության գործակիցը հավասար է 0,65։ Այս էլեմենտի համար ստանում ենք

$$3,0035=E^{\circ}-\frac{RT}{23\,060}\ln\ (0,65\cdot 1,022)^2 \qquad (45)$$

վորտեղից՝

$$E^{\circ}=2,9825$$

Քանի վոր ստանդարտ կալոմել-էլեկտրոդի համար էլեկտրաշարժ ուժը —0,2700 է, ապա $Na,\ Na^+$ էլեկտրոդի համար ստանում ենք.

$$E^{\circ}=2,7125$$

Կոնցենտրացիոն էլեմենտներ։ *Ուսումնասիրենք հետևյալ էլեմենտները.*

$$Pt,\ H_2,\ HCl_{(1,0\ m)},\ Hg_2Cl_2,\ Hg;\ E=1,369 \qquad (46)$$

և

$$Pt,\ H_2,\ HCl_{(0,1\ m)},\ Hg_2Cl_2,\ Hg;\ E=1,488\text{։} \qquad (47)$$

Յերկու գազային էլեկտրոդների վրա էլ ջրածինը գտնվում է 1 ատմ. ճնշման տակ։ Յերկու էլեկտրոդներից յուրաքանչյուրի էլեկտրաշարժ ուժը կախված է միայն աղաթթվի կոնցենտրացիայից։ Յեթե յերկու էլեմենտները դեմ առ դեմ միացնենք միմյանց, կտեսնենք, վոր բացասական էլեկտրականությունը պետք է հոսի աջից դեպի ձախ՝ E-ի ավելի դրական նշանակություն ունեցող էլեմենտում։ Նոր էլեմենտում տեղի կունենան հետևյալ ռեակցիաները՝

$$HCl_{(1,0\ m)}=\frac{1}{2}H_{2(g)}+\frac{1}{2}Cl_{2(g)} \qquad (48)$$

$$\frac{1}{2}H_{2(g)}+\frac{1}{2}Cl_{2(g)}=HCl_{(0,1\ m)}$$

գումարային պրոցեսը՝ $HCl_{(1,0\ m)}=HCl_{(0,1\ m)}$ (49)

Այս էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը կլինի՝

$$E_{(0,1\ m)}-E_{(1,0\ m)}=0,119 \qquad (50)$$

Գումարային պրոցեսը այն է, վոր քլորջրածինը 1,0 մոլար լուծույթից անցնում է 0,1 մոլարի։ Ազատ էներգիայի փոփոխումն այս ռեակցիայում, սովորաբար անվանում են նոսրացման ազատ էներգիա։ Նրա նշանակությունը տրվում է հետևյալ հավասարումով.

$$\Delta F=RT\ln\frac{[H^+]\ [Cl^-]_{(0,1\ m)}}{[H^+]\ [Cl^-]_{(1,0\ m)}}\text{;} \qquad (51)$$

(3) հավասարումից ունենք՝

$$E_{0,1\ m}-E_{1,0\ m}=-\frac{\Delta F}{23\,060}. \qquad (52)$$

Վերջին հավասարումը կարելի յե հեշտությամբ ստուգել, օգտվելով 28 և 37 աղյուսակներում տված մեծություններից։ Մենք կարող կլինենք, յեթե ցանկանայինք ավելի հեռու գնալ և էլեմենտի ընդհանուր էլեկտրաշարժ ուժը վերածել յուրաքանչյուր էլեկտրոդի առանձին պոտենցիալների, օգտվելով սրա համար (23) և (27) հավասարումներից։

Կոնցենտրացիոն էլեմենտներ հեղուկային միացումով։ Կոնցենտրա-

ցիոն ելեմենտների ավելի հետաքրքրական տեսակն են հեղուկով միացված ելեմենտները։ Քննենք հետևյալ ելեմենտը (76 նկ.)՝

$$Pt, H_{2(g)}, HCl_{(0,01\ m)}, HCl_{(0,1\ m)}\ ; H_{2(g)}, Pt \qquad (53)$$

Կարելի չէ վստահ լինել, վոր այստեղ, ինչպես վերը, ելեմենտում կատարվող պրոցեսը՝ դա քլոր-ջրածնի տեղափոխելն է ավելի կոնցենտրած լուծույթից ավելի նոսր լուծույթ։ (53) ֆորմուլով արտահայտված դասավորմամբ ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը պետք է դրական նշան ունենա։ Բայց, յեթե (23) հավասարումը յուրաքանչյուր ելեկտրոդին կիրառելով, հաշվարկենք ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժն, ապա հաշվարկած պոտենցիալների տարբերությունը փորձում դիտվածի հետ չի համընկնի։ Դրա պատճառն այն է, վոր այժմ շղթայի մեջ հեղուկների կոնտակտ կա, վորտեղ պոտենցիալների տարբերություն է ծագում։ Այս տարբերությունն, ելեմենտի լրիվ ելեկտրաշարժ ուժը հաշվարկելիս, պետք է հաշվի առնել։ Հեղուկների դիպման տեղում ծագող պոտենցիալների տարբերությունը հաշվարկելու համար, ինչպես մենք այս գլխում առաջ արել ենք, պետք է հաշվարկենք ազատ ենեռգիայի փոփոխումը, վորն ուղեկցում է հոսանքի անցումը ելեկտրոլիտի միջով։ Այս բանի համար մենք պետք է նկատի ունենանք իոնների տեղափոխման յերևույթը։ Հաշվարկումը պարզեցնելու նպատակով, մենք կոգտվենք տեղափոխման թվերի միջին նշանակություններից՝ կոնցենտրացիայի ուսումնասիրվող ինտերվալի համար, քանի վոր տեղափոխման թիվը կոնցենտրացիայի փոփոխման հետ նկատելի կերպով փոփոխվում է։

Մեկ եքվիվալենտ ելեկտրականություն անցնելիս, 0,1 մոլար լուծույթից հեռանում են 1 եքվիվալենտ ջրածին-իոններ և նույն ժամանակամիջոցում մեկ եքվիվալենտ ջրածին-իոններ մտնում են 0,01 մոլար լուծույթի մեջ։ Մյուս կողմից՝ t_k եքվիվալենտ ջրածին-իոններ 0,01 մոլար լուծույթից շարժվում են հետ, դեպի 0,1 մոլար լուծույթը։ Այս յերկու պրոցեսների արդյունքն այն է լինում, վոր ավելի կոնցենտրած լուծույթից $(1-t_k)$ եքվիվալենտ ջրածին-իոններ տեղափոխվում են ավելի նոսր լուծույթը։ Նույն ժամանակում t_A եքվիվալենտ քլոր-իոններ 0,1 մոլար լուծույթից անցնում են 0,01 մոլար լուծույթը։ (3) և (21) հավասարումների օգնությամբ մենք ստանում ենք՝

$$E = -t_A \frac{RT}{23\,060} \ln \frac{[H^+]_{0,01\ m}}{[H^+]_{0,1\ m}} - t_A \frac{RT}{23\,060} \ln \frac{[Cl^-]_{0,01\ m}}{[Cl^-]_{0,1\ m}} \qquad (54)$$

կամ

$$E = -t_A \frac{RT}{23\,060} \ln \frac{[H^+][Cl^-]_{0,01\ m}}{[H^+][Cl^-]_{0,1\ m}}. \qquad (55)$$

Միայն ջրածնե ելեկտրոդներով պայմանավորված պոտենցիալների տարբերությունը հավասար է՝

$$E_H = \frac{RT}{23\,060} \ln \frac{[H^+]_{0,01\ m}}{[H^+]_{0,1\ m}}. \qquad (56)$$

Հեղուկների միացման (յերկու լուծույթների դիպման) տեղում ծագած պոտենցիալների տարբերությունը E_L հավասար է՝ $E - E_H$

$$E_L = \frac{RT}{23\,060} \left[t_K \ln \frac{[H^+]_{0,01\ m}}{[H^+]_{0,1\ m}} - t_A \ln \frac{[Cl^-]_{0,01\ m}}{[Cl^-]_{0,1\ m}} \right]. \qquad (57)$$

Նման կոնցենտրացիոն ելեմենտ է և՝

$$Ag, AgCl_{(s)}, HCl_{(0,1\ m)}, HCl_{(0,01\ m)}, AgCl_{(s)}, Ag \qquad (58)$$

Այս դեպքում ելեկտրոդները քլոր-իոնի վերաբերմամբ դարձելի յեն. E-ի նշանակությունը տրվում է՝

$$E = -t_k \frac{RT}{23\,060} \ln \frac{[H^+][Cl^-]_{0,01\ m}}{[H^+][Cl^-]_{0,1\ m}} \qquad (59)$$

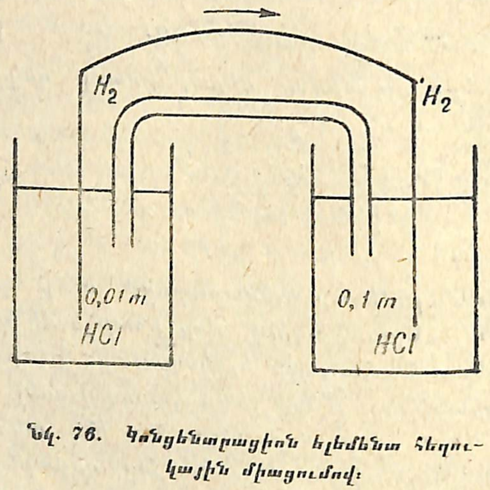
հավասարումով։

Հարկավոր է ընդգծել, վոր ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը կախված է ելեկտրոլիտների առկայությունից, ինչ վոր իհարկե մի ուրիշ ձև է այն միտքն արտահայտելու համար, թե ելեկտրաշարժ ուժը ծագում է ելեկտրոդային ռեակցիաներից։ Մենք չենք կարող խոսել լուծույթի պոտենցիալի մասին մինչև վոր չվորոշենք, թե ինչ տեսակի ելեկտրոդներ ենք մտադիր ընկղմելու նրա մեջ։ Նույնը վերաբերում է և մետաղներին։

Մենք տեսնում ենք վոր (55) և (59) հավասարումների մեջ ամեն դեպքում մտնում են իոնների միջին ակտիվությունները։ Քանի վոր վերջինս հեշտությամբ կարելի յե հաշվարկել ակտիվության միջին գործակիցների աղյուսակներից, ապա կոնցենտրացիայի վորոշ ինտերվալի համապատասխանող տեղափոխման թվերի միջին արժեքներ հաշվարկելու համար անհրաժեշտ տվյալներն ստանալու նպատակով, հարկավոր է միայն չափել կոնցենտրացիոն ելեմենտի, օրինակ՝ (58) նման ելեմենտի, ելեկտրաշարժ ուժը։ Այս դեպքում յերկու լուծույթների կոնցենտրացիաները (աղաթթվի կոնցենտրացիան տվյալ օրինակում) չպետք է խիստ տարբերվեն միմյանցից։ Այս տվյալները կարելի յե տեղադրել (59) հավասարման մեջ և նրա միջոցով տեղափոխման թվերը անմիջապես հաշվարկել։

Բացի այդ, կոնցենտրացիոն էլեմենտները լայն չափով կիրառվում են ակտիվության գործակիցների վորոշման մեջ։ Սակայն շատ նոսր լուծույթներ գործադրելիս՝ էլեկտրաշարժ ուժերի չափումները բավարար արդյունքներ չեն տալիս։ Նոսր լուծույթներում ակտիվության գործակիցները կարելի յե հաշվել IX գլխում ցույց տրված յեղանակով։ Այնուհետև, կոնցենտրացիոն էլեմենտները կարելի յե գործադրել ակտիվության գործակիցները ավելի կոնցենտրած լուծույթում վորոշելու համար, չափելով պոտենցիալները ավելի կոնցենտրած լուծույթի և ավելի թույլ լուծույթի միջև, վորի ակտիվությունը վերը նշած յեղանակով արդեն վորոշված է։

Պոտենցիալները յերկու լուծույթների դիպման տեղում (դիֆուզիոն պոտենցիալներ)։ *Տարբեր կոնցենտրացիաներով միևնույն էլեկտրոլիտը պարունակող յերկու լուծույթների դիպման տեղում պոտենցիալների տարբերությունը միանգամայն սահմանված և հեշտ վերարտադրելի յե և կարելի յե հաշվարկել (57) հավասարման տիպի մի հավասարումով, պայմանով միայն, վոր առանձին իոնների ակտիվությունների իսկական նշանակությունները մեզ հայտնի լինեն։ Բայց վերջիններս մեզ հայտնի չեն (պետք է հիշել, վոր 29 աղյուսակում բերված առանձին իոնների ակտիվությունների գործակիցները պայմանական մեծություններ են)։ Միևնույն կոնցենտրացիան ունեցող տարբեր էլեկտրոլիտների լուծույթների դիպման տեղում պոտենցիալների տարբերությունները վոչ հաստատուն են, վոչ վերարտադրելի, այլ կախում ունեն այն յեղանակից, վորով այդ յերկու լուծույթների կոնտակտն իրագործված է։ Ամենից բավարար արդյունքներ են ստացվում, յերբ կոնտակտի տեղում լուծույթները շարունակ նորոգվում են* (flowing junction *հոսուն միացում*)։ *Յեթե կոնտակտի գծի յերկու կողմում հեղուկները պարունակում են ընդհանուր իոն ունեցող էլեկտրոլիտներ, ապա այդ լուծույթների միջև պոտենցիալների տարբերությունը կարելի յե հաշվարկել Պլանկի դուրս բերած հավասարման օգնությամբ։ Սակայն հաշվարկած և փորձով ստա-*



Նկ. 76. Կոնցենտրացիոն էլեմենտ հեղուկային միացումով։

ցած արդյունքների միջև բավարար համընկնում լինում է միայն շատ թույլ լուծույթների համար։ Ավելի կոնցենտրած լուծույթների համար համընկնումը բավարար չի լինում։ Այդպիսի հաշվումների դժվարությունը կայանում է նրանում, վոր մեզ ճիշտ կերպով հայտնի չէ, թե ինչպիսի քիմիական ռեակցիաներ են տեղի ունենում լուծույթների սահմանագծում։

Ընդհանրապես պոտենցիալների տարբերությունը յերկու լուծույթների սահմանում պատճառում են ավելի մեծ շարժունակություն ունեցող իոնները, վորոնք ավելի արագ են դիֆֆուզում բաժանման սահմանագծով, քան դանդաղ շարժվող իոնները, և այդ հանգամանքի շնորհիվ յերկու լուծույթների սահմանում յելեկտրոստատիկ լիցքերը միմյանց լրիվ չեն հավասարակշռում։ *Այս էֆֆեկտը չեզոքացնելու համար գործնականում, սովորաբար յերկու լուծույթների միջև մտցնում են այնպիսի մի աղի կոնցենտրած լուծույթ, վորի իոններն ունեն համարյա միևնույն շարժունակությունը։ Այսպիսի միջանկյալ լուծույթն անվանում են աղա*յին կամուրջ *և դրա համար սովորաբար գործադրում են կալիումի քլորիդը։ Միջանկյալ լուծույթի կիրառումը անկասկած փոքրացնում է պոտենցիալների տարբերությունը յերկու լուծույթների միջև այնչափ, վոր շատ նպատակների համար այն կարելի յե բոլորովին արհամարհել։ Բայց նույնիսկ միջանկյալ լուծույթի գործադրությամբ, պոտենցիալների տարբերությունը յերկու լուծույթների միջև զերո չի դառնում և նրա մեծությունը մնում է անհայտ։*

Ջրածնի իոնների ակտիվության չափումը։ Ջրածնե էլեկտրոդ։ *Ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի ամենից էքզակտ և առհասարակ բավարար չափման մեթոդը ջրածնե էլեկտրոդի գործադրելն է։ Քանի վոր ջրածնե էլեկտրոդի օգնությամբ կարելի յե չափել վոչ միայն ջրածին-իոնների ակտիվությունը, այլ և լուծույթների օքսիդացիոն-ռեդուկցիոն պոտենցիալները, այս մեթոդը օքսիդացնող կամ ռեդուկցող ագենտների ներկայությամբ բավարար արդյունքներ չի տալիս։ Բացի այդ, պլատինե էլեկտրոդի մակերեսը հեշտությամբ թունավորվում է՝ նրա վրա վորոշ նյութեր ադսորբվելու հետևանքով, վոր ամենից հաճախ լինում է բիոլոգիական լուծույթներում։*

Ջրածնե էլեկտրոդը սուզում են լուծույթի մեջ, վորի թթվությունը պահանջվում է չափել (Նկ. 77)։ Ստանդարտ էլեկտրոդն այս լուծույթի հետ միացվում է՝ նախորդ պարագրաֆում նկարագրած աղային կամուրջով։

Ստանդարտ էլեկտրոդը, վորի վերաբերմամբ ջրածնե էլեկտրոդի պոտենցիալը չափվում է՝ կալոմել-էլեկտրոդն է։ Գալվանական էլեմենտը կազմվում է հետևյալ ձևով։

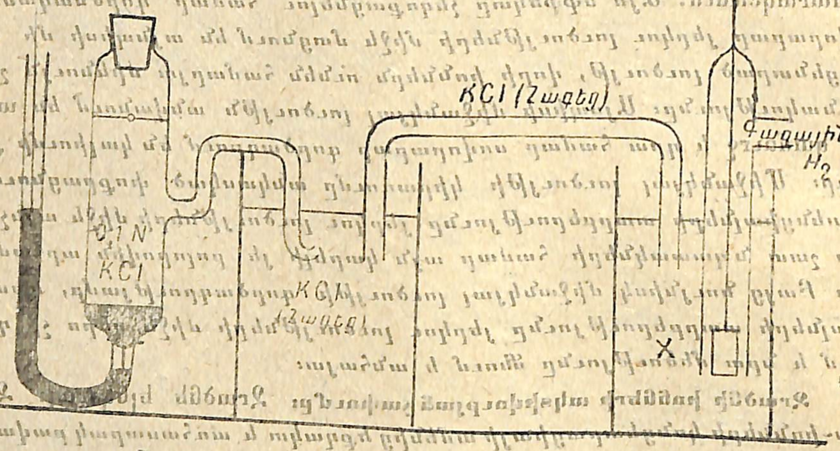
$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{H_2}\ (\mathrm{X}\ \text{լուծույթ}),\ \mathrm{KCl}_{(\text{հագեց})},\ \mathrm{KCl}_{(0,1\ m)}\ \mathrm{Hg_2Cl_2},\ \mathrm{Hg}. \qquad (60)$$

X լուծույթն այն լուծույթն է, որի մեջ պահանջվում է որոշել ջրածին-իոնների ակտիվությունը։ Նորմալ էլեկտրոդի (կալոմելե էլեկտրոդի) համար ունենք.

$$Hg, Hg_2Cl_{2(s)}, KCl_{(0.1\ m)};\ E^\circ = -0,335. \qquad (61)$$

Պոտենցիալների տարբերությունը լուծույթների սահմանում վոչ կայուն է վոչ էլ հայտնի, բայց, անհրաժեշտ հավանականությամբ նա շատ փոքր է և այն հաշվի առնելու նպատակով, սովորաբար, կամայական ընդունում են հետևյալ կոմբինացիայի պոտենցիալը՝

$$Hg, Hg_2Cl_{2(s)}, KCl_{(0.1\ m)}, KCl_{(հագեց.)};\ E_1 = -0,338. \qquad (62)$$



Նկ. 77. Սարք՝ X լուծույթում ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան որոշելու համար։ Ջրածնե էլեկտրոդը սովորաբար ծառայում է որպես անոդ։

Սրա հիման վրա ընդունում են, որ ամբողջ էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը ջրածին-իոնների ակտիվությունից փոփոխվում է ըստ

$$E = 0,338 - \frac{RT}{23\,060}\ln[H^+] \qquad (63)$$

հավասարման։ Վերը գազային ջրածնի պարցիալ ճնշումն ընդունվել է հավասար 760 մմ-ի։ Էլեկտրաշարժ ուժի, փոփոխման կախումը ջրածնի ճնշումից տրվում է (23) հավասարումով։

Կարող է թվալ թե (63) հավասարումը թույլ է տալիս հաշվարկել ջրածին-իոնների ակտիվությունը։ Բայց արդեն առաջ մենք բազմաթիվ անգամ ընդգծել ենք, որ առանձին իոնների ակտիվությունը փորձնական ճանապարհով վորոշելն անհնարին է։ Այդ պատճառով կարելի է նշել, որ (63) հավասարումը պարունակում է իր

մեջ մի յենթադրություն հեղուկային միացման պոտենցիալի (պոտենցիալը լուծույթների դիպման տեղում) մեծության մասին։ Այս յենթադրությունը կապված է վորոշ սխալի հետ, վորի մեծության մասին մենք վոչինչ չենք կարող ասել։ Կարելի յե յենթադրել, վոր սխալը շատ մեծ չէ, բայց չափազանց էական է հիշել, վոր առանձին իոնների ակտիվությունների վորոշման համար չի կարելի բավարար տվյալներ ստանալ, առանց այդ մասին վորևէ յենթադրություն անելու։

Այստեղ քննարկվող էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժի փոփոխման կորերը՝ թթուները հիմքով չեզոքացնելու և հակառակ պրոցեսում ցույց են տրված 78 և 79 նկարներում։ Յեթե լուծույթը թույլ էլեկտրոլիտներ չի պարունակում, ապա ջրածնի իոնների ակտիվության տոկոսային փոփոխությունը ավելացվող ռեագենտի յուրաքանչյուր 1 սմ³-ից, չեզոք կետին մոտենալիս, շատ մեծ է դառնում։ Էլեկտրաշարժ ուժի կորն այստեղ համարյա ուղղահայաց է գնում արագիններին առանցքին և շրջման կետ է ցույց տալիս յերբ $[H^+] = 10^{-7}$։ Այս հանգամանքներում անհրաժեշտ չէ իմանալ ստանդարտ էլեկտրոդի պոտենցիալը և դիֆֆուզման (հեղուկ միավորման) պոտենցիալը։ Սակայն յեթե ներկա յեն թույլ էլեկտրոլիտներ, ապա բուֆերային գործողության շնորհիվ, վորի մասին մենք խոսեցինք IX գլխում, կորն ավելի տափակ է դառնում և շրջման կետը կարող է չհամընկնել չեզոք կետի հետ։

Խինհիդրոնե էլեկտրոդը: Բացի ջրածնե էլեկտրոդից գոյություն ունեն նաև մի ամբողջ շարք էլեկտրոդներ, վորոնց պոտենցիալներն ուղղակի կամ անուղղակի կախում ունեն ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայից։ Գործնական տեսակետից, ամենապիտանին նրանցից խինհիդրոնե էլեկտրոդն է։ Խինհիդրոնը մեկ մոլեկուլ խինոնից՝ $C_6H_4O_2$ և մեկ մոլեկուլ հիդրոխինոնից՝ $C_6H_4(OH)_2$ գոյացած միացություն է։ Հիդրոխինոնը թույլ թթու յե, վորը դիսոցվում է շատ փոքր չափով՝ ըստ հետևյալ հավասարման՝

$$C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2^{--} + 2H^+ \qquad (64)$$

հիդրոխինոնի իոնը հեշտությամբ օքսիդանում է խինոնի ըստ հետևյալ հավասարման՝

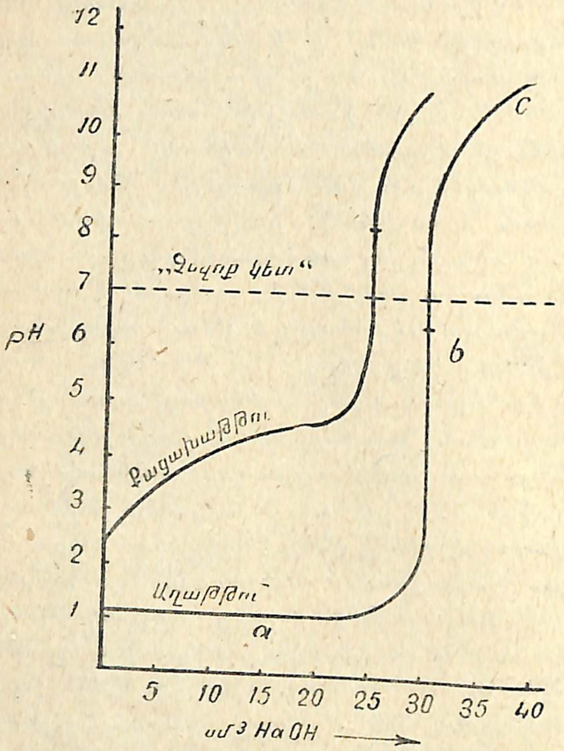
$$C_6H_4O_2^{--} = C_6H_4O_2 + 2E^-. \qquad (65)$$

Կոմբինելով այս յերկու հավասարումները ստանում ենք՝

$$C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2E^-. \qquad (66)$$

Քանի վոր էլեկտրոնների ստանալն ու տալը տեղի յե ունենում մետաղական էլեկտրոդի միջոցով, ապա էլեկտրոդը ձեռք կբերի պոտենցիալ, վորի մեծությունը կախում կունենա (66) հավասարման մեջ մտնող նյութերի ակտիվությունից։ Յեթե լուծույթը խինհիդրոնով

հագեցած է և թթու ռեակցիա ունի ապա խինոնի և հիդրոխինոնի ակտիվությունների հարաբերությունը մնում է հաստատուն և դրա հետևանքով էլեկտրոդային պոտենցիալի մեծությունը կախում է ունենում միայն ջրածին-իոնների ակտիվությունից: Ալկալային լուծույթներում հիդրոխինոնը այնքան ուժեղ է իոնանում, որ վերը սահմանված պարզ հարաբերությունները այլևս չեն արդարացվում: Այս պատճառով խինհիդրոնե էլեկտրոդը կարող է բավարար արդյունքներ տալ միայն այն լուծույթներում, որտեղ ջրածին իոնների ակտիվությունը ավելի մեծ է, քան 10^{-8}-ը:

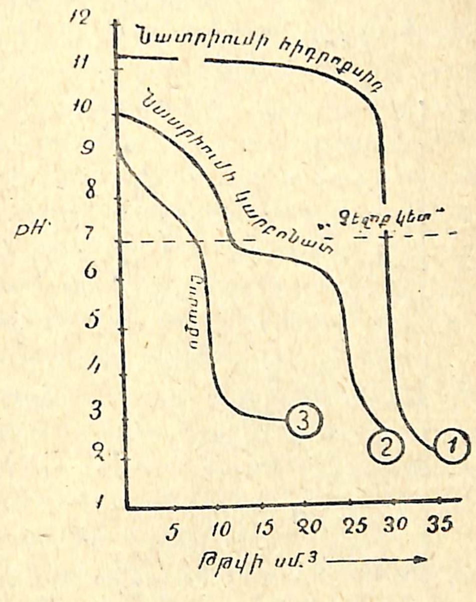


Նկ. 78. 25. սմ.³ քացախական թթվի և 30 սմ.³ աղաթթվի տիտրման կորերը նորմալ հիմքով:

Լուծույթի միևնույն կոնցենտրացիայի համար խինհիդրոնե էլեկտրոդի էլեկտրաշարժ ուժը, հավասար չէ ջրածնե էլեկտրոդի էլեկտրաշարժ ուժին:

Պոտենցիոմետրական տիտրացիա: Իներտ մետաղական էլեկտրոդը վարվում է որպես էլեկտրոնների աղբյուր: Այդ պատճառով լուծույթում, որտեղ օքսիդացման-ռեդուցման հավասարակշռություն գոյություն ունի, մետաղը պետք է ձեռք բերի պոտենցիալ, որի մեծությունը կախում ունի ներկա իոնների կոնցենտրացիաների հարաբերությունից: Այսպես, օրինակ, յերբ յերկաթ-(2)-իոնը կալիումի բիքրոմատի լուծույթով օքսիդանում է յերկաթ-(3)-իոնի, նկատվում է պոտենցիալի հանկարծական փոփոխում այն մոմենտում, յերբ յերկվալենտ յերկաթի բոլոր իոններն անհետանում են (նկ. 80): Ռեակցիայի վերջացման այս էլեկտրոմետրական որոշումն անալիտիկ քիմիայում գտել է բազմաթիվ կիրառումներ:

Պրակտիկայում կիրառվող գալվանական էլեմենտները: Յեթե 36 աղյուսակի որևիցե յերկու էլեկտրոդներից կազմել գալվանական էլեմենտ, ապա պետք է սպասել, որ նրա էլեկտրաշարժ ուժը այնքան ավելի մեծ կլինի, որքան աղյուսակի մեջ միմյանցից ավելի հեռու յեն կանգնած համապատասխան էլեկտրոդային ռեակցիաները: Իրականում մենք տեսնում ենք, որ շատ քիչ էլեկտրոդային պրոցեսներ կան, որոնք ընթանում են նորմալ՝ առանց պոլարիզացիայի և այլ վոչ դարձելի էֆեկտների՝ յերբ նրանցից զգալի ուժի հոսանք է վերցվում: Էլ ավելի քիչ է այն էլեկտրոդային ռեակցիաների թիվը, որոնք միմյանց հետ կոմբինված լինելով կարող են աշխատունակ էլեմենտ տալ: Կիրառման տեսակետից էլեմենտները կարելի յե բաժանել հետևյալ խմբերի 1) նորմալ էլեմենտներ, 2) հոսանքի առաջնական աղբյուրներ և 3) ակումուլյատորներ:



Նկ. 79. 30 սմ.³ NaOH (1) 25 սմ.³ Na_2CO_3 (2) և 10 սմ.³ բորաքսի (3) լուծույթների տիտրումը թթվի մեկ նորմալ լուծույթով:

Նորմալ էլեմենտները կիրառվում են էլեկտրաշարժ ուժերի չափման համար որպես ստանդարտներ: Նորմալ էլեմենտի ամենակարևոր հատկությունը էլեկտրաշարժ ուժի հաստատուն լինելն է, որը չպետք է նկատելի փոփոխություններ կրի տեմպերատուրի հնարավոր փոփոխումների հետևանքով և շատ աննշան կերպով պետք է փոփոխվի նրա կոնցենտրացիան, յերբ նրանից կարճ ժամանակի ընթացքում բավականաչափ թույլ հոսանք է վերցվում:

Լայն կիրառում ունի Վեստոնի նորմալ էլեմենտը

$$Cd_{(12,5\%\ \text{ամալգամ})},\ CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O,\ CdSO_{4(\text{հագեցած լուծույթ})},\ Hg_2SO_4, Hg:$$

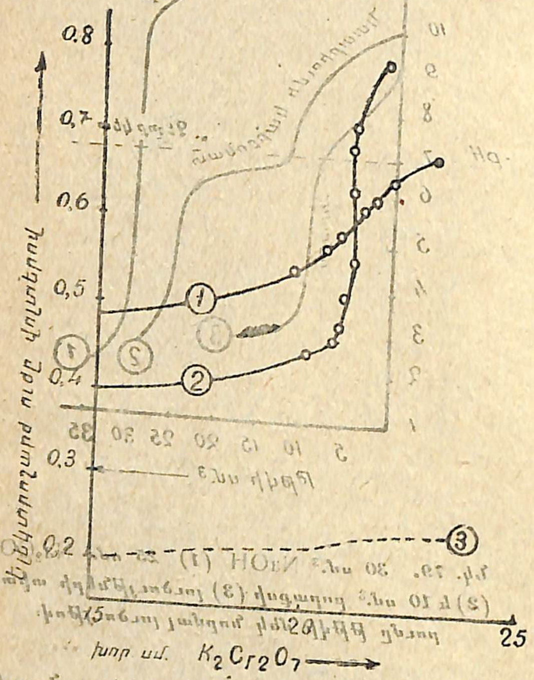
Այս էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը տրվում է

$$E = 1,01830 - 0,00004\ (t - 20)$$

հավասարումով, որտեղ t—տեմպերատուրն է 100 աստիճանյա (սան-

տիգլադ) թերմոստատում: Կադմիումի ամալգամը բաղկացած է զանազան հարաբերություններով սնդիկ և կադմիում պարունակող յերկու ֆազերից: Ելեմենտով հոսանք անցնելիս, յերկու ֆազերի հարաբերական քանակությունները փոխվում են, իսկ նրանց բաղադրությունը մնում է անփոփոխ:

Առաջնական հոսանքի աղբյուր ծառայող ելեմենտները պետք է ուժեղ հոսանք տան յերկար ժամանակ: Յերբ ելեմենտում ընթացող ռեակցիային մասնակից քիմիական նյութը ծախսվում է, հեռացնում են այն և փոխարինում նորով:



Նկ. 80. 1) Յերկվալենտ յերկաթի սուլֆատի 0,1 N լուծույթի տիտրումը բիքրոմատի 0,1 N լուծույթով: Տիտրման սկզբում լուծույթին ավելացված է մոտ 5% (ըստ ծավալի) 1,2 տես. կշռով HCl. 2) (1)-ի կրկնությունը, բայց ավելացրած 50% թթու. 3) Նույը, վոր առաջին են հոսանքատարը և ծծմբաթթուն պլատինե ելեկտրոդը պալլադիումե ելեկտրոդով փոխարինելով:

Ակումուլյատորները առաջնական հոսանքի աղբյուր ծառայող ելեմենտներ են, այն տարբերությամբ, վոր նրանք կազմված են գործնականորեն դարձելի ելեկտրոդներից և այդ հանգամանքի շնորհիվ պարպումից (հետո) ակումուլյատորը կարելի յե սկզբնական վիճակի բերել, նրա միջով հակառակ ուղղությամբ հոսանք անցկացնելով: Գործնականում կիրառվող զանազան ելեմենտների կառուցվածքը և ընութագիրը նկարագրվում են ֆիզիկայի և անորգանական քիմիայի տարրական դասագրքերում. այս պատճառով անհրաժեշտություն չկա այստեղ մանրամասնորեն կանգ առնել նրանց վրա:

Վոչ-դարձելի յերեվույթները ելեկտրոլիզում: Յենթադրենք, թե մենք յերկու պղնձե ելեկտրոդներ ունենք, վորոնք խորասուզված են պղնձի սուլֆատի լուծույթի մեջ և միևնույն պոտենցիալներն ունեն:

Յեթե բջջով մի առ ժամանակ ելեկտրական հոսանք բաց թողնենք, նրա մեջ կծագի մի ելեկտրաշարժ ուժ (հակառակ ուղղված), վոր խոչընդոտ կլինի հոսանքի անցմանը: Ելեմենտի շղթային փակելուց՝ հոսանքը սկսում է ընթանալ նրա մեջ հակառակ ուղղությամբ: Այս յերևույթը ունի շատ պարզ բացատրություն: Ելեկտրոլիզի ընթացքում պղնձի-իոնների կոնցենտրացիան անոդի շուրջն աճում է, իսկ կաթոդի շուրջը՝ նվազում և. դրա շնորհիվ բջիջը դառնում է կոնցենտրացիոն ելեմենտ: Այս յերևույթը կոչվում է կոնցենտրացիոն պոլյարացում: Կոնցենտրացիոն պոլյարացումը միշտ ծագում է, յերբ ելեկտրոդով նշանակալի հոսանք է անցնում: Հետևանքն այն է, վոր յեթե հոսանքն ընթանում է ելեկտրոդային պոտենցիալի դեմ, վերջինս աճում է, իսկ յեթե հոսանքն ընթանում է հակառակ ուղղությամբ, ապա պոտենցիալը ավելի փոքր է դառնում քան թե նա պետք է լիներ: Այս եֆֆեկտները, ըստ յերևույթին, պետք է գումարվեն պոտենցիալի անկման հետ, վոր միշտ տեղի յե ունենում յերբ հոսանք է անցնում հաղորդիչով, անկախ այն հանգամանքից, թե հաղորդիչը մետաղ է, թե լուծույթ: Ինչպես արդեն ցույց է տրված IX գլխ. կոնցենտրացիոն պոլյարացման ծագելը բարդացնում է լուծույթների ելեկտրահաղորդականության չափումը:

Պոլյարացման յերկու եֆֆեկտներ, վորոնք մեծագույն գործնական նշանակություն ունեն՝ գերլարվածությունն է և պասսիվությունը: Գերլարվածության յերևույթը նկատվում է ելեկտրոդի վրա գազեր անջատվելիս: Լարվածությունը, վորն անհրաժեշտ է կիրառել վորպեսզի գազը անջատվի, գերազանցում է 36 աղյուսակում տված ելեկտրոդային պոտենցիալին՝ ելեկտրոդի մատերիալից և հոսանքի խտությունից կախված մի մեծությամբ: 38 աղյուսակը տալիս է ջրածնի գերլարվածությունը մի քանի ամենասովորական մետաղների վրա:

Աղյուսակ 38: Ջրածնի գերլարվածությունը զանազան մետաղների վրա

Գերլարվածության այս մեծությունները չափված են բաբախող հոսանքով: Հար (հաստատուն) հոսանքով չափված գերլարվածությունը քիչ բարձր է և մեծանում է հոսանքի խտության մեծացման դեպքում:

Մետաղ	Գերլարվածություն	Մետաղ	Գերլարվածություն
Cu	0,34	Al	0,50
Ag	0,30	Sn	0,45
Au	0,36	Pb	0,42
Mg	0,70	Fe	0,27
Zn	0,72	Ni	0,24
Cd	0,66	Pt	0,18
Hg	0,70	Pd	0,07

Լուծույթում վորպես անոդ տեղավորված մի քանի մետաղներ պասսիվանում են: Ելեկտրոդային պոտենցիալը, վորում մետաղն անց-

նում է լուծույթ այնքան է աճում, վոր հաճախ իր մեծությամբ գերազանցում է ազնիվ մետաղների պոտենցիալներից: Այս հանգամանքի շնորհիվ մետաղը բոլորովին իներտ է դառնում և հոսանքը լուծույթ է անցնում միմիայն լուծույթից էլեկտրոդի վրա իոններ նստելու շնորհիվ:

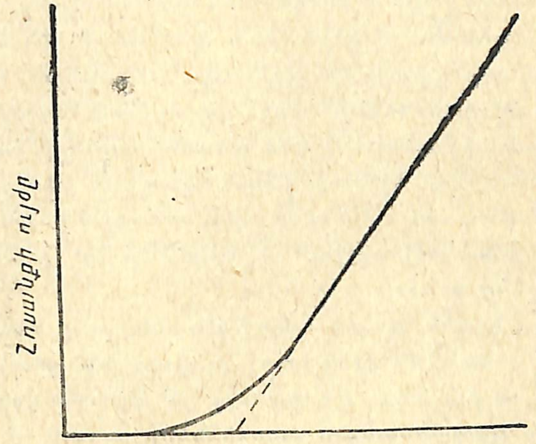
Տեսություններից մեկը բացատրում է գերլարվածությունը՝ էլեկտրոդի վրա գազային թաղանթի գոյացմամբ: Պասսիվության պատճառը հավանորեն նույնպես մակերեսային թաղանթի գոյացումն է: Թերևս այս յերևույթների պատճառը համանման է կոնցենտրացիոն պոլարացման. այսինքն՝ նյութը ավելի արագ գոյանում է էլեկտրոդի շուրջը, քան հեռանում, կամ ընդհակառակը: Գերլարվածության յերևույթը կարևոր դեր է կատարում գալվանական էլեմենտի պարզագույն մոդել ներկայացնող փորձի մեջ: Յեթե աղաթթվի լուծույթի մեջ տեղավորենք ցինկի մի կտոր, վորի մակերեսն ամալգամած է, ապա գերլարվածության շնորհիվ ամալգամած մակերեսի վրա ջրածնի անջատում տեղի չի ունենա: Այժմ, յեթե հենց նույն լուծույթի մեջ տեղավորենք պղնձե մի էլեկտրոդ, վորը լարով միացնենք ցինկ-էլեկտրոդի հետ, ապա պղնձի վրա իսկույն սկսում է ջրածին անջատվել, իսկ ցինկը սկսում է լուծույթ անցնել: Սա բացատրվում է նրանով, վոր ջրածնի գերլարվածությունը պղնձի վրա ավելի փոքր է, քան ցինկի վրա: Լարի մեջ էլեկտրոնները հոսում են ցինկից դեպի պղինձ:

Համանման յերևույթ տեղի ունի նաև ցինկ-պղինձ զույգի դեպքում: Յեթե ջրածինը զատվեր ցինկի մակերեսի վրա, ապա նա կգոյացներ մի շերտ, վորը ցինկի հետագա լուծման խոչընդոտ կհանդիսանար: Պղինձը մակերես է ներկայացնում ջրածնի անջատման համար: Նման վոչ դարձելի յերևույթները կարևոր նշանակություն ունեն քիմիական արտադրություններում կիրառվող էլեկտրոլիտիկ պրոցեսներում, քանի վոր նրանց առկայության շնորհիվ էներգիայի ծախսը միշտ բազմաթիվ անգամ գերազանցում է մինիմալ տեսական մեծությանը:

Քայքայման պոտենցիալը: Յեթե լուծույթի մեջ ընկղմած յերկու իներտ էլեկտրոդներ բարձել աստիճանաբար աճող պոտենցիալների տարբերությամբ, ապա լուծույթով անցնող հոսանքի ուժի կախումը կիրառած լարվածությունից գրաֆիկի վրա առնելով, կստանանք 81 նկարում պատկերված կորը: Հաճախ յենթադրվել է, թե յեթե կորի ուղղագիծ մասն էքստրապոլել մինչև աբսցիսների առանցքի հետ հատվելը, այսինքն՝ էքստրապոլել մինչև հոսանքի ուժի զերոն, համապատասխան վոլտաժը պետք է ներկայացնի քայքայման պոտենցիալը: Սակայն, ինչպես յերևում է, վոչ մի հիմք չկա հաշվելու, վոր այդպիսի պոտենցիալ իրականում գոյություն ունի: Սովորաբար մենք

գործ ունենք վոչ-դարձելի էլեկտրոդների հետ, իսկ կինետիկ թեորիան մեզ ասում է, թե քայքայում պետք է տեղի ունենա նույնիսկ ամենափոքր պոտենցիալների տարբերության առկայությամբ: 81 նկարի կորը նման է գոլորշու ճնշման կորին: Այս անալոգիան ավելի խորացնելու համար, մենք կարող ենք նկատել, վոր գոլորշու ճնշումը բոլոր նյութերի համար զերոյի հավասար է դառնում միմիայն բացարձակ զերոյին անմիջորեն մոտ տեմպերատուրներում:

Էլեկտրոլիզի դեպքում հաճախ ջրի քայքայում է տեղի ունենում և ջրածինն անջատվում է կաթոդի վրա, իսկ թթվածինը՝ անոդի վրա: Ջուրը քայքայելու համար անհրաժեշտ լարվածությունը կախում ունի իհարկե, հոսանքի խտությունից և էլեկտրոդների բնույթից: 28 աղյուսակի օգնությամբ կարելի յե հաշվարկել, վոր ջրի քայքայման համար անհրաժեշտ մինիմալ պոտենցիալների տարբերությունը դարձելի էլեկտրոդների վրա պետք է հավասար լինի 1,2 վոլտի: Իրականում, սակայն, շնորհիվ գերլարվածության սովորաբար պահանջվում է նշանակալիորեն ավելի մեծ պոտենցիալների տարբերություն: Պետք է ընդգծել, վոր 36 աղյուսակը հնարավորություն չի տալիս նախագուշակել, թե իրականում ինչպիսի ռեակցիա պետք է գնա էլեկտրոդների վրա:



Նկ. 81. Քայքայման պոտենցյալը:

Շնորհիվ վոչ դարձելի էֆֆեկտների, վորոնց մասին մենք վերը խոսեցինք, էլեկտրոդային ռեակցիաների մեծ մասի համար իրականում դիտված պոտենցիալները շատ ավելի մեծ կլինեն, քան 36 աղյուսակում բերված դարձելի պոտենցիալները և անկարելի յե նախատեսել, թե փորձի պայմաններում, վոր ռեակցիան ամենից ցածր պոտենցիալ կտա:

Էլեկտրոդային պրոցեսների մեխանիզմը: Վերոհիշյալ դատողությունները քայքայման պոտենցիալների մասին, չնայելով, վոր նրանք վերաբերում են վոչ-դարձելի յերևույթներին, պահանջում են՝ դարձելի էլեկտրոդի վրա ընթացող պրոցեսների մեխանիզմի քննարկումը: Ներ-

Ներնստը ներկայացնում է էլեկտրոդային պրոցեսները, վորպես պրոցեսներ, վորոնք պայմանավորված են մետաղների իոնների լուծույթ անցնելու ձգտումով՝ այսպես կոչված լ ու ծ մ ա ն ճ ն շ ու մ ո վ։ Տարածական ցանցում մետաղների ատոմները պահվում են շատ հզոր ուժերով. քանի դեռ ատոմը չի կորցրել իր էլեկտրոնը, նա չի կարող լուծույթ անցնելու մեծ ձգտում ունենալ։ Այդ պատճառով լուծման ճնշման գաղափարը փոքր ինչ արհեստական է թվում։

Քննենք մի դարձելի էլեկտրոդ, վորն իր իոնները պարունակող լուծույթի հետ շփման մեջ է գտնվում։ Լուծույթի իոնները ադսորբվում են էլեկտրոդը և այս ադսորբումը այնքան ավելի ուժեղ է, վորքան իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում ավելի բարձր է։ Էլեկտրոդին զարնվող մի քանի իոններ կմնան մետաղի տարածական ցանցում։ Վերջնական էլեկտրոդային պրոցեսը կվորոշվի այն բանով, թե գերազանցում է ցանց մտնող իոնների թիվը այնտեղից հեռացողների թվից, թե հակառակն է տեղի ունենում։ Մյուս կարևոր ֆակտորը՝ էլեկտրոնների կոնցենտրացիան է մետաղի մակերեսի վրա։ Էլեկտրոնների կոնցենտրացիայի փոփոխումը, անկասկած, կախում ունի իոնների ելքից։ Էլեկտրոնների կոնցենտրացիայի նույնիսկ փոքր փոփոխմանը համապատասխանում է մեծ պոտենցիալների տարբերություն։ Բացի վերը նշվածներից, էլեկտրոդային պրոցեսի բնույթը վորոշող մի շատ կարևոր ֆակտոր է իոնների հիդրատացիան։ Լուծույթի մոլեկուլների հետ մեծ խնամակցություն ունեցող իոնը լուծույթից հեռանալու փոքր տենդենց ունի։

Ինչպես արդեն առաջ մատնացույց արվեց, մենք չենք կարող վորոշել առանձին էլեկտրոդի բացարձակ պոտենցիալը։ Դրա հետ մեկտեղ չափազանց կասկածելի յե թվում, վոր մենք կարողանանք ըմբռնել էլեկտրոդային պրոցեսները ավելի վաղ, քան մեծ քանակությամբ տեղեկություններ ունենանք մետաղների բնույթի մասին։ Այս ուղղությամբ, նշանակալի առաջադիմությունը կապված է նոր քվանտական թեորիայի կիրառման հետ։

Էլեկտրոկինետիկ յերևույթներ։ Յերկու զանազան նյութերի մակերեսների շփման սահմանում սովորաբար գոյություն ունի պոտենցիալների տարբերություն։ Պոտենցիալների այս տարբերության գոյությունը պայմանավորում է մի շարք յերևույթներ, վորոնք կոչվում են էլեկտրոկինետիկ էֆեկտներ։ IX գլխում մենք արդեն հիշատակեցինք կոլլոիդ մասնիկների շարժումը լուծույթի մեջ՝ պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ։ Այս յերևույթը, վոր միանգամայն համանման է իոնների շարժմանը էլեկտրական դաշտում, կոչվում է կ ա տ ա ֆ ո ր ե զ։ Յեթե ծակոտկեն դիաֆրագմով բաժանված հեղուկին պոտենցիալների տարբերություն կիրառվի, հեղուկը դիա-

ֆրագմի միջով կսկսի հոսել էլեկտրոդներից մեկի ուղղությամբ։ Այս յերևույթը կոչվում է է լ ե կ տ ր ո ե ն դ ո ս մ ո ս։ Սրան հակառակ յերևույթ է նկատվում, յերբ հեղուկը ծակոտկեն դիաֆրագմի միջով ճնշվում է, այսպիսով ծ ա գ ո ղ պոտենցիալների տարբերությունը կոչվում է հ ո ս մ ա ն պ ո տ ե ն ց ի ա լ։

Էլեկտրոկինետիկ յերևույթներին բավական դժվար է թեորիական բացատրություն տալ, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ Վոլտայի յերևույթի նման նրանք յերևան են գալիս հաղորդիչների շփման տեղում։ Իսկ յեթե նյութերից մեկը կամ յերկուսն էլ էլեկտրականության վոչ-հաղորդիչներ են, ապա այստեղ տիրող էլեկտրական վիճակն էլ ավելի դժվար է պարզել և ճիշտ թեորիական բացատրություն տալ նրան։

Էլեկտրոկինետիկ յերևույթները լայն տարածված են և ունեն բավականին մեծ գործնական նշանակություն։

Դըբայ-Հյուկկելի թեորիան զգալի կերպով փոփոխել է մեր հայացքները իոններ պարունակող լուծույթի հետ շփման մեջ գտնվող մակերեսի էլեկտրոկինետիկ պոտենցիալի վերաբերմամբ։ Մենք կարող ենք յերևակայել, թե պոտենցիալների տարբերությունն այս դեպքում պայմանավորված է մեկ նշանով իոնների ավելցուկի ադսորբցիայով։ Այսպիսի իոնական մթնոլորտի միջին խտությունը արագորեն փոքրանում է, յերբ հեռավորությունը մակերեսից մեծանում է։ Այս տեսակետն արմատապես տարբերվում է կոշտ կրկնակի շերտի պատկերից, վորն առաջադրել է Հելմհոլցը։

Խ Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

Բոլոր խնդիրներում, յեթե հատուկ վերապահումներ չեն արված, տեմպերատուրը C 25° է։

1. Հաշվարկել ազատ էներգիայի փոփոխումը գրամ էքվիվալենտի վրա, 1,8 վոլտ. էլեկտրաշարժ ուժ տվող էլեմենտի համար։

2. Գալվանական էլեմենտում կատարվող ռեակցիայի համար՝ մեկ էքվիվալենտի վրա հաշված ազատ էներգիայի փոփոխումը և ջերմական էֆեկտը հավասար են՝

$$\Delta F = -12000 \text{ կալ.}$$

$$\Delta H = 19000 \text{ կալ.}$$

հաշվարկել էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը և նրա տեմպերատուրային գործակիցը։

3. Էլեմենտը տալիս է 1,25 վոլտ էլեկտրաշարժ ուժ։ Էլեկտրաշարժ ուժի տեմ-

ջերմաստիճանային գործակիցը հավասար է 0,0003 V/°C. Հաշվել էլեմենտի կլանած ջերմության քանակությունը.

ա) Երբ նա կատարում է մաքսիմալ աշխատանք.

բ) Երբ նրա շղթան (շղթան) կարճ փակված է։

Պատասխան՝ ա) 2060 կալ.

բ)—26750 կալ.

4. Էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը=1,17 վոլտ։ Նրա մեջ ընթացող մեկ գրամ էքվիվալենտի վրա հաշված, ռեակցիայի համար ΔH=—17500 կալ-ի։ Հաշվարկել էլեմենտի կլանած ջերմության քանակությունը գրամ էքվիվալենտի վրա, չեթե նա մաքսիմալ աշխատանք է կատարում։

Պատասխան՝ 9500 կալ.

ԾԱՆՈԹ.—Այս խնդիրը կարելի չէ լուծել՝ կիրառելով (10) հավասարումը։

5. Օգտվելով Տոմսենի հավասարումից՝ (էջ 84), քլորջրածնի լուծման ջերմության համար՝ հաշվարկել ջերմային էֆեկտները հետևյալ պրոցեսների համար.

ա) 1 մոլ քլոր-ջրածին լուծվում է 55,5 մոլ ջրի մեջ։

բ) 1 մոլ քլոր-ջրածին լուծվում է լուծույթում, որը պարունակում է 1 մոլ քլորջրածին 55,5 մոլ ջրում։

գ) 1 մոլ քլոր-ջրածին լուծվում է նրա մոլար լուծույթի շատ մեծ քանակության մեջ։

Պատասխան՝ ա)—17139 կ. բ)—16708 գ)—16923 կալ.

Ուշադրություն դարձնել. ա)-ի մեջ մտնում է լուծման ինտեգրալ ջերմությունը. բ)-ի մեջ՝ լուծման ինտեգրալ ջերմությունների տարբերությունը, իսկ գ)-ի մեջ մտնում է լուծման պարցիալ (դիֆերենցիալ) ջերմությունը։

6. 28 և 36 աղյուսակների օգնությամբ ստուգել հետևյալ էլեկտրոդային պոտենցիալները.

$$Na = Na^{+}_{(0,1m)} + E^{-}; E = 2,777$$

$$H^{+}_{(0,5\ m)} + E^{-} = \frac{1}{2} H_2\ _{(0,5\ մթն.)}; E = —0,016;$$

$$Ag + I^{-}_{(0,2\ m)} = AgI + E^{-}; E = 0,101;$$

$$Hg + Cl^{-}_{(0,5\ m)} = HgCl + E^{-}; E = —0,299;$$

$$Cu = Cu^{++}_{(0,05\ m,\ \gamma = 0,216)} + 2E^{-}; E = —0,286;$$

$$Cl_2\ _{(0,2\ մթն.)} + 2E^{-} = 2Cl^{-}_{(0,5\ m)}; E = 1,367$$

7. Ստորև բերած գալվանական էլեմենտների համար գրել նրանց մեջ ընթացող ռեակցիաները և հաշվարկել համապատասխան էլեկտրաշարժ ուժերը։ Ցույց տալ, թե որտեղ պետք է տեղի ունենան դիֆուզման պոտենցիալները և պարզել, թե կարելի՞ չէ այն հաշվարկմամբ գտնել։ Ընդունել, որ բոլոր լուծույթների ակտիվությունը հավասար է 1-ի։

a) Zn, $ZnCl_2$, Cl_2, Pt;
b) Pt, H_2, HCl, AgCl, Ag;
в) Zn, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Cu:

8. Գրել էլեմենտում ընթացող ռեակցիայի հավասարումները և հաշվարկել էլեկտրաշարժ ուժերը (28) հավասարման օգնությամբ հետևյալ դեպքերի համար.

a) Pt, H_2, HCl, HgCl, Hg.

Ջրածինը 0,5 ատմ. ճնշման տակ։

b) Cd, $CdCl_2$, Cl_2, Pt;

в) Cd, $CdSO_4$, $PbSO_4$, Pb:

9. Հաշվարկել կոնցենտրացիոն էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը առանց հեղուկ միացման, որի մեջ HCl-ը 0,1 մոլար լուծույթից 0,02 մոլար լուծույթի չէ անցնում։

10. Գտնել առանց հեղուկ միացման կոնցենտրացիոն էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժի ջերմաստիճանային գործակիցը, չեթե էլեմենտը բաղկացած է 1,0 և 0,1 մոլար աղաթթվի լուծույթներից։

11. Pt, H_2, HCl, AgCl, Ag էլեմենտը ուսումնասիրել է Լինհերտը և ստացել հետևյալ արդյունքները.

Մոլալությունը	Էլեկտրաշարժ ուժ.
0,4826	0,3874
0,00965	0,4658
0,00482	0,5002
0,00100	0,5791
0,000242	0,6509

Գրել էլեմենտում ընթացող ռեակցիաների հավասարումը և ցույց տալ, որ էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը արտահայտվում է

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{23\,060} \ln [H^{+}][Cl^{-}]$$

հավասարումով, պայմանով, որ ջրածնի ճնշումը հավասար է 1 ատմոսֆերի։

12. Ելնելով այն յենթադրությունից, որ ակտիվության միջին գործակիցը քլոր-ջրածնի համար 0,001-մոլար լուծույթում հավասար է 0,965-ի հաշվարկել ակտիվության միջին գործակիցները մյուս կոնցենտրացիաների համար, որոնց համար (11) խնդրի մեջ բերված են էլեկտրաշարժ ուժերի մեծությունները։

13. Մակ-Իննեսը և Բեատին չափել են հետևյալ էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը.

$$Ag, AgCl, LiCl_{(0,01\ m)}\ LiCl_{(0,001\ m)}, AgCl, Ag.$$

$$E = 0,03905:$$

LiCl-ի (28 աղյուսակ) ակտիվության միջին գործակցի մեծության և (59) հավասարության օգնությամբ հաշվել LiCl-ի համար տեղափոխման թվի միջին նշանակությունը կոնցենտրացիայի տված ինտերվալում։

14. Ag, AgCl, KCl, KNO_3, $AgNO_3$, Ag էլեմենտում տեղի չէ ունենում կարծր արծաթի քլորիդի գոյացման ռեակցիան արծաթ-և քլոր-իոններից՝

$$Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl_{(s)}.$$

Այս էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը կարելի չէ ստանալ արծաթ—արծաթ-քլորիդի էլեկտրոդների համար 36 աղյուսակում բերված նշանակություններից, արհամարհելով դիֆուզման պոտենցիալները։ (3) հավասարման օգնությամբ հաշվարկել հավասարակշռության կոնստանտը և նրա միջոցով լուծելիության ար-

տաղըյալը արծաթի քլորիդի համար։ Ցույց տալ, վոր վերջինս ունի 10^{-10} կարգի մեծություն։

15. Շաղկապելով հետևյալ ելեկտրոդային պրոցեսները՝

$$^{1}/_{2}H_2 = H^{+} + E^{-} \text{ և } \quad ^{1}/_{2}H_2 + OH^{-} = H_2O_{(l)} + E^{-},$$

ստանում ենք՝

$$H_2O_{(l)} = H^{+} + OH^{-}:$$

Այս պրոցեսների ելեկտրոդային պոտենցիալների նշանակություններից հաշվել ΔF° ջրի դիսոցման համար և K_w նշանակությունը։

ԳԼՈՒԽ XII

ԳԱՂԱՓԱՐ ԵՆՏՐՈՊԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ ՅԵՎ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՅԵՐՐՈՐԴ ՍԿԶԲՈՒՆՔԸ

Ինչպես առաջին որենքի ոգնությամբ մենք սահմանեցինք E մեծությունը, վորի փոփոխությունը կախված է սիստեմի միայն սկզբնական և վերջնական վիճակից, նույնպես և այժմ թերմոդինամիկայի յերկրորդ որենքի ոգնությամբ կսահմանենք մի մեծություն, վորը մենք անվանում ենք *ե ն տ ր ո պ ի ա*՝ S։ Դարձելի պրոցեսների համար այս մեծության փոփոխությունը նույնպես կախված է միայն սիստեմի սկզբնական և վերջնական վիճակներից։ Ենտրոպիայի փոփոխությունը վորոշվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$dS = \frac{dq}{T} (\text{դարձելի պրոցես}), \tag{1}$$

վորը թերմոդինամիկայի յերկրորդ սկզբունքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է։ Իզոթերմիկ պրոցեսների համար կարելի յե գրել այն հետևյալ ձևով՝

$$\Delta S = \frac{q_{\text{դարձ}}}{T}: \tag{2}$$

Նկատի առնելով V գլխի (54) և (55) հավասարումները, թերմոդինամիկայի հիմնական հավասարումը կարելի յե գրել՝

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S: \tag{3}$$

Պետք է հիշել, վոր վերը բերված (1) և (2) հավասարումները արդարացի լինելու համար, բոլոր փոփոխությունները պետք է կատարվեն դարձելիորեն։

Թերմոդինամիկի յերկրորդ սկզբունքի շատ զանազան ձևակերպումներ գոյություն ունեն։ Կլաուզիուսն արտահայտել է այն ասելով՝ աշխարհի ենտրոպիան անընդհատ աճում է։ Յերկրորդ սկզբունքի մյուս ձևակերպումը պնդում է, թե յեթե սիստեմի վիճակը ինքնաբերաբար փոխվել է, ապա անհնար է այն վերադարձնել սկզբնական վիճակին, առանց վորևէ այլ սիստեմի վիճակը խախտելու։ Բոլոր այս

դրությունները նույնպիսի էմպիրիկ ընդհանրացումներ են, ինչպես և էներգիայի պահպանման օրենքը: Թերմոդինամիկայի անծանոթ մարդկանց կարող է թվալ, թե այդ ձևակերպումները վոչ մի ընդհանուր բան չունեն յերկրորդ սկզբունքի վերը բերված մաթեմատիկական արտահայտության հետ:

Գաղափար բացարձակ էնտրոպիայի մասին: Յերբ մենք խոսում ենք ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխման՝ ΔF մասին, դրանով հասկանում ենք այն, վոր այս մեծությունը սկզբնական և վերջնական վիճակների ազատ էներգիաների տարբերությունն է՝

$$\Delta F = F_2 - F_1 : \qquad (4)$$

Այսպես, խոսելով հետևյալ ռեակցիայի ազատ էներգիայի մասին՝

$$H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}, \qquad (5)$$

մենք նկատի ունենք ջրի և սառույցի ազատ էներգիաների տարբերությունը: Նմանապես՝ հալման ջերմությունը կարելի յե սահմանել, վորպես ջրի և սառույցի ջերմության պարունակությունների տարբերություն (էնտհալպիա)

$$\Delta H = H_{(l)} - H_{(s)} : \qquad (6)$$

V գլխում արդեն մատնանշվել է, վոր հնարավորություն չունենալով վորոշելու ազատ էներգիայի և ջերմության պարունակության բացարձակ մեծությունները, մենք միշտ չափում ենք ազատ էներգիայի և ջերմության պարունակության միայն փոփոխությունները: Դրա շնորհիվ մենք հնարավորություն ենք ստանում ազատ էներգիայի և ջերմության պարունակության մեծությունների մասին ցանկացած կամայական յենթադրություններն անելու: V գլխում էլեմենտների համար ստանդարտ վիճակը մենք միանգամայն կամայական կերպով ընտրեցինք, ընդունելով, վոր այդ վիճակում նրանց ազատ էներգիան հավասար է զերոյի: Նույն դրությունը պահպանվում է նաև էնտրոպիայի համար, վորովհետև մեր չափումների հիման վրա մենք կարող ենք հաշվել էնտրոպիայի միայն փոփոխությունները:

Այժմ մենք անցնում ենք 3-րդ կարևոր էմպիրիկ ընդհանրացման քննարկմանը: Այս ընդհանրացումն առաջացել է հետևյալ նկատառումներից: Ռեակցիայի ազատ էներգիան կարելի յե հաշվել հավասարակշռության կոնստանտի միջոցով կամ (3) հավասարման օգնությամբ ΔH-ի և էնտրոպիայի փոփոխության միջոցով, վորն իր հերթին վորոշվում է միայն ջերմական տվյալներով: Կատարելով այս հաշվարկումները, մենք գտնում ենք, վոր քիմիական ռեակցիաներում, յերբ տեմպերատուրը մոտենում է Կելվինի սկալայի զերոյին՝ էնտրոպիայի ΔS փոփոխությունը ձգտում է զերոյի: Այս դրությունը մի էմպիրիկ ընդ-

հանրացում է, վորն իր նշանակությամբ տեղի յե տալիս միայն թերմոդինամիկայի առաջին և յերկրորդ սկզբունքներին: Յեթե ռեակցիաներում էնտրոպիայի փոփոխությունը հավասարվում է զերոյի, ապա մենք հարմարության նկատառումներով կարող ենք ընդունել, վոր յուրաքանչյուր նյութի էնտրոպիան բացարձակ զերոյում հավասար է զերոյի: Այս պարզ կանոնի գործնական նշանակությունն այնքան մեծ է, վոր հաճախ այն անվանում են թերմոդինամիկայի յերրորդ սկզբունք: Նույնպես, ինչպես և մյուս յերկու օրենքները, նա մի էմպիրիկ ընդհանրացում է, վորը չի կարելի դուրս բերել վորևե ավելի ընդհանուր դրությունից:

Յերրորդ սկզբունքի մաթեմատիկական բանաձևումը: Էնտրոպիայի փոփոխության մասին մեր վերը տված գաղափարի սահմանման համաձայն [(1) հավասարում], նյութի էնտրոպիան վորևե տեմպերատուրում հավասար է

$$S = \int_0^T \frac{dq}{T}, \qquad (7)$$

վորտեղ dq-ի ինտեգրալը ջերմության այն քանակությունն է, վորն անհրաժեշտ է նյութը դարձելիորեն մինչև T տեմպերատուրը տաքացնելու համար: Բնականաբար հարց է ծագում, թե դարձելի տաքացում ասելով, ինչ պետք է հասկանալ: Միակ յեղանակը, վորի օգնությամբ մարմինը կարելի յե դարձելիորեն տաքացնել, այն է, վոր ջերմությունը մարմնին տրվում է մի շտեմարանից, վորի տեմպերատուրը նույնն է, ինչ վոր տաքացվող մարմինը: Տաքացման այսպիսի յեղանակը գործնականում դժվար կլիներ իրագործել: Սակայն բոլոր դժվարությունններն իսկույն վերանում են, յեթե մենք հիշենք, վոր մարմինը կլանում է ջերմության միևնույն քանակը՝ անկախ այն բանից, թե ջերմությունը տրվում է այնպիսի շտեմարանից, վորը նույն, թե ավելի բարձր տեմպերատուր ունի, քան տաքացվող մարմինը: (7) հավասարման մեջ տրված ինտեգրալի նշանակությունը հաշվարկելու համար անհրաժեշտ է միմիայն, հաստատուն ճնշման տակ տաքացնելիս, ընդունել թե՝

$$dq = C_p \, dT, \qquad (8)$$

վորտեղ dq և C_p վերաբերում են նույն նյութի միևնույն քանակին, օրինակ՝ 1 մոլին: Այսպիսի ինտեգրալները հաշվարկվում են գրաֆիկ մեթոդներով (տես գլուխ IV, 9-րդ խնդիր):

Համաձայն (2) հավասարման, էնտրոպիայի փոփոխությունը հալման ժամանակ հավասար է՝

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \tag{9}$$

վորտեղ ΔH հալման ջերմությունն է, իսկ T հալման կետի բացարձակ տեմպերատուրը: Էնտրոպիայի փոփոխությունը գոլորշիացման համար P ճնշման տակ, նույնպես արտահայտվում է (9) հավասարումով, յեթե այս դեպքում ΔH-ով նշանակենք գոլորշիացման ջերմությունը, իսկ T համարենք բացարձակ տեմպերատուրը, վորում հեղուկի (կամ կարծր նյութի) գոլորշու ճնշումը P յե:

39 աղյուսակում տրված են զանազան նյութերի էնտրոպիաների նշանակությունները 25° և 1 ատմ. ճնշման տակ: Նյութի վորոշ վիճակների համար, որինակ՝ գերցրտացած հեղուկների համար գործնականում մի շարք դժվարություններ են ծագում, յեթե ընդունենք, վոր նրանց համար էնտրոպիան զերո աստիճանում հավասար է զերոյի: Սակայն այս հարցով մենք այստեղ չենք զբաղվելու:

Թերմոդինամիկայի մի քանի դիֆերենցիալ հարաբերություններ: (7) և (8) հավասարումների հիման վրա մենք կարող ենք գրել.

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T}: \tag{10}$$

Յեթե մենք գործ ունենք այնպիսի ռեակցիայի հետ, վորը սիմվոլիկ կերպով կարելի յե արտահայտել հետևյալ հավասարումով.

$$A = B, \tag{11}$$

ապա մենք կարող ենք գրել՝

$$\Delta S = S_B - S_A, \tag{12}$$

$$\Delta C_p = C_{pB} - C_{pA}: \tag{13}$$

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = \frac{\partial S_B}{\partial T} - \frac{\partial S_A}{\partial T} = \frac{C_{pB}}{T} - \frac{C_{pA}}{T} = \frac{\Delta C_p}{T}: \tag{14}$$

բայց

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p, \tag{15}$$

այստեղից՝

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T}: \tag{16}$$

Այժմ յեթե դիֆերենցենք (3) հավասարումը ըստ տեմպերատուրի, կստանանք՝

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} - \Delta S - T\frac{\partial \Delta S}{\partial T}: \tag{17}$$

(16) և (17) հավասարումներից հետևում է, վոր

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = -\Delta S. \tag{18}$$

Տեղադրելով այս արտահայտությունը (3) հավասարման մեջ, ստանում ենք՝

$$\Delta F = \Delta H + T\frac{\partial \Delta F}{\partial T}: \tag{19}$$

Աղյուսակ 39: Ատոմական էնտրոպիաները մեկ ատմոսֆերի տակ յեվ K-ի 298°-ում:
Կազմված է ըստ Ռոդեբուշի (1929 թ.):

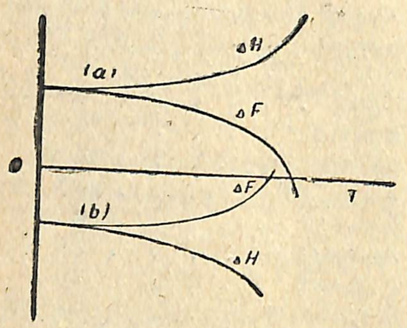
Ջրածին ($^1/_2\ H_2$)	17,00	Յերկաթ	6,8
Ջրածին (H)	29,75	Կոբալտ	7,2
Հելիում	30,13	Նիկել	7,2
Լիթիում	7,6	Պղինձ	8,0
Բերիլլիում	7,3	Ցինկ	9,7
Ածխածին (ադամանդ)	0,6	Բրոմ ($^1/_2\ Br_2$ (l))	16,3
Ածխածին (գրաֆիտ)	1,4	Բրոմ (Br (g))	41,7
Ազոտ ($^1/_2\ N_2$)	22,98	Կրիպտոն	39,18
Թթվածին ($^1/_2\ O_2$)	24,51	Ցիրկոնիում	9,5
Թթվածին (O)	38,04	Մոլիբդեն	7,5
Նեոն	34,95	Ռութենիում	6,9
Նատրիում	12,46	Ռոդիում	7,6
Նատրիում (g)	36,73	Պալլադիում	8,9
Մագնեզիում	8,12	Արծաթ	10,2
Ալյումինիում	6,73	Կադմիում	11,68
Սիլիցիում	4,54	Անագ (սպիտակ)	12,45
Ծծումբ, ռոմբոեդրիկ	7,70	Անագ (գորշ)	10,73
Քլոր ($^1/_2\ Cl_2$ (g))	26,3	Յոդ ($^1/_2\ J_{2s}$)	13,95
Քլոր (Cl)	39,40	Յոդ (Jg)	43,20
Արգոն	37,00	Քսենոն	40,53
Կալիում (g)	16,5	Լանթան	13,7
Կալիում	38,3	Ցերիում	13,8
Կալցիում	10,4	Վոլֆրամ	8,1
Տիտան	6,6	Ոսմիում	7,8
Քրոմ	5,8	Իրիդիում	8,7
Մանգան	7,3	Պլատին	10,0

Թերմոդինամիկայի հիմնական հավասարումն այս տեսքով մենք դուրս ենք բերել V գլխում:

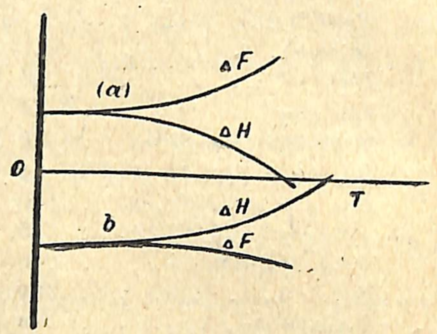
(3) հավասարումը մեծ նշանակություն ունի, քանի վոր նա մեզ հնարավորություն է տալիս ռեակցիայի ազատ էներգիան հաշվարկելու առանց հավասարակշռության կոնստանտը նախապես վորոշելու: Ինչպես արդեն ասվել է V գլխ., շատ ռեակցիաների համար մենք էքսպերիմենտալ կերպով չենք կարող գտնել հավասարակշռության

պայմանները։ Հատկապես այս վերաբերում է օրգանական ռեակցիաներին, իսկ ջերմային էֆեկտները գրեթե բոլոր ռեակցիաների համար չափված են, նույնպես և կարելի չէ չափել յուրաքանչյուր նյութի ջերմունակությունը։ Էնտրոպիաները հաշվելու համար անհրաժեշտ տվյալներ կան նյութերի մեծամասնության համար։ Հետևաբար մենք հնարավորություն ունենք հաշվելու ցանկացած ռեակցիաների ազատ էներգիաները և հավասարակշռության կոնստանտները։

Միացությունների կայունությունը։ (3) հավասարումից ակնհայտորեն հետևում է, որ ΔF և ΔH պետք է K 0°-ում հավասարվեն միմյանց, իսկ քանի որ ΔS հավասարվում է 0-ի, ապա այստեղից հե-



Նկ. 82



Նկ. 83

տևում է, որ ΔF և ΔH կորերը տեմպերատուրի՝ բացարձակ 0-ին մոտենալուն զուգընթաց ասիմպտոտիկ կերպով մոտենում են միմյանց, ինչպես այդ ցույց է տված 82 և 83 նկարներում։ Յեթե մենք ΔF և ΔH համարենք որպես միացության ազատ էներգիա և համապատասխանաբար, որպես գոյացման ջերմություն, ապա մենք կարող ենք վորոշել, թե տվյալ միացությունը ինչպիսի պայմաններում կայուն է։ Միացության կայունությունը, ինչպես հաճախ ասվում է այդ, կախում չունի այն բանից, թե նա էքզոթերմիկ կլինի, թե էնդոթերմիկ։ Միացության կայունությունը վորոշվում է այն բանով, թե գոյացման ազատ էներգիան նրա համար դրական կլինի, թե բացասական (V գլխ.)։ 82 a նկարում պատկերված են հարաբերությունները էնդոթերմիկ միացության համար։ Բարձր տեմպերատուրում ազատ էներգիայի փոփոխությունը փոխում է իր նշանը, ցույց տալով, վոր ցածր տեմպերատուրներում էնդոթերմիկ միացությունն անկայուն է, բայց կայուն է դառնում ավելի բարձր տեմպերատուրներում։ Մյուս դեպքում (Նկ. 82 b) միացությունը էքզոթերմիկ է, բայց այստեղ ազատ էներգիայի փոփոխությունը դարձյալ փոխում է իր նշանը

ավելի բարձր տեմպերատուրներում, այնպես, վոր միացությունը կայուն է լինում ցածր տեմպերատուրներում և անկայուն է դառնում ավելի բարձր տեմպերատուրներում։

Նկ. 83 a վերաբերում է բոլոր պայմաններում կայուն միացությանը, մինչդեռ b դեպքում միացությունը միշտ անկայուն է։ Ընդհանուր կանոն է, վոր ΔF և ΔH կորերը միշտ հեռանում են միմյանցից, յերբ տեմպերատուրը բարձրանում է, ինչպես այդ ակնառու կերպով ցույց են տալիս 82 և 83 նկարները։

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Հաշվարկել արծաթի էնտրոպիան, վորոշելով IV գլխ. 10 խնդրում տրված վորով սահմանափակված մակերեսը։ Էնտրոպիան տրվում է (7) հավասարումով։

2. Հաշվարկել էնտրոպիայի փոփոխությունը սառույցի հալման և ջրի գոլորշիացման համար։

3. Ոգտվելով 17 և 39 աղյուսակների տվյալներից, հաշվարկել հեղուկ ջրի էնտրոպիան՝ նրա բաղադրիչ էլեմենտների էնտրոպիաներից։

ԳԼՈՒԽ XIII

ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԸ ՅԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ատոմի ֆիզիկական հատկությունների և նրա ստրուկտուրի միջև գոյության կապի մասին կխոսվի XV գլխում՝ պարբերական սիստեմի քննարկման կապակցությամբ։ Ֆիզիկական հատկությունների և մոլեկուլի ստրուկտուրի միջև յեղած կապի քննարկումը գուցե կարելի լիներ հետաձգել և այդ հարցով զբաղվել միայն այն ժամանակ, յերբ XVI գլխում կուսումնասիրվեր մոլեկուլի ստրուկտուրը։ Սակայն յերկու պատճառով անհրաժեշտ է արդեն այստեղ քննարկել նյութերի մի քանի ֆիզիկական հատկությունների և նրանց քիմիական ստրուկտուրի միջև յեղած կապը։ Առաջինը՝ մոլեկուլի ստրուկտուրի մասին եքզակտ տվյալներ չունենալով, կարելի յե նրա մի քանի ֆիզիկական հատկությունները քննել միանգամայն սպառիչ կերպով։ Յերկրորդը՝ մոլեկուլի ստրուկտուրի մասին մեր ունեցած տվյալներն այնքան մանրամասն չեն, վոր հնարավոր լինի շատ թե քիչ լրիվ բացատրել նյութի ֆիզիկական հատկություններն ընդհանրապես։

Կարծր մարմինների սովորական ֆիզիկական հատկությունների, օրինակ՝ հալման կետի, պնդության և այլնի կախումը բյուրեղի ստրուկտուրից արդեն քննվել է IV գլխում։ Նյութի ամենահիմնական ֆիզիկական հատկությունը հեղուկ վիճակում, ըստ յերևույթին, մոլեկուլար ծավալն է։ Դժբախտաբար մենք վոչ մի միջոց չունենք, վորը մեզ հնարավորություն տար վորոշելու մեկ մոլեկուլի ծավալը ուղղակի։ Յեթե նույնիսկ յենթադրենք, թե մենք կարող ենք վորոշել, թե ինչ պետք է հասկանալ «մոլեկուլար ծավալ» արտահայտության տակ (տես I մաս III գլխ. եջ 70-րդ), այնուամենայնիվ, մենք պետք է ընդունենք, վոր հեղուկի վորոշ մասսայի զբաղված ծավալը հավասար չէ նրա մոլեկուլների զբաղված ծավալին։ Մոլեկուլների միջև կարող է չլցված տարածություն մնալ։ Մյուս կողմից կարելի յե յենթադրել, վոր մոլեկուլները ներքին ճնշման ազդեցության տակ այս կամ այն չափով դեֆորմված (տձևած) և սեղմված են։ Ի նկատի ունենալով, վոր հեղուկների խտությունը համարելի չափով կախված պետք է լինի ներքին ճնշումից, Սեգդենն առաջարկել է զանազան նյութերի մոլեկուլների

հարաբերական ծավալները համեմատել միմյանց հետ հաշվելով նյութի հեղուկ վիճակի խտությունները այնպիսի տեմպերատուրներում, վորոնցում ներքին ճնշումը միևնույն մեծությունն ունի։ Սեգդենն այդպես հաշվարկած մոլեկուլար ծավալն անվանել է պարախոր։

Պարախոր։ III գլխ. (10) հավասարումը մակերեսային լարվածության տեմպերատուրային ֆունկցիայի եմպիրիկ ֆորմուլն է, վորի մեջ տեմպերատուրը բացահայտ կերպով արտահայտված չէ, այլ հանդես է գալիս նյութի խտություններով գազային և հեղուկ վիճակում.

$$\gamma = C(D-d)^4. \qquad (1)$$

Յեթե այդ հավասարման յերկու մասերից չորրորդ աստիճանի արմատ հանենք և բազմապատկենք մոլեկուլար կշռով, (1) հավասարումը կարելի յե գրել այսպես՝

$$\frac{M}{D-d}\sqrt[4]{\gamma} = M\sqrt[4]{C} = p\text{։} \qquad (2)$$

Ցածր տեմպերատուրներում (2) հավասարման ձախ մասը դառնում է $\frac{M}{D}\sqrt[4]{\gamma}$։ $\frac{M}{D}$ մեծությունը մոլար ծավալն է։ P մեծությունը, վորը հավասար է մոլար ծավալին բազմապատկած մակերեսային լարվածության 4-րդ աստիճանի արմատով, կոչվում է պարախոր։ Այդ պատճառով պարախորը հավասար է մոլար ծավալին, յերբ մակերեսային լարվածությունը (γ) հավասար է մեկի։ Քանի վոր մակերեսային լարվածությունն ընդունվում է, վորպես ուղիղ համեմատական ներքին ճնշման, ապա համեմատելով տարբեր նյութերի պարախորները միմյանց հետ, մենք փաստորեն համեմատում ենք այդ նյութերի մոլեկուլար ծավալները միևնույն ներքին ճնշման պայմաններում։ Ատոմական պարախորներն ամփոփված են 40 աղյուսակում։

Աղյուսակ 40։ Ատոմական պարախորներ.

C	4,8	Cl	54,3
H	17,1	Br	68,0
O	20,0	J	91,0
O_2 բարդ եթերներում	60,0	Յեռակի կապ	46,6
N	12,5	Կրկնակի կապ	23,2
F	25,7	6-անդամ ցիկլ	6,1

Նախորդ պարբերության մեջ արտահայտած դրույթը, թե պարախորը հավասար է մոլար ծավալին, յեթե մակերեսային լարվածությունը հավասար է մեկի, բացատրության կարիք ունի։ Յեթե մակերեսային լարվածությունը արտահայտվի դիներով մեկ սանտիմետրի վրա, նա մեկի հավասար կլինի միայն կրիտիկական տեմպե-

քատուրին մոտ տեմպերատուրներում, որտեղ գոլորշու խտությունը մեծ է և հետևաբար (2) հավասարումը պարզեցնելիս արած յենթադրությունները անօրինական են դառնում: Պարախորը իմաստ ունի միայն հեղուկների համար կրիտիկական տեմպերատուրից շատ ցածր տեմպերատուրներում, և կարելի յե համարել որպես եքստրապոլյած մոլար ծավալ, որի նշանակությունը (թվական) պիտանի յե համեմատության նպատակների համար:

Պարախորը ներկայացնում է մոլեկուլների միաժամանակ արտահայտված ադդիտիվ և կոնստիտուտիվ հատկությունների մի օրինակ: Հասարակ ստրուկտուր ունեցող մոլեկուլների համար պարախորը ադդիտիվ մեծություն է: Այդ նշանակում է, որ մոլար պարախորը ատոմական պարախորների գումարն է: Մյուս կողմից, յեթե մոլեկուլում գոյություն ունեն բազմապատիկ կապեր կամ փակ ցիկլեր (օղակներ), պարախորը կոնստիտուտիվ հատկություն է դառնում: Այստեղ մոլեկուլար պարախորը հաշվելիս, հարկավոր է ատոմական պարախորների գումարին ավելացնել մի որոշ կոնստանտ, որի մեծությունը կախված է տվյալ մոլեկուլի ստրուկտուրի առանձնահատկություններից:

Սեգդենը մոլեկուլների պարախորների հաշվարկելու այդ կանոնը կիրառել է մեծ հաջողությամբ: Նա առաջարկել է օգտագործել պարախորը մոլեկուլների եքզակտ ստրուկտուրները հաստատելու և նրանց մեջ կապերի բնույթը որոշելու համար, այն դեպքերում, յերբ այդ հարցը այլ հատկությունների ուսումնասիրության հիման վրա վերջնականապես լուծել չի կարելի: Զարմանալի չէ, որ հասարակ ստրուկտուր ունեցող մոլեկուլների ծավալը պետք է ադդիտիվ լինի: Ավելի բարդ տիպի մոլեկուլների համար հասկանալի յե թվում, որ ըստ ադդիտիվության հաշված և փորձով գտնված մեծությունների միջև պետք է տարբերություն լինի:

Գույնը: Քիմիական նյութերի մոլեկուլների ստրուկտուրի որոշման համար առանձնապես բնորոշ և վճռական նշանակություն ունեն մի խումբ ֆիզիկական հատկություններ, որ կարելի յե համախմբել օպտիկական հատկություններ անվան տակ: Օպտիկական հատկությունները, յեթե ոչ բոլորը, գոնե նրանց նշանակալի մասը, կախում չունեն նյութի ֆիզիկական վիճակից: Այդ խմբից ամենահայտնի հատկությունը նյութի գույնն է: XIV գլխ. մենք կխոսենք այն մասին, որ մոլեկուլները կլանում են որոշակի հաճախություն ունեցող ճառագայթման եներգիա և որ այս բանի հետևանքով ելեկտրոնները տեղաշարժվում են մոլեկուլում կամ նույնիսկ բոլորովին հեռանում են մոլեկուլից:

Այնշտայնի հաստատած քվանտային օրենքի համաձայն, կլան-

վող եներգիան ուղիղ համեմատական է ճառագայթման հաճախությանը: Յեթե ճառագայթման հաճախությունը մի որոշ մինիմալ մեծությունից ավելի փոքր է, ճառագայթումը բավական եներգիա չունի մոլեկուլի մեջ որևէ փոփոխություն առաջ բերելու համար, և այդ պատճառով նյութն այդպիսի ճառագայթումը չի կլանում: Դրա հետ մեկտեղ, յեթե ճառագայթումը շատ մեծ հաճախություն ունի, նրա եներգիայի քվանտը կարող է այնքան մեծ լինել, որ մոլեկուլը չի կարող կլանել այն: Ըստ յերևույթին ամենամեծ հավանականությունը, որ մոլեկուլը կկլանի ճառագայթումը՝ լինում է այն դեպքում, յերբ ճառագայթման եներգիան մոտավորապես հավասար է եներգիայի այն քանակության, որն անհրաժեշտ է մոլեկուլում փոփոխություններ առաջ բերելու համար: Նյութի գույնը կախված է նյութի կլանած լույսից տեսանելի սպեկտրի մարզում: Այնպիսի նյութեր, ինչպիսին նատրիում քլորիդն է, անգույն են թվում այն պատճառով, որ նրանց մեջ ելեկտրոնները այնքան մոտ են կապված, որ դրանց տեղաշարժման համար տեսանելի ճառագայթման եներգիայի քանակությունը բավական չէ և այդ պատճառով լույսի կլանումը տեղի չի ունենում: Յեթե անգույն բյուրեղները մանրացվեն և փոշիներ դարձվեն, վերջինս սպիտակ կթվա նրանց մակերեսից լույսը բազմաթիվ անգամ անդրադառնալու հետևանքով: Մյուս կողմից, փայտածուխի մի կտոր պարունակում է իր մեջ տարբեր ամրությամբ կապված ելեկտրոններ, որի հետևանքով ածուխը եներգիա յե կլանում տեսանելի լույսի բոլոր հաճախություններից և այդ պատճառով նա սև է յերևում: Մետաղները ավելի ևս տարբերվում են իրենց վարքով ճառագայթման վերաբերմամբ: Ելեկտրոնները մետաղներում կարող են կլանել ճառագայթումից ամեն մեծության քվանտներ, սակայն նրանց կլանած եներգիան իսկույն և յեթ յետ է դարձվում ճառագայթման ձևով. դրանով և պայմանավորվում է մետաղների լույսն անդրադարձնելու բնորոշ ունակությունը:

Գունավոր յերևացող նյութերը կլանում են միայն որոշակի մեծության քվանտներ, որոնք համապատասխանում են սպեկտրի որոշ մարզերի հաճախություններին: Նյութի գունավորումը ցույց է տալիս, որ նրա մոլեկուլները ակտիվացած են ճառագայթումով: Բնականաբար ակտիվացած մոլեկուլներն անկայուն են, և այդ պատճառով նյութը հակում ունի ֆոտոքիմիական ռեակցիաների: «Կայուն ներկ» արտահայտությունն իր մեջ ներքին հակասություն է պարունակում: Սակայն, յեթե ռեակցիայի մեջ մտնելու կամ դիսսոցվելու համար բավարար պայմաններ չկան, նյութի մոլեկուլները պետք է ձեռք բերած եներգիան կորցնեն՝ առանց փոփոխություններ կրելու:

Դեղնավուն յերանգը, որը որոշ օրգանական միացություններ ընդունում են, յերբ նրանք տաքացվում են մինչև քայքայման

կետի մոտ տեմպերատուրը պայմանավորված է նրանով, որ բարձր տեմպերատուրներում էլեկտրոնները մոլեկուլում պահող ուժերը թուլանում են։ Օրգանական մոլեկուլի նորմալ վիճակում՝ ճառագայթումը ուլտրամանիշակագույն մարզի հաճախություններին համապատասխանող էներգիայի մեծ քվանտներ պետք է ունենա, որպեսզի էլեկտրոնները կարողանան կլանել այն (ճառագայթումը)։ Եթե էլեկտրոններն ավելի թույլ ուժով են կապված, պահանջվող քվանտների մեծությունը նվազում է. տեսանելի սպեկտրի մանիշակագույն ծայրի հաճախություններին համապատասխանող լույսի կլանում է տեղի ունենում։

Վերջին տարիներին հնարավոր յեղավ գունավոր սպեկտրների ուսումնասիրությունից նշանակալի թվով տվյալներ հանել մոլեկուլի մասին։ Այդ կարևոր հարցը մենք կքննարկենք XVII գլխում։

Որոշ իոնների գույնը, ինչպես օրինակ, պղնձի իոնների կապույտ գույնը պղնձի աղերում՝ իրեն, ատոմի հատկությունն է և միայն անուղղակի կերպով կախված է աղի քիմիական ստրուկտուրից։ Նույնն է և մագնիսական հատկությունների խնդրում։

Գույնի մասին վերն ասածը կոլլոիդալ լուծույթների գույնին չի վերաբերում։ Օրինակ, ջրում դիսպերսված ոսկու զոլը գույների սքանչելի բազմազանություն է յերևան բերում։ Այդպիսի լուծույթների գույնը, ըստ յերևույթին, կախված է մասնիկների չափսերից և ներկայացնում է, գոնե մասամբ, նյութի մանրացման (դիսպերսման) եֆֆեկտը։

Ալիքի որոշ յերկարություններ ունեցող ճառագայթներն ավելի ուժեղ են ցրվում, քան մյուսները և դրա հետևանքով լուծույթը գունավորված է յերևում։ Լորդ Ռելեյը հաշվել է, թե ինչ չափս պետք է ունենան փոշու մասնիկները, որպեսզի յերկնքին կապույտ գույն տան, շնորհիվ այն հանգամանքի, որ կարճ ալիք ճառագայթներն ավելի ուժեղ կերպով են ցրվում, քան յերկարալիք ճառագայթները։ Իրականում յերկնքի կապույտ գույնը փոշու մասնիկներով չի պայմանավորված։ Ռելեյի ֆորմուլը կարելի յե կիրառել և կոլլոիդների սուսպենզիաներին։ Նա ցույց է տալիս, որ մասնիկների ցրած լույսի ինտենսիվությունը պետք է փոփոխվի ալիքի յերկարության չորրորդ աստիճանին հակադարձ համեմատական։ Այնուամենայնիվ, որևէ մեկ թեորիայի օգնությամբ անկարելի յե կոլլոիդների սուսպենզիաների գույնը քանակապես բնորոշել։ Ընդհանրապես կարելի յե ասել, թե մասնիկների չափսերի աճման հետ զոլի գույնը տեղաշարժվում է կարմրից դեպի կապույտը և մանիշակագույնը։

Լույսի պոլարացման (բևեռացման) հարթության պտտումը։ Քիմիկոս-օրգանիկի համար ամենակարևոր ֆիզիկական հատկություններից մեկը պոլարացած լույսի հարթությունը պտտելու հատկությունն է, որը յերևան են բերում լուծույթներում շատ օրգանական մոլեկուլներ։

Մոլեկուլը պտտեցնում է պոլարացած լույսի հարթությունն այն դեպքում, յերբ նրա ստրուկտուրն այնպես է, որ մոլեկուլը չի կարելի համեմատել իր հայելային պատկերի հետ։ Հայտնի յեն մեծ թվով միացություններ, որոնց համար հնարավոր են յերկու տեսակի մոլեկուլներ և որոնք պտտեցնում են լույսի պոլարացման հարթությունը հակառակ ուղղություններով։ Այդ յերկու տեսակից յուրաքանչյուրից հավասար թվով մոլեկուլներ պարունակող խառնուրդը պոլարացման հարթությունը չպետք է պտտեցնի։ Այդպիսի խառնուրդը կոչվում է *ռացեմիկ խառնուրդ*։

Մոլեկուլի օպտիկական ակտիվությունը սովորաբար ծագում է նրա մեջ գտնվող *ասիմմետրիկ խմբից*, որը բաղկացած է մի կենտրոնական ատոմից, սովորաբար ածխածնի կամ ազոտի ատոմից, որի հետ կապված են չորս տարբեր ատոմներ կամ ատոմական խմբեր։ Սակայն բացարձակորեն անհրաժեշտ չէ, որ օպտիկապես ակտիվ մոլեկուլը ասիմմետրիկ ատոմ պարունակի։ Այսպես, օրինակ, դիֆենիլի փոխարինման պրոդուկտները պտտեցնում են պոլարացման հարթությունը, թեև նրանք ասիմմետրիկ ատոմ չեն պարունակում։ Այնուամենայնիվ այդպիսի դեպքերում մոլեկուլին *էնանտիոմորֆ* կոնֆիգուրացիա կարելի յե վերագրել։ Այդ նշանակում է, որ այդպիսի նյութերի մոլեկուլները կարող են ունենալ յերկու կոնֆիգուրացիաներ, որոնցից մեկը մյուսի հայելային պատկերն է։

Պոլարացման հարթության պտտումը հաճախակի նկատվում է բյուրեղներում, սակայն այստեղ այդ հատկությունն անմիջականորեն չի կապված առանձին մոլեկուլի ստրուկտուրի հետ։ Առանձին մոլեկուլների կողմից լույսի պոլարացման հարթության պտտման թեորիան՝ ֆիզիկական օպտիկայի լավ մշակված մասերից մեկն է։

Նյութի պոլարացման հարթության տեսակարար պտտումը սահմանվում է որպես այն անկյունը, որով լույսի փնջի մեջ պոլարացման հարթությունը թեքվում է, յերբ լույսն անցնում է 1 սմ. հաստության լուծույթի շերտով, յեթե լուծույթի 1 սմ.^{3}-ը պարունակում է 1 գ. օպտիկապես ակտիվ նյութ։ Պոլարացման հարթության տեսակարար պտտումը տված նյութի համար կախված է լույսի ալիքի յերկարությունից, լուծիչի բնույթից և տեմպերատուրից։

Եթե ասիմմետրիկ խումբ պարունակող օրգանական միացությունը գոյանում է (սինթեզվում է) կենդանի օրգանիզմի մեջ, ապա նրա բոլոր մոլեկուլները սովորաբար մի տեսակի յեն պատկանում. այդ պատճառով նյութը օպտիկական ակտիվություն է ցույց տալիս։ Այն հարցը, թե ինչպես է այդ կատարվում և ինչից է նա կախված առիթ է տվել առաջադրելու տարբեր հիպոթեզներ։ Սակայն, թերևս, այդ յե-

րևույթն ավելի զարմանալի չէ, քան այն, որ մարդկանց մեծ մասի աջ ձեռքն ավելի յե զարգացած, քան ձախը։

Դիէլեկտրական կոնստանտը։ Յերկու ֆիզիկական հատկությունները՝ բեկման ցուցիչը և դիէլեկտրական կոնստանտը կապված են միմյանց հետ հասարակ հարաբերությամբ։ Մեզ համար ավելի հարմար է հարցի քննարկումը սկսել յերկրորդից։ Դիէլեկտրական կոնստանտի սահմանումը տրված է IX գլխում։ Այդ սահմանման համաձայն դիէլեկտրական կոնստանտը նյութի ստատիստիկական հատկությունն է, որը հանդես է գալիս նրա վոչ չափազանց փոքր քանակության մեջ։ Դիէլեկտրական կոնստանտը առանձին մոլեկուլի հատկությունների հետ կապելու համար, անհրաժեշտ է այստեղ մեջ բերել էլեկտրականության էլեմենտար թեորիայի մի քանի գաղափարներ։

Յեթե յերկու իրար հավասար, բայց նշաններով հակառակ էլեկտրական լիցքեր գտնվում են միմյանցից l հեռավորության վրա, նրանք գոյացնում են դիպոլ։ Դիպոլի մոմենտը, կամ դ ի պ ո լ մ ո մ ե ն տը (m) վորոշվում է վորպես լիցքի և հեռավորության արտադրյալը՝

$$m = el. \qquad (3)$$

Նա վեկտորային մեծություն է և ունի ցանկացած ուղղությամբ կոմպոնենտ, վորի մեծությունը համեմատական է դիպոլմոմենտի առանցքի և այդ ուղղության միջև յեղած անկյան կոսինուսին։

Մոլեկուլներում գոյություն ունեցող դիպոլները բաժանվում են յերկու դասի։ Առաջին դասի դիպոլները, վոր կարելի յե կոչել ա ռ ա ձ գ ա կ ա ն դ ի պ ո լ ն ե ր, գոյություն ունեն միայն էլեկտրական դաշտի առկայությամբ։ Յերևակայենք դրական և բացասական լիցքերից կազմված մի ատոմ. լիցքերն առաձգական ուժերով պահվում են միմյանց վերաբերմամբ վորոշ դիրքերում։ Այդ պայմանում ատոմն էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ պետք է դեֆորմվի (Նկ. 84) այնպես, վոր բացասական լիցքերը տեղաշարժվեն մեկ ուղղությամբ, իսկ դրական լիցքերը՝ հակառակ ուղղությամբ։ Այդպիսի տեղաշարժի հետևանքով յերևան կգա մոմենտ, վորը՝ համենայն դեպս ատոմից վորոշ հեռավորության վրա, դիպոլի կետավոր լիցքերից գոյացած դաշտին էքվիվալենտ էլեկտրական դաշտ կունենա։ Դրական և բացասական լիցքերի տեղաշարժը միմյանց վերաբերմամբ համեմատական կլինի կիրառված դաշտին և մոմենտի ուղղությունը միշտ դաշտի ուղղության զուգահեռ կլինի։ Հետևաբար, յեթե F-ը դաշտի ուժն է (լարվածությունն), կարող ենք գրել՝

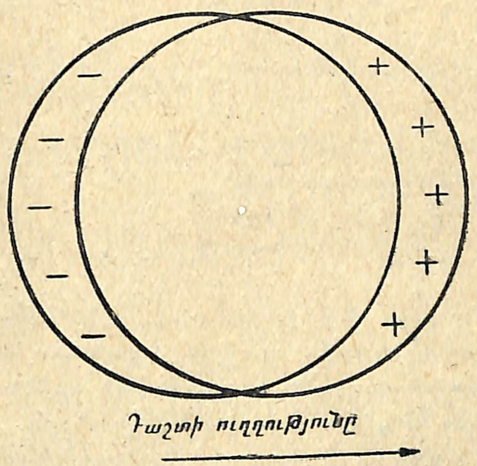
$$m = \alpha F. \qquad (4)$$

վորտեղ α տվյալ մոլեկուլի համար բնորոշիչ հաստատուն կոնստանտ

է և կոչվում է պ ո լ ա ր ի զ ե լ ի ո ւ թ յ ո ւ ն (polnrizability поляризуемость),

Սակայն կան մոլեկուլներ, վորոնք հ ա ս տ ա տ ո ւ ն կամ կ ո շ տ դ ի պ ո լ ն ե ր են և վորոնց մոմենտը դաշտի լարվածությունից չի կախված։ Արտաքին դաշտի էֆֆեկտն այն է միայն, վոր բոլոր այդ դիպոլները շուռ են գալիս դաշտի ուղղությամբ միանգամայն այնպես, ինչպես կոմպասի սլաքը շուռ է գալիս յերկրի մագնիսական դաշտի ներգործությամբ։ Ճիշտ այնպես, ինչպես արտաքին հարվածը շեղում է կոմպասի սլաքի ընդունած ուղղությունը, այնպես էլ մոլեկուլների ջերմական շարժումը խախտում է օրիենտացիան կամ մոլեկուլների պտտման հետևանքով կամ միմյանց հարվածելու հետևանքով։ Այդ պատճառով վորոշ օրիենտացիա յե ստեղծվում, վորը գոնե մասամբ յենթարկվում է պատահականության օրենքներին։

Թեև հաստատուն դիպոլների օրիենտացիայի և ազդող դաշտի լարվածության միջև յեղած հարաբերության արտածումն հասկանալու համար բավական լավ ծանոթ պետք է լինել քվանտային թեորիայի հետ, բայց այդ հարաբերությունն ինքնին շատ պարզ է և շատ հասկանալի։ Ամենից առաջ՝ օրիենտացիան դաշտի ուղղությամբ համեմատական է դիպոլմոմենտի մեծության։ Մոմենտի կոմպոնենտի մեծությունը դաշտի ուղղությամբ մոլեկուլի վորևէ օրիենտացիայի համար նույնպես ուղիղ համեմատական է մոմենտին։ Այդ



Նկ. 84.

պատճառով մեկ մոլեկուլի համար հաշված դ ա շ տ ի ն զ ո ւ գ ա հ ե ռ մ ի ջ ի ն մ ո մ ե ն տ ը համեմատական է դիպոլմոմենտի ք ա ռ ա կ ո ւ ս ո ւ ն։ Բացի դրանից միջին մոմենտը հակադարձ համեմատական է բացարձակ տեմպերատուրին։ Յեթե μ-ով նշանակենք դիպոլմոմենտը, ապա էքզակտ հարաբերությունը կլինի՝

$$m = \left(\frac{\mu^2}{3kT}\right)F, \qquad (5)$$

որտեղ m մոմենտի կոմպոնենտի համազորն է դաշտի ուղղությամբ: Այստեղից յերկու տեսակ մոմենտներով պայմանավորված լրիվ պոլարացումը մեկ մոլեկուլի համար հավասար է՝

$$m = \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F: \qquad (6)$$

Նոսր գազերի համար F-ը՝ դաշտի էֆֆեկտիվ ուժը վորեւե կետում, պարզորեն հավասար է արտաքուստ կիրառված դաշտին՝ E: Յեթե նյութը ավելի խտացած է, մոլեկուլի վրա ազդող դաշտը արտաքին դաշտի և հարևան մոլեկուլների որիենտված մոմենտներով պայմանավորված դաշտերի համազորը կլինի: Այդ համազոր դաշտի լարվածությունը չի կարելի հաշվարկել առանց վորոշ յենթադրություններ անելու: Յեթե փոխազդեցությունը մոլեկուլների միջև (բացի այն փոխազդեցությունից, վորը պայմանավորված է էլեկտրական մոմենտով և մենք հիմա քննում ենք) կարելի յե արհամարհել, ապա F-ի և E-ի համար մենք ստանում ենք մի շատ հասարակ արտահայտություն

$$F = E + \frac{4\pi I}{3}, \qquad (7)$$

որտեղ I-ը՝ 1 սմ.³-ի վրա հաշված լրիվ պոլարացումը վորոշվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$I = N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F. \qquad (8)$$

Այստեղ N-ը մեկ խորանարդ սանտիմետրում գտնվող մոլեկուլների թիվն է: Արտաքին դաշտի բացակայության դեպքում I պետք է զերոյի հավասար լինի պատահական որիենտացիայի հետևանքով, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ մոլեկուլները հաստատուն մոմենտ ունեն: Յեթե դաշտ է կիրառված, համազոր մոմենտը I (յեթե նա հավասար չէ զերոյի) զուգահեռ կլինի ազդող դաշտին:

Էլեկտրական դաշտի թեորիայի հիման վրա դիէլեկտրական կոնստանտը կարելի յե սահմանել հետևյալ հավասարումով.

$$\frac{\varkappa - 1}{4\pi} = \frac{I}{E}: \qquad (9)$$

Կարելի յե ցույց տալ, վոր այդ սահմանումը համընկնում է IX գլխում բերված Կուլոնի օրենքից՝ ϰ-ի սահմանման հետ: (7), (8) և (9) հավասարումներից E, F և I դուրս գցելով կստանանք

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \qquad (10)$$

Այս հավասարումը միանգամայն բավարար է գազերի և նոսր լուծույթների համար, փոքր դիէլեկտրական կոնստանտ ունեցող լուծիչներում: α-ն շատ թե քիչ ադդիտիվ մեծություն է մոլեկուլի համար, վորովհետև յուրաքանչյուր ատոմ ունի իր համար α-ի բնորոշիչ նշանակություն: Սովորաբար α շատ փոքր մեծություն ունի: Այդ պատճառով, յերբ տված նյութի մոլեկուլները հաստատուն մոմենտ μ չունեն, նրա դիէլեկտրական կոնստանտը փոքր է և կախում չունի կամ համարյա կախում չունի տեմպերատուրից: α-ի հետագա քննարկումը մենք կթողնենք մինչև այն պարագրաֆը, վորտեղ խոսվելու յե բեկման ցուցիչի մասին:

Սիմմետրիկ մոլեկուլները հաստատուն դիպոլմոմենտ չունեն, այնինչ վոչ-սիմմետրիկ մոլեկուլները սովորաբար հաստատուն դիպոլմոմենտ ունեն: Այսպես, ածխածնի տետրոքլորիդը մոմենտ չունի, իսկ մեթիլքլորիդը, մեթիլենքլորիդը և քլորոֆորմը դիպոլմոմենտներ ունեն: Մի քանի պոլար մոլեկուլների դիպոլմոմենտները բերված են 41 աղյուսակում:

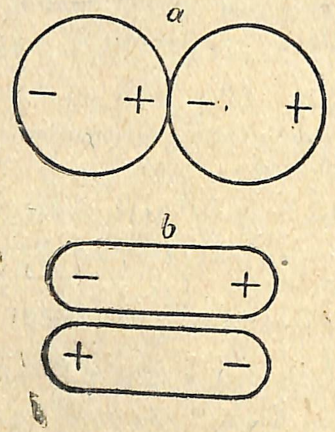
Աղյուսակ 41: Գազային վիճակի մոլեկուլների դիպոլմոմենտները, արտահայտված էլեկտրոստատիկ միավորներով:

Նյութը	$\mu \cdot 10^{18}$	Նյութը	$\mu \cdot 10^{18}$
A	0	H_2S	1,0
He	0	NH_3	1,48
H_2	0	SO_2	1,8
O_2	0	CO	0,12
HCl	1,0	CO_2	0
HBr	0,79	$CHCl_3$	0,95
HJ	0,38	CCl_4	0
H_2O	1,87		

Ածխածնի երկօքսիդը (CO_2) մոմենտ չունի, այդ ցույց է տալիս վոր CO_2 մոլեկուլում ատոմներն ընկած են մեկ ուղիղ գծի վրա: Ընդհակառակը ջրի մոլեկուլն ունի մոմենտ, վորը ցույց է տալիս այն, վոր ջրի մոլեկուլը կառուցված է յեռանկյունու ձևով:

Դիէլեկտրական կոնստանտները լավ պոլար հեղուկների ասոցումը: Մենք արդեն նշեցինք IX գլխում, վոր դժվար է սահմանել, թե ինչ պետք է հասկանալ հեղուկի «ասոցում» ասելով, նույնպես և այն վորոշակի ցուցմունքների անհեթեթությունը, վոր հաճախ գրականության մեջ պատահում ենք հեղուկների «ասոցման» այս կամ այն աստիճան ցույց տալու մասին: Այնուամենայնիվ ակնհայտ է, վոր պոլար մոլեկուլ ունեցող հեղուկ նյութերի համար կարելի յե ընդունել մի վորոշ ասոցում: Պոլար մոլեկուլը կարելի յե սահմանել վորպես մի մոլեկուլ, վորը գազային վիճակում հաստատուն դիպոլմոմենտ ունի: Քննենք դիպոլների որիենտացիայի յերկու յեղանակները,

վոր ցույց է տված 85 նկարում։ Թե վո՞րն է այդ կոմբինացիաներից ավելի կայունը, այս հարցի պատասխանը պետք է կախված լինի մոլեկուլի մեծությունից և ձևից ինչպես նաև ըստ յերևույթին, վոր ավելի կարևոր է, այն բանից, թե մոլեկուլների միջև գործում են վալենտական թե քիմիական ուժեր։ Յեթե բոլոր այլ պայմանները հավասար են, մենք կարող ենք սպասել, վոր մոլեկուլները կշարվեն մեկը մյուսի կողքին, ինչպես a դեպքում, իսկ յերկայնաձև մոլեկուլները կդասավորվեն b ձևով։ Իհարկե, հնարավոր են բոլոր միջանկյալ կոմբինացիաները a և b ձևերի միջև։ Ինչ էլ վոր լինի, վորպեսզի հնարավոր լինի վորոշակի կերպով նախատեսել, թե ասսոցման վոր տիպը մենք կարող ենք սպասել այս կամ այն դեպքում, մենք ավելի շատ տեղեկություններ պետք է ունենանք մոլեկուլի մասին, քան ունենք ներկայումս։



Նկ. 85

Սակայն կարևոր է ընդգծել, վոր b տիպի ասսոցումը՝ զերոյի հավասար դիպոլմոմենտ պետք է տա, իսկ a տիպի ասսոցումը պետք է տա պարզ մոլեկուլի կրկնապատիկ դիպոլմոմենտը։ Դրա հետ միասին հեղուկի 1 սմ.^{3}-ը պետք է պարունակեր (վոչ ասսոցված մոլեկուլների համեմատությամբ) կրկնապատիկ դիպոլմոմենտ ունեցող մոլեկուլների կեսը, բայց քանի վոր (8) հավասարման մեջ դիպոլմոմենտը 2-րդ աստիճանով է արտահայտված, ուստի 1 սմ.^{3}-ում պոլարացումը պետք է կրկնապատկվեր և դրան կհամապատասխաներ դիէլեկտրական կոնստանտի մեծ աճում։

Դժբախտաբար մենք չունենք դիպոլմոմենտների մեծության և դիէլեկտրիկ կոնստանտի տեսականորեն հիմնավորված հարաբերություններ հեղուկ վիճակի համար։ Սակայն, հետաքրքրական է (10) հավասարման օգնությամբ հաշվարկել պոլար գազերի դիէլեկտրական կոնստանտները հեղուկ վիճակին մոտիկ խտությունների համար։ (10) հավասարումը, իհարկե, ճիշտ չի լինի բարձր խտությունների համար։ Բայց նա չի արդարանա, գոնե մասամբ, հենց ասսոցման պատճառով. իսկ ասսոցումն է հիմա մեզ հետաքրքրողը։ Մենք կարող ենք վորոշ պատկերացում կազմել ասսոցման տիպի մասին, յեթե համեմատենք (10) հավասարմամբ և փորձերով ստացված դիէլեկտրական կոնստանտները։ Այսպես օրինակ, ինչպես ջրի, նույնպես և քլորջրածնի համար (10) հավասարման միջոցով հաշվարկված դիէլեկտրական կոնստանտ-

ները, յերբ այդ նյութերի խտությունները մոտենում են հեղուկների խտություններին, անվերջ մեծ են դառնում։ Իրականում, ջրի դիէլեկկան կոնստանտը 0°-ում հավասար է 87-ի, իսկ քլորջրածնի դիէլեկտրատրական կոնստանտն ընդամենը 4 է։ Դրանից բղխում է, վոր այդ յերկու դեպքում գերիշխող տեղ է բռնում b տիպի ասսոցումը։

Այդ յեզրակացությունը շատ հետաքրքրական է, յեթե այն ճիշտ է։ Պոլար հեղուկների անոմալ հատկությունները սովորաբար բացատրել են նրանց ասսոցումով, այն ինչ, իրականում քլորջրածինը հենց դրա շնորհիվ իրեն պահում է, վորպես նորմալ հեղուկ, իսկ ջրի խոտորումը նորմալ վիճակից նվազում է։ Այստեղ մենք դիէլեկտրական կոնստանտները օգտագործում ենք վորպես նորմալությունից կատարվող շեղումների չափ, վորովհետև նա բոլոր առանձին-առանձին վերցրած ֆիզիկական հատկություններից ամենահարմարն է նման դատողությունների համար։ Վերն ասածից պարզ է, վոր մեր գիտության արդի վիճակում «ասսոցում» տերմինից օգտվելը՝ հեղուկների վարքը նկարագրելու համար, բերում է միայն թյուրիմացության։

Առաջ յենթադրում էյին, թե հեղուկների դիէլեկտրական կոնստանտները կարող են բավարար կրիտերիում լինել հեղուկի՝ վորպես իոնացնող լուծիչ գործելու կարողության մասին դատելու համար։

Ներնստ-Թոմսոնի կանոնը պնդում է, թե լուծիչի իոնացնող կարողությունն այնքան ավելի մեծ է, վորքան ավելի մեծ է նրա դիէլեկտրական կոնստանտը։ Ուժեղ էլեկտրոլիտների համար, վորոնք իոնական բյուրեղներ են գոյացնում, լուծիչի իոնացնող հատկությունը հավասարանիշ է այդ նյութերը լուծելու ընդունակության։ Սակայն Ներնստ-Թոմսոնի կանոնը միայն սահմանափակ կիրառություն ունի։ Թթուներն այնքան ավելի ուժեղ են դիսսոցվում, վորքան ավելի ուժեղ հիմնային հատկություն ունի լուծիչը։ Զանազան պոլար հեղուկների՝ ուժեղ էլեկտրոլիտներ (աղյուսակ 26) լուծելու ընդունակությունը նրանց դիէլեկտրական կոնստանտներից չի կախված միայն։ Հեղուկի իոններ լուծելու կարողությունը կախված է նրա մոլեկուլների ունակությունից իոնի շրջակայքում գտնվող ուժերը չեզոքացնելու։ Տարբեր իոնների համար այդ ուժերը տարբեր են լինում։ Գոյություն չունի վոչ մի ֆիզիկական հատկություն, վորը հեղուկների լուծելու կարողության անմիջական չափ ծառայեր։ Այդ հարցը մենք նորից կշոշափենք XVI գլխում աղերի լուծելիության կապակցությամբ։

Անտագոնիզմ իոնների յեվ վոչ-պոլար մոլեկուլների միջեվ։ Աղարկման էֆֆեկտը։ Մաքուր ջուրը համարելի քանակությամբ յեթեր է լուծում։ Յեթե ջրային լուծույթին նատրիում-քլոր ավելացնենք, յեթերը դուրս կմղվի վորպես յերկրորդ շերտ։ Աղարկման այս էֆֆեկտը հեշտությամբ բացատրվում է դիէլեկտրական կոնստանտի

գաղափարի օգնությամբ: Էլեկտրական լիցքը ձգում է իրեն մեծ դիէլեկտրական կոնստանտ ունեցող միջավայրը, ճիշտ այնպես, ինչպես մագնիսը ձգում է մեծ մագնիսական թափանցելիություն ունեցող նյութերը, այսինքն յերկաթը: Ջրի դիէլեկտրական կոնստանտը շատ ավելի մեծ է, քան յեթերինը. այդ պատճառով ջուրը ներս է գրավվում իոնների միջև գոյություն ունեցող դաշտի մեջ, իսկ յեթերը դուրս է մղվում ձակերից:

Բեկման ցուցիչ: Բեկման ցուցիչը կապված է դիէլեկտրական կոնստանտի հետ հետևյալ հավասարմամբ՝

$$n^2 = \varkappa \qquad (11)$$

Այս հարաբերությունը արդարացի լինելու համար այդ յերկու կոնստանտները պետք է չափվեն միևնույն հաճախությունների համար: Սովորաբար դիէլեկտրական կոնստանտը չափվում է փոքր հաճախությունների համար, այն ինչ բեկման ցուցիչը չափվում է տեսանելի լույսի համար: Քանի վոր այդ յերկու մեծությունները հաճախության ֆունկցիաներ են, նրանք համընկնում են վոչ եքզակտ կերպով, հատկապես պոլար հեղուկների դեպքում: Վոչ-պոլար մոլեկուլների համար, վորտեղ այդ յերկու կոնստանտները կախում ունեն միայն α-ից, նրանք սովորաբար, լավ համընկնում են:

Յեթե (10) հավասարման մեջ $\varkappa$-ն փոխարինենք n^2-ով վոչ-պոլար հեղուկների համար կստանանք՝

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha: \qquad (12)$$

Յեթե (12) հավասարման յերկու մասը բազմապատկենք մոլեկուլար ծավալով M/d, վորտեղ M մոլեկուլար կշիռն է, իսկ d—խտությունը, կստանանք հետևյալ հավասարումը՝

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2} = R: \qquad (13)$$

R-ը *մոլեկուլար ռեֆրակցիա* յե կոչվում: Ակնհայտաբար R-ը տեմպերատուրից կախում չպետք է ունենա, ինչ վոր և դիտվում է շատ դեպքերում: Այս հավասարումը հաճախ արդար է լինում և պոլար մոլեկուլների համար՝ տեսանելի լույսի դեպքում, վորովհետև դիպոլմոմենտը չի ազդում նյութի վարքի վրա բարձր հաճախություններում:

Մոլեկուլար ռեֆրակցիայի օրինակով կարելի յե պարզել, թե ինչ է հասկացվում «ադդիտիվ» և «կոնստիտուտիվ» հատկություններ արտահայտությամբ: Հագեցած ալիֆատիկ ածխաջրածինների մոլեկուլար ռեֆրակցիան կարելի յե ներկայացնել, վորպես ածխածնի և ջրածնի ատոմական ռեֆրակցիաների գումար (տես աղյուսակ 42):

Ատոմական ռեֆրակցիաների մեծությունները հավասար են.

Աղյուսակ 42. Ատոմական ռեֆրակցիաներ

Ատոմական ռեֆրակցիաները՝ $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ նատրիումի D գծի համար մի քանի ելեմենտների համար

Ելեմենտ	ռեֆրակցիա	Ելեմենտ	ռեֆրակցիա
C	2,50	Cl	6,00
H	1,05	Br	8,93
O OH-ում	1,52	J	14,1
O կրկնակի կապում	2,29	կրկնակի կապի համար	1,71
		յեռակի կապի համար	2,10

Ջրածնի համար՝ 1,05-ի և ածխածնի համար՝ 2,50-ի, վորտեղից պենտանի մոլեկուլար ռեֆրակցիան պետք է հավասար լինի 25,10: Այստեղ մենք գործ ունենք ադդիտիվ հատկության հետ: Մյուս կողմից, յեթե ածխածնի մոլեկուլում պարունակվում է կրկնակի կամ յեռակի կապ, ապա մոլեկուլար ռեֆրակցիան հաշվարկելիս, անհրաժեշտ է ատոմական ռեֆրակցիաներին ավելացնել մի վորոշ լրացուցիչ մեծություն: Ածխածնի յերկու ատոմների միջև գոյություն ունեցող կրկնակի կապի համար այդ մեծությունը հավասար է 1,71-ի: Այստեղ մենք ունենք կոնստիտուտիվ հատկություն: Բենզոլի մոլեկուլար մեծությունը բերվում է, վորպես ապացույց, վոր նրա մոլեկուլը չհագեցած է:

Բացի մոլեկուլար ռեֆրակցիայից, գոյություն ունեն մի շարք մեծություններ, վորոնք մոլեկուլի ադդիտիվ և կոնստիտուտիվ հատկությունների են հանդիսանում: Այդպիսին է, օրինակ, օրգանական միացությունների *այրման ջերմությունը*: Բայց, հարաբերությունները այստեղ եմպիրիկ են և մոտավոր բնույթ ունեն: Այդ պատճառով նրանց օգնությամբ հաշվարկված նշանակությունները հազիվ թե կարողանան փոխարինել եքզակտ եքսպերիմենտալ տվյալներին:

Խ Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

1. Ստորև բերված են պարախորի փորձնական նշանակությունները մի քանի միացությունների համար: Հաշվարկել, թե ինչպիսի մեծություններ կսպասվեյին նրանց համար ըստ 40 աղյուսակի:

C_3H_8 150,8; $CH_3COOC_4H_9$ 295,1; $(CH_3)_2CO$ 161,7; C_2H_4 99,5.

2. Հաշվարկել վերը բերված միացությունների մոլեկուլար ռեֆրակցիաները: Ստացված մեծությունները համեմատել Լանդոլտ-Բերնշտայնի աղյուսակներում կամ Տեխնիկական Էնցիկլոպեդիայի Տեղեկագրում տված թվերի հետ:

3. (10) հավասարման օգնությամբ հաշվարկել քլորջրածնի դիէլեկտրական կոնստանտը 1 ատմոսֆեր ճնշման և C 25°-ի և 0°-ի համար: μ-ի նշանակությունը տրված է 41 աղյուսակում: α-ի մեծությունը կարելի յե հաշվարկել բեկման ցուցիչից:

4. Հաշվարկել 9 աղյուսակում բերված հինգ նյութերի պարախորները:

5. Հաշվարկել հետևյալ գազերի դիէլեկտրական կոնստանտներն ըստ 41 և 42 աղյուսակների տվյալների.

O_2, CO, NH_3:

ԳԼՈՒԽ XIV

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Այն ռեակցիաների համար, որոնց համար ջերմային տվյալներ կան, թերմոդինամիկան հնարավորություն է տալիս հաշվարկելու սահմանները, որոնցում ռեակցիան կարող է ընթանալ տեմպերատուրի, ճնշման և կոնցենտրացիայի տարբեր պայմաններում։ Սակայն թերմոդինամիկան մեզ ոչ մի տեղեկություն չի տալիս այն արագության մասին, որով կարող է հավասարակշռության վիճակը հաստատվել։ Իրականում այն ռեակցիաները, որոնք ուղեկցվում են ազատ էներգիայի մեծ նվազմամբ հաճախ ավելի դանդաղ են ընթանում, քան այն ռեակցիաները, որոնք ընթանում են ազատ էներգիայի ավելի թույլ նվազմամբ։ Այն ռեակցիան, որը ուղեկցվում է ազատ էներգիայի մեծ նվազմամբ, ավելի հեշտությամբ կարող է ընթանալ մի շարք միջանկյալ ռեակցիաներով, քան մի փուլում։

Անհրաժեշտ է ընդգծել մի բացառություն։ Ռեակցիաները, որոնք լուծույթում գտնվող իոնների միացում են ներկայացնում, այնքան արագ են տեղի ունենում, որ նրանց արագությունը գոնե ներկա ժամանակում չի կարելի չափել։ Այդ դրությունը ճիշտ է նույնիսկ այն ռեակցիաների համար, որոնք կապված են թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցման հետ, ինչպես, օրինակ, թույլ թթուների և հիմքերի աղերի հիդրոլիզն է։ Դրա պատճառը դժվար չէ հասկանալ։ Եթե արծաթի նիտրատի լուծույթը ավելացնենք նատրիումի քլորիդի լուծույթին, իոնների միջև գործող էլեկտրոստատիկ ուժերը, որոնց նպաստում է ջերմային շարժումը, կստիպեն, որ արծաթի և քլորի իոնները իրար մոտենան, ու միանան, և արծաթի քլորիդի իջեցումը տեղի կունենա համարյա ակնթարթորեն։ Մյուս կողմից բարդ եսթերների հիդրոլիզում, այսինքն ոչ-իոնական ռեակցիաներում, ջրի և բարդ եսթերի մոլեկուլները իրար հանդիպում են միայն պատահականորեն. բացի այդ, որպեսզի տեղի ունենա ռեակցիա, անհրաժեշտ է, որ մոլեկուլները ընդհարման մոմենտին, իրար հանդեպ որոշ կերպով օրիենտված (կողմնորոշված) լինեն և էներգիայի մի որոշ մինիմում ունենան։ Այդ պայմանին բավարարող ընդհարումը կարող է

կատարվել միայն պատահականորեն. այդ պատճառով ռեակցիան կատարվում է չափելի արագությամբ։

Սակայն, դանդաղ են ընթանում, ոչ բոլոր ոչ-իոնական ռեակցիաները. օրինակ՝

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \qquad (1)$$

հավասարակշռությունը այնքան արագ է հաստատվում, որ մինչև հիմա այդ ռեակցիայի արագությունը դեռ չի հաջողվել չափել։ Ձայնի արագության չափումներն այդ գազում ցույց են տալիս, որ սեղմումների և ընդարձակումների ժամանակ, որոնք տեղի յեն ունենում ձայնի ալիքը գազով անցնելիս, դիսոցումն այնքան արագ է կատարվում, որ այդ յերկու տեսակի մոլեկուլները յուրաքանչյուր մոմենտում հավասարակշռությանը շատ մոտ են գտնվում։ Այդ շատ զարմանալի յե, թեև մասամբ և հասկանալի, քանի որ քննարկվող ռեակցիային մասնակցող էներգիայի քանակությունը շատ մեծ չէ։

Պայթման ռեակցիաները նույնպես այնքան արագ են ընթանում, որ սովորաբար չի հաջողվում նրա արագությունը չափել։ Դժվար չէ բացատրել այդ այստեղ։ Պայթման ռեակցիաները էկզոթերմիկ են, իսկ որովհետև ռեակցիայի արագությունը խիստ աճում է տեմպերատուրի աճման հետ միասին, ուստի այդ ռեակցիաների մեծ արագությունը մի անհրաժեշտ հետևանք է այն բարձր տեմպերատուրների, որոնք ստացվում են ռեակցիայից ազատվող ջերմության հետևանքով։

Շատ ռեակցիաներ ցույց են տալիս ինդուկցիոն ժամանակաշրջան (индукционный период, induction period)։ Այդպիսի ռեակցիաները, ըստ յերևույթին, սկզբում շատ դանդաղ են ընթանում կամ նույնիսկ ընդհանրապես չեն ընթանում, բայց հետո նրանց արագությունը մեծանում է և այնքան ավելի աճում, որքան շատ ժամանակ է անցել ռեակցիայի սկզբից։ Այդպիսի ռեակցիաները ավտոկատալիտիկ կարող են լինել։ Դա նշանակում է, որ ռեակցիայի պրոդուկտներից մեկը գործում է որպես կատալիզատոր և ռեակցիան արագանում է կատալիզատորի կոնցենտրացիայի աճման հետ միասին։ Գերհագեցման յերևույթները, որ մենք արդեն քննեցինք այս գրքում, կարելի յե նկատել որպես այս տիպի ռեակցիաների պարզ օրինակներ։ Ուրիշ դեպքերում, ինդուկցիայի պերիոդը պայմանավորվում է որոշ նյութերի փոքր քանակության ներկայությամբ, որոնք դժվարացնում են ռեակցիայի ընթացքը։ Ռեակցիան ընթանալու հնարավորություն է ստանում միայն, յերբ արգելակող նյութերը մասամբ կամ լրիվ կերպով հեռացվում են որևէ կողմնակի ռեակցիայի շնորհիվ։

Հոմոգեն ռեակցիաների կարգը։ Հոմոգեն կոչվում են այն ռեակցիաները, որոնք տեղի յեն ունենում մեկ ֆազում։ Հոմոգեն ռեակ-

ցիաները կարող են տեղի ունենալ համարյա բացառապես գազային և հեղուկ փազերում: Հոմոգեն ռեակցիաները լուծույթներում կամ գազերում սովորաբար ընթանում են արագությամբ, որը համեմատական է ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաների որոշ աստիճաններին.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^m \; C_B^n \; \ldots \qquad (2)$$

Այստեղ C_A, C_B և այլն ռեակցող նյութերի ծավալային կոնցենտրացիաներն են: Ինչպես այստեղ, նույնպես հետագայում t նշանակում է ժամանակ: Լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների դեպքում կոնցենտրացիան, սովորաբար, արտահայտվում է մոլերով մեկ լիտրում, իսկ գազային ռեակցիաներում, որտեղ ընդհարումների թիվը կարելի չէ որոշել, յերբեմն կոնցենտրացիան հարմար է արտահայտել մոլեկուլների թվով 1 սմ.³-ում: Գազային միճակում կոնցենտրացիան ուղիղ համեմատական է ճնշման, այդ պատճառով գազերի համար ֆորմուլի մեջ կոնցենտրացիայի փոխարեն կարելի չէ գրել պարցիալ ճնշումները: Այդպես և հաճախ անում են որովհետև ճնշումն ամենից դյուրին կերպով փորձով չափելի մեծություն է:

Քիմիական ռեակցիայի կարգը հավասար է ցուցիչների գումարին.

$$m+n+\ldots$$

(2) հավասարման մեջ: Զերո կարգի ռեակցիայի արագությունը կախում չպետք է ունենա ռեագենտների կոնցենտրացիայից: Զերոյական կարգի ռեակցիայի օրինակ կարող է լինել ֆոտոքիմիական ռեակցիան, որում արագությունը կախում ունի միայն կլանված ճառագայթման ընդհանուր քանակությունից:

Առաջներում յենթադրում եյին, որ նոսր լուծույթներում, կամ ցածր ճնշման տակ գտնվող գազերում ընթացող ռեակցիաների արագությունը կարելի չէ արտահայտել վերը բերված տիպի հավասարմամբ [(2) հավասարում], որի մեջ ցուցիչների գումարը փոքր ամբողջական թիվ է, օրինակ 1,2 կամ 3: Դրա համաձայն էլ ռեակցիաները բաժանել են առաջին, յերկրորդ և յերրորդ կարգի: Մեծ քանակությամբ ռեակցիաներ են ուսումնասիրված, որոնց համար այդ պայմանը իրականանում է գոնե պրոցեսի որևէ փուլում:

k կոնստանտը (2) հավասարման մեջ՝ ռեակցիայի արագության կոնստանտ են կոչում: Ակնհայտորեն նա հավասար է ռեակցիայի արագությանը այն դեպքում, յերբ ռեակցող նյութերից յուրաքանչյուրի կոնցենտրացիան հավասար է մեկի:

Առաջին կարգի ռեակցիայի ամենակատարյալ օրինակը ռադիոակտիվ քայքայումն է, թեև այդ պրոցեսը սովորական իմաստով քիմիական պրոցես չէ: Այսպես օրինակ, ռադիումի իոնները քայքայվում են ռադոնի ատոմների և α—մասնիկների (հելիումի ատոմներ, որոնք կրկնակի դրական լիցք են կրում).

$$Ra^{++} = Rn + He^{++}:$$

Այս ռեակցիան ընթանում է արտակարգ կանոնավորությամբ: Ռադիումի նմուշում յուրաքանչյուր վայրկյանում պայթման պրոցեսի նման, քայքայվում է ներկա գտնվող ատոմների միանգամայն որոշակի մասը.

$$-\frac{dN}{dt} = kN: \qquad (3)$$

Այդ հավասարումը ինտեգրելով ստանում ենք.

$$\ln N = -kt + C: \qquad (4)$$

Յեթե N_0-վ նշանակենք ռադիումի ատոմների թիվը $t=0$ մոմենտում, ապա այդ հավասարումը կդառնա՝

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt,$$

որտեղից կունենանք

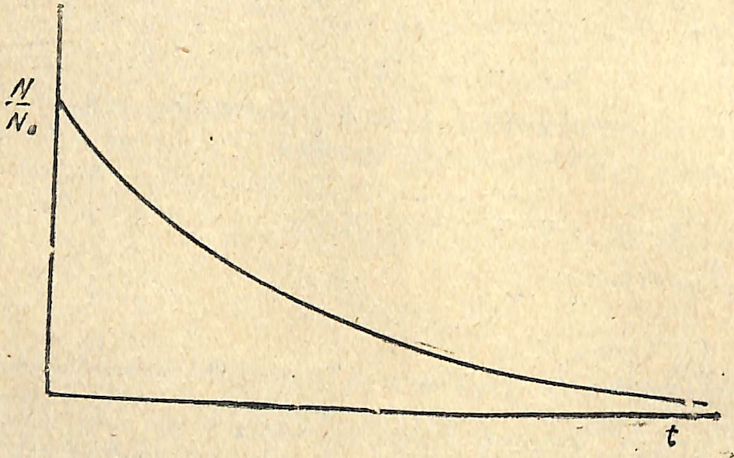
$$N = N_0 e^{-kt} \qquad (5)$$

$\frac{N}{N_0}$ հարաբերությունը որպես t-ի ֆունկցիա արտահայտող կորը ցույց է տված 86 նկարում: Թեորիայի տեսակետից, ռադիումի տվյալ նմուշի լրիվ քայքայման համար, պահանջվում է անվերջ մեծ ժամանակամիջոց: Այդ պատճառով նման ռեակցիայի արագությունն ընդունված է բնութագրել մի ժամանակաշրջանով, որը բոլոր ատոմների կեսի քայքայման համար անհրաժեշտ է: Կիսաքայքայման պերիոդը ռադիումի համար մոտ 1600 տարվա չէ հավասար: Կիսաքայքայման պերիոդի յերկարատևությունը մի շարք ռադիոակտիվ էլեմենտների համար բերված է 43 աղյուսակում:

Աղյուսակ 43: Կիսաքայքայման պերիոդը մի քանի ռադիոակտիվ էլեմենտների համար

Էլեմենտ	Կիսաքայքայման պերիոդը
Ուրան I	$4{,}7 \cdot 10^9$ տարի
Ուրան II	$2{,}0 \cdot 10^6$ »
Թորիում	$2{,}2 \cdot 10^{10}$ »
Ռադիում	1580 »
Պոլոնիում	136 օր
Ռադոն	3,8 օր
Ռադիում C	10^{-7} վայրկ.

Ռադիոակտիվ քայքայման ռեակցիաները սովորական քիմիական ռեակցիաներից տարբերվում են այն բանով, վոր նրանց մեջ ատոմի կորիզի փոփոխություն է կատարվում: Նրանք ունեն այն զարմանալի առանձնահատկությունը, վոր նրանց արագության վրա արտաքին վոչ մի ագենտ չի ազդում: Ռադիումի քայքայումը գնում է միևնույն արագությամբ, անկախ այն բանից, թե ռադիումը գտնվում է մետաղի թե աղի ձևով, նոսր թե կոնցենտրած լուծույթում, բարձր տեմպերատուրում թե հեղուկ օդի տեմպերատուրում: Ըստ յերևույթին ռադիումի քայքայումը իդեալական օրինակ է մի պրոցեսի, վորը հպատակվում է պատահականության օրենքներին և վորը, ստատիստիկայի տեսակետից քննարկված լինելով, ցույց է տալիս արտակարգ կանոնավորություն: Այդ ռեակցիայի մեխանիզմը կքննարկվի XV գլխում:



Նկ. 86

Առաջին կարգի ռեակցիան դիտվում է վոչ հաճախ: Վորպես իրոք առաջին կարգի ռեակցիաներին պատկանող ռեակցիայի օրինակ, հանդիսանում է ըստ յերևույթին, ազոտի պենտոքսիդի քայքայումը գազային ֆազում[1]: Այս ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ հավասարումը հետևյալն է.

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2. \qquad (6)$$

Այդ ռեակցիայից անմիջապես հետո կատարվում է ազոտի տետրոքսիդի քայքայումը, վորով գոյանում է բիօքսիդ և այդ յերկու վերջին պրոդուկտների միջև հաստատվում է հավասարակշռություն, վորի դերը

[1]) Daniels a Johanston. J. Am. Chem. Soc. 43, 53 (1921).

կարելի յե հաշվարկել 17 աղյուսակում բերված տվյալների հիման վրա:

Յեթե մեկ լիտրի համար մոլերով արտահայտված N_2O_5-ի կոնցենտրացիան նշանակենք A, իսկ x-ով կոնցենտրացիայի նվազումը դիսսոցման պատճառով, ապա ռեակցիայի արագության համար կստանանք՝

$$\frac{dx}{dt} = k\,(A-x): \qquad (7)$$

Այս հավասարումը կարելի յե ինտեգրել այնպես, ինչպես այդ արվեց (4) հավասարման վերաբերմամբ: Ինտեգրելուց հետո կստանանք.

$$\ln\frac{A-x}{A} = -kt: \qquad (8)$$

Քանի վոր N_2O_5-ի պարցիալ ճնշումը հաստատուն տեմպերատուրում, վորը մենք նշանակեցինք p-ով, համեմատական է կոնցենտրացիային, ուստի և (8) հավասարման մեջ մտցնելով ճնշումը կստանանք՝

$$\ln\frac{p}{p_0} = -kt: \qquad (9)$$

Անհրաժեշտ է ընդգծել, վոր (7) հավասարման համաձայն՝ տված ժամանակամիջոցում ռեակցած նյութի քանակությունը առաջին կարգի ռեակցիաների համար կախում ունի ռեակցող նյութի միայն ընդհանուր քանակությունից և կախում չունի նրա կոնցենտրացիայից:

Ազոտի պենտոքսիդի դիսսոցումը իր տեմպերատուրային գործակցի նկատմամբ այլ քիմիական ռեակցիաներից չի տարբերվում, բայց նրա արագությունը, ինչպես և ամեն մի առաջին կարգի ռեակցիայի համար, ճնշումից կախված չպետք է լինի: Կինետիկ թեորիայի տեսակետից դժվար է պատկերացնել, թե ինչպես է, վոր հոմոգեն գազային ռեակցիայի արագությունը կախում չունի ճնշումից, մանավանդ ցածր ճնշման դեպքում: Այդ դժվարության վրա մենք կանգ կառնենք հետագայում, ակտիվացման ջերմության գաղափարի կապակցությամբ:

Ուրիշ օրինակներ առաջին կարգի ռեակցիաների, վորոնք նման ընթացք ունեն գոնե տեմպերատուրների և ճնշումների վորոշ ինտերվալում, գտնվել են օրգանական միացությունների քայքայման ռեակցիաների մեջ: Օրինակ՝ ազոմեթանը 290°-ի մոտ տեմպերատուրներում քայքայվում է ըստ հետևյալ հավասարման՝[1])

$$CH_3NNCH_3 = C_2H_6 + N_2: \qquad (10)$$

[1]) Ramsperqer, J. Am. Chem. Soc. 49, 1495 (1927)

Հինշելվուդն[1]) ուսումնասիրել է մի շարք ալիֆատիկ յեթերների քայքայման ռեակցիաները բարձր տեմպերատուրներում և գտել, վոր նրանք առաջին կարգի հոմոգեն ռեակցիաներ են։ Նրա ուսումնասիրած քայքայման ռեակցիաներից մի քանիսը արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3OCH_3=CH_4+H_2+CO, \\ CH_3OC_2H_5=2CH_4+CO, \\ \\ CH_3OC_3H_7=CH_4+C_2H_6+CO, \\ C_2H_5OC_2H_5=2CH_4+{}^1/_2\ C_2H_4+CO. \end{array}\right\} \qquad (11)$$

Օրգանական միացությունների այդպիսի շատ ռեակցիաների համար բնորոշ է այն, վոր նրանք հոմոգեն գազային ռեակցիաներ են, միայն ավելի բարձր տեմպերատուրներում։ Ըստ յերևույթին ավելի ցածր տեմպերատուրներում այդ ռեակցիաները նշանակալի աստիճանով տեղի յեն ունենում ռեակցիական խառնուրդը պարունակող անոթի պատերի վրա։

Լուծույթներում ընթացող առաջին կարգի ռեակցիաների որինակները հազվագյուտ են։ Բարդ յեթերների (եսթերների) հիդրոլիզը ջրային նոսր լուծույթներում

$$CH_3COOCH_3+H_2O=CH_3COOH+CH_3OH \qquad (12)$$

պսևդոառաջին կարգի ռեակցիա յե, թեև ըստ էության նրանք յերկրորդ կարգի ռեակցիաներ են։ Դրա պատճառն այն է, վոր ջուրը չափազանց մեծ ավելցուկով է ներկա գտնվում, ջրի կոնցենտրացիան փորձի ընթացքում նկատելի կերպով չի փոփոխվում և ռեակցիայի արագությունը կախում ունի միայն եսթերի առկա կոնցենտրացիայից։

Ջրածնի պերօքսիդի կատալիտիկ քայքայումը ջրային նոսր լուծույթներում և յեղեգնի շաքարի ինվերսիան, ըստ յերևույթին, առաջին կարգի ռեակցիաներին են պատկանում։

Յերկրորդ կարգի ռեակցիաներ։ Յոդաջրածնի գոյացումը ջրածնից և յոդի գոլորշուց յերկրորդ կարգի ռեակցիայի մի որինակ է.

$$H_2+J_2=2HJ\text{։} \qquad (13)$$

Յեթե մենք ելնենք ջրածնից և յոդից, վորոնք միահավասար մոլար կոնցենտրացիաներով են ներկա գտնվում, նրանցից յուրաքանչյուրի մոլար կոնցենտրացիան կարող ենք նշանակել A։ Յենթադրենք այդ յերկու նյութերից յուրաքանչյուրի՝ յոդաջրածին գոյացնելով, ռեակցիայի մեջ մտնող մոլերի թիվը ժամանակի միավորում հավա-

[1]) «Գազային ռեակցիաների կինետիկան»։

սար է dx/dt։ Այս դեպքում ռեակցիայի արագությունը ցանկացած մոմենտում հետևյալ հավասարմամբ կարտահայտվի՝

$$\frac{dx}{dt}=k\ (A-x)^2\text{։} \qquad (14)$$

Ինտեգրելով և ինտեգրման կոնստանտը դուրս հանելով, կստանանք՝

$$\frac{x}{A\ (A-x)}=kt\text{։} \qquad (15)$$

Յեթե գազերը, ռեակցիայի սկզբում, եքվիվալենտական քանակություններով չեն ներկա գտնվում, ապա (14) հավասարումը ստանում է հետևյալ ձևը՝

$$\frac{dx}{dt}=k\ (A-x)\ (B-x)\text{։} \qquad (16)$$

Այդ հավասարման ինտեգրումը ավելի բարդ արտահայտության է բերում։ Քննարկվող ռեակցիան դարձելի ռեակցիա յե։ Հենց վոր յոդաջրածնի փոքր քանակություն է գոյանում, նա սկսում է քայքայվել ըստ հետևյալ հավասարման՝

$$2HJ=H_2+J_2\text{։}$$

Այդ ռեակցիան նույնպես յերկրորդ կարգի յե՝ այդ պատճառով, յեթե յոդաջրածնի կոնցենտրացիան հավասար է 2x-ի մենք կունենանք՝

$$-\frac{dx}{dt}=k'\ (2x)^2\text{։} \qquad (17)$$

Հավասարակշռության դեպքում՝ ձախից աջ և աջից ձախ ընթացող ռեակցիաների արագությունները իրար հավասարվում են։ Այդ պատճառով (14) և (17) հավասարումների հիման վրա կստանանք՝

$$k\ (A-x)^2=k'(2x)^2 \qquad (18)$$

կամ

$$\frac{4x^2}{(A-x)^2}=\frac{k}{k'}=K\text{։} \qquad (19)$$

Վերջին արտահայտությունն իսկությամբ նույնն է ինչ վոր հավասարակշռության պայմաններից, առաջ արտածած V գլխի (2) հավասարումը։

Յեթե յոդաջրածնի գոյացման ռեակցիան դեռ հավասարակշռության չի հասել, ապա ակնհայտ է, վոր ռեակցիայի արագությունն արդեն (14) հավասարումով պարզապես արտահայտել չի կարելի։ Այդ

դեպքում պրոցեսի արագությունը հավասար կլինի ուղիղ և հակառակ ընթացող ռեակցիաների արագությունների տարբերությանը.

$$\frac{dx}{dt} = k\,(A-x)^2 - k'\,(2x)^2: \qquad (20)$$

Բիմոլեկուլար ռեակցիաների այլ օրինակներ կարող են լինել՝ ազոտի բիօքսիդի քայքայման ռեակցիան գազային ֆազում բարձր տեմպերատուրներում՝

$$2NO_2 = 2NO + O_2 \qquad (21)$$

և եսթերի սապոնացումը ջրային լուծույթում՝

$$CH_3COOC_2H_5 + Na^+ + OH^- = C_2H_5OH + Na^+ + CH_3COO^-. \qquad (22)$$

Կարելի էր սպասել, որ ատոմների ռեկոմբինացիան (վերստին միացումը), որով յերկատոմյա մոլեկուլներ են գոյանում, պետք է բիմոլեկուլար ռեակցիա ներկայացնի: Սակայն դժվար թե այդ ռեակցիան ընդհանրապես հոմոգեն ռեակցիա լինի: Մոտ ժամանակներում Շտայները[1] փորձել է չափել ջրածնի ատոմների ռեկոմբինման արագությունը

$$2H = H_2, \qquad (23)$$

սակայն մեծ մասամբ ատոմների ռեկոմբինումը կատարվում է անոթի պատերի վրա:

Երրորդ կարգի ռեակցիաներ: Յերրորդ կարգի ռեակցիաները լուծույթներում զարմանալիորեն հազվագյուտ են և դրա հետ միասին մինչև հիմա ուսումնասիրված ռեակցիաներից և ոչ մեկը չի կարելի կատարյալ վստահությամբ ավելի բարձր կարգի ռեակցիաների թվին վերագրել: Ցույց է տրված յեղել, որ ազոտի օքսիդի որոշ ռեակցիաներ յերրորդ կարգի ռեակցիաներ են: Այսպես օրինակ, ստորև բերած ռեակցիայի՝

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \qquad (24)$$

արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$-\frac{d\,[NO]}{dt} = k\,[NO]^2\,[O_2]: \qquad (25)$$

Քառակուսային փակագծերում պարփակված ֆորմուլները այստեղ ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաներն (կամ պարցիալ ճնշումներն) են: Հարկավոր է ընդգծել, որ այս ռեակցիայի արագության տեմպերատուրային գործակիցը բացասական մեծություն է:

Ռեակցիայի արագության փորձնական չափումը: Լուծույթներում

[1]) Steiner, Zeit. f. phys. Chem. „Bodenstein Festband", 817 (1931).

ընթացող ռեակցիաների արագությունը որոշելու համար կլասիկ մեթոդն այն է, որ յելանյութերը խառնվում են միմյանց հետ թերմոստատում դրած անոթում և որոշ ժամանակամիջոց անցնելուց հետո ռեակցիական խառնուրդից նմուշներ են վերցնում անալիզի համար: Ռեակցիայի սկիզբ են հաշվում ռեագենտների խառնելու մոմենտը: Այդ մեթոդը մի շարք պակասություններ ունի: Նա ավելի բավարար է դառնում, յեթե ռեակցիայի ընթացքը հետազոտվում է ռեակցիական սիստեմի որևէ ֆիզիկական հատկությամբ: Այսպես օրինակ՝ եսթերացման ընթացքին կարելի յե հետևել լուծույթի էլեկտրատարությունը (էլեկտրահաղորդականությունը) չափելով: Ցեղեգնի շաքարի ինվերսիայի արագությունը կարելի յե որոշել, յեթե ժամանակի որոշ ինտերվալներում չափվեն պոլարացման հարթության պտտման անկյունը լուծույթում: Յեթե գազային ֆազում կամ լուծույթում ընթացող ռեակցիան ուղեկցվում է գույնի փոփոխմամբ, ապա նրա արագությունը որոշելու համար կարելի յե օգտվել կոլորիմետրական մեթոդներով: Յեթե գազային ֆազում ընթացող ռեակցիան ուղեկցվում է ճնշման փոփոխմամբ, ռեակցիայի ընթացքին կարելի յե հետևել օգտվելով մանոմետրի ցուցմունքներից: Կոռոզիվ գազերի համար, որոնք սովորական մանոմետրների մատերիալը մաշում են, կարելի յե օգտագործել ապակյա դիաֆրագմ ունեցող մանոմետրներ, որ եքզակտ չափումների համար կարելի յե շատ զգայուն դարձնել:

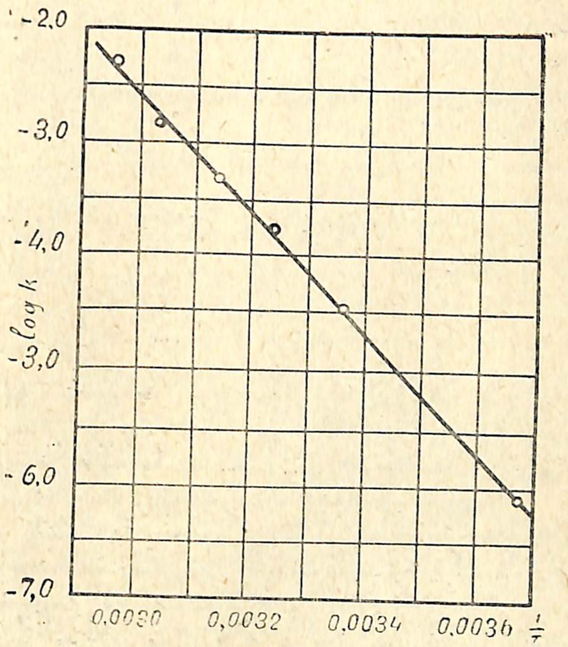
Նկարագրած ստատիկ մեթոդի փոխարեն ռեակցիաների արագությունը որոշելու համար կարելի յե հետևյալ կերպ վարվել: Ռեակցող նյութերը խառնվում են մի այնպիսի տեմպերատուրում, յերբ նրանց միջև ռեակցիան այնքան դանդաղ է ընթանում, որ կարելի յե այն արհամարհել, իսկ հետո խառնուրդը անց է կացվում ռեակցիական խցի (կամերայի) միջով, որը տաքացրած է մինչև մի տեմպերատուր, որում ռեակցիան տեղի յե ունենում բավական արագությամբ: Սակայն այդ մեթոդի մեջ անորոշություն կա, որովհետև ժամանակամիջոցը, որի ընթացքում ռեակցիական խառնուրդը գտնըվել է տված տեմպերատուրում, եքզակտ կերպով չափելը մեծ դժվարություն է ներկայացնում: Այդ մեթոդը պիտանի յե շատ արագ ընթացող ռեակցիաների արագությունը որոշելու համար: Գազերի ռեակցիաների համար շատ կարևոր է որոշել, թե արդյոք նրանք հոմոգեն են, թե հետերոգեն: Շատ անգամ պատահել է, որ առաջ հոմոգեն համարված ռեակցիաները, որոնց համար ռեակցիայի կարգը սահմանված է յեղել, ավելի ուշ պարզվել է, որ հոմոգեն ռեակցիաներին չեն պատկանում: Այդ պատճառով նույնիսկ մի ժամանակ թեորիա յե առաջ քաշվել, որի համաձայն բոլոր գազային ռեակցիաները հետերոգեն ռեակցիաներ են, այսինքն նրանք ամենքը ռեակցիական

խառնուրդ պարունակող անոթի պատերի վրա չեն կատարվում։ Ռեակցիայի հետերոգեն լինելը ստուգելու ստանդարտ մեթոդի էությունն այն է, որ ռեակցիական անոթի մակերեսը մեծացնում են՝ առանց նրա ծավալը մեծացնելու։ Այդ սովորաբար իրագործում են՝ անոթը մասամբ նույն մատերիալի կտորներով լցնելով, որից անոթը ինքը շինված է։ Յեթե այսպիսով ռեակցիայի արագության որոշ աճում է նկատվում, ռեակցիան հետերոգեն է։ Յեթե ռեակցիան ընթանում է մասամբ որպես հոմոգեն և մասամբ որպես հետերոգեն, յերբեմն հաջողվում է հետերոգեն ռեակցիան վերացնել, օգտագործելով ուրիշ մատերիալից պատրաստած անոթ օրինակ, ապակյա անոթը քվարցով փոխարինել կամ ծածկելով անոթի ներքին պատերը իներտ նյութով, ինչպիսին պարաֆինն է։ Յերբեմն հոմոգեն ռեակցիայի արագությունը տեմպերատուրի բարձրացմամբ այնքան է աճում (համեմատ. 87 նկ.), որ հետերոգեն ռեակցիան աննկատելի յե դառնում և մնում է հետին պլանի վրա։ Բարձր ճնշումների տակ հետերոգեն ռեակցիաները նույնպես փոքր նշանակություն ունեն։ Դժբախտաբար, առանձնապես մեծ նշանակություն ունի հենց փոքր ճնշումների տակ կատարվող ռեակցիաների ուսումնասիրությունը։ Այստեղ ադսորբցիան (էջ 167) մեծ սխալներ է պատճառում ճնշման չափումների մեջ և դրա հետ մեկտեղ հետերոգեն ռեակցիայի ընթացքի համար պայմաններն ավելի բարեհաջող են, քան հոմոգեն ռեակցիայի համար։ Դրա դեմ միակ ճարը շատ մեծ անոթների կիրառումն է և բարձր տեմպերատուրներում աշխատելը։

Ռեակցիայի կարգի որոշումը։ Հասարակ բան չէ վճռել, թե տվյալ ռեակցիան ո՞ր կարգին է պատկանում, նույնիսկ յերբ մի շարք բավարար փորձնական տվյալներ կան ստացված ռեակցիայի արագության համար։ Ռեակցիայի կարգը որոշելու ամենից ուղղակի մեթոդը (2) հավասարման մի այնպիսի ձև գտնելն է, որը հետազոտվող ռեակցիայի արագության փոփոխությունները արտահայտի ամենից արժանահավատ կերպով։ Ռեակցած նյութի քանակության և ժամանակի միջև կախումը գտնելու համար՝ այդ հավասարումը ինտեգրվում է։ Դրանից հետո մտցնելով նրա մեջ ռեակցած նյութի փորձով գտնված քանակությունները ժամանակի զանազան ինտերվալների համար՝ ռեակցիայի սկզբից սկսած, հաշվարկում են ռեակցիայի արագության կոնստանտը առանձին չափումների համար։ Յեթե առանձին չափումներից ստացված k-ի մեծությունները փորձի ամբողջ ընթացքում աննշան կերպով տատանվում են մի որոշ մեծության շուրջը, ռեակցիայի կարգն արդեն սահմանված է համարվում։ Յեթե k-ն հաստատուն չի մնում, հարկավոր է փորձել մյուս կարգի ռեակցիաների հավասարումը կիրառել։ Սակայն հաճախ պատահում է, որ չի կարելի

հավասարման մի այնպիսի ձև ընտրել, որով հաշվարկված k-ի նշանակությունները ամբողջ փորձի ընթացքում չտարբերվեն։

Սովորաբար կիրառվող մեթոդը, որը թույլ է տալիս առանց վերը նկարագրած մեթոդում անհրաժեշտ և բավական աշխատանք պահանջող հաշվարկումները կատարելու, կայանում է նրանում, որ գրաֆիկի վրա անց են կացնում տարբեր ֆունկցիաներ, որոնք արտահայտում են կոնցենտրացիայի փոփոխությունները ըստ ժամանակի։ Առաջին կարգի ռեակցիայի համար գրաֆիկի վրա ուղիղ գիծ է ստացվում, յերբ ժամանակի դիմաց նշանակվում է կոնցենտրացիայի լոգարիթմը։ Այն ռեակցիայի համար, որի կարգն արտահայտվում է (15) հավասարումով, պետք է ուղիղ գիծ ստացվի, յեթե ժամանակի դիմաց գրվի $\frac{x}{A(A-x)}$-ը։ Ընդհանրապես, կոնցենտրացիան ժամանակի հետ կապող ֆունկցիան համապատասխանորեն ընտրելով՝ կարելի յե ուղիղ գիծ ստանալ։ Փորձնական տվյալների համընկնումը ուղիղներից մեկի կամ մյուսի հետ, ցույց է տալիս ռեակցիայի կարգը։



Նկ 87. Ազոտի պենտօքսիդի քայքայման ռեակցիայի արագության կոնստանտի՝ k-ի կախումը տեմպերատուրից։ log k-ի նշանակությունները անց են կացված օրդինատների վրա, իսկ 1/T-ն աբսցիսների վրա։

Սակայն անհրաժեշտ է ընդգծել, որ կոնցենտրացիայի բազմիցս կատարված չափումը ժամանակի հավասար հատվածների համար մեր փորձում կոնստանտի միայն առերևույթական նշանակություն է տալիս, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ առանձին չափումների թիվը շատ մեծ է։ Առանձին չափումների սխալները մեծ են, իսկ առանձին չափումների միջինը նույն արդյունքն է տալիս, ինչ որ վերջնական դիտողությունը։

Ըստ յերևույթին քիմիական ռեակցիաների կարգը վորոշելու ամենաբավարար և եքզակտ յեղանակն այն ժամանակամիջոցի վորոշումն է, վորի ընթացքում ռեակցիան կատարված է կիսով չափ:

Յեթե (8) և (15) հավասարումների մեջ x-ի փոխարեն տեղադրենք 1/2 A, կստանանք ռեակցիայի կեսի ժամանակը, վոր առաջին կարգի ռեակցիայի համար կլինի՝

$$t=\frac{1}{k}\ln 2, \qquad (26)$$

յերկրորդ կարգի ռեակցիայի համար՝

$$t=\frac{1}{kA} \qquad (27)$$

Ավելի բարձր ռեակցիաների համար ռեակցիայի կեսի ժամանակը հավասար է՝

$$t=\frac{1}{kA^{n-1}}, \qquad (28)$$

վորտեղ n ռեակցիայի կարգն է: Տարբեր սկզբնական կոնցենտրացիաներով (կամ ճնշումներով) մի շարք փորձեր կատարելով կարելի յե գտնել t-ի կախումն A-ից և այստեղից վորոշել ռեակցիայի կարգը:

Ռեակցիայի կեսի ժամանակը վորոնելու վրա հիմնված մեթոդին նախապատվություն տալու պատճառն այն է, վոր յերբ x-ը մոտ է 1/2 A-ի, փորձի սխալները մինիմալ մեծություն են հանում: Մենք կարող ենք ընդունել, վոր ժամանակը վորոշելու մեջ անճշտությունն արհամարհելիորեն փոքր է և վոր սխալը բղխում է միայն x-ի վոչ ճիշտ վորոշումից տվյալ մոմենտի համար: x-ի վորոշման սխալի ազդեցությունը վերջնական արդյունքի վրա անսահման աճում է ինչպես այն դեպքում, յերբ x-ը մոտ է զերոյին, նույնպես և այն դեպքում, յերբ նա մոտ է A-ին:

Արագության կոնստանտի մեծությունները անմիջականորեն և եքզակտ կերպով կարելի յե գտնել վերը բերած (26), (27) և (28) հավասարումներից: Հարկավոր է նկատել, վոր k-ն առաջի կարգի ռեակցիաների համար կախում չունի սկզբնական կոնցենտրացիայից, բայց բարձր կարգի ռեակցիաների համար կոնցենտրացիայի ֆունկցիա յե: Այդ պատճառով, յեթե գտնված է մի հավասարում վորը ինչպես թվում է, բավարարում է տվյալ ռեակցիային, կարևոր է մանրազննին ստուգել այն, տանելով ռեակցիան տարբեր պայմաններում և փոփոխելով հավասարման մեջ մտնող բոլոր ֆակտորները մեկը մյուսից անկախ կերպով: Միայն այդպիսով կարելի յե ապացուցել գտնված հավասարման կանոնավորությունը:

Քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմը: Յուրաքանչյուր քիմիական ռեակցիա, ինչպես այդ յենթադրում են, բաղկացած է մի քանի ելեմենտար պրոցեսների կրկնությունից, վորոնց մեջ մասնակցում են մեկ կամ մի քանի մոլեկուլներ: Այդ պրոցեսները կրկնվում են շարունակ ըստ եյության հաստատուն պայմաններում մինչև վոր ռեակցիայում մասնակցող նյութերի մի նշանակալի քանակություն փոխարկվում է: Այսպես կարելի յե յենթադրել, վոր գազային ֆազում ջրածնի և յոդի ռեակցիայում ելեմենտար պրոցեսը մեկ մոլեկուլի ընդհարվելն է յոդի մեկ մոլեկուլի հետ, վորոնք ունեն համապատասխան արագություն և որիենտացիա: Այդ ընդհարման հետևանքով յոդաջրածնի յերկու նոր մոլեկուլներ են գոյանում: Այդ պրոցեսում տեղի ունեցող ատոմների փոխանակումը կարելի յե համարել, վորպես տեղափոխման ամենապարզ որինակը: Նկատի ունենալով, վոր ելեմենտար ռեակցիայում սկզբում յերկու մոլեկուլներ են մասնակցել, մենք ասում ենք՝ ռեակցիան բիմոլեկուլար մեխանիզմ ունի: Նմանապես մենք ասում ենք, թե այն ռեակցիաները, վորոնց ելեմենտար պրոցեսում մասնակցում են 1 կամ 3 մոլեկուլներ, մոնոմոլեկուլար կամ տրիմոլեկուլար մեխանիզմ ունեն: Կարելի յե ընդհանուր առմամբ կանխավ ասել, վոր ռեակցիայի կարգի և նրա մեխանիզմի միջև վորոշ համապատասխանություն գոյություն ունի: Այսպես՝ առաջին կարգի ռեակցիան մոնոմոլեկուլար մեխանիզմ պետք է ունենա և այլն: Այդպիսի համապատասխանություն հաճախ է դիտվում: Որինակ, յոդի և ջրածնի միջև ընթացող վերը բերած ռեակցիան յերկրորդ կարգի ռեակցիա յե և հավանաբար բիմոլեկուլար մեխանիզմ ունի: Այս դեպքում այդպիսի համապատասխանության պատճառը հեշտ է տեսնել: Ռեակցիայի արագությունը պետք է ուղիղ համեմատական լինի ջրածնի և յոդի մոլեկուլների միջև կատարվող ընդհարումների թվին: Բայց ընդհարումների թիվը այդ մոլեկուլների միջև համեմատական է մոլեկուլների յուրաքանչյուր տեսակի կոնցենտրացիային, այսինքն՝ համեմատական է նրանց կոնցենտրացիաների արտադրյալին: Այդ պատճառով այդ ռեակցիան յերկրորդ կարգի ռեկացիա յե:

Յեթե մենք ընդունենք, վոր վերը նշած համապատասխանությունը ռեակցիայի կարգի և նրա մեխանիզմի միջև ճիշտ է բոլոր դեպքերում, ապա իսկույն կտեսնենք, վոր ռեակցիայի ստոյխիոմետրական հավասարումը չի կարող գաղափար տալ նրա մեխանիզմի մասին: Ռեակցիայի կարգի համընկնումը նրա ստոյխիոմետրական հավասարման հետ ավելի շուտ բացառություն է, քան թե ընդհանուր կանոն: Իրականում շատ ռեակցիաներ ըստ յերևույթին վորոշակի կարգ չունեն: Մի շարք ռեակցիաներում արագությունն ըստ յերևույթին կախում ունի այնպիսի նյութերի կոն-

ցենտրացիայից, վորոնք ամենևին հանդես չեն գալիս այդ ռեակցիաների հավասարումների մեջ։ Այս վերջին յերևույթը սովորաբար կատալիզ ե կոչվում։ Սակայն ամենից զարմանալին այն ե, վոր ռեակցիայի մեխանիզմը սովորաբար ավելի պարզ ե, քան ստոյխիոմետրական հավասարումով նշված մեխանիզմը։ Այդ փակտի բացատրությունը յերևի այն ե, վոր բարդ ռեակցիաները տեղի յեն ունենում մի շարք իրար հաջորդող փուլերով, կամ այլ կերպ ասած կատարվում են հաջորդական (կոնսեկուտիվ) ռեակցիաներով։ Յեթե այդ ռեակցիաների մեծ մասը մեծ արագությամբ ե ընթանում, իսկ մեկը դանդաղ, ապա հենց այդ դանդաղ փուլն ե ռեակցիայի կարգը վորոշողը։ Ռեակցիաները մեծ մասամբ հավանաբար տեղի յեն ունենում միմյանց հաջորդող մի շարք փուլերով, վորոնցից յուրաքանչյուրն իր մեխանիզմն ունի, իսկ գումարային ռեակցիայի կարգը վորոշվում ե ամենադանդաղ ելեմենտար պրոցեսով։ Սրանից պետք ե յեզրակացնել, վոր ռեակցիայի կարգը շատ քիչ բան ե տալիս նրա մեխանիզմի մասին դատելու համար։ Որինակ, վերը հիշած ռեակցիայի համար, յոդի և ջրածնի միջև կարելի յե ընդունել մի քանի տարբեր մեխանիզմներ՝

$$H_2+J_2=2HJ \qquad (29)$$

կամ

$$\begin{aligned} &H_2+J_2=HJ+H+J \quad (\text{դանդաղ}) \\ &H+J_2=HJ+J \quad (\text{արագ}) \\ &J+J=J_2 \quad (\text{արագ}) \end{aligned} \qquad (30)$$

ինչպես և մի շարք ուրիշները։ Այն ամենը, ինչ վոր մեզ հայտնի յե այն ե, վոր ռեակցիայի կարգը վորոշող ամենադանդաղ փուլի արագությունը ուղիղ համեմատական ե յոդի և ջրածնի կոնցենտրացիաներին։

Հաջորդական ռեակցիաներում, վորոնց արագությունները մեծության միևնույն կարգն ունեն, դիտվում ե կայունության մի վիճակ (ստացիոնար վիճակ steady state), վորը փոքր ինչ նման ե հավասարակշռության։ Միջանկյալ նյութերի կոնցենտրացիան ռեակցիայի ընթացքում բարձրանում ե մինչև վորոշ մաքսիմալ մեծության։ Այսպես, հետևյալ ռեակցիաների համար

$$A=B,$$
$$B=C$$

ռեակցիայի սկզբից վորոշ ժամանակ անցնելուց հետո՝ B-ի կոնցենտրացիան մաքսիմումի յե հասնում։ Այդ մոմենտում B-ի գոյացման և անհետացման արագությունները իրար հավասարվում են՝

$$\frac{dA}{dt}=-\frac{dC}{dt}.$$

Հնարավոր սահմանափակումներ ռեակցիայի մեխանիզմում։ Ամենակարևոր սահմանափակումները տված ռեակցիայի հնարավոր մեխանիզմների համար տեղի ունի այն դեպքում, յեթե ռեակցիան նշանակալի քանակությամբ եներգիա յե կլանում կամ ազատում։ Ռեակցող նյութի համար հավասարապես դժվար ե ինչպես մեծ քանակությամբ եներգիա ձեռք բերելը, այնպես և դուրս տալը։ Այսպես որինակ,

$$H+H=H_2;\ \Delta H=-104000\ \text{կալ} \qquad (31)$$

ռեակցիան բիմոլեկուլար մեխանիզմով ընդհանրապես հոմոգեն լինել չի կարող՝ ազատվող եներգիայի մեծ քանակության պատճառով։ Ջրածնի ամենացածր եներգետիկ վիճակում գտնվող չեզոք ատոմների միացումը, վորով ջրածնի վոչ պոլար մոլեկուլ ե գոյանում, մի պրոցես ե, վորի ընթացքում ճառագայթման արձակում կատարվել չի կարող։ Միևնույն ժամանակ այս դեպքում եներգիա արձակելու ուրիշ վոչ մի յեղանակ չկա բացի ճառագայթման ձևով արձակելը, յեթե եներգիայի և շարժման քանակության պահպանման որենքները մնում են անխախտ։ Այդ ռեակցիան հոմոգեն կարող կլիներ միայն այն պայմանով, յեթե նա տրիմոլեկուլար մեխանիզմ ունենար։ Այն ժամանակ ելեմենտար պրոցեսում մասնակցող յերրորդ մոլեկուլը կարող կլիներ իր վրա վերցնել ռեակցիայի ընթացքում անջատված եներգիան։ Մյուս կողմից ել, ջրածնի և բրոմի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի համար

$$H+Br_2=HBr+Br \qquad (32)$$

մեխանիզմը լիովին հնարավոր ե, վորովհետև թեև այստեղ նույնպես անջատվում ե վոչ փոքր քանակությամբ եներգիա, բայց վերջինիս ատոմները և մոլեկուլները հեռացնում են կինետիկ եներգիայի ձևով։

Նախընթացին հավասարապես կարևոր մի սահմանափակում ե դրվում ռեակցիայի մեխանիզմի վրա այն բանով, վոր մոլեկուլները, նախքան ռեակցիան կատարվելը պետք ե եներգիա ձեռք բերած լինեն։ Նույնիսկ այն դեպքում, յերբ գումարային ռեակցիան եքզոթերմիկ ե, սկզբնական փուլը կարող ե ենդոթերմիկ պրոցես լինել։ Այն եներգիան, վորը ռեակցող մոլեկուլները պետք ե ձեռք բերեն այդ փուլում, կոչվում ե ռեակցիայի ակտիվացման եներգիա։ Սովորաբար ընդունում են, վոր վերը հիշատակված տիպի ռեակցիայում [(32) հավասարում], վորն ինքնին եքզոթերմիկ ե, ամենևին ակտիվացման եներգիա չի պահանջվում։ Սակայն նորագույն եքսպերիմենտալ հետազոտությունները ցույց են տալիս, վոր այդ յենթադրությունը արդարացի յե վոչ միշտ։

Մոնոմոլեկուլար մեխանիզմ։ Ռադիումի ատոմի քայքայումը բա-

ցատրվում է XV գլխում ալիքային մեխանիկայի օգնությամբ վորպես մի պրոցես, վորը վորոշվում է միայն նրա հավանականությամբ։ Սովորական յեղանակով դատելով, մենք պետք է յենթադրենք, թե α մասնիկը նախքան ռադիումի ատոմը թողնելը պետք է շատ նշանակալի քանակությամբ ակտիվացման էներգիա ձեռք բերի, բայց այդ պրոցեսի համար ալիքային մեխանիկայի առաջադրած մեխանիզմի այդպիսի յենթադրությունը դարձնում է վոչ անհրաժեշտ։ Սակայն սովորական քիմիական ռեակցիաների համար ըստ յերևույթին մասնիկների ակտիվացման էներգիա ձեռք բերելու անհրաժեշտությունը պետք է ընդունել։ Մենք արդեն շեշտել ենք այն հանգամանքը, վոր քիմիական ռեակցիայի ուղղությունը ազատ էներգիայի փոփոխման նշանով է վորոշվում և դրա հետ մեկտեղ վոչ մի նշանակություն չունի, թե ռեակցիան էկզոթերմիկ է, թե էնդոթերմիկ։ Ընդհակառակը, յերբ մենք անցնում ենք քիմիական ռեակցիայի արագության քննարկմանը, մենք գտնում ենք, վոր այստեղ արդեն ազատ էներգիան վոչ մի նշանակություն չունի, բայց ռեակցիայի արագությունը վորոշվում է ռեակցիայի մեխանիզմի այս կամ այն փուլում կլանված կամ արտածված ջերմությամբ։ Մենք արդեն ասացինք, վոր ազատ էներգիայի փոփոխումը սովորաբար նույն նշանն ունի ինչ վոր և ռեակցիայի ջերմական էֆֆեկտը, յեթե և մեկը և մյուսը բավականաչափ մեծ են։ Բայց նա վորոշում է միայն ռեակցիայում մասնակցող տարբեր նյութերի հարաբերական քանակները հավասարակշռության մեջ, բայց չի վորոշում այն արագությունը, վորով հավասարակշռությունը հասնում է։

Քննարկենք ազոտի պենտոքսիդի քայքայման ռեակցիան, վոր մենք արդեն հիշատակել ենք վորպես առաջին կարգի գազային ռեակցիաների ցայտուն օրինակ։

Ստյոխիոմետրական հավասարումը N_2O_5-ի դիսոցման համար կարելի յե գրել այսպես՝

$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2; \qquad \Delta H = 6\,120 \qquad (33)$$

լրացուցիչ ռեակցիայի հետ միասին՝

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2. \qquad (34)$$

Հեշտ բան չե վճռել, թե վորպիսին պետք է լինի այս ռեակցիայի մոնոմոլեկուլար մեխանիզմը։ Հետևյալ ռեակցիաների ջերմական տվյալներից՝

$$\begin{aligned} N_2O_5 &= N_2O_4 + {}^1/_2O_2, & \Delta H &= 3\,060, \\ N_2O_5 &= 2NO_2 + {}^1/_2O_2, & \Delta H &= 16\,000, \\ O_2 &= 2O, & \Delta H &= 118\,000, \qquad (35) \\ NO + {}^1/_2O_2 &= NO_2, & \Delta H &= -14\,100, \end{aligned}$$

բղխում է, վոր

$$N_2O_5 = N_2O_4 + O \qquad (36)$$

ռեակցիան պետք է էնդոթերմիկ լինի և ուղեկցվի 62000 կալ-ի կլանումով։ Այն հանգամանքը, վոր ռեակցիան տեղի ունենալու համար մուծելի էներգիայի քանակությունն արտակարգորեն մեծ է (36) հավասարումով արտահայտված մեխանիզմը անհավանական է դարձնում։ Ավելի հավանական մեխանիզմն է՝

$$N_2O_5 = NO + NO_2 + O_2; \qquad \Delta H = 30\,100. \qquad (37)$$

Սրան պետք է հետևի մի ուրիշ ռեակցիա՝

$$NO + N_2O_5 = NO_2 + N_2O_4, \qquad (38)$$

վորը ինչպես կարելի յե կարծել պետք է շատ արագ ընթանա։ Ազոտի պենտոքսիդի քայքայման սումմար (գումարային) ռեակցիան թույլ էնդոթերմիկ է, բայց (37) հավասարմամբ ներկայացված մեխանիզմը, վորը բավարարում է սումմար ռեակցիայի առաջին կարգի լինելու անհրաժեշտության պայմանին, պահանջում է վոր ռեակցիայի առաջին փուլում մոտ 30000 կալ. կլանվեն։

Այդ պատճառով նախքան ազոտի պենտոքսիդը քայքայվի, նրան պետք է տրվի ակտիվացման էներգիա՝ 30000 կալ. մեկ մոլի համար։ Այդ յեզրակացությունը հաստատվում է գոնե մոտավորապես, ռեակցիայի արագության տեմպերատուրային գործակցի մեծությամբ (87 նկ., եջ 149), ինչպես այդ մենք ցույց կտանք հետագայում[1])։

Ակտիվացման մեխանիզմը։ Ազոտի պենտոքսիդի քայքայման սպառիչ էքսպերիմենտալ հետազոտությունը ցույց է տվել, վոր այդ ռեակցիան ֆոտոքիմիական ռեակցիաների թվին չի պատկանում։ Այդ պատճառով մենք կարող ենք համոզված լինել, վոր ակտիվացման էներգիան ձեռք է բերվում ընդհարումների միջոցով։ Յեթե այդ յենթադրությունն անենք, ապա յերկու հարցի պետք է պատասխանենք։ Առաջին հարցն այն է, թե ինչու այդ դեպքում այդ ռեակցիան չի գնում վորպես յերկրորդ կարգի ռեակցիա։ Յերկրորդ հարցն այն է, թե արդյոք բավականաչափ մեծ է կատարվող ընդհարումների թիվը, վորպեսզի նրանցով կարելի լինի բացատրել ռեակցիայի դիտվող արագությունը տեմպերատուրի և ճնշման բոլոր պայմաններում։ Այդ հարցերին անկարելի յե բավականաչափ վորոշակի կերպով պատասխանել առանց գազերի մեջ տեղի ունեցող մոլեկուլար ընդհարումների կինետիկ թեո-

[1]) (37) Մեխանիզմի փոխարեն կարելի յե յենթադրել, վոր վորպես միջանկյալ պրոդուկտ գոյանում է N_2O_3։ Այդ յենթադրությամբ ակտիվացման ջերմությունը նվազում է ըստ յերևույթին մինչև 10000 կալ.։

ցիայի խորքը մտնելու: Սակայն այնուամենայնիվ մենք կարող ենք ընդհանուր ձևով պատասխան տալ: Մեծ ճնշումների տակ յերբ ընդհարումների թիվը շատ մեծ է, մոլեկուլների ընդհանուր թվի մի մասը միշտ գտնվում է բարձր էներգիայով ոժտված կրիտիկական վիճակում, վորտեղ քայքայումը կարող է կատարվել: Քայքայման արագությունն ուղիղ համեմատական է այդ վիճակում գտնվող մոլեկուլների թվին, իսկ վորովհետև տվյալ պայմաններում այդ թիվը ընդհարումներից կախված չէ, այդ ռեակցիան ընթանում է վորպես առաջին կարգի ռեակցիա: Մյուս կողմից կարելի յե կանխավ ասել, վոր փոքր ճնշումների տակ ընդհարումների թիվը նվազում է և հասնում է մի այնպիսի մեծության, վորում ազոտի պենտոքսիդի մոլեկուլները չեն կարող արդեն ակտիվացման էներգիա ձեռք բերել այնքան շուտ, վոր ռեակցիայի արագությունը պահպանի իր նախկին մեծությունը: Ցույց է տրվել, վոր քայքայման արագությունը պետք է նվազի արդեն այն ճնշումների տակ, վորոնք թեև մեծ չեն, այնուամենայնիվ բավական են, վորպեսզի ռեակցիայի արագությունը չափելը հնարավոր լինի: Ռեակցիայի դանդաղ փուլում ակտիվացման էներգիան փոքր ճնշումների տակ պետք է ձեռք բերվի ընդհարումների միջոցով, իսկ քանի վոր ընդհարումների թիվը համեմատական է ճնշման քառակուսուն, մենք պետք է սպասեյինք, վոր այդ պայմաններում ռեակցիան յերկրորդ կարգի կլինի:

Այդ հարցը պարզելու համար բազմաթիվ փորձեր են կատարված նույնիսկ շատ փոքր՝ 0,001 մմ կարգի մեծության ճնշումների տակ, սակայն տարբեր փորձերից ստացված արդյունքները չեն համաձայնվում միմյանց հետ: Փորձի սխալը փոքր ճնշումների տակ շատ ուժեղ կերպով է աճում, այդ պատճառով զարմանալի չէ, վոր արդյունքները չեն համընկնում: Բայց և այնպես յերևի կարելի յե վստահ լինել, վոր ազոտի պենտոքսիդի դեպքում առաջին կարգի ռեակցիայի անցումը յերկրորդ կարգի իրոք տեղի յե ունենում, թեև վոչ այնքան մեծ ճընշումների տակ, ինչպիսին կարելի յե սպասել:

Սակայն վերը շարադրած թեորիան լրիվ կերպով հաստատվում է Հինշելվուդի ուսումնասիրած ալիֆատիկ յեթերների քայքայման ռեակցիաների վրա, վորոնց մասին խոսք յեղավ այս գլխի սկզբում: Ավելի մեծ ճնշումների տակ քայքայումը կատարվում է վորպես առաջին կարգի ռեակցիա, իսկ ավելի փոքր ճնշումների դեպքում նա յերկրորդ կարգի ռեակցիայի յե անցնում:

Ելեմենտար պրոցեսների դարձելիության սկզբունքը: Մոլեկուլների միջև հաստատված ստատիստիկական հավասարակշռության պայմանները քննարկելիս, հաճախ շատ ոգտավետ է լինում մի կարևոր սկզբունք, վորը հաստատել է Բոլցմանը և վորը հայտնի յե, վորպես

միկրոսկոպիկ դարձելիության սկզբունք կամ ելեմենտար պրոցեսների դարձելիության սկզբունք: Այդ սկզբունքն ասում է, թե յեթե հավասարակշռության պայմանում ընթացող ռեակցիան վորոշ մեխանիզմ ունի, ապա նրա հետ միաժամանակ պետք է ընթանա և հակառակ մեխանիզմ ունեցող ռեակցիան: Որինակ, յենթադրենք, թե յոդի գոլորշու մեջ մենք ունենք հավասարակշռության դեպքում յոդի մոլեկուլներ, յոդի ատոմներ և յոդի գըրգռված ատոմներ, վոր մենք նշանակել ենք J^* սիմվոլով: Ելեմենտար պրոցեսների դարձելիության սկզբունքի համաձայն, հավասարակշռությունը պահպանվելու համար բավական չէ, վոր ռեակցիան ընթանա հետևյալ փակ սխեմայով.

$$J_2+J_2=J+J^*+J_2, \quad (а)$$

$$J^*=J, \quad (б)$$

$$J_2+J+J=J_2+J_2. \quad (в)$$

Այդ ռեակցիաների հետ միաժամանակ պետք է ընթանան նաև հետևյալ ռեակցիաները՝

$$J+J^*+J_2=J_2+J_2, \quad (г)$$

$$J=J^*, \quad (д)$$

$$J_2+J_2=J_2+J+J \quad (е)$$

Այնպիսի արագություններով, վորոնք հավասար են հակառակ ընթացող ռեակցիաների արագություններին:

Այդ սկզբունքը հաճախ ոգտակար է լինում: Այսպես, որինակ, մոլեկուլների ակտիվացման արագությունը հաշվելիս, հաճախ ոգտագործում են այն հանգամանքը, վոր ակտիվացման արագությունը պետք է հավասար լինի դեզակտիվացման (ապակտիվացման) արագության: Դեզակտիվացման արագության հաշվարկումն ավելի հեշտ է, վորովհետև շատ հիմքեր կա յենթադրելու, վոր արտասովոր կերպով մեծ էներգիա ունեցող մոլեկուլն իր էներգիայի մեծ մասը պետք է կորցնի արդեն առաջին ընդհարման մեջ ուրիշ մոլեկուլի հետ:

Վերը մենք արդեն ցույց ենք տվել, վոր (31) ռեակցիան չի կարող տեղի ունենալ այն պատճառով, վոր նա բավական մեծ քանակությամբ էներգիա չի ազատում: Ելեմենտար պրոցեսների դարձելիության սկզբունքն այստեղ ևս կարելի կլիներ ոգտագործել ցույց տալու, վոր

$$H_2=2H \qquad (39)$$

մեխանիզմը իրականում չի կարող տեղի ունենալ: Սակայն նման դատողությունները մեզ այս դեպքում նորություններ չեն տա, վորովհե-

տև, մենք արդեն գիտենք, վոր ջրածնի մոլեկուլի դիսոցում առաջ բերելու համար, նրան այս կամ այն ճանապարհով շատ մեծ քանակությամբ էներգիա պետք ե տալ։

Յերկրորդ և յերրորդ կարգի գազային ռեակցիաների դեպքում, սովորաբար ռեակցիայի կարգն ըստ յերևույթին համապատասխանում ե նրանց հնարավոր մեխանիզմին։ Ռեակցիան ջրածնի և յոդի միջև մենք արդեն քննարկել ենք վերը։

Բոդենշտայնը ցույց ե տվել, վոր բրոմի ատոմների ռեկոմբինացիայի հոմոգեն ռեակցիան յերրորդ կարգի յե։ Այդ կարելի յեր նախորոք ասել, վորովհետև ռեկոմբինման մեջ արտադրված էներգիան կարելի յե հեռացնել միայն ուրիշ ատոմների հետ ընդհարվելու միջոցով.

$$Br+Br+X=Br_2+X \text{։} \qquad (40)$$

Բոդենշտայնը հաշվել ե, վոր հազար ընդհարումներից միայն մոտավորապես մեկն ե եֆֆեկտիվ՝ բրոմի ատոմները ռեկոմբինելու համար։ Լուծույթներում տեղի ունեցող ռեակցիաների մեխանիզմի քննարկմամբ զբաղվելը ապարդյուն ե թվում մեր գիտելիքների ժամանակակից վիճակում։

Շղթայական ռեակցիաներ։ Ռեակցիան ջրածնի յեվ քլորի միջեվ։ *Սրանից 100 տարի առաջ արդեն հայտնի յեր, վոր քլորն ու ջրածինը լույսի տակ միմյանց հետ միանում են։ Յեթե լույսը բավական ինտենսիվ ե, ռեակցիան կատարվում ե պայթյունով։ Վորպեսզի սովորական լույսով լուսավորելիս՝ ռեակցիան տեղի ունենա, խոնավության հետքերի ներկայությունն անհրաժեշտ ե։ Ցուցմունքներ կան, վոր ինտենսիվ կերպով չորացրած գազերի խառնուրդը կարող ե շատ օրեր մնալ արևի լույսի տակ, բայց նկատելի ռեակցիա տեղի չի ունենա։ Մյուս կողմից խոնավության բացակայության դեպքում զգայնությունն ուլտրա-մանիշակագույն ճառագայթների նկատմամբ չի փոփոխվում։ Այդ ռեակցիայում հաճախ ինդուկցիոն պերիոդ ե յերևան հանվել։ Այդ նշանակում ե, վոր ռեակցիան ընդհանրապես մնում ե աննկատելի՝ ռեակցիական խառնուրդը լույսի տակ դրվելուց հետո վորոշ ժամանակամիջոցում։ Հաստատված ե, վոր ինդուկցիոն պերիոդը պայմանավորված ե խառնուրդների հետքերի ներկայությամբ. նա չի դիտվում, յեթե գազը նախապես խնամքով մաքրված ե յեղել։ Ռեակցիայի արագությունը շատ ուժեղ կախում ունի ներկա գտնվող թթվածնի քանակությունից։ Յերբ թթվածնի քանակությունը նվազում ե, ռեակցիայի արագությունն անսահմանորեն աճում ե, այդ պատճառով, վորպեսզի ռեակցիան չափման համար մատչելի արագությամբ ընթանա, անհրաժեշտ ե թթվածնի վորոշ քանակության ներկայու-*

թյուն։ Այս ռեակցիայի արագությունը կախված ե այնքան շատ ֆակտորներից, վոր հավասարման ոգնությամբ բավարար կերպով արտահայտելը չափազանց դժվար ե։ Ավելի մեծ ճնշումների տակ ռեակցիայի արագությունը բավական լավ արտահայտվում ե հետևյալ հավասարմամբ՝

$$\frac{d(HCl)}{dt} = k\frac{(Cl_2)(H_2)}{(O_2)\left[(H_2)+\frac{1}{10}(Cl_2)\right]} \text{։} \qquad (41)$$

Բոդենշտայնը 1913 թվին գտել ե, վոր լույսով ակտիվացրած քլորի ամեն մի մոլեկուլի դիմաց ռեակցիայի մեջ են մտնում 10^5-ից մինչև 10^6 մոլեկուլ։ Նա յենթադրել ե, թե այդ յերևույթը կարելի յե բացատրել ընդունելով, վոր ռեակցիան շղթայական մեխանիզմ ունի։ Ըստ յերևույթին այդ բացատրությունը միանգամայն ճիշտ ե։ Ֆոտո-քիմիական ռեակցիան միայն սկսում ե շղթան, բայց նրա շարունակման մեջ նա վոչ մի դեր չի կատարում։

Այս շղթայական ռեակցիայի ամենապարզ մեխանիզմը առաջադրել ե Ներնստը՝

$$\begin{aligned} &Cl_2=2Cl, \\ &Cl+H_2=HCl+H, \\ &H+Cl_2=HCl+Cl\cdot \\ &H+H=H_2, \\ &Cl+Cl=Cl_2. \end{aligned} \qquad (42)$$

Առաջին ռեակցիան ֆոտոքիմիական ե։ 2-րդ և 3-րդ ռեակցիաները եքզոթերմիկ են և կարող են կատարվել ինքնաբերաբար։ Միանգամ սկսված լինելով, նրանք շարունակվում են մինչև այն մոմենտը, յերբ միջին թվով քլորի 1 ատոմի դիմաց մոտավորապես 10^5 մոլեկուլ քլորջրածին ե գոյանում։ Ինչպես չորրորդ, նույնպես և հինգերորդ ռեակցիաները կասեցնում են պրոցեսը։ Թթվածնի արգելակող ազդեցությունը ռեակցիայի վրա, հավանորեն պայմանավորվում ե այն բանով, վոր նա միանում ե ատոմական ջրածնի կամ ատոմական քլորի հետ։ Հազիվ թե կարելի լինի յենթադրել, թե ռեակցիան, վորն այնքան բարդ վարք ունի, ինչպես դա իրականության մեջ դիտվում ե, հնարավոր լիներ բացատրել վերը բերած պարզ մեխանիզմի ոգնությամբ։ Սակայն կասկած չի կարող լինել, վոր իսկական մեխանիզմը նույն տիպի պետք ե լինի, թեև հավանորեն շատ ավելի բարդ։

Ռեակցիան բրոմի յեվ ջրածնի միջեվ։ *Բոդենշտայնը և Լինդը ուսումնասիրել են բրոմի և ջրածնի միջև ընթացող ջերմական ռեակ-*

ցիան 200°-ից մինչև 300° տեմպերատուրների արանքում: Ինչպես և քլորի ու ջրածնի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի դեպքում, նրանց ստացած տվյալները բերում են բարդ արտահայտության ռեակցիայի արագության համար՝

$$\frac{d(HBr)}{dt} = k\frac{(H_2)\,(Br_2)^{1/2}}{1+\frac{(HBr)}{10\,(Br_2)}}. \qquad (43)$$

Այդ արտահայտությունը մի ապշեցուցիչ կոնտրաստ է այն պարզ արդյունքների դիմաց, որ ստացվել է յոդի և ջրածնի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի ուսումնասիրություններից: Մի քանի տարիներ այս ռեակցիան ուսումնասիրելուց հետո, մի շարք հետազոտողներ համարյա միաժամանակ առաջադրել են հետևյալ շղթայական մեխանիզմը.

$$\begin{aligned} Br_2 &= 2Br, \\ Br+H_2 &= HBr+H, \\ H+Br_2 &= HBr+Br, \qquad (44) \\ H+HBr &= H_2+Br, \\ Br+Br &= Br_2. \end{aligned}$$

Կարելի յե ցույց տալ, որ ռեակցիաների այդ բարդ շարքն է, որ բերում է (43) արտահայտության՝ սումմար (գումարային) պրոցեսի արագության համար:

Պայթման ռեակցիաներ: Էկզոթերմիկ գազային ռեակցիաների առանձնահատկությունն այն է, որ յեթե նրանք ընթանում են բավական մեծ արագությամբ, ապա անցնում են դ ե տ ո ն ա ց ի ա յ ի: Այդ նշանակում է, որ պայթման ալիք է գոյանում, որը տարածվում է գազի ամբողջ մասսայի միջով 1000-ից մինչև 4000 մետր արագությամբ մեկ վայրկյանում: Առաջներում յենթադրել են, թե այդ արագությունը համապատասխանում է ձայնի ալիքների արագության գազի մեջ բարձր տեմպերատուրներում: Սակայն մի քանի ժամանակ առաջ պարզվել է, որ այդ թեորիան, որը պայթյունի տարածվելը բացատրում էր որպես ձայնի ալիք, դիտվող ֆակտերին ադեկվատ բացատրություն չի տալիս: Ըստ յերևույթին չի կարող կասկած լինել այն բանի մասին, որ պայթյունով ընթացող ամեն մի գազային ռեակցիա իրականում պարզ ռեակցիաների շղթա յե: Ռեակցիայի յուրաքանչյուր փուլ գոյացնում է այս կամ այն բարձր ակտիվ ատոմներ կամ մոլեկուլներ, որոնք սկիզբ են տալիս շղթայի հետևյալ ռեակցիաներին: Բերնարդ Լյուիսը նշել է, որ այդ ակտիվ մասնիկները, որոնք միացնում են միմյանց շղթայի առանձին օղակները,

պետք է ապատվեն մեծ կինետիկ էներգիայով, ուստի նրանք իրենք արդեն կարող են լինել դետոնացիայի ալիքի տարածողը գազի մասսայի միջով: Նա մի շարք հաշվարկումներ է կատարել, որոնք ցույց են տալիս, որ պայթյունի ալիքի արագությունը վառող գազային խառնուրդներում համապատասխանում է այն արագության, որ կարելի յե շղթայական ռեակցիաները տարածող (տեղափոխող) մասնիկների համար հավանական համարել: Սակայն հաշվարկումներում փոքր ինչ կամայական է մնում այն ատոմի ընտրությունը, որի արագությամբ դետոնացիայի ալիքի տարածման արագությունը սահմանվում է:

Կատալիզ: Կատալիզատոր կարելի յե սահմանել, որպես մի նյութ որը ներկա գտնվելով փոքր քանակությամբ ազդում է ռեակցիայի արագության վրա, բայց ռեակցիայից հետո ինքը մնում է անփոփոխ: Յեթե ռեակցիան դարձելի յե, ապա կատալիզատորը պետք է միահավասար կերպով արագացնի ինչպես ուղիղ ռեակցիան, նույնպես և հակառակը: Որովհետև այլ կերպ ռեակցիայի հավասարակշռությունը պետք է տեղաշարժվեր: Սովորաբար կատալիզատորը արագացնում է ռեակցիան, սակայն հայտնի յեն շատ դեպքեր, յերբ կատալիզատորի ներկայությամբ ռեակցիան դանդաղում է: Հաճախ կատալիզատորի ազդեցությունը հանելուկային է թվում, բայց մանրազնին ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ իրականում նա բավական պարզ է: Յերբեմն կատալիզատորը մասնակցում է քիմիական ռեակցիայի փուլերից մեկում, և դարձյալ ազատվում հաջորդող փուլերից մեկում: Նման դեպքերում այդպիսի նյութերը մենք կարող ենք նկատել, որպես ոչ կատալիզատոր, այլ ավելի շուտ որպես ռեակցիայում մասնակցող նյութերից մեկը: Այսպիսով կատալիզատոր տերմինի գործածությունը հաճախ վկայում է մեր տգիտությունը: Այդ մանավանդ արդարացի յեր ավելի վաղ ժամանակում, յերբ նույնիսկ այնպիսի մի յուրահատուկ էֆֆեկտ, ինչպիսին լույսի ազդեցությունն է ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում, դրվում է կատալիզի ընդհանուր հասկացողության տակ: Իհարկե հիմա մենք գիտենք, որ լույսի դերը ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում այն է, որ նա ակտիվացման էներգիա յե մատակարարում ռեակցող նյութին: Այդ գործողությունն ամենևին չի համապատասխանում կատալիտիկ գործողության սահմանման, որ վերը մենք տվեցինք:

Որպես իլյուստրացիա, որ կատալիզատորը ռեակցիայի հավասարակշռությունը չի կարող տեղաշարժել, քննարկենք հետևյալ ռեակցիան՝

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O. \qquad (45)$$

Յենթադրենք, թե մենք գտել ենք մի կատալիզատոր, վորն այնպես ե տեղաշարժում հավասարակշռությունը, վոր C 25°-ում ջուրը ուժեղ կերպով դիսոցվում ե ջրածնի և թթվածնի: Յեթե մենք այդպիսի կատալիզատորը մտցնեյինք ջրի մեջ, տեղի կունենար ջրի դիսոցում, վորը կուղեկցվեր ջերմության կլանմամբ, այդ պատճառով այդ ռեակցիան կգործեր վորպես ցրտացնող սարք: Գոյացած գազերը կարելի կլիներ հավաքել և այրել շոգեկաթսայի հնոցում, այդպիսով ջրի ռեգեներացիա կկատարվեր (կվերստացվեր), իսկ շոգեկաթսան աշխատանք կկատարեր: Սակայն՝ յերկրորդ կարգի perpetuum mobile կլիներ այդ, վորովհետև մենք այստեղ ջերմությունն աշխատանքի կվերածեյինք հաստատուն տեմպերատուրում: Այդպիսի հարմարանքը նույնիսկ ավելի ձեռնտու կլիներ, քան առաջին կարգի perpetuum mobile-ն, վորով աշխատանքը կատարվում ե ամենևին առանց եներգիայի վորևե աղբյուրի՝ վոչնչից:

Վերը բերած դատողությունները կարող են արդարացի լինել միայն այն դեպքում, յեթե նրանք մի քանի նկատառումներով լրացվեն: Իհարկե կարող ե դուրս գալ, վոր կատալիզատորի ավելացումը և նրա հեռացումը ջրից և գազային խառնուրդից, աշխատանքի այնպիսի ծախս ե պահանջում, վոր պրոցեսն ամբողջությամբ վերցված աշխատանքի շահում չի տալիս: Այդպիսի հնարավորությունը չի հակասում թերմոդինամիկայի որենքներին, բայց նա հակասում ե մեր փորձին, վորը սովորաբար ցույց ե տալիս, վոր նյութի անվերջ փոքր քանակության ավելացումը (և հեռացումը) այլ նյութերին, աշխատանքի վերջավոր քանակություն չպետք ե պահանջի: Դրան համապատասխան շատ դեպքերում բավական ե ռեակցիական խառնուրդին կատալիզատոր ավելացնել, վորպեսզի նյութերի ակտիվությունը խառնուրդում փոխվի և յեթե այդ տեղի ունենա, կարող ե հավասարակշռության համապատասխան տեղաշարժ (смещение) կատարվել: Վերջապես, քանի վոր շատ դեպքերում կատալիզատորը ծախսվում ե ռեակցիայի մեջ, կամ կորցնում ե իր եֆֆեկտիվությունը, ապա ակնհայտ ե, վոր կատալիզատորի վերը տված սահմանումը խստորեն արդարացի յե միայն իդեալական դեպքերում:

Հաճախ պնդում են, թե վոչ մի ռեակցիա առանց կատալիզատորի չի կարող տեղի ունենալ: Այս պնդումն առանց այլևայլության ճիշտ չե բարձր տեմպերատուրների համար, և ըստ յերևույթին ընդհանրապես սխալ ե: Այնուամենայնիվ բավական թվով որինակներ կան, վորոնք հիմք են տալիս մինչև հիմա կրկնել այդ պնդումը: Ըստ յերևույթին *ջուրն* ավելի մոտ ե ունիվերսալ կատալիզատոր լինելուն, քան վորևե ուրիշ նյութ: Զարմանալի մեծ թվով ռեակցիաների համար հաստատված ե, վոր խոնավության հետքերի ներկայությունը անհրաժեշտ ե, վորպեսզի ռեակցիան չափավոր արագությամբ տեղի ունենա: Շատ դեպքերում դժվար ե հասկանալ, թե ջրի այդքան արհամարհելի քիչ քանակության ավելացումը կամ հեռացումը ինչպես կարող ե այնքան ուժեղ ազդեցություն ունենա ռեակցիայի արագության վրա:

Շատ հավանական ե, վոր յեթե գրականության մեջ նկարագըրված շատ դեպքեր ավելի խնամքով հետազոտվեյին, կպարզվեր, վոր ռեակցիայի արագության փոփոխությունները, վոչ թե ջրի հեռացմամբ ե պայմանավորվում, այլ վորևե այլ ֆակտորներով, վորոնք խոնավության հեռացման պրոցեսում կարող են ներգործել: Համենայն դեպս ջուրն ըստ յերևույթին շատ ակտիվ կատալիզատոր ե այն ռեակցիաների համար, վորոնցում մասնակցում են իոնները: Ջրային լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների համար հաճախ ամենաուժեղ կատալիզատորը ջրածնի իոնն ե:

Կարծիք ե հայտնվել, թե ջրի վերջին հետքերը հեռացնելը նյութից պետք ե նկատելի կերպով փոփոխի նրա ֆիզիկական հատկությունները: Որինակ՝ նշվել ե, վոր յեթե ամմոնիումի քլորիդը ինտենսիվ կերպով չորացվի, նրա դիսոցումը գոլորշու ֆազում չի կատարվի: Սակայն այդ կարծիքները վոչ մի փորձնական հաստատում չեն ստացել[1]:

Շատ կարևոր նշանակություն ունի հետերոգեն կատալիզը, մանավանդ գազային ռեակցիաների համար: Ինչպես արդեն նշվեց, ավելի վաղ ժամանակում հեղինակներից վոմանք, նույնիսկ յենթադրել են, թե բոլոր գազային ռեակցիաները հետերոգեն են: Հետերոգեն կատալիզի սքանչելի որինակ ե մետաղների ազդեցությունը սովորական յերկատոմյա գազերի ատոմների ռեկոմբինման ռեակցիայի վրա: Այսպես որինակ, ջրածնի, թթվածնի և ազոտի ատոմները մետաղների և մետաղական ոքսիդների մակերեսների վրա արագորեն միանում են յերկատոմյա մոլեկուլների: Ատոմական ջրածնի միջավայրում տեղավորված վոլֆրամի լարը տաքանում ե մինչև շիկանալը ի հաշիվ ջրածնի ատոմների ռեկոմբինացիայի (վերստին միացման) ջերմության: Այդ տիպի ռեակցիաների համար մետաղների՝ վորպես կատալիզատորների եֆֆեկտիվությունը կարող ե պայմանավորվել, գոնե մասամբ լավ ջերմատարությամբ:

Դանդաղեցնողներ (Ինհիբիտորներ inhibitors): Զարմանալիորեն շատ որինակներ գոյություն ունեն, վորտեղ տարբեր նյութերն ազդում են վորպես *բացասական կատալիզատորներ* կամ *դանդաղեցնողներ* (ինհիբիտորներ): Ուղիներից մեկը, վորով դանդաղեցնողը կարող ե գործել, կատալիզատորի *թունավորումն* ե: Այդ տե-

1) Rodebuch a Michalek, J. Am. Chem. Soc. 51, 784. (1929)

սակի գործողության օրինակ է հավանաբար, յերկատոմյա գազերի մոլեկուլների ճեղքումը ատոմների՝ էլեկտրական պարպումների հետևանքով: Պարպումը չոր ջրածնի, ազոտի և թթվածնի մեջ փոքր ճընշումների տակ ուղեկցվում է գծային սպեկտրների արձակմամբ, ինչ վոր նշում է ազատ ատոմների գոյությունը: Յեթե գազը արագ կերպով պարպման մարզից դուրս է հանվում, նրա մեջ արդեն ազատ ատոմներ չեն հայտնաբերվում: Սակայն, յեթե պարպման խողովակը մտնող գազին մի քիչ ջրային գոլորշի ավելացվի, ապա՝ դուրս յեկող գազի մեջ իսկույն յերևան են գալիս մեծ քանակությամբ ազատ ատոմներ: Այդ յերևույթը սովորաբար բացատրում են նրանով, վոր խոնավության բացակայությամբ ատոմներն ապակե անոթի պատերի մակերեսին ռեկոմբինվում են, մոլեկուլներ գոյացնելով: Խոնավության ներկայությամբ ապակու մակերեսի վրա ադսորբվում է ջրի մոլեկուլների մի շերտ, վորը խափանում է ատոմների շփումը կատալիզող մակերեսին:

Ցույց է տրվել, վոր այրման ռեակցիաները շղթայական ռեակցիաներ են, ինչպես այդ արդեն կարելի յե յեզրակացնել նրանց պայթյունի վերածվելու ընդունակությունից: Ցույց է տրվել, նույնպես, վոր այրման շատ ռեակցիաների դեպքում շղթան կտրվում է ռեակցիական անոթի պատերի վրա. այդպիսով պատը գործում է, վորպես դանդաղեցնող (ինհիբիտոր): Ռեակցիայի դանդաղեցման շատ հետաքրքիր դեպք է անտիդետոնատորների, օրինակ՝ կապարի տետրա-եթիլի և յերկաթի պենտակարբոնիլի գործողությունը: Ածխաջրածինների այրումը ներքին այրման շարժիչներում շղթայական ռեակցիա յե: Բարձր սեղմումի մոտորներում հեշտությամբ ծագում են դետոնացիայի ալիքներ, վորոնք մոտորի կանոնավոր աշխատանքը սաստիկ խախտում են: Քիչ առաջ հիշատակված մետաղական միացությունները կանխում են դետոնացիան: Կարելի յե յենթադրել, թե մետաղների այդ միացությունները բարձր տեմպերատուրներում քայքայվում են գոյացնելով մետաղի նուրբ մասնիկներ: Մետաղի այդ մասնիկները պատռում են ռեակցիաների շղթան: Թե ինչպես են ազդում արդյոք մետաղական մասնիկները այրման ռեակցիայի վրա՝ կատալիտիկ կերպով անոթի պատերի նման, թե՞ մետաղի մասնիկները քիմիապես ռեակցում են շղթայի ակտիվ մասնիկների հետ, առ այժմ հայտնի չե:

Հետերոգեն ռեակցիաներ: Հետերոգեն կոչվում են այն ռեակցիաները, վորոնք տեղի յեն ունենում յերկու ֆազերի բաժանման մակերեսում: Նման ռեակցիաների ամենապարզ օրինակները հեղուկ և կարծր մարմինների գոլորշիացումն ու կոնդենսումն է: Ավելի բարդ հետերոգեն ռեակցիաների օրինակ կարող են լինել լուծման պրոցեսները,

բյուրեղացումը և կարծր մարմինների այրումը: III գլխում ասվեց, վոր գոլորշիացման և կոնդենսման արագությունները պետք է իրար հավասար լինեն, յերբ հեղուկն իր գոլորշու հետ հավասարակշռության մեջ է: Ընդունեցինք նույնպես, վոր գոլորշու յուրաքանչյուր մոլեկուլը զարնվելով հեղուկի մակերեսին, կոնդենսվում է նրա վրա: Սակայն այդ յենթադրությունը կարող է ճիշտ լինել միայն իդեալական պայմաններում: Հեղուկների գոլորշիացման արագության չափման փորձերը վակուումի մեջ, այնպիսի տեմպերատուրներում, վորոնցում գոլորշու ճնշումը մեծ չե, ցույց են տալիս, վոր գոլորշիացման դիտվող արագությունը թեորիական մեծությունից $1^0/_0$-ով ավելի փոքր կարող է լինել, այն պատճառով, վոր հեղուկի մակերեսին, զանազան կեղտոտություններից գոյացած մի թաղանթ է գտնվում: Համապատասխան նախազգուշական միջոցներ գործադրելով հեղուկի մակերեսին կեղտոտություններ կուտակվելու դեմ, կարելի յե գոլորշիացման արագությունը մոտեցնել թեորիականին: Տված տեմպերատուրում հագեցած գոլորշու ճնշումը չի կարող փոփոխվել, այդ պատճառով կոնդենսման արագությունը, ինչպես և գոլորշիացման արագությունն ակնհայտաբար պետք է դանդաղանան մակերեսային կեղտոտությունների թաղանթի ներկայությունից: Այդ նշանակում է, վոր մոլեկուլը հարվածելով հեղուկի մակերեսին այն կետերում, վորտեղ նա ծածկված է կեղտոտությունների թաղանթով, չի կոնդենսվում, այլ հետ է մղվում հեղուկի մակերեսից:

Հետերոգեն ռեակցիայի արագությունը պետք է կախում ունենա յերկու ֆակտորներից. առաջինը՝—արագությունից, վորով ռեակցիան տեղի յե ունենում մակերեսում. յերկրորդը՝ այն արագությունից, վորով ռեակցող նյութերը հասնում են մակերեսին, իսկ ռեակցիայի պրոդուկտները հեռանում են մակերեսից: Ավելի վաղ ժամանակում կարծել են, թե մակերեսի վրա ռեակցիան շատ արագ է գնում այնպես, վոր ռեակցիայի դիտվող արագությունը պետք է սահմանավորեր յերկրորդ ֆակտորը: Քանի վոր յերկրորդ ֆակտորը հիմնականում դիֆուզիայի պրոցեսն է, ապա ռեակցիայի կարգը պետք է վորոշվեր դիֆֆուզիայի արագությունն արտահայտող պարզ ձևի հավասարումով: Գազային վիճակում և լուծույթներում գտնվող նյութերի համար ժամանակի մեկ միավորի ընթացքում դիֆֆուզող նյութի քանակությունը համեմատական է կոնցենտրացիայի գրադիենտին դիֆֆուզիայի ուղղությամբ և, ինչպես այդ մասին մենք ասացինք յերկրորդ գլխում, նա դիֆֆուզող նյութի մոլեկուլար կշռի ֆունկցիա յե: Հոգուտ այդ հայացքի հետերոգեն ռեակցիաների մասին՝ փորձնական ապացույցները սակավաթիվ են: Այսպես, օրինակ, դիֆֆուզիայի արա-

գության տեմպերատուրային գործակիցը բավական փոքր է, այն ինչ հետերոգեն ռեակցիաների մեծ մասը արագության մեծ տեմպերատուրային գործակից ունեն։ Նույն բանի մասին է խոսում այն ֆակտը, վոր նյութերի բյուրեղացումը լուծույթից վորոշակի և չափելի մեծություն ունի, վորը չի կարող վորոշ սահմանից ավելի բարձր լինել, նույնիսկ յեթե ոգնել դիֆֆուզիային՝ լուծույթը խառնելով։

Հետերոգեն կատալիզ։ Մենք բազմիցս կրկնել ենք, վոր գազային ռեակցիաներն ըստ յերևույթին, մեծ մասամբ հետերոգեն պրոցեսներ են, բացի այն դեպքերից, յերբ նրանք ըստ ամենայնի յուրահատուկ պայմաններում են տեղի ունենում։ Հետերոգեն կատալիզը հիմա գազային ռեակցիաներում դիտվող ամենահետաքրքրական յերևույթներից մեկն է։

IV գլխում մենք ուշադրություն դարձրինք այն բանի վրա, վոր բյուրեղի մակերեսում գտնվող ատոմների և մոլեկուլների ձգողական ուժերը պետք է ավելի քիչ հագեցված լինեն, քան բյուրեղի խորքում գտնվող ատոմները կամ մոլեկուլները, վորոնք ամեն կողմից շրջապատված են հարևան մասնիկներով։ Այս հայացքի հիման վրա մենք պետք է սպասենք, վոր գազերի կամ գոլորշիների մոլեկուլները պատահականորեն ընկնելով բյուրեղի մակերեսի վրա, կենթարկվեն այդ ձգողական ուժերի ազդեցության, և կպահվեն բյուրեղի մակերեսային շերտում գտնվող ատոմների կողմից։ Ադսորբված մոլեկուլները մակերեսի վրա պահող ուժերն իրենց մեծությամբ շատ տարբեր կարող են լինել։ Այսպես՝ վալենտական տիպի բյուրեղների դեպքում նրանք իրենց մեծությամբ պետք է մոտենան վալենտական ուժերին, իսկ մոլեկուլար ցանց ունեցող բյուրեղների դեպքում նրանք մոտ պետք է լինեն Վան-դեր-Վալսյան ուժերին։

Սովորաբար ընդունում են, վոր բյուրեղի մակերեսի մեծ մասը ծածկված է ադսորբված մոլեկուլների շերտով, վորը 1 մոլեկուլի հաստություն ունի։ Փորձով այդ ապացուցելն այնքան էլ հեշտ չէ, վորովհետև, յեթե փորձը կատարվի խիտ բյուրեղի մակերեսի վրա, ապա նրա վրա ադսորբված գազի քանակությունը չափազանց փոքր պետք է լինի ճշտությամբ չափելու համար, իսկ յեթե վորպես ադսորբենտ մեծ մակերես ունենալու նպատակով, ոգտագործվի ծակոտկեն մարմին, ինչպես որինակ, փայտի ածուխն է, ապա հարկավոր է սպասել, վոր մակերեսի ներսում ադսորբված շերտի հաստությունը 1 մոլեկուլի տրամագծից ավելի կլինի։ Բացի այդ՝ մակերեսային լարվածության ազդեցության տակ ավելի նեղ ծակոտիներում ադսորբված գոլորշիները կարող են հեղուկի վերածվել։

Լենգմյուրի ադսորբցիայի թեորիան։ Լենգմյուրը ընդունում է, վոր կարծր մարմնի մակերեսն արտասովոր կերպով ուժեղ հակում ունի իր մակերեսի վրա ադսորբված գազի մոնոմոլեկուլար շերտ պահել։ Ընդհակառակը մոլեկուլների մի յերկրորդ շերտ պահելու հակումը, ըստ Լենգմյուրի այնքան փոքր է, վոր նրա գոյությունը կարելի յե բոլորովին արհամարհել։ Այդ յենթադրություններից յելնելով, կարելի յե մի հարաբերություն արտածել՝ գազով ծածկված մակերեսի համեմատական մեծության և նրա ճնշման միջև։ Յեթե Θ ընդհանուր մակերեսի այն մասն է, վորն ադսորբված մոլեկուլներով ծածկված է, ապա գազի մակերեսից գոլորշիանալու արագությունը R_1-ը պետք է ուղիղ համեմատական լինի Θ-ին՝

$$R_1 = k_1 \Theta, \qquad (46)$$

կոնդենսացիայի արագությունը՝ R_2 պետք է համեմատական լինի գազի ճնշման և ազատ մակերեսի մեծությանը, այսինքն $(1-\Theta)$-ին։

Այստեղից՝

$$R_2 = k_2 p\,(1-\Theta)։ \qquad (47)$$

Հավասարակշռության մեջ այդ յերկու մեծությունները միմյանց հավասար պետք է լինեն. այդ պատճառով՝

$$k_1 \Theta = k_2 p\,(1-\Theta), \qquad (48)$$

վորտեղից՝

$$\Theta = \frac{k_2 p}{k_1 + k_2 p}. \qquad (49)$$

Փոքր ճնշումների դեպքում (49) հավասարումը դառնում է՝

$$\Theta = \frac{k_2 p}{k_1}։ \qquad (50)$$

Բարձր ճնշումների տակ Θ-ն ձգտում է մի սահմանային նշանակության, վորը հավասար է մեկի։ Քանի վոր փոքր ճնշումների տակ Θ-ն համեմատական է p-ի առաջին աստիճանին, իսկ մեծ ճնշումների տակ p-ի զերո աստիճանին, մենք կարող ենք սպասել, վոր միջին մեծության ճնշումների տակ, նա պետք է համեմատական լինի ճընշման մի կոտորակային աստիճանի։ Այդ կշռադատումները կարող են թեորիական հիմք ծառայել Ֆրոյնդլիխի՝ ադսորբցիայի իզոթերմի հավասարման համար.

$$\Theta = k p^{n}, \qquad (51)$$

1) Պոլանին (Polanyi) ադսորբցիայի մի քիչ տարբեր թեորիա յե տվել. Zeit. für phys. Chem **132**, 321 (1928).

վորում n-ը փոփոխվում ե 0,5-ից մինչև 0,1 սահմաններում։ Ադսորբցիայի իզոթերմի հավասարումը ստուգվել ե շատ դեպքերում։ Նման հարաբերությունները կարող են արդարացվել միայն ճնշումների փոքր ինտերվալների համար, վորովհետև Լենգմյուրի դատողությունների համաձայն՝ n-ը չի կարող հաստատուն մեծություն լինել։

Հետերոգեն ռեակցիաների արագությունը։ *Յեթե գազային ռեակցիան միայն անոթի պատերի վրա յե գնում և ադսորբցիան մեծ չե, ապա (50) հավասարման համաձայն ռեակցիայի արագությունը համեմատական պետք ե լինի ռեակցող նյութերի ճնշման։ Նման դեպք ե ներկայացնում ֆոսֆորաջրածնի քայքայման ռեակցիան, վորը, ինչպես այդ հաստատված ե յեղել, առաջին կարգի ռեակցիա յե։*

Սումմար պրոցեսը արտահայտվում ե հետևյալ հավասարումով.

$$4PH_3 = P_4 + 6H_2 \qquad (52)$$

Նմանապես Հինշելվուդը գտել ե, վոր յոդաջրածնի ջերմական քայքայումը պլատինի վրա առաջին կարգի ռեակցիա յե, թեև նույն ռեակցիան հոմոգեն պայմաններում ինչպես այդ ցույց տվինք առաջ սույն գլխում, յերկրորդ կարգի յե։ Հազիվ թե անհրաժեշտություն լինի նշել, վոր մակերեսում տեղի ունեցող ռեակցիաների մեխանիզմը պետք ե արմատապես տարբեր լինի գազային ֆազում տեղի ունեցող նույն ռեակցիայի մեխանիզմից։

Այն դեպքերում, յերբ ադսորբցիան մեծ ե ($\Theta = 1$), ռեակցիայի արագությունը ճնշումից կախված չպետք ե լինի։ Զերո կարգի այդպիսի ռեակցիաներ գիտել են Հինշելվուդը և իր աշխատակիցները։ Հետերոգեն ռեակցիաները, միջանկյալ դեպքերի համար, վորոնք վերը հիշատակված սահմանների միջև են գտնվում, վորոշակի կարգ չունեն։ Վերջինս արտահայտվում ե կոտորակային թվով։

Ադսորբցիայի յեվ ակտիվացման մեխանիզմը։ Լենգմյուրը գտնում ե, վոր յերբ թթվածինը վոլֆրամի վրա ադսորբվում ե, թթվածնի և վոլֆրամի ատոմների միջև ծագում ե մի կապ, վորը նույն բնույթն ունի, ինչ վոր վալենտական կապը։

$$W = O$$

Բացահայտորեն այդ ադսորբված շերտը պետք ե շատ կայուն լինի, ինչ վոր ապացուցվում ե փորձով։ Մյուս կողմից Լենգմյուրը գըտնում ե, վոր յեթե մակերեսը լրիվ կերպով ծածկված չե (Θ-ն 1-ից պակաս ե), ապա ադսորբված ատոմները կամ մոլեկուլները կարող են «դիֆֆունդել» մակերեսով այնպես, ինչպես յեթե նրանք յերկչափ գազեր լինեյին։ Այդ պատճառով մետաղի մակերեսը, կարծես ծածկված ե բծերով, վորոնք ներկայացնում են ծածկված և

ազատ մարզեր։ Լենգմյուրն ընդունում ե, վոր յերբ ջրածնի մթնոլորտում տաքացնելու միջոցով վոլֆրամի լարից թթվածինը հեռացվում ե, ռեակցիան ջրածնի և թթվածնի միջև սկսվում ե ծածկված մարզերի ծայրերից։ Այդ պատկերը համապատասխանում ե այն պրոցեսին, վորը մենք ունեյինք կարծր մարմնի, որինակ, կալցիումի կարբոնատի դիսոցման հավասարակշռության դեպքում։ Յեթե ածխածնի բիոքսիդի մոլեկուլները կարողանային գոլորշիանալ կալցիումի կարբոնատի բյուրեղի մակերեսի ամեն մի տեղից, և յեթե նրանք կարողանային կոնդենսվել կալցիումի ոքսիդի բյուրեղի մակերեսի ամեն մի կետում, ապա հավասարակշռության դեպքում այդ յերկու կարծր ֆազերի մակերեսների միջև պետք ե վորոշակի հարաբերություն հաստատվեր։ Սակայն մենք գիտենք, վոր հավասարակշռությունը կախում չունի այդ յերկու ֆազերի մակերեսների հարաբերությունից, հետևաբար կալցիումի կարբոնատի դիսոցումը և ածխածնի բիոքսիդի ռեկոմբինումը (վերստին միացումը) կալցիումի ոքսիդի հետ պետք ե միայն կարծր ֆազերի անջատման սահմանի կամ մակերեսի վրա կատարվեն։

Կարծր մակերեսներով պատճառված ակտիվացման մեխանիզմը հեշտ ե պատկերացնել։ Մենք պետք ե ընդունենք, վոր գազային ֆազում կատարվող ակտիվացման մեջ մոլեկուլը մասամբ դիսոցվում ե։ Այս դիսոցումը համարելի քանակությամբ եներգիա յե պահանջում, վորը պետք ե ձեռք բերվի ընդհարումների միջոցով, ուրիշ մոլեկուլների հետ, կամ մի վորևե ֆոտոքիմիական պրոցեսով։ Մյուս կողմից մոլեկուլների ադսորբցիան կարծր մակերեսների վրա կարող ե տեղի ունենալ առանց եներգիայի մուծման. վորոշ դեպքերում այդ պրոցեսը նույնիսկ եքզոթերմիկ կարող ե լինել։ Ադսորբվելիս մոլեկուլը մասնակի կերպով դիսոցվում ե և այդ պատճառով նա կարող ե ռեակցելու վիճակում գտնվել։ Իհարկե հարկավոր ե նկատի ունենալ, վոր յեթե մոլեկուլը մակերեսի վրա չափազանց ամուր ե բռնվում՝ նա ռեակցելու ավելի փոքր ունակություն կարող ե ունենալ, քան ազատ վիճակում։

Գազերի անհետացումը փոքր ճնշումների տակ՝ շիկացրած լարի ոգնությամբ։ Լենգմյուրը[1]) մեծ թվով փորձեր ե կատարել, վորոնք վերաբերում են գազերի անհետացմանը (clean up.) ապակե կոլբայում, վոլֆրամի շիկացրած լարի միջոցով։ Միակ ռեակցիան, վորը կարող ե կատարվել ջրածնի այդպիսի մշակման դեպքում, այն ե՝ վոր ջրածինը լարի մակերեսի վրա դիսոցվում ե ատոմների։ Այդ ատոմները հետո ընկնում են կոլբայի մակերեսին, վորտեղ նրանք և ադսորբվում են ապակու վրա։

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. **35**. 931. (1913).

Թթվածնի ռեակցիան ավելի բարդ է։ Յեթե լարի տեմպերատուրը 1200°-ից բարձր է և թթվածնի ճնշումն 0,02 մմ-ից չի անցնում, լարը մնում է շիկացած, իսկ սրվակի մակերեսի վրա նըստում է վոլֆրամի օքսիդը՝ WO_3.։ Ռեակցիայի արագությունը համեմատական է թթվածնի ճնշմանը և լարի մակերեսին։ Ռեակցիան տեմպերատուրային դրական գործակից ունի։ Լենգմյուրը այդ ռեակցիայի մեխանիզմը բացատրում է հետևյալ կերպ։ Լարը ծածկված է թթվածնի ատոմների մոնոմոլեկուլար շերտով. ատոմները կախված են վոլֆրամի հետ նախորդ պարագրաֆում բերած սխեմայով։ Վոլֆրամի յուրաքանչյուր ատոմը պահում է թթվածնի 1 ատոմ։ Լարի մակերեսի վրա կպած թթվածնի մոլեկուլները ռեակցում են հետևյալ սխեմայով.

$$WO + O_3 = WO^3. \qquad (53)$$

WO_3-ի մոլեկուլները լարի վրայից սուբլիմում են և իջնում կոլբայի պատերի վրա։

Ռեակցիայի բացատրությունն ավելի դժվար է ազոտի դեպքում։ Ըստ Լենգմյուրի, յեթե ազոտի ճնշումը մի վորոշ մեծությունից ավելի փոքր է, ապա ընթացող պրոցեսը ազոտի ճնշումից անկախ է։ Այդ պրոցեսը վորոշվում է միայն այն արագությամբ, վորով վոլֆրամը գոլորշիանում է լարից։ Գոյացած պրոդուկտը WN_2-ն է, վոր և նստում է անոթի պատերի վրա։ Լենգմյուրի բացատրությունն այն է, թե մինչև այն մոմենտը, յերբ ազոտի ճնշումը դեռ այնքան փոքր չէ, վորպեսզի վոլֆրամի ատոմն առանց ընդհարվելու կարողանա անոթի պատին հասնել, վոլֆրամի յուրաքանչյուր ատոմը ռեակցում է ազոտի 1 մոլեկուլի հետ հետևյալ հավասարմամբ՝

$$W + N_2 = WN_2. \qquad (54)$$

Սա հոմոգեն ռեակցիա չէ, վորն ըստ յերևույթին իր գոյությամբ խախտում է այն կանոնը, (եջ 153), ըստ վորի կոնդենսման բիմոլեկուլար ռեակցիաներն անհնարին են։

Մակերեսների ակտիվացումը։ Վորպեսզի մի նյութ հետերոգեն գազային ռեակցիաների համար ակտիվ կատալիզատոր լինի, ցանկալի յե վոր նա լ ա վ զ ա ր գ ա ց ա ծ մ ա կ ե ր ե ս ունենա։ Այդ պատճառով իսկ այնպիսի նյութեր, ինչպիսին փայտի ածուխը, սիլիկաժելը և մասամբ ռեդուցված մետաղների օքսիդներն են, վորոշ ռեակցիաների վերաբերմամբ կատալիտիկ մեծ ակտիվություն են ցուցաբերում։

Գոյություն չունեն այնպիսի նյութեր, վորոնք ամեն տեսակի ռեակցիաների վրա կատալիտիկ ազդեցություն ունենան։ Մի մակերես, վորի վրա մի ռեակցիա կատալիզվում է, կարող է բոլորովին իներտ լինել մյուս ռեակցիաների վերաբերմամբ։ Կատալիտիկ ակտիվացման այդ ս պ ե ց ի ֆ ի զ մ ը ցույց է տալիս, վոր նյութը կատալիտիկ հատկություն ունենալու համար, բացի զարգացած մակերեսից, մի այլ հատկություն ևս պետք է ունենա։

Յերբ կարծր նյութը պատրաստվում է նրբորեն մանրացված վիճակում, մակերեսի վրա կեցած ատոմներից շատերը մասնակի կերպով են կապված լինում իրենց հարևանների հետ։ Այդ բանի հետևանքով նրանց մեջ վոչ լրովին օգտագործված վալենտական ուժեր են մնում, վորոնք և կարող են ադսորբել և ակտիվացնել միայն վորոշ տիպի մոլեկուլներ։ Այսպես օրինակ, մասամբ ռեդուցված մետաղների օքսիդները ակտիվ կատալիզատորներ են օքսիդացման և ռեդուցման ռեակցիաների համար։ Առանձնահատուկ ակտիվություն ունեն տարբեր մետաղների օքսիդների խառնուրդները, վորովհետև այդ դեպքում մասնակիորեն ազատ ատոմների թիվը աճում է։ Մի քանի մետաղների օքսիդների, օրինակ, պղնձի և նիկելի օքսիդների կատալիտիկ ակտիվությունը օքսիդացման և ռեդուցման ռեակցիաների վերաբերմամբ ուսումնասիրել են Թեյլորը և նրա աշխատակիցները[1]։ Նրանք պատրաստել են օքսիդների մի խառնուրդ, վորն առավելապես ածխածնի օքսիդն օքսիդացնելու սպեցիֆիկ առանձնահատկություն է ունեցել, նույնիսկ մեծ քանակությամբ ջրածնի ներկայությամբ։

Հիշյալ տիպի կատալիզատորների պատրաստումը բավական նուրբ օպերացիա յէ, վորովհետև մաքսիմալ ակտիվությունը միայն վորոշ պայմաններում է ստացվում։ Ամենամեծ դժվարությունն ըստ յերևույթին, կատալիզատորը չափավոր ակտիվ դարձնելու խնդիրն է։ Յեթե յելանյութերը կամ ռեակցիայի պրոդուկտները չափազանց ուժեղ կերպով են ադսորբվում կատալիզատորի կողմից, ապա ռեակցիան այդպիսի կատալիզատորի վրա կարող է ընթանալ վոչ ավելի լավ, քան այն դեպքում, յեթե նրանք ամենևին չեն ադսորբվում։

Վերը նկարագրված տիպի կատալիզատորները շատ թե քիչ ամորֆ վիճակումն են գտնվում։ Ապակին, վորն ակնհայտաբար ամորֆ է և այդ պատճառով ծակոտկեն է, բացառիկ ադսորբցիոն ընդունակություն է յերևան բերում ջրի վերաբերմամբ։ Յեթե ապակին յերկար ժամանակ տաքացվում է վակուումի մեջ, նա վերջ ի վերջո ամբողջ ադսորբած ջուրը դուրս է տալիս և դրանից հետո նրա մակերեսը, ինչպես իր բաղադրությամբ, այնպես էլ իր ծակոտկենությամբ սիլիկաժելի նման կլինի։ Այդ պատճառով զարմանալի չէ, վոր այդպիսի մակերեսը կատալիտիկ մեծ ակտիվություն է ցուցաբերում մոլեկուլն ատոմների դիսոցելու և ատոմները ռեկոմբինելու ռեակցիաների նկատմամբ, ինչպես այդ դիտվում է օրինակ՝ ջրածնի վերաբերմամբ։ Հավանորեն

---

[1]) Treatise on Physicol Chemistry.

հենց այդ պատճառով, որ ապակին ամորֆ է, յոդի և ջրածնի ատոմները հեշտությամբ թափանցում են նրա մեջ: Ապակու այդպիսի հագեցումը ջրածնով և յոդով վաղ թե ուշ բերում է այն (ապակին) դեզինտեգրացիայի և քայքայման:

Կարող է զարմանալի թվալ, թե ինչու ապակին այդքան հարմար մատերիալ է վակուումի գործիքներ պատրաստելու համար, յեթե նա այդ չափով ծակոտկեն է: Պատասխանն ըստ յերևույթին այն է, վոր նրա ծակոտիները փոքր են, այդ պատճառով գազերի դիֆֆուզիայի արագությունն ապակու միջով չափազանց փոքր է վակուումի վրա ազդելու համար: Փոքր տրամագիծ ունեցող անցքերի մասին արած յենթադրությունը բացատրում է նաև այն, թե ինչու ա դ ս ո ր բ վ ա ծ կամ ա բ ս ո ր բ վ ա ծ (կլանված) ջուրը ապակու մակերեսից հեռացնելու համար այդքան յերկարատև տաքացում է պահանջվում: Բյուրեղային նյութն, օրինակ մետաղը, պետք է ավելի քիչ ծակոտկեն լինի, յեթե միայն առանձին բյուրեղների միջև, վորոնցից մետաղը բաղկացած է (IX գլխ.), դատարկություններ կամ ճեղքեր չեն մնում:

Ակտիվացրած ածուխը ծակոտկեն նյութերից ամենահետաքրքրական օրինակներից մեկն է: Փայտի ածուխը հսկայական քանակությամբ գազ կարող է կլանել, մանավանդ, յերբ նա ցրտացված է մինչև մի տեմպերատուրը, վորը մոտ է գազի կոնդենսման տեմպերատուրին: Այսպես, օրինակ, հեղուկ օդում ցրտացրած փայտի ածուխի միջոցով կարելի յե շատ լավ վակուում ստանալ: Եվակուացիայի յենթակա գործիքը հաճախ օժտում են փոքրիկ կոլբով, վորն ակտիվացրած ածուխով լցված է լինում: Պոմպի օգնությամբ գազի մեծ մասը գործիքի միջից հեռացնելուց հետո, պոմպի հետ միացնող խողովակը զոդելով փակում են և կոլբը ածուխով հանդերձ հեղուկ օդով ցրտացնում: Ակտիվացրած ածուխը, նույնիսկ հեղուկ օդով ցրտացնելիս նկատելի քանակությամբ հելիում և ջրածին չի կլանում: Ակտիվացրած ածուխը շատ գազերի վերաբերմամբ սպեցիֆիկ կերպով է պահում իրեն: Հատկապես հետաքրքրական է նրա վերաբերմունքը թթվածնին, յերբ ակտիվացրած ածուխի կլանած թթվածինը ածուխից հեռացնում են, դուրս է գալիս մասամբ վորպես մոլեկուլար թթվածին և մասամբ կապված վիճակում, վորպես ածխածնի օքսիդ և ածխածնի բիօքսիդ: Ակտիվ ածուխի վրա թթվածնի ադսորբցիայի ջերմության չափումները տալիս են մոտ 200,000 կալ. մեկ մոլի համար: Այդպիսով ադսորբցիայի ջերմությունը ավելի քան յերկու անգամ այրման ջերմությունը գերազանցում է: Այդքան մեծ ջերմական եֆֆեկտը կարելի յե բացատրել, յեթե յենթադրենք, վոր ատոմները ածուխի մակերեսի վրա միմյանց հետ գրեթե կապված չեն, և այդ պատճառով նրանք իրենց այնպես են պահում, ինչպես կպահեյին, յեթե նրանք գազային վի-

ճակում գտնվելիս լինեյին: Ածուխի գոլորշու այրման ջերմությունը պետք է կարծր ածուխի այրման ջերմությունից ավելի լինի, մի քանակությամբ, վորը հավասար է նրա գոլորշիացման ջերմության: Ածխածնի գոլորշիացման ջերմությունը հավանաբար մոտ է 200,000 կալ.-ի, մեկ մոլի համար:

Ջրածնի գերլարվածության յերևույթը մետաղական էլեկտրոդների վրա, վոր XI գլխում քննվեց, մի օրինակ է հետերոգեն կատալիզի, յերբ գազն ու լուծույթը դիպման մեջ են կարծր մարմնի հետ: Կարծր մարմինների կատալիտիկ գործողությունը լուծույթներում շատ առնչությամբ նման է գազերի մեջ նրանց ցույց տված գործողության, վոր մենք վերը քննարկեցինք: Սակայն մինչև այժմ շատ քիչ բան գիտենք լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների մեխանիզմի մասին:

Ռեակցիայի արագության տեմպերատուրային գործակիցը: Սովորաբար քիմիական ռեակցիաների արագությունն ուժեղ կերպով փոփոխվում է տեմպերատուրի հետ: Տեմպերատուրը 10° բարձրացնելուց ռեակցիայի արագությունը սովորաբար աճում է 2—4 անգամ:

Շատ հազվագյուտ դեպքերում ռեակցիայի արագության տեմպերատուրային գործակիցը բացասական է լինում: Այդպիսի ռեակցիաների մի օրինակ է ազոտի բիօքսիդի գոյացումը, վորը մենք արդեն վերը հիշեցինք:

Աղյուսակ 44. Արագության կոնստանտի՝ K-ի նշանակությունը ազոտի բիօքսիդի համար զանազան տեմպերատուրներում[1])

Տեմպերատուրը C°-ով	$K \cdot 10^5$	Տեմպերատուրը C°-ով	$K \cdot 10^5$
65	487	35	13,5
55	150	25	3,46
45	49,8	0	0,0787

Արրենիուսը ցույց է տվել, վոր տեմպերատուրի ազդեցությունը K-ի՝ (ռեակցիայի արագության կոնստանտի) վրա սովորաբար կարելի յե արտահայտել հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{a}{T^2} \qquad (55)$$

Դարձելի ռեակցիաների համար (55) հավասարումը դառնում է՝

$$\frac{d\ln K_2}{dT}-\frac{d\ln K_1}{dT}=\frac{d\ln K}{dT}=\frac{a_2-a_1}{T^2}. \qquad (56)$$

Բայց V գլխ. (57) հավասարման համաձայն՝

[1]) D a n i e l s a. J o h n s t o n, J. Am. Chem. Soc. **43**, 53 (1921).

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

որտեղ ΔH յելանյութերի և ռեակցիայի պրոդուկտների ջերմ պարունակության տարբերությունն ե։

Ուստի մենք կարող ենք գրել՝

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{Q_2-Q_1}{RT^2}, \tag{57}$$

համարելով a_1 և a_2, համապատասխանորեն, Q_1/R և Q_2/R-ին։

Առաջուց կարելի յե նախատեսել, որ (56) հավասարումը համաձայն կլինի թերմոդինամիկայի որենքների հետ։ Սակայն այդ համաձայնությունը ինքնին դեռ չի ապացուցում նրա ճիշտ լինելը, որովհետև կարելի յե ընտրել այլ հավասարումներ, որոնք նույնչափ լավ համաձայն կլինեն։

Ակտիվացման ջերմությունը։ Կինետիկ թեորիան ցույց ե տալիս, որ (57) հավասարման մեջ յեղած Q_1 և Q_2 մեծություններին կարելի յե կոնկրետ իմաստ տալ։ Ինչպես այդ մասին մենք արդեն առաջ ասացինք, որպեսզի մոլեկուլը կարողանա ռեակցել, նա նախապես ակտիվացման եներգիա պետք ե ձեռք բերի։ Այդ արդարացի յե յեթե ոչ բոլոր ռեակցիաների, գոնե նրանց մեծ մասի համար։ Մոլեկուլն ակտիվացնելու համար անհրաժեշտ ե նրան մի որոշ մինիմումից ոչ պակաս եներգիա հաղորդել։ Քննարկենք հոմոգեն բիմոլեկուլար մի ռեակցիա, որը պատկանում ե (13) հավասարումով ներկայացվող տիպին։ Ընդհարումների թիվը մեկ վայրկյանում 1 սմ.³-ում տրվում ե հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$2N_1N_2\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2\sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}}\sqrt{2\pi RT}$$

որտեղ N_1 և N_2 մոլեկուլների թիվն ե 1 սմ.³-ում σ_1 և σ_2 եֆեկտիվ տրամագծերն են, իսկ M_1 և M_2՝ առաջին և համապատասխանորեն, յերկրորդ գազերի մոլեկուլար կշիռները։ Այն ընդհարումների թիվը, որոնց դեպքում ընդհարվող մոլեկուլների կինետիկ եներգիան գերազանցում ե ε_0 մեծության՝ այսպես կոչված կրիտիկական մեծության, հավասար ե՝

$$n\left(1+\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

որտեղ n ընդհարումների[1]) ընդհանուր թիվն ե։ Կարելի յե յենթա-

[1]) Այստեղ նույնպես և (58) և (59) հավասարումների մեջ k և T մեծությունների արտադրյալը (kT) ներկայացնում ե գազային մոլեկուլար կոնստանտ։

դրել, թե ռեակցիայի արագության կոնստանտը՝ K_1 համեմատական ե ակտիվ ընդհարումների թվին.

$$K_1\sim e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \tag{58}$$

Այստեղից՝

$$\frac{d\ln K_1}{dT}=+\frac{\varepsilon_0}{kT^2}. \tag{59}$$

Այսպիսով մենք տեսնում ենք, որ ε_0 մեծությունը կարելի յե նույնացնել եներգիային, որ պետք ե ունենան մոլեկուլները (մեկ մոլի համար հաշված),որպեսզի ակտիվանան այն աստիճան, որ կարողանան ռեակցիայի մեջ մտնել։

Արրենիուսի հավասարումը սովորաբար այս ձևով են գրում.

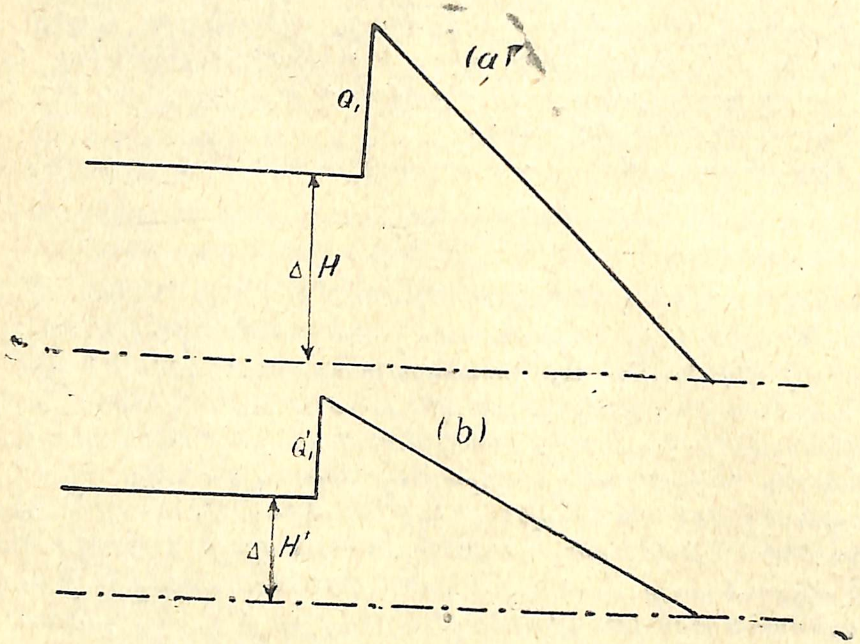
$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{Q}{RT^2}. \tag{60}$$

որտեղ Q ակտիվացման ջերմությունն ե մեկ մոլի համար։ Արրենիուսը կիրառել ե իր հավասարումը լուծույթում ընթացող՝ յեղեգնի շաքարի ինվերսիային։ Այդ ռեակցիայի դեպքում դժվար ե շատ թե քիչ պատկերացնել, թե ինչպիսի վիճակում պետք ե գտնվեն ակտիվ մոլեկուլները։ Իսկ գազային ռեակցիաների դեպքում մոլեկուլների ակտիվացումը կարելի յե պատկերացնել որպես մասնակի կամ լրիվ դիսսոցում։ Ատոմների և մոլեկուլների ակտիվացման պրոցեսի ավելի մանրազնին քննությունը հետաձգում ենք մինչև XVII գլ.։ Սույն գլխի սկզբում ցույց տրվեց, որ լուծույթներում ընթացող իոնական ռեակցիաներն ամենևին ակտիվացման եներգիայի կարիք չունեն։

ε_0 մեծությունը այն մինիմալ եներգիան ե, որը պետք ե ունենան ատոմները կամ մոլեկուլները, որպեսզի կարողանան ռեակցել։ Յերբեմն այդ մեծությունը կոչում են կրիտիկական եներգիա։

Սովորաբար ակտիվացման պրոցեսում մոլեկուլների ձեռք բերած եներգիան որոշ չափով գերազանցում ե անհրաժեշտ մինիմալ մեծությունը։ Այդ պատճառով ակտիվացման եներգիան մեծ մասամբ հավասար չե կրիտիկական եներգիային։ Ակտիվացման եներգիայի իմաստը եկզոթերմիկ ռեակցիաների համար ցուցադրում ե նկ. 88, a դիագրամը։ 88 նկ. b-ն ցույց ե տալիս ակտիվացման եներգիայի հնարավոր նվազումը՝ մոլեկուլների կարծր մակերեսների վրա ադսորբվելու դեպքում։ Բոլոր ընդհարումների ընդհանուր թիվը առ մեկ եֆեկտիվ ընդհարումը, այսինքն, այնպիսի ընդհարումը, որի հետևանքով ռեակցիա յե տեղի ունենում, կարող ե չափազանց մեծ լինել։ Պարզ ե, որ բացի մոլեկուլի եներգիայի պաշարի մեծությունից

ռեակցիայի հնարավոր լինելը պայմանավորվում է և այլ ֆակտորներով։ Այդպիսի ֆակտորներից մեկը անկասկած ընդհարվող մոլեկուլների փոխադարձ օ ր ի ե ն տ ա ց ի ա ն է։ Հավանորեն տեմպերատուրի բարձրացումը պետք է ազդի միայն ընդհարվող մոլեկուլների էներգիայի վրա, այդ պատճառով ակտիվացման էներգիան հաշվելու համար (59) հավասարումը ավելի պիտանի չէ քան (58) հավասարումը։ Չպետք է մոռանալ նույնպես, վոր այն դեպքերը, վորտեղ միլիոն հարվածներից միայն մեկն է բերում ռեակցիայի, չեն կարող բացատրել ամենայն վորոշությամբ։ Այսպես օրինակ. հնարավոր է, վոր եֆֆեկտիվ ընդհարումներում պետք է մասնակցեն և օտար մոլեկուլներ (օրինակ H_2O), վորոնք խառնուրդներում շատ փոքր քանակություններով ներկա յեն լինում։ Այդպիսի հանգամանքներում շատ դժվար է քիմիական ռեակցիայի իսկական մեխանիզմը ամենայն վստահությամբ վորոշել։



Նկ. 88. Ակտիվացման ջերմությունը

Վերը բերած արտահայտությունը ակտիվ ընդհարումների համար միայն առաջընթաց շարժման էներգիան է հաշվի առնում, բայց պտուտային և ճոճման էներգիաները հաշվի չեն առնում։ Անկասկած էներգիայի այդ վերջին ձևը ամենամեծ նշանակությունն ունի մոլեկուլների միջև ընթացող ռեակցիաներում։ Սակայն ներկա ժամանակում մենք դեռ շատ քիչ բան գիտենք այն պայմանների մասին, վորոնց

առկայությամբ ճոճման էներգիան կարող է փոխանցվել մեկ մոլեկուլից մյուսին, նույնպես և այն պայմանների մասին, վորոնց մեջ առաջընթաց շարժման էներգիան ճոճման էներգիայի[1]) յե ձևափոխվում։

Ֆոտոքիմիական ռեակցիաներ[2])։ Մենք արդեն քննարկեցինք ջրածնի և քլորի միջև կատարվող ռեակցիան, վորը ծագում է քլորի մոլեկուլի ֆոտոքիմիական ակտիվացման հետևանքով։ Այդ ռեակցիան տիպիկ ֆոտոքիմիական ռեակցիա յե։ Ֆոտոքիմիական կոչվում են այն ռեակցիաները, վորոնց մեջ ռեակցող նյութերից մեկն ակտիվացման էներգիան ձեռք է բերում ճառագայթում կլանելու ճանապարհով. այնուհետև ռեակցիան ընթանում է վորպես ջերմական ռեակցիա:

Այնշտայնի ֆ ո տ ո ք ի մ ի ա կ ա ն է ք վ ի վ ա լ ե ն տ ո ւ թ յ ա ն օրենքն ասում է, յերբ ատոմը կամ մոլեկուլը ν հաճախության ճառագայթման էներգիա յե կլանում, ապա կլանումը միշտ կատարվում է առանձին բաժիններով կամ քվանտներով, վորոնք հավասար են hν։ Այդ էներգիան կարող է բավական լինել ատոմը, կամ մոլեկուլը ակտիվացնելու համար, այսինքն այնպիսի վիճակի հասցնելու, վոր նրանք ուրիշ ատոմների կամ մոլեկուլների հետ ընդհարվելիս ռեակցեն։ Յեթե շղթայատիպ ռեակցիա յե ծագում, ապա միայն մեկ քվանտ էներգիա կլանելու հետևանքով կարող են ռեակցել մեծ թվով մոլեկուլներ։ Մյուս կողմից յեթե ակտիվ մոլեկուլը չի ընդհարվում ռեակցիա առաջ գալու համար բարենպաստ պայմաններում, նա իր ակտիվացման էներգիան կարող է կորցնել ընդհարման կամ ճառագայթման միջոցով, և այդ դեպքում քիմիական վոչ մի ռեակցիա չի կարող կատարվել։ Այդ պատճառով «ֆոտոքիմիական ռեակցիա» տերմինը այնքան էլ ճիշտ չէ, քանի վոր էներգիայի քվանտի կլանումն ինքնին դեռ ռեակցիա չէ։ Ֆոտոքիմիական ռեակցիայի յ ե լ ա ն ք ն (քվանտային յելանքն) ըստ ամենայնի պայմանավորված է ջերմական ռեակցիայով, վորն անմիջապես հաջորդում է ֆոտոքիմիական ակտիվացմանը։ Շատ քիչ ռեակցիաների համար միայն, ռեակցիայում գոյացած մոլեկուլների թվի և կլանված քվանտների թվի հարաբերությունն ամբողջական թիվ է ներկայացնում։ 45 աղյուսակում մի շարք ֆոտոքիմիական ռեակցիաների համար բերված են քվանտային յելանքները և արտահայտված են մոլերով մեկ այնշտայնի վրա։ Մեկ ա յ ն շ տ ա յ ն ը հավասար է $6{,}06 \cdot 10^{23}$ քվանտի։ Ֆոտոքիմիական ռեակցիայի մեխանիզմը մենք կքննարկենք XVII գլխում։

---

[1]) Rice, Chem. Rev. **10**, 125 (1932).
[2]) W. A. Noyes, Jr., Chem. Rev. **3**, 199 (1926).

Աղյուսակ 45. Ֆոտոքիմիական ռեակցիաների քվանտային ելքերը.

Ռեակցիա	*Մոլեկուլների թիվը կլանված ճառագայթման առ մեկ քվանտ*	*Ռեակցիա*	*Մոլեկուլների թիվը կլանված ճառագայթման առ մեկ քվանտ*
$3O_2=2O_3$	1	$2H_2O_2=2H_2O+O_2$ . .	10^2
$2NH_3=N_2+3H_2$ . . .	0,25	$CO+Cl_2=COCJ_2$ . .	10^3
$H_2+Cl_2=2HCl$ . . .	10^5	$2HJ=H_2+J_2$ . . .	2
$2O_3=3O_2$	0,28	$2HBr=H_2+Br_2$ . .	2

Ֆոտոքիմիական ռեակցիաների մյուս օրենքները։ *Գրոտհուս-Դրապերի օրենքն ասում է, որ միայն ռեակցիայի մեջ մասնակցող նյութերի կլանած լույսը կարող է ֆոտոքիմիական ռեակցիա առաջ բերել։ Լամբերտի օրենքի էությունն այն է, որ հոմոգեն միջավայրի կլանած ճառագայթման էներգիայի քանակը հավասար է*

$$I=I_0e^{\beta x}, \qquad (61)$$

որտեղ I և I_0 լույսի ինտենսիվությունն է մինչև կլանող միջավայրից անցնելը և անցնելուց հետո, β լույսի տեսակարար կլանման գործակիցն է տված հաճախության համար և x—շերտի հաստությունն է։ Եթե լույսի կլանման գործակիցը համեմատական է ներկա գտնվող նյութերից որևէ մեկի կոնցենտրացիային, ապա Լամբերտի օրենքը փոխվում է Բերի օրենքի՝

$$I=I_0e^{-\alpha cx}, \qquad (62)$$

որտեղ c կոնցենտրացիան է, իսկ α հաստատուն մեծություն է։

Եթե αcx փոքր է, ապա

$$\frac{I}{I_0}=1-\alpha cx\text{։} \qquad (63)$$

Այդ հավասարումը ցույց է տալիս, որ լույսի ընդհանուր քանակից կլանված մասը համեմատական է կլանող կոմպոնենտների քանակին, որի միջով լույսն անցնում է։

Այնշտայնի օրենքից կարելի յե յեզրակացնել, որ գոյություն ունի ֆոտոքիմիական գործողության շեմք, այսինքն՝ ֆոտոքիմիական ռեակցիան կարող է ծագել միայն այն դեպքում, երբ լույսի հաճախությունը մի մինիմալ մեծությունից պակաս չէ։ XVII *գլխում մենք կտեսնենք, որ ֆոտոքիմիական ռեակցիա առաջացնող լույսի հաճախության համար կարող է գոյություն ունենալ նաև վերին սահման։*

Ջերմական ճառագայթում։ Անթափանցիկ մարմինը, որը լրիվ կլանում է բոլոր հնարավոր հաճախությունների ճառագայթումը, կոչվում

է բացարձակ սև մարմին։ *Եթե մենք մի տարածություն ունենք, որը բոլոր կողմերից շրջապատված է բացարձակ սև մարմնից պատրաստված պատերով, և եթե նրա տեմպերատուրը հաստատուն է և բոլոր կետերում միահավասար, ապա ճառագայթման և այդ տարածությունը պարփակող պատերի միջև պետք է հաստատվի հավասարակշռություն։ Քանի որ տեմպերատուրը միշտ միահավասար պետք է մնա բոլոր կետերում, ապա այստեղից բխում է, որ էներգիայի այն քանակությունը, որ մակերեսի մեկ միավորը ժամանակի մեկ միավորի ընթացքում արձակում է ճառագայթման ձևով, պետք է հավասար լինի ճառագայթման էներգիայի այն քանակին, որը ժամանակի մեկ միավորում պատի 1 սմ.²-ը կլանում է։ Սա՝ ջ ե ր մ ա կ ա ն հ ա վ ա ս ա ր ա կ շ ռ ո ւ թ յ ա ն օ ր ե ն ք ն է։ Հիմա, եթե վերը նշած փակ տարածության մեջ մենք մի անթափանցիկ մարմին տեղավորենք, ապա ջերմական հավասարակշռության օրենքի համաձայն այդ մարմինը ևս պետք է էներգիա արձակի ճառագայթման ձևով՝ նույն արագությամբ, ինչ արագությամբ նա էներգիան կլանում է։ Հակառակ դեպքում նա չէր կարող պահել այն տեմպերատուրը, որը պատերն ունեն։ Ենթադրենք, այնուհետև, թե փակ տարածության մեջ մտցրած մարմինը բացարձակ սև չէ, այլ նա կլանում է իր վրա ընկնող ճառագայթի միայն որոշ մասը։ Այդ մասը նշանակենք A։ Եթե I-ով նշանակենք ժամանակի մեկ միավորի ընթացքում պատի որևէ տեղում մակերեսի մեկ միավորի վրա ընկած ճառագայթման էներգիայի քանակը, իսկ E՝ անթափանցիկ մարմնի մակերեսի մեկ միավորից ժամանակի մեկ միավորի ընթացքում արձակված ճառագայթման էներգիայի քանակը, ապա մենք կստանանք Կ ի ր խ հ ո ֆ ի օ ր ե ն ք ը.*

$$\frac{E}{A}=I\text{։} \qquad (64)$$

Անթափանցիկ մարմնի արձակման ունակությունը բաժանած նրա կլանման ունակության վրա, հավասար է բացարձակ սև մարմնի արձակման ունակության՝ J։ Որ այդ հավասարումը բավարարում է ջերմական փոխանակման օրենքին, ցույց է տալիս հետևյալ դատողությունը։ Անթափանցիկ մարմինը պետք է անդրադարձնի իր չկլանած ամբողջ էներգիան։ Անթափանցիկ մարմնի մակերեսի մեկ միավորի վրա ժամանակի մեկ միավորում ընկած լրիվ էներգիան հավասար է J։ Անթափանցիկ մարմնի արձակած լրիվ էներգիան պետք է հավասար լինի՝

$$E+(1-A)I\text{։} \qquad (65)$$

Բայց ըստ (64) հավասարման՝

$$E+(1-A)I=I\text{։}$$

Ճառագայթման խտությունը (էներգիան ծավալի մեկ միավորի մեջ) միայն տեմպերատուրի ֆունկցիա յե և կախում չունի պատերի

մատերիալից: Սա Ստեֆանի օրենքն է: Նրա մաթեմատիկական արտահայտությունը հետևյալ հավասարումն է՝

$$u=aT^4, \qquad (66)$$

որտեղ $a=7{,}64.10^{-15}$ էրգ./սմ.^{3} °C: Այստեղից բխում է, որ սև մարմնի արձակման ունակությունը՝ E տրվում է այս արտահայտությամբ—

$$E=\sigma T^4, \qquad (67)$$

որտեղ $\sigma=5{,}73 . 10^{-5}$ էրգ./սմ.^{2} °C:

Ճառագայթման էներգիայի բաշխումն ըստ հաճախությունների: Փակ տարածության մեջ ոչ միայն ճառագայթման էներգիայի լրիվ խտությունն է որոշվում միմիայն տեմպերատուրայով, այլ և էներգիայի բաշխումն ըստ բոլոր հնարավոր հաճախությունների՝ զերոյից մինչև անվերջություն, տեմպերատուրայի ֆունկցիա յե:

Էներգիայի բաշխման համար հավասարումը արտածել է Պլանկը: Պլանկի այդ հավասարումը նման է Մաքսվելի այն հավասարման, որ վերաբերում է արագությունների բաշխմանը գազի մոլեկուլների միջև [(19) հավասարումը II գլխ.]: Յեթե U_ν-ով նշանակենք ճառագայթման էներգիայի խտությունը հաճախությունների ν և $\nu+d\nu$ ինտերվալի համար, ապա

$$U_\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kt}}-1}, \qquad (68)$$

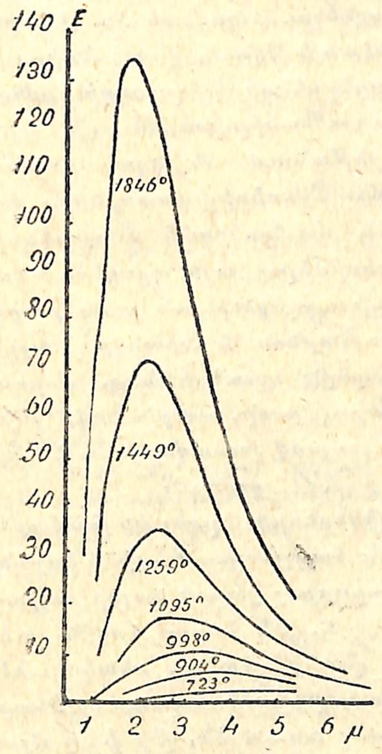
որտեղ h Պլանկի կոնստանտն է, իսկ c լույսի արագությունն է: Էներգիայի բաշխումը բացարձակ սև մարմնի ճառագայթման (սև ճառագայթման) մեջ և նրա կորերը ցույց է տրված նկ. 89: Կորի մաքսիմումին համապատասխանող ալիքների յերկարությունը տրվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\lambda_{max}T=0{,}294, \qquad (69)$$

որտեղ λ արտահայտված է սանտիմետրներով: Մաքսիմալ ինտենսիվությամբ լույսի ալիքների յերկարության չափումների հիման վրա կարելի յե հաշվարկել ճառագայթող բացարձակ սև մարմնի տեմպերատուրը: Այսպիսով, օրինակ (69) հավասարման օգնությամբ կարելի յե հաշվարկել արեգակի տեմպերատուրը: (68) հավասարումից բխում է, որ Կիրխհոֆի օրենքը ճիշտ է ոչ միայն լրիվ ճառագայթման համար, այլ և յուրաքանչյուր հաճախության համար՝ առանձին վերցրած: Նշանակալի քանակությամբ վերցրած նյութերի մեծ մասը անթափանց

է այն ճառագայթման համար, որի ալիքների յերկարությունը մոտ է էներգիայի բաշխման կորերի մաքսիմումներին՝ քննարկվող նյութի ունեցած տեմպերատուրում: Այդ պատճառով անթափանց նյութից պատրաստված պատերով շրջապատված տարածության ներսում ճառագայթման խտությունը շատ մոտ է Պլանկի հավասարումով հաշվարկած բացարձակ սև մարմնի ճառագայթման խտությանը:

Լուսանկարչական պրոցեսների հիմքում: Ամենասովորական և կարևոր ֆոտոքիմիական ռեակցիան այն ռեակցիան է, որը տեղի յե ունենում լուսանկարչական թիթեղի վրա: Չնայելով, որ լուսանկարչական պրոցեսը արդեն մոտ 100 տարի յե, որ հայտնի յե և այդ ժամանակամիջոցում բազմաթիվ հետազոտողների ուսումնասիրության առարկա յե յեղել, միայն վերջին ժամանակներում մտքերի միասնություն ստեղծվեց հիմնական ֆոտոքիմիական պրոցեսների էության վերաբերմամբ: Այնուամենայնիվ այժմ դեռ նա շատ անհասկանալի բաներ է պարունակում: Սովորական լուսանկարչական թիթեղը ծածկված է էմուլսիայի շերտով, որը բաղկացած է ժելատինում սուսպենզված արծաթի բրոմիդի մասնիկներից: Յենթադրվում է, թե թիթեղը լուսավորելիս ֆոտոքիմիական ռեակցիա յե կատարվում և արծաթի բրոմիդը ռեդուկցվում է մետաղական արծաթի: Իսկ դրա հետ միասին ազատված բրոմը միանում է ժելատինի հետ: Վորոշ հանգամանքներ կան, որոնք ցույց են տալիս, որ մեկ ռեդուկցված արծաթի ատոմի դիմաց մեկ քվանտ էներգիա յե կլանվում: Թաղուն պատկերը բաղկացած է մետաղական արծաթի փոքրաթիվ ատոմներից, որոնք



Նկ. 89. Էներգիայի բաշխումը սև ճառագայթման սպեկտրի մեջ

գտնվում են արծաթի բրոմիդի որոշ հատիկների մակերեսի վրա: Այդ ատոմները մետաղական արծաթի բյուրեղների գոյացման սաղմերի (բյուրեղացման կենտրոնների) դեր են կատարում արտածման պրոցեսում (процесс проявления, developing process), որը կայանում է ռեդուկցող ագենտով թիթեղը մշակելու մեջ: Թաղուն պատկերի գոյացման

մեջ կարևոր դեր է կատարում ժելատինը։ Յերբ մեկ ատոմ մետաղական արծաթ է անջատվում, պետք է 1 ատոմ բրոմ ազատվի։ Այդ պրոցեսը տեղի չի ունենում միայն վորոշ տեսակի ժելատինի մեջ, և գտնում են, վոր ժելատինի բրոմ կապելու հատկությունը պայմանավորվում է նրա մեջ ծծմբի միացությունների հետքերի ներկայությամբ։

Սենսիբիլիզացիա։ Արդեն վաղուց է գտնված, վոր լուսանկարչական թիթեղները կարելի յե *սենսիբիլել*, այսինքն զգայունացնել, կարմիր և կանաչ լույսերի հանդեպ, յեթե նրանք մշակվեն վորոշ ներկերով։ Սենսիբիլացման մեխանիզմը մինչև հիմա էլ դեռ լիովին պարզված չէ։ Եմուլսիան զգայնացնելու ընդունակ են վոչ բոլոր ֆլորեսցող ներկերը։ Ուստի հավանական է թվում, վոր սենսիբիլիզացիայի մեխանիզմը չի կարելի բացատրել սենսիբիլիզատորի կլանած ճառագայթման արձակմամբ։ Վերջերս ուսումնասիրված են մի շարք ֆոտոքիմիական ռեակցիաներ, վորոնք ընթանում են զգայունացնող (սենսիբիլող) ագենտների ներկայությամբ։ Սենսիբիլիզատորներն ըստ յերևույթին քիմիական ռեակցիայում չեն մասնակցում։ Ֆոտոսենսիբիլիզացիայի ամենակարևոր օրինակը՝ ասիմիլյացիայի պրոցեսն է կանաչ բույսերի մեջ։ Այդ պրոցեսում լույսի ազդեցության տակ քլորոֆիլը ռեդուցում է ածխածնի բիօքսիդը։ Կարիոն և Ֆրանկը[1] այլ և ուրիշ շատ հետազոտողներ դիտել են մի շարք ռեակցիաներ, վորոնք ընթանում են սնդիկի գոլորշու ներկայությամբ, պայմանով, յեթե ռեակցիական խառնուրդը սնդիկի աղեղի լույսով լուսավորվում է։ Այդ ռեակցիաների մեխանիզմները կքննարկենք XVII գլխում։

Ատոմական քիմիա։ Անցյալում քիմիկոսները ձգտել են հավաքելու և միացնելու ըստ ստոյխիոմետրական հավասարումների միմյանց հետ ռեակցող քիմիական նյութերի վերաբերյալ յեղած բոլոր տվյալները։ Վորտեղ հնարավոր է յեղել, կարծվել է, թե հարցը լիովին լուծված է։ Այս գլխում մենք ցույց տվինք, վոր քիմիական ռեակցիաների մասին յեղած այդ տեղեկությունները հարցը չեն սպառում։ Իհարկե ստոյխիոմետրական հավասարումները մեզ ասում են, թե *ինչ* մըտցրինք ռեակցիայի մեջ և *ինչ* ստացանք ռեակցիան վերջանալուց հետո։ Թերմոդինամիկայի օգնությամբ մենք կարող ենք վորոշել ռեակցիաների յելանքները, յեթե հավասարակշռությունը հաստատվել է։ Սակայն այդ մեզ վոչինչ չի ասում այն մասին, թե ինչպիսի պայմաններում կարող է հավասարակշռությունը տեղի ունենալ, ինչ արագությամբ է նա հասնում և կարող է արդյոք նա ընդհանրապես հաստատվել, թե վոչ։ Վոչ թերմոդինամիկան, վոչ ստոյ-

[1]) Zeit. f. Physik. **11**, 161 (1922).

խիոմետրիան մեզ վոչինչ չեն ասում ռեակցիայի մեխանիզմի մասին։ Նրանք ներկայացնում են քիմիայի *ստատիկան*, վորը մենք կարող ենք մոլեկուլի քիմիա կոչել։ Բայց այս գլխում մենք իմացանք, վոր կայուն մոլեկուլների միջև քիմիական ռեակցիա չի կատարվում։ Նա կատարվում է գրգռված մոլեկուլների և այնպիսի յերկարատև գոյություն չունեցող ագրեգատների միջև, ինչպես օրինակ, հիդրոքսիլն է, այլ և հաճախ՝ ատոմների միջև։ Ավելի ընտիր անուն չլինելու պատճառով քիմիայի այդ ճյուղը կարող ենք ատոմի քիմիա անվանել։ Նա դեռ համեմատաբար քիչ հայտնի բնագավառ է։ Մենք դեռ շատ քիչ բան գիտենք ատոմների քիմիական հատկությունների և ռեակցիաների մասին։ Այսպես օրինակ, ջրածնի ատոմը կարող է վորպես օքսիդացնող հանդես գալ, իսկ ատոմային թթվածինը՝ վորպես ռեդուցող[1])։ «Ապագայի քիմիան», ըստ յերևույթին նշանակալի աստիճանով ատոմի քիմիա յե լինելու։

Գրականություն

Гиншельвуд. Кинетика газовых реакций. ГТТИ 1933 г.

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Հաշվարկել՝ ա) ռադիումի կշռի վո՞ր մասն է քայքայվում 1 վայրկյանում, բ) ժամանակի տևողությունը, վորի ընթացքում ռադիումի վերցրած քաշի 0,75 մասը քայքայվում է։

2. Հաշվարկել ազոտի պենտոքսիդի քայքայման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան՝ ըստ ռեակցիայի արագության կոնստանտի տեմպերատուրային գործակցի։

3. Ցույց տալ, վոր յերկրորդ կարգի ռեակցիայի համար ինտեգրալ հավասարումը ունի հետևյալ տեսքը, յեթե սկզբնական կոնցենտրացիաները A և B տարբեր են՝

$$\ln\frac{B(A-x)}{A(B-x)}=k(A-B)\,t\text{։}$$

4. Սլեյտորը[2]) հետևյալ տվյալներն է բերում ստորև նշանակած ռեակցիաների համար

$$CH_3J+S_2O_3^{--}=CH_3S_2O_3^{-}+J^{-}.$$

Ժամանակը (րոպեներով)	0	4,75	10	20	35	55	∞
$Na_2S_2O_3$	35,35	30,5	27,0	23,2	20,3	18,6	17,1
CH_3J	18,25	13,4	9,9	6,1	3,2	1,5	0

Կոնցենտրացիան արտահայտված է պայմանական միավորներով։ Նատրիումի թիո-

[1]) Rodebush a. Nichols. J. Am. Chem. Soc., **52**, 3864 (1930). Haber, Naturwissenschaften, **18**, 266 (1930).

[2]) J. Am. Chem. Soc. **85**, 1286 (1904).

տուլֆատը վերցրած է ավելցուկով։ Ապացուցել, վոր այդ ռեակցիան յերկրորդ կարգի չէ և հաշվարկել k-ի տարբեր նշանակությունները (կոնցենտրացիայի տարբեր չափումների համար)։

5. Ցույց տալ, վոր (20) հավասարումից ստացված ինտեգրալ հավասարումը նույն տեսքն ունի, ինչ վոր 3 խնդրի ինտեգրալը։

Ծանոթություն. կատարել հետևյալ տեղադրումները՝

$$\xi_1=\frac{A}{1-\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}},\ \xi_2=\frac{A}{1+\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}\ :$$

Դրանից հետո (20) հավասարումը վերափոխվում է՝

$$\frac{dx}{dt}=(k_1-k_2)\ (\xi_1-x)\ (\xi_2-x):$$

6. Ստորև բերածը լուծույթի սմ.³-ների թվերն են, վորոնք ծախսվել են ռեակցիաների խառնուրդի նմուշը տիտրելու համար, և վորոնք վերցված են յեղել տարբեր ժամանակամիջոցներում ռեակցիայի սկզբից հաշված՝

ժամանակ	0	20	40	60	80	∞
սմ³	0	12,2	17,8	21,6	24,2	35,9

Վորոշել ռեակցիայի արագության կոնստանտը և կարգը։

7. Ստորև բերած տվյալները ստացել են Մակ-Բենը և Բրիտտոնը[1]) փայտի ածուխի վրա կատարած ադսորբցիայի համար 20°-ում։

x/m	p	x/m	p
0,176	4,1	0,202	11,5
0,186	4,8	0,210	22,2
0,194	8,7	0,214	27,3

x/m—ադսորբված եթիլենի կշռի և ածուխի կշռի հարաբերությունն է, p—եթիլենի ճնշումն է ատմոսֆերներով։ Լենգմյուրի հավասարումը կարելի յե գրել հետևյալ ձևով։

$$\frac{p}{\theta}=k_1+k_2p:$$

θ-ն ուղիղ համեմատական է x/m։ Յեթե p-ի դիմաց գրաֆիկի վրա անցկացվի p/(x/m), պետք է ուղիղ գիծ ստացվի։ Բերած թվական տվյալներով վորոշել գրաֆիկի միջոցով այս դեպքի համար կոնստանտների նշանակությունը Լենգմյուրի հավասարման մեջ։

8. Հաշվարկել ջերմության քանակությունը կալորիաներով, վոր արձակում է բացարձակ սև մարմնի 5 սմ² մակերեսը 500°-ում։

9. Արեգակի լույսի համար ամենամեծ ինտենսիվության ալիքի յերկարությունը $\lambda=5000$ Å։ Գտնել արեգակի թվացող տեմպերատուրը։

10. Հաշվարկել α մասնիկների այն թիվը, վորը արձակում է 1 մգ. ռադիումը մեկ վայրկյանում։

[1]) J, Am. Chem. Soc. **52**, 2198 (1930).

ԳԼՈՒԽ XV

ԱՏՈՄ

Արդի ֆիզիկայի ծագման սկզբից արդեն լույսի բնության մասին յերկու իրար հակադիր թեորիաներ են գոյություն ունեցել։ Մտածողների մի դպրոցը, վորի յերևելի ներկայացուցիչը Իսահակ Նյուտոնն էր, պաշտպանում էր այն տեսակետը, վոր լույսը բաղկացած է կորպուսկուլներից։ Մյուս դպրոցը գտնում էր, վոր լույսը ալիքային բնույթ ունեցող յերևույթ է։ Ալիքային թեորիայի պաշտպանները յերկար ժամանակ իրենց ձեռքի տակ ավելի ընտիր արգումենտներ ունեյին։ Բայց վերջին տասնամյակում ֆիզիկոսները հաստատել են, վոր այդ յերկու թեորիաներից և վոչ մեկը, առանձին վերցրած, չի կարող բացատրել ճառագայթման բոլոր հատկությունները։

Վերջին մի քանի տարիների ընթացքում յերևան է բերվել, վոր նույն դժվարությունները ծագում են և նյութի դեպքում։ Մինչև այժմ կարծում էին, թե նյութն իր բնույթով բացառապես կորպուսկուլյար հատկություններ է ցուցաբերում։ Սակայն նորագույն փորձերը ցույց են տալիս, վոր նա ունի նույնպես վորոշ հատկություններ, վորոնք բնորոշ են ալիքների համար։ Նման առաջին փորձերը էլեկտրոնների վրա և Շտերնի վերջին փորձերը հելիումի ատոմների դիֆրակցիայի վրա, վոչ մի կասկած չեն թողնում, վոր նյութը վորոշ ալիքային բնույթ ունի։

Շտերնի փորձերը հելիումի մոլեկուլյար ճառագայթների վրա։ Շտերնը հելիումի ատոմների մի փունջ ուղղել է լիթիումի ֆլուորիդի բյուրեղի թարմ (նոր հերձված) մակերեսին։ Յեթե մակերեսը խորթ ու բորթ լիներ, ինչպես այդ նկարագրված է յերկրորդ գլխում, ապա կարելի կլիներ դիֆֆուզ (ցիր) անդրադարձում ստանալ։ Յեթե, ինչպես այդ հատուկ է բյուրեղի մաքուր մակերեսին, նա միանգամայն վողորկ լիներ, կարող էր տեղի ունենալ հայելային անդրադարձում (անդրադարձման անկյունը հավասար է անկման անկյան)։ Սակայն Շտերնը փորձով յերևան հանեց վոչ միայն փնջի հայելային անդրադարձումը ճշտությամբ, այլ և դիֆֆրակցիայի հետևանքով գոյացած՝ պարզորեն արտահայտված ճառագայթների փունջ (նկ. 90)։ Վերջինս համապա-

տասխանել է առաջին կարգի անդրադարձման և ուղղված է յեղել մի անկյունով, վորով վորոշ յերկարության ալիքի լույսը պետք է անդրադառնար, յեթե նա դիֆրակցիայի յե յենթարկվել լիթիումի քլորիդի տարածական ցանցի չափսերով ցանցից։ Ատոմի եքվիվալենտական «ալիքի յերկարությունը» λ արտահայտվում է դը-Բրոյլի ֆորմուլով՝

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \tag{1}$$

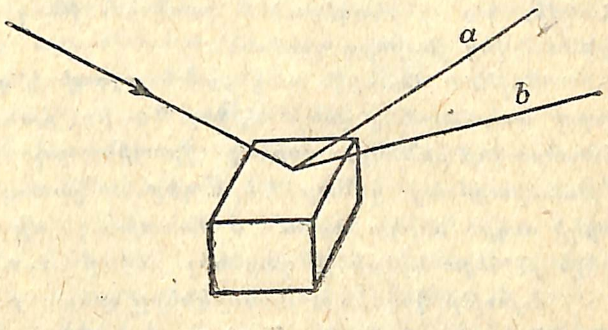
վորտեղ h Պլանկի կոնստանտն է, իսկ mv՝ ատոմի շարժման քանակությունը (գծային մոմենտը)։

Հետաքրքիր է քննարկել առանձին ատոմների անդրադարձման մեխանիզմը։ Առանձին ատոմը կարող է բնականաբար անդրադառնալ միայն վորևէ առանձին անկյունով։ Այդ անկյան մեծությունը կախված է բացառապես նրա հավանականության աստիճանից։ Հավանականությունը համեմատական է այն հարաբերական ինտենսիվության, վորը կունենար անդրադարձված ճառագայթը ալիքի նույն յերկարության լույսի դիֆրակցիայի դեպքում։ Հավանականությունը, վոր ատոմը հայելային կանդրադարձվի, շատ մեծ է։ Նա մի քիչ ավելի փոքր է դիֆրակցիական անդրադարձման դեպքում, յերբ անդրադարձման անկյունը համապատասխանում է առաջին կարգի դիֆրակցիային և մոտ է զերոյին մի վորևէ այլ անկյունով կատարված անդրադարձման դեպքում։ Այդ հարկադրում է մեզ յեզրակացնելու, վոր այն ուղղությունը, վորով ատոմը բյուրեղի մակերեսից դեն կնետվի կանխորոշված չէ և չի կարելի նախագուշակել, մինչև վոր ատոմը բյուրեղին չի զարկվել։ Իհարկե կարելի յե յենթադրել, թե ատոմի անդրադարձման անկյունը կախում ունի բյուրեղի յերեսի այն կետի առանձնահատկություններից, վորին նա հարվածում է։ Սակայն այդ դեպքում մենք պետք է դիֆֆուզ անդրադարձում սպասեյինք։ Այդ պատճառով վորքան վոր խոսքը առանձին ատոմին է վերաբերում, հելիումի ատոմների անդրադարձումը բյուրեղի յերեսներից Հայզենբերգի ա ն ո ր ո շ ո ւ թ յ ա ն ս կ զ բ ո ւ ն ք ի իլլյուստրացիա յե։ Միայն, յեթե մենք մեծ թվով ատոմներ ենք անդրադառնալ տալիս բյուրեղի յերեսից, ապա այդ դեպքում մոտենում ենք ստատիստիկական վորոշության, յերբ մենք կարող ենք կանխավ ասել, թե ատոմների ընդհանուր թվի վոր մասը կանդրադառնա մի վորոշ անկյունով։

Անորոշության սկզբունքի իմաստը կարող ենք պարզաբանել մի շարք ակնառու որինակներով։ Այսպես, մենք չենք կարող ցանկացած ճշտությամբ վորոշել ելեկտրոնի արագությունը և դիրքը ժամանակի տրված մոմենտին։ Այդ յերկու մեծությունները վորոշելու անճշտությունների արտադրյալը նույն կարգի մեծություն է, ինչ վոր Պլանկի

կոնստանտը՝ h։ Նույն հանգամանքը կլինի և ելեկտրոնային որբիտների քվանտելու ժամանակ։

Սակայն, ներկայումս անորոշության սկզբունքը մենք պետք է նկատենք միմիայն, վորպես դիտված յերևույթները նկարագրելու մեր լեզվական հնարավորությունների սահմանափակության հետևանք։ Նյութի բավականաչափ մեծ քանակությունն ունի կորպուսկուլի բոլոր հատկությունները, ինչպես և էներգիայի բավականաչափ մեծ քանակությունը ճառագայթման ձևով, ունի ալիքային շարժման բոլոր հատկությունները։ Յեթե մենք գործ ունենանք նյութի և ճառագայթման ձևով էներգիայի ավելի ու ավելի փոքրացող քանակությունների հետ, ապա նրանք վերջ ի վերջո կկորցնեն, ինչպես կորպուսկուլի, նույնպես և ալիքի հատկությունները։ Կմնա մի բան, վորի համար այժմ մենք հարմար բառ չունենք։ Իհարկե, մենք հեշտությամբ կարող ենք նոր բառեր հնարել, բայց բացի մեր հին հասկացողություններից մենք չենք կարող վոչ մի նոր իմաստ մտցնել նրանց մեջ։ Նոր իմաստ կտա նրանց միայն փորձը։ Հնարավոր է, վոր մի քանի տարուց հետո, մենք կունենանք մի լեզու, վորը մեզ կտա անորոշելի ատոմի ակնառու «պատկերը», ճիշտ այնպես, ինչպես որինակ, Բորի թեորիան տվեց ջրածնի ատոմի մոդելը՝ տարածության և ժամանակի մեջ սահմանված ելեկտրոնի տեղով հանդերձ։ Իսկ առայժմ մենք միշտ զգուշությամբ կգործադրենք այն բառերը, վորոնցով մենք ոգտվում ենք, վորովհետև նրանք տալիս են նորը հին իմաստով և այդ պատճառով վոչ ճիշտ։ «Քվանտային մեխանիկայի կլասիկ անալոգիաներ» արտահայտությունը շատ հաճախ ենք հանդիպում ժամանակակից ֆիզիկական գրականության մեջ։ Սակայն ատոմի ուսումնասիրության մեջ կարող ենք վորոշ հաջողություններ ունենալ, նկարագրելով այն այնպես, ինչպես նա կլիներ, յեթե վորոշակի կերպով կառուցված լիներ։ II գլխում, ինչպես և հետագա մի շարք տեղերում, մենք բազմիցս ընդգծել ենք, վոր չի կարելի ատոմին վորոշակի ձև և ծավալ վերագրել։ Նրա սահմանները կտրուկ չեն, այլ ավելի շուտ նրանք հեղհեղուկ են։ Այդ



Նկ. 90. Հելիումի ատոմների դիֆրակցիան լիթիում-ֆլորիդի կրիստալում։ a անդրադարձած փունջն է։ b բեկված փունջն է։

«Դիֆֆուզ գոտին», վորով շրջապատված է նյութը, մեծ մասսաների համար արհամարհելիորեն փոքր է, բայց ատոմի համար համեմատաբար այնքան է մեծանում, վոր նրա լրիվ ծավալի նշանակալի մասն է դառնում։ Իսկ էլեկտրոնի համար չափսի և ծավալի գաղափարները կորցնում են իրենց իմաստը։

Ատոմի ստրուկտուրը։ Կորիզ։ Ատոմի կորիզի մասին մեր արդի պատկերացումով մենք պարտական ենք Ռուզերֆորդին (1911)։ Ռուզերֆորդը ուսումնասիրել է α մասնիկների ցրումը զանազան տեսակի ատոմներով։ α մասնիկների ուղին կամ հետքը կարելի յէ տեսանելի դարձնել վերին աստիճանի սրամիտ յեղանակով, վոր առաջարկել է Վիլսոնը։ Յերբ ջրային գոլորշով հագեցած օդը հանկարծակի ընդարձակվի, նա գերհագեցած է դառնում, ինչպես այդ մանրամասնորեն քննարկվեց յերրորդ գլխում։

Յեթե α մասնիկն անցնում է այդպիսի գերհագեցած ջրային գոլորշի պարունակող գազի միջով, նա իր ճանապարհին գոյացնում է հազարավոր իոններ, վորոնք ջրային գոլորշու համար կոնդենսման (թանձրացման) կենտրոնների դեր են կատարում։ Այսպիսով α մասնիկի ուղին ներկայացնում է մառախուղի մի զոլ, (полоса), վորը կարելի յէ հեշտ նշմարելի դարձնել ուժեղ լուսավորման միջոցով։

Նյութի կողմից α մասնիկները ցրելու յերևույթին վերաբերող իր փորձերից Ռուզերֆորդը մի շարք յեզրակացություններ է արել։ Նյութը ծակոտկեն ստրուկտուր ունի։ α մասնիկը հարյուր հազարավոր ատոմների միջով անցնում է առանց նկատելի դիմադրության հանդիպելու։ Սակայն վորոշ դեպքերում α մասնիկը թեքվում է սուր անկյունով. հանդիպել է մի բանի, վորով նա հետ է մղվել, հետևաբար այդ բանը նույն նշանի լիցք ունի, ինչ վոր α մասնիկը։ Վորովհետև α մասնիկը հետ է մղվել սուր անկյունով, ապա հետ մղող լիցքավորված մասնիկը պետք է ունենա նույնքան մեծ մասսա, վորքան α մասնիկը, կամ ավելի մեծ։ Դրանով կ ո ր ի զ ի հատկությունները վորոշվում են։ Կորիզը շատ փոքր է. մի քանի անգամ ավելի փոքր, քան այն տրամագիծը, վոր մենք վերագրում ենք ատոմին (10^{-8} սմ.)։ Նա լիցքավորված է դրականորեն և ատոմի մասսայի մեծ մասը նրա մեջ է կենտրոնացած։

Ամենապարզ կորիզը դա ջրածնի իոնն է։ Սակայն դա ջրածնի հիդրատացած իոնը չէ, վոր գոյություն ունի լուծույթներում։ Այստեղ մենք նկատի ունենք ջրածին իոնը գազային վիճակում, վոր մենք գտնում ենք վորպես այն բեկորներից մեկը, վորոնք գոյանում են, յերբ ջրածնի մոլեկուլն ընդհարվելով 30 վոլտ-էլեկտրոն էներգիայով էլեկտրոնի հետ՝ քայքայվում է։ Նրա լիցքը և մասսան հայտնի յեն,

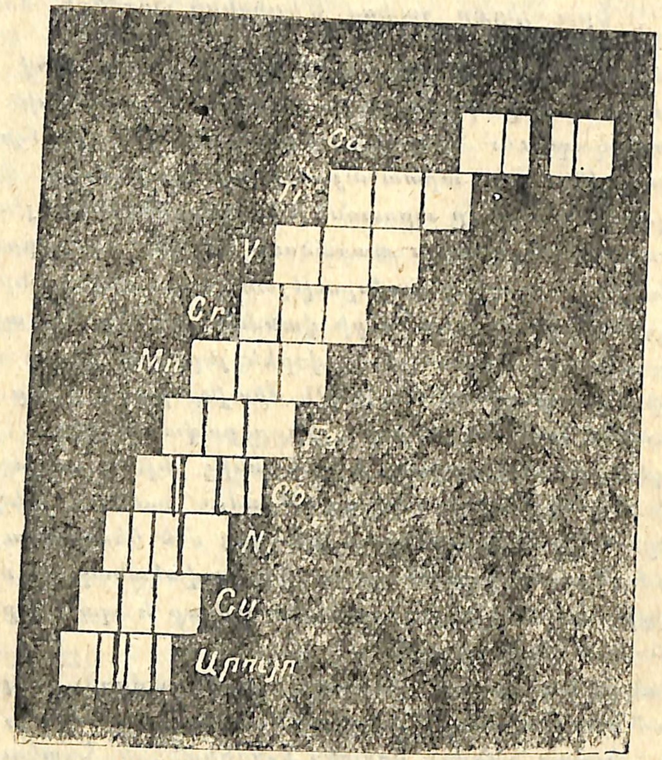
է, վորովհետև նա մինչև այժմ մեզ հայտնի դրական էլեկտրականության[1]) ամենափոքր քանակությունն է, նա կոչվել է պրոտոն։

Էլեկտրոն։ Էլեկտրոնի գոյությունն ըստ յերևույթին կռահել է Ֆարադեյը։ Նրա գոյությունը նախատեսել են նաև Ստոնեն և Հելմհոլցը։ Էլեկտրոնը հայտնաբերել է անցած դարի համարյա վերջում Ջ. Ջ. Թոմսոնը, վորը և չափել է նրա լիցքի և մասսայի հարաբերությունը $\left(\frac{e}{m}\right)$։ Նրա լիցքը չափող Միլլիկենի փորձերի մանրամասն նկարագրությունը տրվեց X գլխում։ Էլեկտրոնը շատ քչով է ավելի, քան մասսայից զուրկ մի լիցքը. նրա մասսան պրոտոնի մասսայի 1/1840 մասն է կազմում։ Պրոտոնի և էլեկտրոնի լիցքերը ճշտությամբ իրար հավասար են։ Այդ արտահայտության տակ մենք հասկանում ենք, վոր ձգողության ուժը պրոտոնի և էլեկտրոնի միջև, յերբ նրանք իրարից հեռացված են գծային տարածության մեկ միավորով, ճշտությամբ հավասար է նույն հեռավորության վրա գտնվող յերկու էլեկտրոնների կամ յերկու պրոտոնների վանման ուժին։ Այդ պատճառով, յերբ նրանք միատեղ ազդում են վորևէ յերրորդ լիցքի վրա, միմյանց լրիվին չեզոքացնում են, յեթե միայն նրանք իրար բավական մոտ են գտնվում կամ թե յերրորդ լիցքը բավական հեռու յե գտնվում։ Այդ դեպքում էլեկտրոնից և պրոտոնից յեկող հակադիր ուժերը ներգործում են մեկ ուղիղի յերկարությամբ։ Ատոմում էլեկտրոնները առնվազն արտաքին էլեկտրոնները, կորիզից մեծ հեռավորության վրա յեն գտնվում։ Այստեղից հետևում է, վոր բավականաչափ մոտ տեղավորված լիցքի նկատմամբ վոչ մի ատոմ չպետք է պահի իրեն վորպես էլեկտրականորեն չեզոք մարմին։

Ատոմական կարգաթիվ։ Մենդելեյեվը դասավորել է էլեմենտներն աղյուսակում ատոմական կշիռների աճման կարգով։ Բայց, մի քանի դեպքեր են յերևան հանվել, վորտեղ էլեմենտների հատկությունների հիման վրա անհրաժեշտ է յեղել փոխել նրանց՝ ըստ ատոմական կշիռների սահմանած կարգը։ Ռիդբերգը յենթադրել է, վոր էլեմենտների քիմիական հատկությունները կախում ունեն մի մեծությունից, վորն ավելի հիմնական (ֆունդամենտալ) նշանակություն ունի, քան ատոմական կշիռը։ Այդ ֆունդամենտալ մեծությունը ա տ ո մ ա կ ա ն հ ա մ ա ր կամ կ ա ր գ ա թ ի վ է կոչվել։

[1]) 1932 թվին հայտնաբերվել են պրոտոնից շատ ավելի փոքր մասսա ունեցող դրական մասնիկներ։ Այդ մասնիկները՝ այսպես կոչված պոզիտրոնները, դուրս են մղվում ատոմների միջից կոսմիկ ճառագայթների կողմից։ Պոզիտրոններն ունեն նույնպիսի մասսա և նույնպիսի լիցք, ինչպիսին էլեկտրոնները, միայն դրական նշանով։
Ռուս թարգմ.

Անգլիայի յերիտասարդ փայլուն ֆիզիկոս Մոզլին (Moseley), վորն իմպերիալիստական կռիվներում սպանվեց, բաժին ընկավ իրագործել մի փորձ (1913 թ.), վորը հնարավորություն է տվել էլեմենտների ատոմական համարներն անմիջականորեն վորոշել: Իր փորձերում Մոզլին չափել է մեծ թվով քիմիական էլեմենտների խարակտերիստիկ ռյոնտգենյան ճառագայթների հաճախությունները, տեղավորելով այդ



Նկ. 91. Ռյոնտգենյան ճառագայթների խարակտերիստիկ գծերը տարբեր էլեմենտների համար ըստ Մոզլիի: Արույրի (латунь) սպեկտրը ցինկի և պղնձի զարգացած սպեկտրներն են: Կոբալտի սպեկտրը ցույց է տալիս, վոր կոբալտը կեղտոտված է նիկելով և յերկաթով: Կալցիումի և տիտանի միջև յերևում է, վոր մեկ էլեմենտ (սկանդիում) բացակայում է:

էլեմենտները ռյոնտգենյան խողովակում վորպես անտիկաթոդ: Բոլոր դեպքերում, վորպես դիֆրակցիական ցանց ծառայել է կալիումի ֆերրոցիանիդի բյուրեղը. այդ պատճառով այն անկյունը, վորով անդրադարձված խարակտերիստիկ ճառագայթներն ընկել են լուսանկարչական թաղանթի վրա, կախված է յեղել միայն նրանց հաճախություն-

ներից: Հաճախությունները հաջորդական էլեմենտների համար փոփոխվում են միանգամայն օրինաչափորեն (Նկ. 91), այնպես, վոր հնարավոր է յեղել ինտերպոլել նրանց մեծությունները բաց թողած էլեմենտների համար: Վերջ ի վերջո, յերբ Մոզլիի փորձերը շարունակել են ուրիշ հետազոտողներ, յերևան է յեկել, վոր հնարավոր է էքստրապոլել հաճախությունները էլեմենտների համար ներառյալ ջրածինը, և մասնավորապես ցույց տալ այդ ճանապարհով, վոր մի քանի գծեր, վորոնք դիտվում են ամպամածությունների (туманность) և արեգակի թագի սպեկտրներում, չեն կարող պատկանել դեռ չգտնված էլեմենտների, վորոնք, ինչպես յենթադրվում եր, պետք է զետեղվեյին ջրածնի և հելիումի միջև:

Սպեկտրների քվանտային թեորիան ցույց է տալիս, վոր ռյոնտգենյան խարակտերիստիկ ճառագայթների հաճախությունների փոփոխությունները, մի էլեմենտից մյուսին անցնելիս, առաջ են գալիս կորիզի դրական լիցքի փոփոխմամբ: Ատոմական կարգաթիվը հենց ներկայացնում է կորիզի դրական լիցքի մեծությունը: Կորիզի դրական լիցքի մեծությունն իր հերթին վորոշում է կորիզը շրջապատող արտաքին էլեկտրոնների թիվը: Մյուս կողմից, ինչպես մենք այդ կտեսնենք հետո, ատոմի քիմիական հատկությունները վորոշվում են արտաքին էլեկտրոնների թվով: Դրա համար էլ ատոմական կարգաթիվը լրիվին վորոշում է էլեմենտի քիմիական հատկությունները:

Ռադիոակտիվություն: Իզոտոպներ: Բոլոր այն ատոմների կորիզները, վորոնց ատոմական կշիռն ավելի մեծ է քան կապարինը, անկայուն են: Նրանք ինքնաբերաբար քայքայվում են առաջին կարգի ռեակցիաների համար բնորոշ արագությամբ, ինչպես այդ արդեն նկարագրված է XIV գլխում: Քայքայումն ուղեկցվում է մեծ թափանցող ունակություն կամ, ինչ վոր նույնն է նշանակում, մեծ հաճախություն ունեցող ճառագայթների արձակմամբ, վորոնք կոչվել են γ ճառագայթներ, ինչպես և α կամ β մասնիկների արձակմամբ:

Հեշտ է ցույց տալ, վոր α մասնիկը հելիումի ատոմն է, վորը կորցրել է իր յերկու էլեկտրոնը (He^{++}): Նա դուրս է նետվում կորիզից մի արագությամբ, վորը յերբեմն հասնում է լույսի արագության 1/15 մասին: β մասնիկները էլեկտրոններն են, վորոնք թռչում են մոտավորապես լույսի արագությամբ: α մասնիկները հարվածելով սենսիբիլացած (զգայունացրած) ցինկի սուլֆիդի էկրանը, առաջ են բերում շողշողումներ (սցինցիլլացիա): Այդ շողշողումները նյութի կորպուսկուլար բնույթի միանգամայն համոզիչ ապացույցներն են տալիս մեզ:

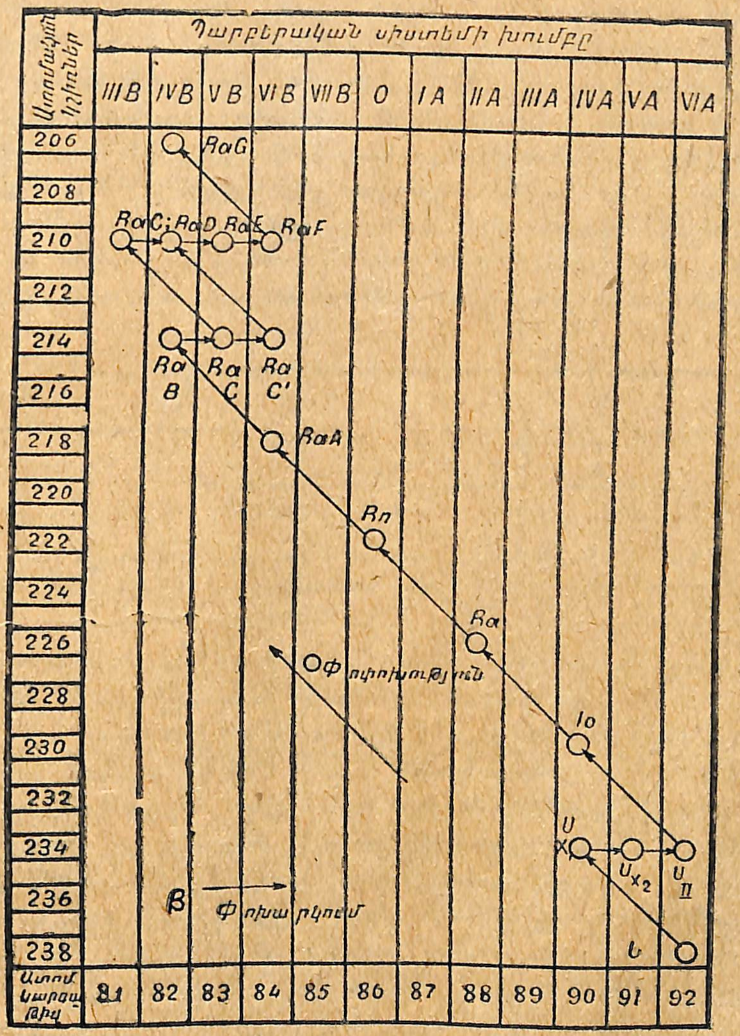
Ատոմական կարգաթվով 2 և 4-ի հավասար ատոմական կշիռ ու-

նեցող α մասնիկի կորուստը՝ քայքայվող ատոմի ատոմական կարգաթվի և կշռի համապատասխան փոփոխություններ է առաջ բերում: Այսպես ռադիումը, վորի ատոմական համարը 88 է և ատոմական կշիռը՝ 222, 1 α մասնիկը կորցնելով փոփոխվում է ռադոնի (էմանացիայի), վորի ատոմական համարը 86 է և ատոմական կշիռը՝ 218: Յեթե ատոմը յերկու դրական լիցք կորցնի, ապա չեզոք մնալու համար՝ նա պետք է կորցնի նաև յերկու էլեկտրոն: Այսպես ռադիումը, վալենտական միայն յերկու էլեկտրոններ ունի, ապա ռադոնը վալենտական էլեկտրոն ամենևին չունի և պատկանում է ազնիվ գազերին: Մյուս կողմից, β մասնիկի կորուստը ատոմական կշռի նկատելի փոփոխություն չի պատճառում, սակայն ատոմական համարը և նույնպես վալենտական էլեկտրոնների թիվը այդ պրոցեսի հետևանքով մեկով աճում է: Այդ ավելորդ անգամ ապացուցում է, վոր ատոմի քիմիական հատկությունները, նրա կարգաթվի ֆունկցիա յեն:

92 նկարը պարբերական սիստեմի հետ համեմատելով, մենք տեսնում ենք, վոր ռադիում β-ն նույն ատոմական համարը և նույն քիմիական հատկություններն ունի, ինչ վոր կապարը: Անալիտիկ քիմիայում կիրառվող անալիզի մեթոդներով, ռադիում β-ն պետք է անջատվի կապարի հետ միասին: Այդ պատճառով կապարի ներկայությամբ քիմիական մեթոդներով չի կարելի հայտնաբերել այն, քանի նա դեռ չի յենթարկվել հետագա քայքայման: Ռադիում β-ն և կապարը *իզոտոպներ* են: Այդ տերմինը կիրառվում է այն ատոմները նշանակելու համար, վորոնք միևնույն ատոմական կարգաթիվն ունեն, բայց տարբեր են իրենց կորիզների տարբեր ստրուկտուրով (կառուցվածքով) և (սովորաբար) տարբեր ատոմական կշիռներ ունեն: Իզոտոպների առաջին օրինակները գտնվել են ռադիոակտիվ էլեմենտների մեջ, սակայն հետագա հետազոտությունները ցույց են տվել, վոր շատ ուրիշ էլեմենտներ նույնպես իզոտոպների խառնուրդներ են: Այդ պատճառով քիմիական էլեմենտները կարելի յե սահմանել, վորպես համասար ատոմական կարգաթիվ ունեցող իզոտոպների մի խառնուրդ: Հաշվի առնելով ռադիոակտիվ իզոտոպների քայքայվելու և քիմիական հատկությունների փոփոխելու հակումը, ընդունված է նրանցից յուրաքանչյուրը նշանակել առանձին անունով:

Անալիզ դրական ճառագայթների օգնությամբ (մասսսպեկտրոսկոպիա): Զ. Զ. Թոմսոնի առաջարկած մեթոդն էլեկտրոնի լիցքի և մասսայի հարաբերական չափման համար, նրա լաբորատորիայում Աստոնը կիրառել է իզոտոպների ատոմական կշիռները վորոշելու համար: Ծակոտած կաթոդի միջով իոնացված գազ պարունակող խցից (Նկ. 93) դուրս է բերվում դրական իոնների մի փունջ: Դրական իոնների այդպիսի փունջը վորը յերբեմն *կանալային ճառագայթներ* են կոչում, բայց և

թողնվում էլեկտրոստատիկ և մագնիսական դաշտերով և լիցքի ու մասսայի հարաբերությունը վորոշվում է փորձի ընթացքում դիտվող թեքումներից: Սովորաբար իոնները մեկական կամ կրկնակի լիցք ունեն, այդ պատճառով ատոմների իդենտիֆիկացիան, վորպես կանոն, մեծ



Նկ. 92 Ռադիոակտիվ փոփոխությունները ռադիումի շարքում:

դժվարություն է ներկայացնում: Տարբեր իզոտոպների ատոմական կշիռներն այս մեթոդով կարելի յե վորոշել մոտավորապես 1/10000-ի ճշտությամբ:

Իզոտոպների հայտնաբերումը դրական ճառագայթների մեթոդով,

յեթե նրանց քանակությունը 1%-ից պակաս է, դժվար է։ Զոլավոր սպեկտրների անալիզի մեթոդը (համեմատ. I գլխ.) յերկատոմյա մոլեկուլներ գոյացնող ելեմենտների համար ավելի զգայուն է, փոքր քանակությամբ իզոտոպներ հայտնաբերելու համար։

Նույն ատոմական կշռի յեվ կարգաթվի միջեվ։ Պրաուտի հիպոթեզի համաձայն՝ հելիումի ատոմը գոյանում է ջրածնի 4 ատոմների միացմամբ։ Այդ ռեակցիայում 0,032 գր. մասսան կորչում է, ինչպես յենթադրվում է վորպես ճառագայթման ենեrգիա։ Այդ նշանակում է, վոր հելիումի կորիզը (α մասնիկը) չափազանց կայուն կոնֆիգուրացիա ունի։ **Յեթե He = 4 (յերբ O = 16), ապա մյուս բոլոր ատոմների հայտնի տեսակների ատոմական կշիռները բավական մոտ կլինեն ամբողջ թվերի։** Յեթե ընդունենք, վոր մյուս ելեմենտների ատոմները կառուցված են ջրածնի ատոմներից, դուրս կգա, վոր ատոմների տարբեր տեսակները գոյանա-

Նկ. 93. Դրական ճառագայթների գոյացումը ծակոտած կաթոդի հետևում։

լիս՝ մասսայի կորուստը բոլոր դեպքերում համարյա միևնույնն է և հավասար է միացող ջրածնի ատոմների մասսայի 0,77%-ին։ Մասսայի այդ կորուստը կոչվում է ծ ր ա ր մ ա ն ե ֆ ֆ ե կ տ։

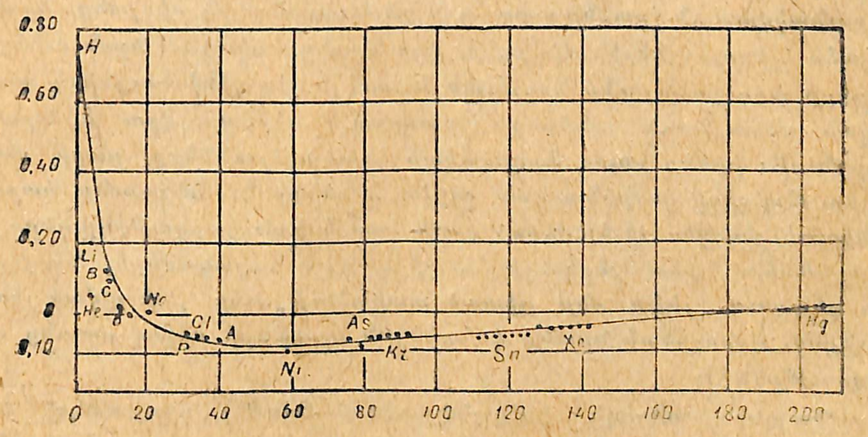
Շատ հիմքեր կան ընդունելու, վոր հելիումից հետո յեկող բոլոր ելեմենտների ատոմները, վորոնք չորսի վրա չեն բաժանվում, բավական փխրուն կերպով կապված կոմպլեքսներ են, գոյացած հելիումի ատոմների և մեկ կամ յերկու և կամ յերեք ջրածնի ատոմների միացումից։ Այդ հայացքը հիմնավորվում է այն բանով, վոր α մասնիկները ռադիոակտիվ քայքայման պրոդուկտներից մեկն են։ Հարկինսը բնության մեջ գտնվող տարբեր ատոմների հարաբերական քանակությունների հիման վրա մի շարք հետաքրքիր յեզրակացություններ է արել, վորոնք հաստատում են այդ հիպոթեզը։ Նա հատկապես ընդգծում է այն փակտը, վոր այն ատոմները, վորոնց կշիռները բաժանվում են չորսի վրա, առանձնապես ավելի հաճախ են պատահում և այդ պատճառով պետք է առանձնապես կայուն լինեն։ Իզոտոպների նկատմամբ, բացի այդ, կարելի յե արտահայտել հետևյալ ընդհանուրությունը.

1) Այն կորիզները, վորոնք զույգ թվով ելեկտրոններ ունեն, ավելի բազմաթիվ են, քան կենտ թվով ելեկտրոններով կորիզները։

2) Կենտ ատոմական կարգաթիվ ունեցող ելեմենտները յերբեմն չեն ունենում ավելի քան յերկու իզոտոպներ և վերջիններիս ատոմական կշիռները սովորաբար իրարից տարբերվում են յերկու միավորով։

3) Ի զ ո բ ա ր ն ե ր ը, այսինքն հավասար ատոմական կշիռ, բայց տարբեր ատոմական կարգաթիվ ունեցող կորիզները, համեմատաբար հազվագյուտ են։

Ծրարման եֆֆեկտի մեծությունը տալիս է ատոմի գոյացման ենեrգիան, այդ պատճառով այդ եֆֆեկտը կարելի յե նկատել վորպես ատոմի կայունության չափ։ Աստոնի կազմած կորը (94 նկ.) այդ տեսակետից շատ հետաքրքրական է։ Նա ցույց է տալիս, վոր միայն 200-ից բարձր ատոմական կշիռ ունեցող ելեմենտները կարող են ռադիոակտիվություն ունենալ։ Ինչպես մենք հետո կտեսնենք, դժվար է պատկերացնել, վոր ռադիոակտիվություն յերևան գա՝ կորիզը միանգամայն անկայուն դառնալուց առաջ։



Նկ. 94. Աստոնի կորը ծրարման եֆֆեկտի համար։

Ատոմական կարգաթիվը, փոքր ատոմական կշիռ ունեցող շատ ելեմենտների համար հավասար է ատոմական կշռի կեսին, իսկ ծանր ելեմենտների համար՝ նա ատոմական կշռի կեսից պակաս է։ Այդ նշանակում է, վոր կորիզում գտնվող ելեկտրոնների թիվը, պրոտոնների թվից առնվազն յերկու անգամ ավելի փոքր է։ Քանի վոր պրոտոնները պետք է միմյանց վանեն, մեկ ելեկտրոն յերևի պետք է ընդունակ լինի յերկու պրոտոններ մեկը մյուսի հետ կապելու։ Այդ պատճառով կորիզում գտնվող ելեկտրոնները կոչվում են կ ա պ ո ղ ե լ ե կ տ ր ո ն ն ե ր։ Ավելի ծանր կորիզներում պահանջվում է մի քիչ ավելի

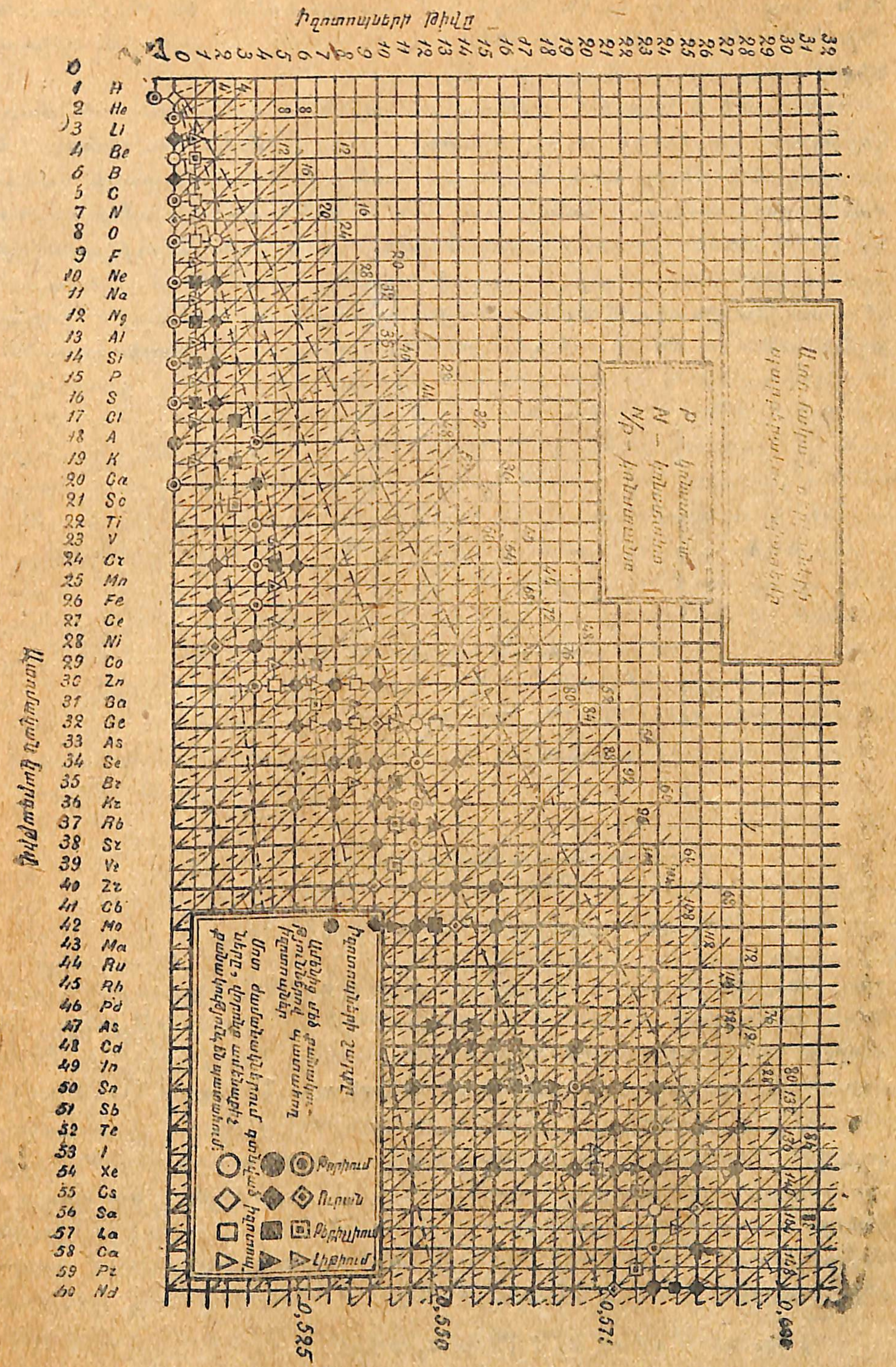
մեծ թվով կապող էլեկտրոններ, թեև այդ պայմանով էլ կորիզը կայուն չի դառնում։ Յեթե Z-ով նշանակենք ատոմական կարգաթիվը, իսկ P-ով ատոմական կշիռը, ապա դժվար չէ տեսնել, վոր ամեն մի կորիզ բաղկացած է P պրոտոններից և P—Z էլեկտրոններից և $Z \leqslant 1/2\, P$։ Հարկինսը գտնում է, վոր իզոտոպների թիվը հավասար է P—2Z-ի։ 95 նկ. դիագրամը ցույց է տալիս այդ մեծությունների հարաբերությունները, տարբեր էլեմենտների իզոտոպների համար գրաֆիկ յեղանակով։

Վորոշ հետազոտողներ յենթադրում են, թե ջրածնի ատոմներից հելիումի և ուրիշ ատոմների կորիզների գոյացման առաջին փուլը ն ե յ տ ր ո ն ի գոյացումն է։ Յեթե պրոտոնն ու էլեկտրոնը, վորոնք պարունակվում են ջրածնի ատոմում, շատ մոտենային միմյանց, նրանք այնպես կչեզոքացնեյին միմյանց, վոր նրանց հակառակ նշան ունեցող լիցքերի ազդեցությունը նույնպես նկատելի չէր լինի նույնիսկ ատոմական մեծություն ունեցող հեռավորությունների վրա և նրանք կկորցնեյին իրենց բոլոր ֆիզիկական հատկությունները, բացի մասսայից։ Այդպիսի կոմբինացիան կոչվել է նեյտրոն։ Նեյտրոնը կարելի յե նկատել վորպես մի էլեմենտ, վորի ատոմական կարգաթիվը զերո յե։ Նեյտրոնները, ըստ յերևույթին, չի կարելի հայտնաբերել նույնիսկ այն դեպքում, յեթե մեր դիտած տարածությունը լեփ լցված լիներ նրանցով, վորովհետև նրանք կանցնեյին նյութերի միջով առանց դիմադրության[1]։

Գայգեր—Նուտտալի օրենքը յեվ Կոնդոն—Գերնեյի ռադիոակտիվ քայքայման թեորիան։ Գայգերի և Նուտտալի գտած էմպիրիկ օրենքը կայանում է նրանում, վոր ռադիոակտիվ քայքայման ընթացքում զատված α մասնիկների էներգիան այնքան ավելի մեծ է, վորքան կարճ է ռադիոակտիվ ատոմի տվյալ տեսակի կիսաքայքայման պերիոդը։ Այդ օրենքը շատ լավ արդարացվում է, սակայն նա վերին աստիճանի հանելուկային է թվում։ Փաստորեն նյութերի ամբողջ վարքը ռադիոակտիվ քայքայման ընթացքում, ինչպես այդ մասին XIV գլխում խոսվեց ռադիոակտիվ քայքայման արագության քննարկ-

[1]) Դրական էլեկտրոնների (պոզիտրոնների), նեյտրոնների հայտնաբերման և ռադիոակտիվ ճառագայթների β—սպեկտրների ուսումնասիրման հետևանքով, կորիզի ստրուկտուրի վերաբերյալ հայացքները խիստ փոխվել են. պետք է կարծել, վոր էլեկտրոնները չեն մտնում կորիզի կազմի մեջ, այլ գոյանում են նրա մոտերքում „Атомное ядро“ сборник статей. I Всесоюзной ядерной конференции, Լենինգրադ—Մոսկվա, 1934, ինչպես և հոդվածաշարքը վերջին տարիների „Успехи физических наук“ և „Успехи химии“ ժուռնալներում)։

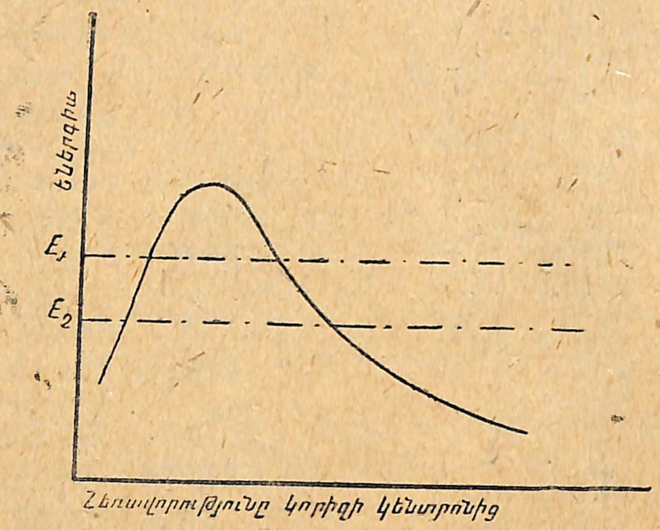
Ռուս. թարգմ. խմբ.



Նկ. 95. Իզոտոպների աղյուսակը ըստ Հարկինսի։

ման կապակցությամբ, միանգամայն հանելուկային է։ Քվանտային մեխանիկային միայն բաժին ընկավ ռադիոակտիվ քայքայման մեխանիզմի ռացիոնալ բացատրությունը տալ։

Կոնդոնի և Գըրնեյի[1]) թեորիան կայանում է հետևյալում։ Ռուդերֆորդի փորձերից մենք գիտենք, վոր α—մասնիկը վանվում է ատոմական կորիզից մի ուժով, վորը փոփոխվում է հակադարձ համեմատական հեռավորության քառակուսուն, քանի դեռ հեռավորությունը 10^{-12} սմ.-ին չի գերազանցում։ Ավելի փոքր տարածությունների վրա արդեն պետք է գործի ձգողական ուժը, վորովհետև, հակառակ դեպքում ռադիոակտիվ ելեմենտները չպետք է կարողանային գոյություն ունենալ։ 96 նկ. մի դիագրամ է, վորը ցույց է տալիս պոտենցիալ էներգիայի կախումը տարածությունից մինչև կորիզի կենտրոնը։



Նկ. 96. α մասնիկի էներգիան կորիզի մոտերքում։

Կորի կառուցման հիմքն է ընդունված այն յենթադրությունը, թե ուժերն այն բնույթն ունեն, վորի մասին մենք նոր խոսեցինք։ Յեթե կորիզում գտնվող α—մասնիկը ε_1 էներգիա ունի, ապա կլասիկական մեխանիկայի համաձայն՝ նա վոչ մի դեպքում չպետք է կարողանար կորիզից հեռանալ։ Նրան հարկավոր կլիներ դրա համար հաղթահարել պ ո տ ե ն ց ի ա լ ի բ ա ր ի յ ե ր ը (պատնեշը), վորի համար նա պետք է էներգիայի բավականաչափ պաշար ձեռք բերած լիներ։ Իսկ ալիքային մեխանիկայի յեզրակացությունների համաձայն, պոտենցիալի բարիյերը այդպիսի անհաղթահարելի արգելք չի ներկայացնում։ Հավանականություն կա, թեև վոչ մեծ, վոր α—մասնիկը թափանցում է այն մարզը, վորտեղ, մեր կլասիկական պատկերացումների համաձայն, նա ընկնել չեր կարող՝ էներգիայի բավականաչափ պաշար չունենալու պատճառով։ α—մասնիկը էներգիայի վորևէ ավելցուկ չի ձեռք բերում, այլ բարիյերով անցնում է (ընդծծվում) իր ունեցած էներգ այով և դուրս պրծնում կորիզից այն էներգիայով, վորը համապատասխանում է ε_1-ին։ Այժմ քննարկենք մի այլ ռադիոակտիվ նյութ, վորի մեջ α—մասնիկը ε_2 էներգիա ունի։ Յեթե ε_2-ը փոքր է ε_1-ից, ապա բարիյերը այդ α—մասնիկի համար ավելի լուրջ արգելք է հանդիսանում և կորիզից α—մասնիկէ հեռանալու հ ա վ ա ն ա կ ա ն ու թ յ ու ն ը պետք է համապատասխանորեն փոքր լինի։ Հետևաբար այն ժամանակամիջոցը, վոր պետք է անցնի նախքան α—մասնիկը կորիզը թողնի, ավելի մեծ կլինի, քան առաջին դեպքում։ Յերբ α—մասնիկին կհաջողվի կորիզից ազատվել, նա կունենա, ինչպես առաջ ε_1-ից փոքր էներգիա՝ ε_2։ Այսպիսով այդ դատողությունները բերում են այն յեզրակացություններին, վորոնք վորակապես համընկնում են Գայգեր-Նուտտալի օրենքի պահանջների հետ։ Նախընթացից պարզ յերևում է, վոր յեթե ատոմը միայն թույլ աստիճանով անկայուն լինի, ապա նրա քայքայման արագությունը այնքան փոքր կլինի, վոր նրա ռադիոակտիվ հատկությունները ընդհանրապես չեն կարող հայտնաբերվել։

Կորիզից դուրս գտնվող էլեկտրոնները։ Չեզոք ատոմի մեջ կորիզից դուրս գտնվող էլեկտրոնների թիվը պետք է հավասար լինի ատոմական կարգաթվին, հետևաբար ատոմի ստրուկտուրը կարելի յե պատկերացնել հետևյալ սխեմայով.

Կորիզ — P պրոտոններ + (P—Z) էլեկտրոններ
արտաքին էլեկտրոններ. — Z էլեկտրոններ։

Բորի թեորիան ատոմի կայունությունը (ստաբիլությունը) բացատրում է այն բանով, վոր յուրաքանչյուր էլեկտրոնին վերագրում է պտտային շարժում մի վորոշ օրբիտով և մի արագությամբ, վոր էլեկտրոնի կենտրոնախույս ուժը ճշտությամբ հավասարակշռում է կորիզի էլեկտրոստատիկ ձգողությանը։

Անորոշության սկզբունքը մեզ թույլ չի տալիս պարզ պատկերացնել էլեկտրոնի շարժումը օրբիտով, վորովհետև օրբիտով շարժվելու համար էլեկտրոնը ժամանակի վորոշ մոմենտներում պետք է գտնվի տարածության վորոշ կետերում, այն ինչ էլեկտրոնի եքզակտ դիրքի (տեղի) մասին ժամանակի և տարածության մեջ խոսելն ընդհանրապես անկարելի յե։ Այդ պատճառով մենք պետք է հրաժարվենք էլեկտրոնի սահմանված շարժման մասին մեր ունեցած պատկերացումներից և դրա փոխարեն տանք էլեկտրոնի միջին հնարավոր դրությունների ս տ ա տ ի ս տ ի կ ա կ ա ն նկարագրությունը։

[1]) Տես նաև Гамов, Zs. f. Phys. **51**, 204 (1928).

Ալիքային մեխանիկա: Կլերկ Մաքսվելի առաջին փայլուն աշխատանքներից հետո անցյալ դարում լույսի ելեկտրոմագնիսական թեորիան մշակվեց այն աստիճան, վոր նրա ոգնությամբ հնարավոր յեղավ հաջող կերպով բացատրել լույսի սովորական բոլոր յերևույթները մանավանդ դիֆֆրակցիայի հետ կապված յերևույթները: Այդ թեորիան այնպիսի ալիքների հետ է գործ ունենում, վորոնց ամպլիտուդները ելեկտրական և համապատասխանորեն, մագնիսական ուժեր են և դրա հետ մեկտեղ ընդունում է, վոր այդպիսի ալիքները տարածվում են մի հիպոթեթիկ միջավայրում, վորը կոչվում է յեթեր: Վերջին 25 տարիների ընթացքում մի շարք հետազոտողներ ուսումնասիրում են այն հարցը, թե արդյոք իրականության մեջ գոյություն ունի՞ այդ միջավայրը՝ յեթերը:

Դրա հետ միասին վերջին տարիներում ավելի արմատական հարց է ծագել՝ ելեկտրոմագնիսական ալիքների իրական գոյության մասին: Յերբ մենք այս կամ այն կերպ դիտում ենք լույսը, մենք էապես էներգիա ենք դիտում: Այդ պատճառով լույսի ինտենսիվության ամեն մի չափում՝ լույսի հետ բերված էներգիայի քանակության չափում է: Սակայն, վորքան մենք ավելի տեղեկացանք ատոմի վարքի մասին, այնքան ավելի ստիպված յեղանք մի անխուսափելի յեզրակացության հանգել. այն, վոր լույսի յերևույթների հետ կապված էներգիան գոյություն ունի վորպես կորպուսկուլներ, վոր մենք այժմ անվանում ենք ֆ ո տ ո ն:

Յերբ լույսի փունջը ցանցից անդրադառնալիս դիֆրակցիայի յե յենթարկվում, այդ ֆոտոնները հետ են մղվում տարբեր ուղղություններով, ըստ այդ ուղղությունների հավանականության: Վորևէ ուղղության հետ կապված հավանականությունը մենք կարող ենք հաշվել, ոգտվելով լույսի ալիքային թեորիայով: Դիֆֆրակցիայի յենթարկված փնջի ինտենսիվությունն ուղիղ համեմատական է լույսի ալիքի ամպլիտուդի քառակուսուն: Լույսի ալիքի ամպլիտուդը ելեկտրական վեկտորի մեծությունն է: Ֆոտոնների թիվը լույսի փնջի մեջ ուղիղ համեմատական է նրա ինտենսիվության: Յեթե մենք գիտենք փնջի սկզբնական ինտենսիվությունը և դիֆֆրակցիոն ցանցի խարակտերիստիկը, ապա ալիքային թեորիայի ոգնությամբ մենք կարող ենք հաշվարկել փնջի ինտենսիվությունը դիֆրակցիայից հետո: Սակայն այն ամենն, ինչ մենք միշտ դիտում ենք դիֆֆրակցիայի յենթարկված լույսի փնջի մեջ, մեկ վայրկյանում տեղափոխված ֆոտոնների թիվն է: Այժմ յեթե գոյություն չունի վոչ մի միջավայր, վորի մեջ լույսի ալիքները տարածվում են և մենք վոչ մի դեպքում այդ ալիքներն անմիջականորեն չենք դիտում, ապա բնականորեն հարց է ծագում, թե արդյոք այդ ալիքները իրականում գոյություն ունեն: Սակայն այդ հարցն ավելի շուտ վերաբերում է փիլիսոփային,

քան ֆիզիկոսին: Վորքան, վոր խոսքը ֆիզիկայի մասին է, լույսի ելեկտրոմագնիսական թեորիան մի մաթեմատիկական թեորիա յե, վորը նկարագրում է լույսի վարքը ընդունելով, վոր ֆոտոնների թվի և ալիքի ամպլիտուդի քառակուսու միջև գոյություն ունի համեմատականություն: Սակայն այն, ինչ վոր մենք իրականորեն դիտում ենք, ներկայացնում է ֆոտոնների թիվը:

Մենք արդեն տեսանք, վոր կատարելապես նույն հարաբերությունը տեղի ունի ալիքի և մասնիկի միջև Շտեռնի փորձերում, վորոնք վերաբերում եյին հելիումի ատոմների դիֆֆրակցիային բյուրեղում: Այստեղ մասնիկը մեզ ծանոթ հելիումի ատոմն է, իսկ ալիքը Դը-Բրոյլի մ ա տ ե ր ի ա յ ի ա լ ի ք ն է, վոր մենք ավելի քիչ ենք ճանաչում: Ալիքների և մասնիկների միջև գոյություն ունի նույնպիսի հարաբերություն, ինչպես և լույսի դեպքում: Ատոմների խտությունը տարածության վորևէ մասում ուղիղ համեմատական է Դը-Բրոյլի ալիքի ամպլիտուդի քառակուսուն այդ մարզում: Դը-Բրոյլի ալիքները, գոնե իրենց ամենապարզ տեսքով սկալյար ալիքներ են, վորոնք ավելի շուտ հիշեցնում են ձայնի ալիքները, քան լույսի ալիքները: Սակայն նրանց ամպլիտուդները չունեն մեզ ծանոթ վորևէ ֆիզիկական մեծության տարչափումները (размерности) ինչպես որինակ, ճնշումը կամ ելեկտրական ուժերը: Բայց և այնպես ամպլիտուդի փոփոխությունները ժամանակի և տարածության մեջ արտահայտվում են նույն տիպի մաթեմատիկական հավասարումներով, վորոնք կիրառվում են մեխանիկական տատանումները նկարագրելու համար: Այսպիսով Դը-Բրոյլի ալիքները ֆիզիկականորեն վոչ ավելի ռեալ են, քան լույսի ելեկտրամագնիսական ալիքները: Սակայն կարևոր է գիտակցել, վոր նրանք և վոչ պակաս իրական են քան լույսի ալիքները:

Մինչև այժմ Դը-Բրոյլի ալիքները քննարկեցինք միայն տարածության մեջ ազատ ատոմի շարժման կապակցությամբ: Սակայն ամենակարևոր կիրառումը Դը-Բրոյլի ալիքները գտնում են՝ ելեկտրոնի շարժումն ատոմի մեջ նկարագրելիս: Այդ շատ բեղմնավոր մեթոդը, վորը թույլ է տալիս նախագուշակել ելեկտրոնների վարքը ատոմում, գործադրության մեջ է մտցրել Շրեդինգերը, վորն արտածել է այժմ այնքան հայտնի՝ Շրեդինգերի անունն ստացած ա լ ի ք ա յ ի ն հ ա վ ա ս ա ր ու մ ը:

Նա մասնակի ածանցյալներով արտահայտված հավասարման սովորական տեսք ունի, բացի այդ, նա պարունակում է միայն մի քանի լավ հայտնի կոնստանտներ, նույնպես և ելեկտրոնի լրիվ և պոտենցիալ էներգիաների մեծությունները: Կասկածից դուրս է, վոր ելեկտրոնի շարժումն ատոմի մեջ արտասովոր բարդ բնույթ ունի. այդ պատճառով մենք կարող ենք սպասել, վոր Շրեդինգերի հավասարումը

նույնպես ավելի բարդ տեսք պետք է ունենա: Սակայն նա դարձյալ ավելի բարդ չէ, քան օրինակ, հավասարումը մեմբրանի մեխանիկական շարժման համար և նույն տեսքն ունի ինչ որ այս վերջին հավասարումը: Շրեդինգերի դիֆերենցիալ հավասարման հնարավոր լուծումները կոչվում են *սեփական ֆունկցիաներ* (eigenfunctons) և ունի այն առանձնահատկությունը, որ էլեկտրոնի լրիվ էներգիան միայն որոշ դիսկրետ նշանակություններ կարող է ընդունել, որի հետևանքով ատոմի մեջ գոյություն ունեն էներգետիկ մակերևույթներ, որոնք կնկարագրվեն VIII գլխում:

Շրեդինգերի հավասարման էքզակտ լուծումը հնարավոր է միայն ամենապարզ ատոմների համար: Բայց և այնպես ստացած արդյունքների հիման վրա հնարավոր է յեղել գուշակել և հասկանալ որևէ ատոմի վարքի առանձնահատկությունների նշանակալի մասը: Ճիշտ լուծումը ստացվել է ջրածնի ատոմի համար. այդ պատճառով շատ օգտակար է ջրածնի ատոմը քննարկել ավելի մանրամասնությամբ:

Ջրածնի ատոմը: Ջրածնի ատոմը բաղկացած է պրոտոնից և էլեկտրոնից: Շրեդինգերի ալիքային հավասարման լուծումը (սեփական ֆունկցիան) ջրածնի ատոմի համար կարելի յե գրել այսպես՝

$$\psi=\frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_0^3}}e^{-\frac{r}{\alpha_0}}, \qquad (2)$$

որտեղ r էլեկտրոնի հեռավորությունն է պրոտոնից, իսկ α_0-ն հավասար է $0,528 \cdot 10^{-8}$ սմ-ի, որը Բորի սկզբնական թեորիայի համաձայն ճշտությամբ հավասար է ատոմում պտտվող էլեկտրոնի օրբիտի շառավղին: ψ կարելի յե համարել որպես *ալիքի մաքսիմալ ամպլիտուդը*: (2) հավասարման մեջ բաց է թողնված ժամանակի ֆակտորը: Ժամանակի ֆակտորի մուծումից հետևում է, որ ψ մեծությունը տատանվում է $+\infty$-ից մինչև $-\infty$ և ընդհակառակը, ինչպես այդ կատարվում է յուրաքանչյուր հարմոնիկ շարժման ամպլիտուդի հետ: Մի կարևոր հանգամանք, որը պետք է ընդգծել, դա այն է, որ ψ փոքրանում է էքսպոնենցիալ կախումով, յերբ աճում է հեռավորությունը կորիզից:

Պատկերացումը էլեկտրոնի մասին որպես դիֆֆուզ ստատիկ լիցքի մասին: Ալիքի և մասնիկի միջև յեղած հարաբերությունը քննարկելիս մենք մի հիմնական յենթադրություն արինք, որ մասնիկների խտությունը տարածության որևէ կետում համեմատական է ալիքի ամպլիտուդի քառակուսուն տարածության նույն մարզում: Ջրածնի ատոմի դեպքում դժվարություններ են ծագում, որովհետև

էլեկտրոնների խտության մասին մենք չենք կարող խոսել, յեթե ընդամենը մեկ էլեկտրոն կա: Մենք այդ նույնպես չէյինք կարող անել դիֆրակցիայի փորձերը քննարկելիս, յեթե բյուրեղին զարկվեր միայն մեկ մասնիկը, անդրադառնալով բոլոր հնարավոր անկյուններից միայն մեկով: Բայց, էլեկտրոնը, որ ջրածնի ատոմում ներկա յե, հավանաբար շարունակ իր տեղը փոփոխում է: Այդ պատճառով էլեկտրոնի խտության փոխարեն մենք կարող ենք մուծել ժամանակի այն հարաբերական տևողության գաղափարը, որի ընթացքում էլեկտրոնը գտնվում է տված որոշակի տեղում: Այդ *հավանականությունը* (քանի որ տեղամնացման հարաբերական հարատևությունը միաժամանակ չափ է հանդիսանում հավանականության, որ էլեկտրոնը ժամանակի որոշ մոմենտում գտնվում է տված կետում), մեր պոստուլատի համաձայն, համեմատական է ψ ամպլիտուդի քառակուսուն (2) հավասարման մեջ: Այդ պատճառով ջրածնի ատոմի հատկությունները մի շարք նպատակների համար միանգամայն բավարար կերպով կարելի յե որոշել, յեթե մենք մեր դատողություններում էլեկտրոնը փոխարինենք բացասական էլեկտրականության համապատասխան քանակությամբ, որը բաշխված է տարածության մեջ անընդհատ կերպով:

Նախընթաց պոստուլատի համաձայն, *էլեկտրոնային մթնոլորտի խտությունը* տրվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$p=\varepsilon\psi^2=\frac{\varepsilon}{\pi\alpha_0^3}e^{-\frac{2r}{\alpha_0}} \qquad (3)$$

որտեղ ε էլեկտրոնի լիցքն է: Կարելի յե պատկերացնել, որ ջրածնի ատոմի էլեկտրոնային մթնոլորտը բաշխված է կորիզի շուրջը գնդաձև տարածության մեջ: Խտությունը այդ տարածության մեջ կորիզից հեռանալիս նվազում է էքսպոնենցիալ[1] օրենքի համաձայն:

Այստեղ հարկավոր է ընդգծել, որ ատոմի պատկերացումը, որպես դրական լիցք, որ շրջապատված է ստատիկական էլեկտրոնային մթնոլորտով կիրառելի յե միայն որոշ նպատակների համար, ինչպես այդ կտեսնենք XVI գլխում:

Ակնհայտ է, որ քիչ առաջ տված ատոմի քննությունը լիովին համաձայնվում է անորոշության սկզբունքի հետ, որքան որ մենք

---

1) ψ արտահայտությունը հաճախ կոմպլեքս թվեր է պարունակում, այդ պատճառով ψ^2-ի փոխարեն ավելի ընդհանուր նշանակություն ունեցող արտահայտություն կլինի $\psi\bar{\psi}$, որտեղ $\bar{\psi}$ ներկայացնում է ψ-ի համալուծ կոմպլեքսային մեծությունը: Մի գրաֆիկ նկարագրության մեթոդի մասին, որի օգնությամբ կարելի յե պատկերել, թե ինչպես շարժվող լիցքը էլեկտրականության անընդհատ բաշխում է առեղծում, տես՝ Van-Vleck, Chem. Rev. V, 467 (1928).

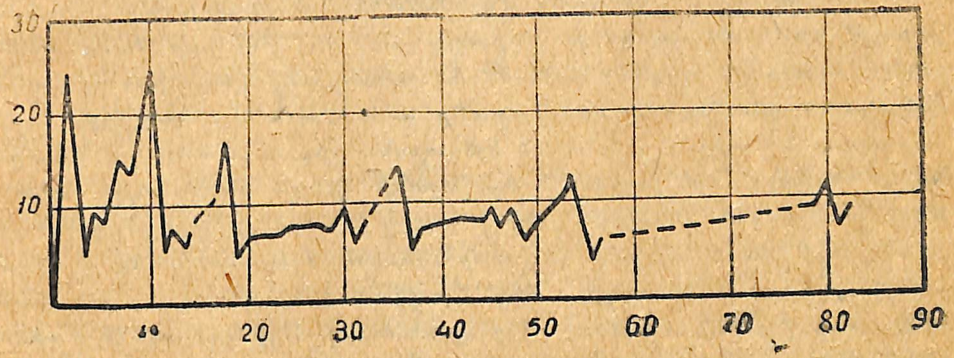
վոչ մի անգամ չենք փորձել լուծել այն հարցը, թե վորտեղ ե գտնըվում ելեկտրոնը ժամանակի վորևե մոմենտում։ Ավելին՝ ելեկտրոնային տատանվող մթնոլորտն անցնում ե անվերջության մեջ։ Կարող ե պատահել, վոր ելեկտրոնը վորոշ ժամանակում գտնվի կորիզից այնքան հեռու մարզում տարածության մեջ, վոր նրա պոտենցիալ եներգիան գերազանցի նրա լրիվ եներգիային։ Այդ նշանակում ե, վոր ելեկտրոնն այդպիսի դրություններում *բացասական կինետիկ եներգիա* ունի։ Առաջին հայացքից կարող ե յերևալ, թե այդպիսի դեպքերում եներգիայի պահպանման սկզբունքը խախտվում ե, սակայն այդ պարադոքսը անորոշության սկզբունքի իլյուստրացիա յե միայն, վորովհետև ժամանակն ու եներգիան մեծություններ են, վորոնք առանձին ելեկտրոնի համար միաժամանակ լիովին եքզակտ չի կարելի սահմանել։

Յեթե մենք ցանկանում ենք եքզակտ կերպով վորոշել ելեկտրոնի եներգիան, ապա մենք պետք ե վերցնենք նրա միջին նշանակությունը ժամանակի մի վորոշ ինտերվալում։ Այդպիսով ստացված մեծությունը միշտ կբավարարի եներգիայի պահպանման որենքին։ Ընդհակառակը, յեթե փորձենք վորոշել ելեկտրոնի եներգիան ժամանակի մի վորևե մոմենտում, մենք բավական զարմանալի արդյունքներ կստանանք, վոր սակայն լրջորեն ընդունել չի կարելի։ Քիչ առաջ շարադրված ատոմի պատկերացման հետևանքներից մեկն այն ե, վոր ատոմին վորոշակի սահման վերագրել չի կարելի, թեև ելեկտրոնային մթնոլորտի խտությունն արհամարհելի յե արդեն կորիզից փոքր հեռավորության վրա։ Այդ հանգամանքից ել կախված են այն դժվարությունները, վորոնք, ինչպես այդ մենք մի քանի անգամ նշեցինք, ծագում են յերբ փորձում ենք ատոմին մի վորոշ շառավիղ վերագրել։ Եֆֆեկտիվ շառավղի մեծությունը, վոր մենք առանձին դեպքերում վորոշում ենք, կախում ունի տված դեպքում կիրառվող չափման մեթոդից։ Այդ պատճառով ատոմի շառավիղը մենք կարող ենք սահմանել միմիայն վորպես մի միջին հեռավորություն կորիզից։

Ելեկտրոնային թաղանթներ։ Ատոմի մեջ մեկը մյուսի հետևից մի քանի ելեկտրոններ մուծելու պրոցեսը պատկերացնելիս, մենք պետք ե սպասենք, վոր յուրաքանչյուր հաջորդ ելեկտրոնի ազդեցությունը լիցքի խտության բաշխման վրա յուրահատուկ կերպով կարտահայտվի։ Մենք կարող եյինք սպասել, վոր ատոմի այն հատկությունները, վորոնք կախված են արտաքին ելեկտրոնների թվից, պետք ե շարունակ փոփոխվեն մի ուղղությամբ ատոմական կարգաթվի հետ։ Հավանորեն ատոմի ամենահիմնական հատկությունը, վորը մենք կարող ենք չափել, *իոնացման պոտենցիալն* ե։ Կորը տված ե 97 նկ.։ Նա ցայտուն արտահայտված պարբերականություն ե ցույց տալիս և վերարտադրում են Մենդելեյեվի աղյուսակի պարբերությունները։ Յուրաքանչյուր պարբերության վերջում գտնվող ելեմենտների կարգաթվերն արտահայտվում են *Ռիդբերգի* հետաքրքրական *շարքով*.

$$
\begin{aligned}
&2\,(1^2) &&= 2\\
&2\,(1^2+2^2) &&= 10\\
&2\,(1^2+2^2+2^2) &&= 18\\
&2\,(1^2+2^2+2^2+3^2) &&= 36\\
&2\,(1^2+2^2+2^2+3^2+3^2) &&= 54\\
&2\,(1^2+2^2+2^2+3^2+3^2+4^2) &&= 86
\end{aligned}
$$

Վերջին պարբերությունը լրիվ չե։ Նկատի ունենալով, վոր այդ շարքերում մեկից հետո յուրաքանչյուր թվանշան կրկնվում ե յերկու անգամ, Ռիդբերգը յենթադրել ե, թե յերկու անգամ պետք ե կրկնվի և 1-ը և վոր հետևաբար ջրածինը ըստ կարգի յերրորդ ելեմենտը պետք ե լինի։



Նկ. 97. Իոնացման պոտենցիալների կորը։

Բացի այդ չարդարացված յենթադրությունից, ատոմների կարգաթվերի մասին արած Ռիդբերգի բոլոր յենթադրությունները լրիվ կերպով հաստատվել են։

Ելեմենտների պարբերականության բացատրությունն առաջին անգամ տվել ե Ջ. Ջ. Թոմսոնը (1904), կռահելով, վոր ելեկտրոններն ատոմներում բաշխվում են կորիզի շուրջը հաջորդական շերտերով կամ թաղանթներով։ Թաղանթի լրացումը նշանակում ե պարբերության վերջը։

Ելեկտրոնային թաղանթների մասին խոսելիս մենք գործ կածենք *ներքին* կամ *արտաքին* թաղանթ արտահայտությունները, սակայն տառացիորեն չպետք ե հասկանալ այդ։ Չի կարելի համարել, թե ելեկտրոնը կորիզից վորոշակի հեռավորության վրա յե գտնվում, թեև իհարկե մի վորոշ միջին հեռավորություն կարող ենք նրան վերա-

դրել: Սակայն առաջին և գլխավոր տարբերությունը թաղանթների միջև—դա ելեկտրոնը կորիզի հետ կապող եներգիայի մեծությունն ե: Ելեկտրոնի համար, որպես զ ե ր ո յ ա կ ա ն ե ն ե ր գ ե տ ի կ վ ի ճ ա կ պայմանական կերպով ընդունված ե այն վիճակը, որի մեջ ելեկտրոնը կորիզից անվերջ մեծ հեռավորության վրա յե գտնվում: Ելեկտրոնն ատոմից հեռացնելու համար, մենք պետք ե նրան որոշ քանակությամբ եներգիա հաղորդենք: Այդ պատճառով ատոմում գտնըվող ելեկտրոնի եներգիային բացասական նշան պետք ե վերագրենք: Միևնույն թաղանթում գտնվող ելեկտրոնները կապված են կորիզի հետ հավասար եներգիայով և արտաքին թաղանթի ելեկտրոնների համար կապի եներգիան ավելի փոքր ե, քան ներքին թաղանթների ելեկտրոնների համար:

Հաջորդ թաղանթները կորիզից սկսած, սովորաբար, նշանակում են K, L, M, N, O, P. Q, տառերով:

Թե ինչպես ե բացատրվում ելեմենտներիհատկությունների տարբերությունը ելեկտրոնների խմբավորմամբ հաջորդական թաղանթներում, կարելի յե պարզել իոնացման պոտենցիալի կորի քննությամբ: Իոնացման պոտենցիալի մեծությունը չափ ե այն աշխատանքի, որը հարկավոր ե ծախսել՝ արտաքին ելեկտրոններից մեկն ատոմից հեռացնելու համար: Նա չափում ե ելեկտրոնի կապի եներգիայի մեծությունն ատոմում: Հելիումի կորիզի լիցքը ջրածնի լիցքից յերկու անգամ ավելի մեծ ե, ուստի հելիումի յերկու ելեկտրոններից յուրաքանչյուրը պետք ե ավելի ուժեղ կապված լինի կորիզի հետ, քան ելեկտրոնը ջրածնի ատոմում: Այդ պատճառով հելիումն ավելի բարձր իոնացման պոտենցիալ ունի: Ուստի մենք կարող ենք սպասել, որ ելեկտրոնների կապի եներգիան լիթիումի ատոմում, որի կորիզը յերեք լիցք ունի, ավելի մեծություն կունենա: Այդ յենթադրությունն արդարացի յե դուրս գալիս միայն յերկու ելեկտրոնների համար, որոնք գտնվում են K թաղանթում: Սակայն իոնացման պոտենցիալի դիտվող մեծությունը վերաբերում ե ամենաարտաքին ելեկտրոնին, իսկ լիթիումի յերրորդ ելեկտրոնը գտնվում ե այն թաղանթում, որի միջին հեռավորությունը կորիզից նշանակալիորեն ավելի մեծ ե: Կուլոնի օրենքի համաձայն՝ կապի ուժը կորիզի հետ պետք ե փոփոխվի հակադարձ համեմատականությամբ հեռավորությանը և, բացի այդ, ներքին յերկու ելեկտրոնները պետք ե արտաքինի վրա վանող ազդեցություն ունենան: Այդ պատճառով լիթիումն ատոմի ավելի փոքր իոնացման պոտենցիալ ունի, քան ջրածինը: Յերբ ելեկտրոնները հաջորդական կերպով մտցվում են L թաղանթը, կորիզի լիցքի աճման համապատասխան իոնացման պոտենցիալը սկսում ե նորից աստիճանաբար աճել: Պարբերականությունը իոնացման պոտենցիալի մեծություններում կախում ունի՝ միջին հեռավորությունը կորիզից հանկարծակի մեծանալուց, յերբ ելեկտրոնն անցնում ե հետևյալ թաղանթը և դրան համապատասխանող կորիզի լիցքի եֆֆեկտիվ նվազումից, շնորհիվ ներքին թաղանթների ելեկտրոնների վարագուրման գործողության:

Պարբերական աղյուսակ: Քիմիական ելեմենտների միջև իրապես գոյություն ունեցող և յերևակայելի փոխհարաբերություններն արտացոլելու նպատակով՝ պարբերական սիստեմի կառուցման բավական մեծ թվով յեղանակներ են առաջադրվել: Գոյություն ունեցող բոլոր փոխհարաբերություններն այդպիսով չի կարելի ցուցաբերել, այդ պատճառով ցանկալի յե թվում սահմանափակվել միայն նմանության ամենահիմնական և ամենակարևոր գծերը յերևան բերելով: Ստորև մեր բերած 46 աղ. միայն աննշան կերպով ե տարբերվում այն դասավորումից, որ իր ժամանակ Յու. Թոմսենը առաջարկել ե: Այստեղ ջրածինը նկատվում ե որպես հալոգեն: Բացի այդ՝ աղյուսակի մի քանի վանդակներն զբաղեցրած են հավասար վալենց ունեցող ելեմենտների խմբերով, ինչպես այդ տեղի ունի հազվագյուտ հողերի ելեմենտների դեպքում:

Ելեկտրոնների բաշխումը թաղանթներում առանձին ելեմենտների համար ավելի լավ ե քննարկել, համեմատելով այն իներտ գազի հետ, որը գտնվում ե այդ պարբերության վերջում, որտեղ տեղավորված ե ելեմենտը: Իներտ գազի բոլոր թաղանթները լցված են ելեկտրոններով, որոնց բաշխումն առանձին թաղանթներում տված ե աղյուսակի առաջին մասում: Առաջին յերեք պարբերություններին համապատասխանում ե ելեկտրոնների պարզ բաշխում: Յուրաքանչյուր ելեմենտի մեջ ելեկտրոնների դասավորությունը նույնն ե, ինչ որ տված պարբերության վերջում գտնվող ազնիվ գազինը, այն տարբերությամբ միայն, որ պարբերության բոլոր ելեմենտներն ավելի քիչ թվով ելեկտրոններ ունեն իրենց ամենից արտաքին թաղանթում: Ելեկտրոնների թիվը արտաքին թաղանթում տված ելեմենտի համար 8-ից փոքր ե մի թվով, որը հավասար ե ազնիվ գազի և այդ ելեմենտի ատոմական կարգաթվերի տարբերությանը:

Չորրորդ պարբերության մեջ դրությունն ավելի բարդ ե: N թաղանթը սկսվում ե կալիումից և կառուցումը ավարտվում ե կալցիումով մինչև յերկու ելեկտրոն: Սկանդիումից սկսած նոր յերևույթ ե դիտվում: Ոգտվելով մի վոչ կատարյալ անալոգիայով, ելեկտրոնային թաղանթը կարելի յե համեմատել մի աղեղի հետ: Ելեկտրոնների միջև գործող վանող ուժերը թույլ չեն տալիս, որ աղեղը փակվի և խոչընդոտում են ելեկտրոնների մուտքը նրա մեջ արտաքին թաղանթից: Սակայն

Աղյուսակ 46: Հարաբերական սիստեմ

Վալենտական էլեկտրոնների թիվը																Էլեկտրոնների կոնֆիգուրացիան ազնիվ գազում						
1	2	3	4	5	6	7	(8)	1	2	3	4	5	6	7 (1)	8 (2)	K	L	M	N	O	P	Q
														H 1	He 2	2						
Li 3	Be 4	B 5	C 6									N 7	O 8	F 9	Ne 10	2	8					
Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14									P 15	S 16	Cl 17	A 18	2	8	8				
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	(Fe Co Ni 26 27 28)	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	2	8	18	8			
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Ma 43	(Ru Rh Pd 44 45 46)	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53	Xe 54	2	8	18	18	8		
Cs 55	Ba 56	(La-Lu) 57—71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	(Os Ir Pt 76 77 78)	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	— 85	Rn 86	2	8	18	32	18	8	
— 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92																	

[La Ce Pr Nd Il Sa Eu Gd Tb Dy Ho Er Tu Yb Lu
57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71]

արտաքին թաղանթներից: Սակայն կորիզի լիցքը աճելիս՝ ձգողական հզոր ուժերի ազդեցության տակ վորոշ ժամանակ էլեկտրոնները արտաքին թաղանթից խորասուզվում են M թաղանթի մեջ և աղեղը փակվում է: Ատոմների ստրուկտուրը՝ M թաղանթի առաջընթաց փակումով, կարելի յե ներկայացնել հետևյալ շարքերով. տիտանի համար՝ 2, 8, 10, 2, վանադիումի համար՝ 2, 8, 11, 2 և քրոմի համար՝ 2, 8, 12, 2:

M թաղանթում 8-ից 18-ը էլեկտրոններ, ըստ յերևույթին, չեն կարող սիմետրիկ և կայուն կերպով դասավորվել այդ պատճառով ուժեղ դրական դաշտի ներկայությամբ (որինակ՝ ոքսիդացնող ատոմի ներկայությամբ) այդ էլեկտրոններից մի-քանիսը, նույնիսկ բոլորը, բացի 8-ից կարող են նորից դուրս պրծնել: Դրանով բացատրվում է այն փակտը, վոր անցողական էլեմենտները կարող են գոյություն ունենալ ոքսիդացման մի քանի աստիճաններով և մեկից մյուսին անցնելը շատ հեշտ է կատարվում: Քանի վոր այդպիսի կառուցման մեջ գտնվող թաղանթներով ատոմների էլեկտրոնի տեղաշարժման համար անհրաժեշտ եներգիան շատ դեպքերում իր մեծությամբ հավասար է տեսանելի լույսի եներգիային, ապա այդ էլեմենտները կլանում են վորոշ հաճախություններ ունեցող լույս: Այդ հանգամանքի շնորհիվ նրանց միացությունները գունավորված են զանազան գույներով, վորոնք բնորոշ են ոքսիդացման զանազան աստիճաններին:

M թաղանթի ավարտման պրոցեսը վերջանում է պղնձի մոտ սրա միավալենտ ձևում, վորտեղ M թաղանթը արդեն 18 էլեկտրոն է պարունակում: Դրանից հետո N թաղանթը շարունակում է լրացվել, մինչև վոր նրա մեջ էլեկտրոնների թիվը հասնում է մաքսիմումի, վորը կրիպտոնի համար հավասար է 8-ի:

Ներքին թաղանթների փակման նման յերևույթ դիտվում է նաև հաջորդ պարբերության մեջ: Իտտրիումից մինչև պալլադիումը լրացվում է N թաղանթը: Նրա մեջ էլեկտրոնների թիվը աճում է 8-ից մինչև 18: Վեցերորդ պարբերության մեջ անցողական էլեմենտների յերկու սերիա գոյություն ունի: Նրանցից առաջինը հազվագյուտ մետաղների խումբն է, վորոնց նմանությունը միմյանց հետ կախում ունի այն բանից, վոր այստեղ նորից N թաղանթի լրացում է կատարվում: Լանթանից լուտեցիումին անցնելիս՝ էլեկտրոնների թիվը մեծանում է 18-ից մինչև 32: Պետք է նկատել, վոր էլեկտրոնները P թաղանթից մտնում են N թաղանթը, անցնելով O թաղանթով՝ առանց վերջինս խախտելու: N թաղանթը 32 էլեկտրոնով լցվելուց հետո սովորական ձևով կատարվում է O թաղանթի փակումը: Այդպիսով էլեկտրոնների թիվը նրանում աճում է 8-ից հաֆնիումի մեջ մինչև 18-ը՝ վոսկու մեջ:

Պարբերական աղյուսակը յեվ ֆիզիկական հատկությունները: Մեծ

թվով ֆիզիկական հատկություններ [պարբերականություն են ցուցաբերում, յեթե նրանց մեծությունները անց են կացվում գրաֆիկի վրա, վորպես ատոմական կարգաթվի ֆունկցիա։ Վորպես փոքրաթիվ որինակներ կարելի յե մեջ բերել ատոմական ծավալները, հալման կետերը, գոլորշիացման ջերմությունները, ջերմունակությունները, ենտրոպիաները և ելեկտրատարությունները։ Ատոմական ծավալների կորը շատ ել ցուցական չե այն պատճառով, վոր իսկական ատոմական ծավալների վորոշումը դժվար ե։ Յեվս ավելի անկանոն ե, քան բոլոր ուրիշ կորերը, հալման կետերի կորը, վորովհետև վորոշ ֆակտորների փոքրագույն փոփոխությունները, վորոնք ազդում են բյուրեղի ստրուկտուրի վրա, բավական մեծ ազդեցություն ունեն հալման կետի վրա։

Ելեկտրոնների բաժանումը։ Մենք արդեն ելեկտրոնները դասավորեցինք խմբերի կամ թաղանթների։ Այդ դասավորումը համապատասխանում ե ֆիզիկոսների գլխավոր քվանտային թվին (n)։ Այսպես n=1, K թաղանթի համար; n=2, L թաղանթի համար; n=3 M թաղանթի համար, և այլն։ Ինչպես առաջ նշվեց ելեկտրոնների այդ դասավորումը կատարված ե ըստ նրանց եներգիայի մեծությունների։ Սակայն այստեղ նկատի չի առնված նրանց եներգիայի պաշարի հարաբերական մեծությունը, վորովհետև եներգիան տված ամեն մի թաղանթի համար փոփոխվում ե ելեմենտից—ելեմենտ։

Յեթե կոպիտ անալոգիայով օգտվելու լինենք, կարող ենք պատկերացնել, վոր գլխավոր քվանտային թիվը վորոշում ե ելեկտրոնի «բարձրությունը» կորիզի մակերևույթից։ Բացի այդ, տված թաղանթում ելեկտրոնի վիճակը վորոշելու համար մենք լրացուցիչ քվանտային թվեր ունենք, վորոնցով վորոշվում ե նրա «լայնությունը և յերկայնությունը»։ Իրոք նրանք ելեկտրոնի պտտման առանցքի որիենտացիան են միայն վորոշում, բայց այդ արդեն մեզ բավական մոտեցնում ե լայնության և յերկայնության գաղափարին ատոմի մեջ, վորտեղ ըստ ժամանակի և տարածության դասավորման գաղափարը չի կարելի ճշտությամբ սահմանել։

Ըստ յերևույթին մի քանի ատոմներում. որինակ՝ ջրածնի ատոմում, ելեկտրոնային մթնոլորտը գնդի սիմետրիա ունի։ Այլ ատոմներում առանցքի սիմետրիա գոյություն ունի, վորի շուրջն ըստ յերևույթին ելեկտրոնի լիցքը պտտվում ե։ Այդ պտտումը համապատասխանում ե ելեկտրոնի շարժման փակ որբիտներով՝ ըստ Բորի թեորիայի, ատոմի նորագույն թեորիայում ելեկտրոնի դիրքի անորոշելիության հետևանքով, ելեկտրոնի շարժումը չի սահմանափակվում վորևե վորոշ որբիտով, բայց ելեկտրոնը կարող ե անկյունային (որբիտալ) մոմենտ ունենալ մի վորոշ առանցքի վերաբերմամբ, վորը հաստատուն (fixed, фиксированное) դիրք ունի տարածության

մեջ։ Ելեկտրոնի անկյունային մոմենտի քվանտումը կատարվում ե ճիշտ նույն ձևով, վորով և մոլեկուլի պտտական շարժման քվանտումը կատարվեց (II գլուխ)։ Յերկու դեպքում ել միևնույն ֆորմուլներով ենք օգտվում։ Յուրաքանչյուր ելեկտրոնի վերագրվում ե մի քվանտական թիվ՝ l, վորը նշանակում ե անկյունային մոմենտի քվանտների թիվը, վոր ելեկտրոնն ունի։ Յեթե n նշանակում ե գլխավոր քվանտական թիվը, ապա այն մեծությունները, վոր կարող ե ընդունել l-ը, տրվում են հետևյալ հավասարմամբ

$$l=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1 \qquad (4)$$

հետևապես ջրածնի ատոմի համար

$$l=0,$$

այդ պատճառով այստեղ ելեկտրոնի լիցքը չի կարող կորիզի վերաբերմամբ անկյունային մոմենտ (որբիտալ իմպուլս) ունենալ։

Տարածական բաժանում։ Ելեկտրական հոսանքը կապված ե մագնիսական դաշտի հետ։ Յեթե հոսանքը հոսում ե վոչ մեծ, բայց փակ շրջուղու մեջ, ապա նրա մագնիսական գործողությունն եկվիվալենտ ե մի փոքրիկ մագնիսի գործողության, վորի առանցքն ուղղահայաց ե այն հարթության, վորով հոսանքը հոսում ե։ Սրանից մոտ 100 տարի առաջ Ամպերը առաջարկել ե մագնիտիզմի մի բացատրություն, վորի համաձայն մագնիտիզմն արդյունք ե փակ ելեկտրական ելեմենտար հոսանքների, վորոնց շրջուղիները (circuits, контуры) ատոմի չափսեր ունեն։

Միանգամայն նույն ձևով ելեկտրական հոսանքն ատոմում, վորն անկյունային մոմենտ ունի վորոշ ձևով ուղղված մի առանցքի վերաբերմամբ, պետք ե ունենա նույն առանցքով ուղղված մագնիսական մոմենտ։ Մագնիսական դաշտում դրված լինելով, այդ առանցքը ինքն իրեն՝ մագնիսական դաշտի ուժագծերին համակերպված որիենտացիայի տենդենց ե ցուցաբերում։ Նրա վարքը համանման ե կոմպասի ասեղի որիենտացիային (կողմնորոշման), սակայն այստեղ յերկու կարևոր տարբերություններ կան։ Կոմպասի ասեղը մագնիսական դաշտում տատանվում ե իր սայրի (առանցքի) վրա, դաշտի ուժագծերի շուրջը, իսկ ելեկտրոնի առանցքը, շարժման քանակության անկյունային մոմենտ ունենալով, դաշտի ուժագծերի վերաբերմամբ պրեցեսսիայի շարժում ե կատարում միանգամայն նույն ձևով, վորով ճոճանակը պրեցեսսիայի շարժում ե կատարում յերկրագնդի ձգողական դաշտում, յերբ նրա շարժումը խախտվում ե։ Կոմպասի սլաքը շփման հետևանքով շուտով հանգստանում ե, իսկ ելեկտրոնի առանցքի պրեցեսսիական շարժումը, շնորհիվ այն հանգամանքի, վոր ատոմային պրոցեսներում շփումը բացակայում ե, շարունակվում ե միշտ։ Բացի այդ, ելեկտրոնի առանցքի պրեցեսսիական շար-

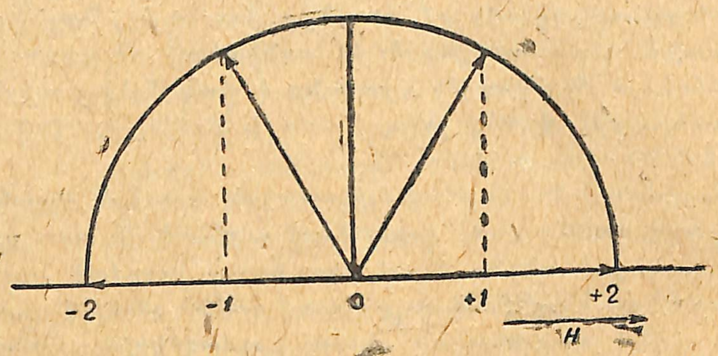
ժումը կատարվում է միայն վորոշ անկյուններով, դաշտի ուղղության վերաբերմամբ: Այդ յերևույթը կոչվում է տ ա ր ա ծ ա կ ա ն ք վ ա ն տ ո ւ մ: Այդպիսի քվանտման եյությունը պարզ է 98 նկարից, այստեղ l-ը շարժման քանակության անկյունային մոմենտի ուղղությունն է (վեկտորը), իսկ H-ը արտաքին դաշտի ուղղությունն է: Այն տարբեր անկյունները, վորոնցով l-ը կարող է պրեցեսսել H-ի վերաբերմամբ, վորոշվում է հետևյալ հավասարումից՝

$$l \cos \Theta = m,$$

վորտեղ m մագնիսական մոմենտն է և կարող է ունենալ հետևյալ նշանակությունները:

$$m = l,\ l-1,\ \ldots - (l-1), -l. \qquad (5)$$

Այլ խոսքով m կարող է ընդունել միմյանցից մեկով տարբերվող բոլոր նշանակությունները, վորոնք ընկնում են՝ +l-ի և —l-ի միջև: Այդ պատճառով m-ի լրիվ թվական նշանակությունը հավասար է 2l+1: 98 նկարի վրա ցույց է տրված l-ի հինգ դիրքեր m-ի համա-



Նկ. 98. Տարածական քվանտումը:

պատասխան նշանակություններով: Քանի վոր ատոմը շարունակ վորևե մագնիսական դաշտի ազդման տակ է գտնվում, ապա մագնիսական փոխազդումներով առաջ յեկած պրեցեսսիայի առկայության հետևանքով, անկյունային մոմենտի վեկտորը՝ միշտ քվանտվում է դաշտի ուղղության վերաբերմամբ:

Ելեկտրոնի յեվ պրոտոնի սպինը: Ելեկտրոնը կարող է պտտվել կորիզի շուրջը որբիտի վրա շարժվելու համանման կերպով: Սակայն, բացի դրանից ելեկտրոնը և պրոտոնը պահում են իրենց, ինչպես կպահեյին, յեթե նրանցից յուրաքանչյուրը պտտվեր իր առանցքի շուրջը: Սպինը՝ ելեկտրոնի (կամ պրոտոնի) պտտական իմպուլսը իր սեփական առանցքի շուրջը, չի կարող փոփոխվել՝ նա միշտ կ ե ս մ ի ա վ ո ր է:

Այդ նշանակում է, վոր պտտման ֆորմուլի մեջ [գլուխ II (19) հավասարում] քվանտային թիվը միշտ հավասար է $^1/_2$-ի: Վորպեսզի ատոմում կատարվող ելեկտրոնի յերկու տեսակ շարժումների մասին խոսելիս շփոթություն չծագի, մենք նրանցից առաջինին կընորոշենք վորպես որբիտալ իմպուլսի կամ շարժման քանակության անկյունային մոմենտ, իսկ յերկրորդը հասարակ կերպով կանվանենք սպին: Սպինն առաջացնում է մագնիսական մոմենտ, վորը արտաքին մագնիսական դաշտի հետ փոխազդման մեջ լինելով, առաջ է բերում սպինի առանցքի պրեցեսսիա արտաքին դաշտի վերաբերմամբ: Անհրաժեշտ է, վոր մենք ուշադրության առնենք սպինի միայն յերկու որիենտացիաներ, այն որիենտացիաները, վորոնց անկյունային մոմենտի կոմպոնենտները դաշտի ուղղությամբ հավասար են +1/2-ի և—1/2-ի, վորոնք համապատասխանում են սպինի վեկտորի զուգահեռ և համապատասխանորեն անտիզուգահեռ որիենտացիաներին:

Քվանտային թվերի բնորոշությունը տարբեր ելեմենտների համար յեվ Պաուլիի սկզբունքը: 47 աղյուսակում մանրամասն կերպով նշանակված է ելեկտրոնների դասավորությունն ատոմում ըստ n-ի և l-ի նշանակությունների: Ելեկտրոնների այդպիսի դասավորությունը ներկա մոմենտում ընդունված է ֆիզիկոսների կողմից: Ելեկտրոնների դասավորությունն ըստ n-ի նշանակությունների համապատասխանում է ելեկտրոնային թաղանթների K, L, M և այն տառերով նշանակելու, վորով մենք օգտվեցինք 46 աղյուսակում: Սպեկտրոսկոպիայում ընդունված նշանակումների համաձայն՝ ելեկտրոնը կոչում են s-, p-, d-..... և այլ ելեկտրոններ, յեթե l-ի նշանակությունը սրանց համար հավասար է 0, 1, 2 և այլն:

Պ ա ու լ ի ի ս կ զ բ ու ն ք ը մի եմպիրիկ կանոն է, բայց և այնպես նա հիմնական նշանակություն ունի: Այդ սկզբունքը կարելի յե արտահայտել այսպես. ատոմի մեջ կարող են գոյություն ունենալ միայն յերկու ելեկտրոններ, վորոնց յերեք քվանտային թվերը n, l և m հավասար նշանակություններ ունեն և այդ յերկու ելեկտրոնները պետք է իրարից տարբերվեն իրենց սպինների հակադիր որիենտացիայով դաշտի ուղղության վերաբերմամբ: Սպինների կոմպոնենտները համապատասխանորեն հավասար են $s=+^1/_2$ և $s=-^1/_2$: Պաուլիի սկզբունքի մի ուրիշ արտահայտությունը պնդում է, թե ատոմում կարող է գոյություն ունենալ միայն մեկ ելեկտրոն, վորը չորս քվանտային թվերի՝ n, l, m և s-ի համար տրված նշանակությունները ունի: Քվանտային թվերի այդ սկզբունքը սահմանափակում է ելեկտրոնների թիվը, վորոնք կարող են տված ելեկտրոնային թաղանթում ներկա գտնվել: Որինակի համար քննենք L (n=2) թաղանթը: Այստեղ L-ը կարող է ունենալ միայն 0 կամ 1 նշանակությունները: Մենք արդեն տեսանք,

Աղյուսակ 47

Էլեմենտ	Ատոմական համարը	K	L		M			N		Նորմալ թերմ	V_1
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p		
H	1	1								$^2S_1$	13,54
He	2	2								$^1S_0$	24,48
Li	3	2	1							$^2S_1$	5,37
Be	4	2	2							$^1S_0$	9,29
B	5	2	2	1						$^2P_1$	8,28
C	6	2	2	2						$^3P_0$	11,22
N	7	2	2	3						$^4S_2$	14,50
O	8	2	2	4						$^3P_2$	13,56
F	9	2	2	5						$^2P_2$	18,6
Ne	10	2	2	6						$^1S_0$	21,46
Na	11	Նեոնի կոնֆիգուրացիան			1					$^2S_1$	5,12
Mg	12				2					$^1S_0$	7,61
Al	13				2	1				$^2P_1$	5,96
Si	14				2	2				$^3P_0$	8,14
P	15				2	3				$^4S_2$	13,3
S	16				2	4				$^3P_2$	10,31
Cl	17				2	5				$^2P_2$	13,0
A	18				2	6				$^1S_0$	15,68
K	19	Արգոնի կոնֆիգուրացիան						1		$^2S_1$	4,32
Ca	20							2		$^1S_0$	6,09
Sc	21						1	2		$^2D_2$	6,57
Ti	22						2	2		$^3F_2$	6,80
V	23						3	2		$^4F_2$	6,76
Cr	24						5	1		$^7S_3$	6,74
Mn	25						5	2		$^6S_3$	7,40
Fe	26						6	2		$^5D_4$	7,83
Co	27						7	2		$^4F_5$	7,81
Ni	28						8	2		$^3F_4$	7,64
Cu	29	Արգոնի կոնֆիգուրացիան					10	1		$^2S_1$	7,69
Zn	30						10	2		$^1S_0$	9,35
Ca	31						10	2	1	$^2P_1$	5,97
Ge	32						10	2	2	$^3P_0$	7,85
As	33						10	2	3	$^4S_2$	(10)
Se	34						10	2	4	$^3P_2$	9,48
Br	35						10	2	5	$^2P_2$	11,64
Kr	36						10	2	6	$^1S_1$	13,94

Էլեմենտ	ատոմական համարը	Էլեկտրոնների թիվը ներքին թաղանթներում	N		O			P	Նորմալ թերմ	Vi
			4d	4f	5s	5p	5d	bs		
Rb	37	Կրիպտոնի կոնֆիգուրացիան			1				$^2S_1$	4,16
Sr	38				2				$^1S_0$	5,67
Y	39		1		2				$^2D_2$	6,5
Zr	40		2		2				$^3F_2$	
Nb	41		4		1				$^6D_1$	
Mo	42		5		1				$^7S_3$	7,35
Ma	43		6		1				$^6D_5$	
Ru	44		7		1				$^5F_5$	7,7
Rh	45		8		1				$^4F_5$	7,7
Pd	46		10						$^1S_0$	8,28
Ag	47	Պալլադիումի կոնֆիգուրացիան			1				$^2S_1$	7,54
Cd	48				2				$^1S_0$	8,95
In	49				2	1			$^2P_1$	5,76
Sn	50				2	2			$^3P_0$	7,37
Sb	51				2	3			$^4S_2$	8,35
Te	52				2	4			$^3P_2$	8,7
J	53				2	5			$^2P_2$	10,2
Xe	54				2	6			$^1S_0$	12,08
Cs	55	(1s—4d=46)			(5s—5p=8)			1	$^2S_1$	3,88
Ba	56							2	$^1S_0$	5,19
La	57						1	2	$^2D_2$	5,5
Ce	58			1			1	2	$^3H_4$	6,9
Pr	59			2			1	2	$^4K_6$	5,8
Nd	60			3			1	2	$^5L_6$	6,3
Il	61			4			1	2	$^6I_5$	
Sa	62			5			1	2	$^7K_4$	6,6
Eu	63			6			1	2	$^8H_2$	
Cd	64			7			1	2	$^9D_2$	
Tb	65			8			1	2	$^8H_9$	6,7
Dy	66			9			1	2	$^7K_{10}$	6,8
Ho	67			10			1	2	$^6L_{10}$	8
Er	68			11			1	2	$^5L_{10}$	
Tu	69			12			1	2	$^4K_9$	
Yb	70			13			1	2	$^3H_6$	7,1
Lu	71			14			1	2	$^2D_2$	

Էլեմենտ	Ատոմական համարը	Էլեկտրոնների թիվը ներքին թաղանթներում	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Նորմալ թերմ		Vi
Hf	72	(1s—5p=68)	2		2					$^3F_2$	
Ta	73		3		2				$^4F_2$		
W	74		4		2					$^3D_0$	8,1
Re	75		5		2				$^6S_3$		
			6		1					$^6D_5$	
Os	76		6		2				$^5D_4$		
			7		1					$^5F_5$	
Ir	77		7		2				$^4F_5$		
			8		1					$^4F_5$	
Pt	78		8		2				$^3F_4$		9,2
			9		1					$^3D_3$	
			10						$^1S_0$		
Au	79	(1s—5d=78)			1					$^2S_1$	9,20
Hg	80				2				$^1S_0$		10,39
Tl	81				2	1				$^2P_1$	6,08
Pb	82				2	2			$^3P_0$		7,39
Bi	83				2	3				$^4S_2$	7,25
Po	84				2	4			$^3P_2$		
—	85				2	5				$^2P_2$	
Rn	86				2	6			$^1S_0$		
								1			
—	87	(1s—5d=78)			(6s—6p=8)			2	$^1S_0$	$^2S_1$	
Ra	88						1	2			
Ac	89						1	2	$^3H_4$	$^2D_2$	
Th	90			1			2	2			
							1	2	$^4K_6$	$^3F_2$	
Pa	91			2			3	2			
							1	2	$^5L_6$	$^4F_2$	
U	92			3			4	2			
										$^5D_0$	

վոր l-ի ամեն մի նշանակության համար m-ը կարող է $2l+1$ նշանակություններ ունենալ: m-ի յուրաքանչյուր նշանակության համար կարող են յերկու ելեկտրոններ գոյություն ունենալ, վորոնցից մեկն ունի $s=+^1/_2$, իսկ յերկրորդը՝ $s=-^1/_2$: Այդ պատճառով էլ կարող են գոյություն ունենալ յերկու ելեկտրոններ, վորոնց համար $l=0$: Յեթե $l=1$, m կարող է յերեք նշանակություններ ունենալ $(+1,0,-1)$ և համապատասխան m-եր կարող են ունենալ դարձյալ յերկու ելեկտրոններ: Հետևապես $l=1$ նշանակություն կարող են ունենալ 6 ելեկտրոններ: Այսպիսով L թաղանթում կարող են ներկա լինել վոչ ավելի քան 8 ելեկտրոններ: Այդ մաքսիմալ թիվը լրանում է նեոնի մեջ: 47 աղյուսակը տալիս է ելեկտրոնների դասավորումն առանձին ելեկտրոնային թաղանթներում, ըստ Պաուլիի սկզբունքի: Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, արգոնից հետո յեկող ելեմենտը՝ կալիումը M թաղանթում կարող է ունենալ 9 ելեկտրոններ, 2 s—ելեկտրոններ, 6 p—ելեկտրոններ և 1 d-ելեկտրոն: Սակայն կալիումի մեջ սկսում է լրացվել միայն N թաղանթը: Ելեկտրոնների այդ թաղանթը մտնելը շարունակվում է և կալցիումի մեջ, բայց սկանդիումից սկսած՝ M թաղանթի կառուցումը շարունակվում է և ելեկտրոնների թիվը նրա մեջ հասնում է Պաուլիի սկզբունքից բղխող սահմանին: Բոլոր ազնիվ գազերի մեջ արտաքին ելեկտրոնային թաղանթը միայն 8 ելեկտրոն է պարունակում: Այստեղից պարզ է, վոր ազնիվ գազերի ատոմի ստրուկտուրը լրիվ կերպով չի վորոշվում Պաուլիի սկզբունքով:

Ատոմի մագնիսական հատկությունները: Բորի մագնետոնը: *Վերը արդեն հիշվեց, վոր Ամպերը այժմվանից շատ առաջ մագնիտիզմը բացատրել եր ատոմային կամ մոլեկուլար հոսանքների գոյությամբ: Սակայն վերջին ժամանակներում միայն ցույց տրվեց, վոր մագնիսական մոմենտի առկայությունն ատոմի մեջ պայմանավորվում է շարժման քանակության անկյունային մոմենտի գոյությամբ ելեկտրոնում: Բորը նշել է, վոր յեթե ելեկտրոնն անկյունային մոմենտ ունի, վորի կոմպոնենտը դաշտի ուղղությամբ հավասար է $mh/2\pi$, նա պետք է մագնիսական մոմենտ ունենա, վորը հավասար է՝*

$$\mu=\frac{e}{2m_0c}\cdot\frac{mh}{2\pi}: \qquad (6)$$

Այստեղ՝ m-ը մագնիսական քվանտային թիվն է, e/m_0—ելեկտրոնի լիցքի հարաբերությունն է նրա մասսային, իսկ c—լույսի արագությունն է:

Յերբ $m=1$, Բորի մագնետոնն ունի հետևյալ մեծությունը:

$$\mu=\frac{eh}{4\pi m_0c}: \qquad (7)$$

Մյուս կողմից, մագնիսական մոմենտը, վորը պայմանավորվում է ելեկտրոնի պտտումով սեփական առանցքի շուրջը, e/m_0c անգամ ավելի մեծ է, քան սպինը: Վերջինս հավասար է $1/2\ h/2\pi$. այդ պատճառով, սպինից առաջացած մագնիսական մոմենտը հավասար է

$$\mu=\frac{eh}{4\pi m_0c}. \qquad (8)$$

այսինքն ունի նույն մեծությունը, ինչ վոր և մագնիսական մո-

մենտը, վորը կապված է կորիզի շուրջը էլեկտրոնի կատարած պտըտման հետ, յերբ շարժման քանակության անկյունային մոմենտը հավասար է 1 քվանտի։

Էլեկտրոնային թաղանթը կոչվում է փակ, յեթե նա պարունակում է Պաուլիի սկզբունքով թույլատրած բոլոր էլեկտրոնները։ Ամեն մի փակ էլեկտրոնային թաղանթի համար մագնիսական մոմենտը պետք է հավասար լինի զերոյի, վորովհետև էլեկտրոնների մագնիսական մոմենտները լրիվին միմյանց չեզոքացնում են։ Փակ թաղանթների այդ հատկությունը հեշտ է ցույց տալ օրինակով, վերցնելով դրա համար թեկուզ նեոնը։ Նեոնում K թաղանթը միայն յերկու էլեկտրոններից է կազմված։ Սպինի առկայությամբ պայմանավորված նրանց մագնիսական մոմենտները միմյանց չեզոքացնում են։ Ճիշտ նույնպես և L թաղանթի վեց էլեկտրոնների սպինները զույգ-զույգ կերպով միմյանց կչեզոքացնեն։ Այդ վեց էլեկտրոններից յերկուսի անկյունային մոմենտի կոմպոնենտը $m=1$, մյուս յերկուսի համար՝ $m=0$ և վերջապես վերջին զույգի համար՝ $m=+1$։ Հեշտ է տեսնել, վոր մագնիսական մոմենտները յուրաքանչյուր զույգում միմյանց չեզոքացնում են։ Չնայելով, վոր վերջին թաղանթը արգոնի և մյուս ազնիվ գազերի մեջ վերջնականապես կառուցված չէ, այնուամենայնիվ վերը բերված հայացքը ճիշտ է և նրանց համար, վորովհետև նրանք բոլորն էլ 2 s—էլեկտրոններից և 6 p—էլեկտրոններից բաղկացած միևնույն խմբավորումներն ունեն արտաքին թաղանթում։ Յեթե թաղանթում ավելի քան 8 էլեկտրոններ են գտնվում, վոչ մի խմբավորումով մագնիսական մոմենտը, վորպես կանոն, չի կարող զերոյի հավասար դառնալ, քանի դեռ էլեկտրոնների թիվը 18-ի չի հասել։ Վոչ մի կասկած չի կարող լինել, վոր 8 էլեկտրոններից բաղկացած խմբի համար բնորոշ զարմանալի կայունությունը, վոր հատուկ է ազնիվ գազերին, նշանակալի չափով կախված է այն բանից, վոր այդտեղ մագնիսական մոմենտը հավասար է զերոյի։

Ելեմենտների սպեկտրալ թերմերը։ Նախորդ դատողություններից հետևում է, վոր ներքին էլեկտրոնային թաղանթները փակ թաղանթներ են և վորպես այդպիսիք զերոյի հավասար մագնիսական մոմենտի համազոր ունեն։ Ընդհակառակը, մենք կարող ենք սպասել, վոր ատոմի կամ իոնի արտաքին թաղանթը պետք է մագնիսական մոմենտ ունենա, բացի այն դեպքերից, յերբ նա բաղկացած է 2, 8 կամ 18 էլեկտրոններից։ Ընդհանրապես այդ էլ դիտվում է իրականում։ Արտաքին թաղանթը բնորոշող մեծությունների անկյունային մոմենտների համազորների, սպինների և այլ բոլոր զանազան նշանակությունները ներկայացնելու համար, սպեկտրոսկոպիստները մի շարք սիմվոլներ են առաջարկել։ Էլեկտրոնների շարժման քանակի անկյունային մո-

մենտի լրիվ համազորը կորիզի վերաբերմամբ նշանակվում է գլխատառերով՝ S, P, D, F, G և այլն։

Այդ սիմվոլների նշանակությունները բացատրում է 48 աղյուսակը։

Աղյուսակ 48

	S	P	D	F	G	H
L=	0	1	2	3	4	5

Գլխատառերի վերից ձախ կողմում գրվում են այն թվերը, վորոնք ցույց են տալիս 2s+1-ի թվական նշանակությունները, վորտեղ s ներկայացնում է առանձին էլեկտրոնների սպինների գումարը. 2s+1 արտահայտությունը ցույց է տալիս սպեկտրալ թերմերի մ ու լ տ ի պ լ ե տ ու թ յ ու ն ը։ Այսպես՝ ատոմը վորի սպինների գումարը հավասար է 1/2-ի, սպեկտրալ դուբլետներ է տալիս։ Յեթե սպինների գումարը հավասար է 1-ի, սպեկտրի մեջ յերևան են գալիս տրիպլետներ և այլն։ Ինչպես մենք հետո կտեսնենք այդ թիվը անմիջական կապ ունի ատոմի վալենցի հետ։ Վերջապես, շարժման քանակի անկյունային մոմենտի և սպինների վեկտորական գումարման միջոցով ստացվում է համազոր վեկտոր, վորը բնութագրում է ատոմն ամբողջությամբ։ Այդ վեկտորը սովորաբար նշանակվում է J տառով։ Նրա նշանակությունները գրվում են թերմի սիմվոլը ներկայացնող գլխատառի ներքևում՝ աջ կողմից։

Այդ նշանակումների իմաստը պարզ դարձնելու համար, քննենք թթվածնի նորմալ թերմը, վորը նշանակվում է $^3P_2$ սիմվոլով։ Նա կարդացվում է «տրիպլետ P յերկու» և ասում է մեզ, վոր թթվածնի մեջ սպինների գումարը հավասար է մեկ միավորի, շարժման քանակի որբիտալ անկյունային մոմենտի համազորը հավասար է մեկ միավորի, իսկ շարժման քանակի անկյունային մոմենտի լրիվ համազորը հավասար է յերկու միավորի։

Ատոմի «ն ո ր մ ա լ» թ ե ր մ ը վերաբերում է էլեկտրոնների ամենակայուն բաշխմանը ատոմի մեջ, յերբ ատոմը գտնվում է գազային վիճակում, մեկուսացած ուրիշ ատոմներից, վորովհետև միայն այս պայմանում է գծային սպեկտր ստացվում։

Սովորական վիճակում կարծր կամ հեղուկ էլեմենտների համար նույնպես և յերկու կամ մի քանի ատոմներից բաղկացած մոլեկուլներ ունեցող էլեմենտների համար, քիմիկոսի տեսակետից մեկուսացած ատոմի վիճակը հազիվ թե նորմալ համարվի։ Ատոմների նորմալ թերմերը ցույց է տված 47 աղյուսակում։ Վորևէ ատոմի նորմալ թերմը լիակատար կերպով կարելի յե վորոշել նրա սպեկտրի անալիզի հիման վրա, սակայն 47 աղյուսակում բերած թերմերի մի քանի նշանակու-

թյուններն ստացվել են ավելի շուտ թեորիաբար, քան եքսպերիմեն-տալ ճանապարհով: Նորմալ թերմերի կիրառումն՝ ամենից պարզ և կարճ յեղանակն է ատոմական սպեկտրների ուսումնասիրության միջոցով հանդես բերված հատկությունները նկարագրելու համար:

49 աղյուսակում տված են պարբերական սիստեմի առաջին տասն ելեմենտների համար լրիվ ելեկտրոնային փորմուլները, ինչպես և նորմալ թերմերը:

Աղյուսակ 49: Առաջին տասն ելեմենտների ելեկտրոնային փորմուլները.

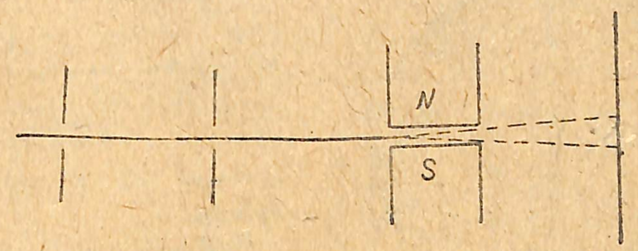
H	1s	$^2S_1$
He	$1s^2$	$^1S_0$
Li	$1s^2$ 2s	$^2S_1$
Be	$1s^2$ $2s^2$	$^1S_0$
B	$1s^2$ $2s^2$ 2p	$^2P_1$
C	$1s^2$ $2s^2$ $2p^2$	$^3P_0$
N	$1s^2$ $2s^2$ $2p^3$	$^4S_2$
O	$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$	$^3p_2$
F	$1s^3$ $2s^2$ $2p^5$	$^2p_2$
Ne	$1s^2$ $2s^3$ $2p^6$	$^1S_0$

Ելեկտրոնային փորմուլներում տառերից առաջ բերված թվանշանները գլխավոր քվանտային թիվն են ցույց տալիս, տառերը, վերը (եջ 212) բերած նշանակումների համաձայն տալիս են l-ի նշանակությունները, իսկ տառերի աջ կողմից գրված ցուցիչները տալիս են այն ելեկտրոնների թիվը, վորոնք n-ի և l-ի նույն նշանակությունն ունեն: Օրինակ՝ թթվածնի ատոմն առաջին թաղանթում պարունակում է զերո որբիտալ անկյունային մոմենտ ունեցող յերկու ելեկտրոններ, յերկրորդ թաղանթում՝ զերո որբիտալ անկյունային մոմենտ ունեցող յերկու ելեկտրոններ և յերրորդ թաղանթում չորս ելեկտրոններ, վորոնց որբիտալ անկյունային մոմենտները հավասար են մեկ միավորի:

Ատոմական մագնետիզմը: Շտերն-Գերլախի փորձը: Սպեկտրալ թերմերը տալիս են անկյունային մոմենտի քվանտային թվերը և սպինները, նույնպես և նրանց համազորները ատոմի համար: Ատոմի մագնիսական մոմենտը հաշվարկելու համար, այդ մեծությունները անհրաժեշտ է բազմապատկել վորոշ փակտորներով, վորոնց նշանակությունը տալիս է մեզ քվանտային մեխանիկան: Այդ հաշվարկումը չափազանց բարդ է այստեղ շարադրելու համար. բավական է ասել, վոր նա բերում է այն յեզրակացության, վոր բոլոր այն ատոմները, վորոնց մեջ J-ն զերոյից տարբեր է, պետք է մագնիսական մոմենտ ունենան: Այդ նշանակում է, վոր մագնիսական մոմենտ ցուցաբերում են բոլոր այն ելեմենտները, վորոնց ատոմական կարգաթվերը կենտ են,

նույնպես և զույգ ատոմական կարգաթիվ ունեցող մի քանի ելեմենտներ:

Այդ յեզրակացությունը հաստատվել է Շտերնի կատարած գեղեցիկ փորձով: Դրա հետ միասին նրա փորձերը ծառայում են, վորպես տարածական քվանտման յերևույթի դեմոնստրացիա: Այդ ուղղությամբ առաջին փորձերը Շտերնը կատարել է արծաթի ատոմների մոլեկուլար փնջի վրա, ոգտագործելով աշխատանքի նույն ձևը, ինչ վոր II գլխում նկարագրված փորձում է (նկ. 99): Արծաթի ատոմների փունջը բաց է թողնվել ուժեղ մագնիսական դաշտի միջով: Արծաթի ատոմի համար նորմալ վիճակն արտահայտվում է $^2S_1$ թերմով, այդ պատճառով տարածական քվանտման կանոնի համաձայն, մագնիսական դաշտում նա պետք է որիենտովի զուգահեռ կամ ան-



Նկ. 99. Ատոմների փնջի տրոհումը Շտերն-Գերլախի փորձում:

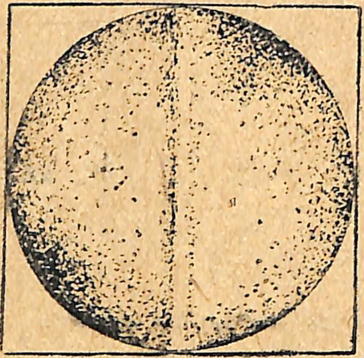
տիզուգահեռ դիրքում: Այդ դրություններից յուրաքանչյուրի մեջ մոտավորապես միահավասար թվով ատոմներ են որիենտվում: Մագնիսի բևեռներից մեկը սեպաձև է յեղել. այդ պատճառով նրա սուր ծայրի մոտ դաշտը մեծ լարվածություն է ունեցել: Արդյունքն այն է յեղել, վոր զուգահեռ դիրքում որիենտված ատոմները գրավվել են, իսկ անտիզուգահեռ դիրքում որիենտված ատոմները, վանվել են. այդ հանգամանքի հետևանքով սկզբնական փունջը բաժանվել է յերկու փնջերի, վորոնք եկրանի վրա տվել են անցքի կրկնակի պատկեր (նկ. 100): Յերկու պատկերների միջև յեղած հեռավորության և ուրիշ հայտնի փակտորների հիման վրա, հնարավոր է յեղել հաշվարկել արծաթի ատոմների մագնիսական մոմենտը: Թերևս Շտերն-Գերլախի փորձի ամենակարևոր կիրառումը ջրածնի ատոմի[1]) մագնիսական մոմենտի վորոշումն է յեղել: Քանի վոր այս դեպքում ելեկտրոնը մոմենտ չունի, ապա մագնիսական մոմենտի գոյությունը ցույց է տալիս ելեկտրոնային սպինի գոյությունը:

Բնականորեն հարց է ծագում, թե ինչու նշանակալի մասսայով

[1]) Phillips a. Taylor, Phys. Rev., **29**, 309 (1927).

վերցրած նյութերը սակավ են մագնիսական հատկություններ ցույց տալիս, չնայելով, որ էլեմենտներից ավելի քան կեսի ատոմները մագնիսական հատկություններ ունեն։ Այդ փաստը բացատրվում է այն բանով, որ ատոմները միանալիս մոլեկուլների և բյուրեղների, դասավորվում են այնպես, որ նրանց մագնիսական մոմենտները իրար չեզոքացնում են։

Իոնացման պոտենցիալի մեծությունը և նրա հետ կապված հատկությունները։ Այս գլխում արդեն մենք ցույց տվինք, որ ատոմի ամենակարևոր ֆիզիկական հատկությունը նրա իոնացման պոտենցիալն է։ Վերջինս մենք սահմանեցինք որպես աշխատանք, որն անհրաժեշտ է էլեկտրոնը մեկ ատոմից հեռացնելու համար, պայմանով, որ վերջինս գազային վիճակում է և մեկուսացված է ուրիշ ատոմներից։ Դրանով հասկացվեց, որ էլեկտրոնը հեռանում է ու անցնում անվերջություն, բայց անվերջությունն ատոմի համար միլիմետրի մի փոքրիկ մասն է միայն։



Նկ. 100 Ջրածնի ատոմների փնջի տրոհումով գոյացած պատկերը։

Ամենայն հավանականությամբ իոնացման պոտենցիալի ամենից ավելի ճշգրիտ մեծությունը կարելի յե հաշվարկել սպեկտրոսկոպիկ տվյալների միջոցով։ Այնուամենայնիվ, նրա անմիջական որոշումը էլեկտրոնական հարվածների օգնությամբ բավական ուսանելի փորձ է։ Այդ փորձում կիրառվող ապարատի սխեման տված է 101 նկարում։ Էլեկտրոնների աղբյուրը մի շիկացրած լար է A, որը ծառայում է որպես կաթոդ։ Էլեկտրոնին արագացնող մի լարվածություն V_A կիրառվում է լարային ցանցին G, որի միջով լարից էլեկտրոնը պոկվելուց հետո, անցնելով, էլեկտրոնը լրացուցիչ կինետիկ էներգիա յե ձեռք բերում։ Յեթե այդպիսով էլեկտրոնը բավական կինետիկ էներգիա յե ձեռք բերում, ապա ընդհարվելով ատոմի հետ իոնացնում է վերջինս, սրանից մի էլեկտրոն դուրս հանելով։ Պրոցեսի մեխանիզմը կարելի յե ներկայացնել հետևյալ հավասարմամբ՝

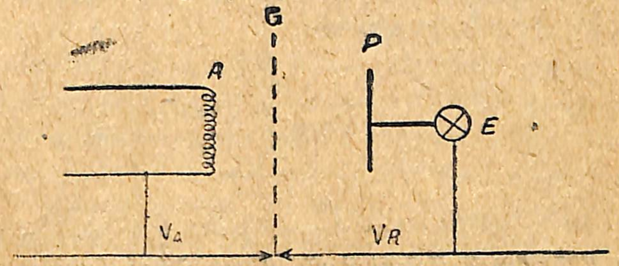
$$X + E^{-} = X^{+} + 2E^{-}։ \qquad (9)$$

Ընդհարման հետևանքով գազում մեկ իոնի (էլեկտրոնի) փոխարեն յերեք իոններ են գոյանում, և այդ հանգամանքի շնորհիվ գազի

էլեկտրահաղորդությունն աճում է։ Այդ պատճառով պոտենցիալի կրիտիկական մեծությունը կարելի յե որոշել գազի էլեկտրահաղորդության հանկարծական աճմամբ, ցանցի հետևի տարածության մեջ ($GV_R P$)։

Այդպիսով որոշված իոնացման պոտենցիալը ատոմի արտաքին թաղանթում գտնվող էլեկտրոններին է վերաբերում։ Կանխորեն արդեն կարելի յե նախատեսել, որ ատոմի քիմիական հատկությունները պետք է որոշի նրա արտաքին էլեկտրոնային թաղանթը, ինչ որ և հաստատվում է իրականում։ Այդ պատճառով արտաքին թաղանթը վալենտական էլեկտրոնների թաղանթ է կոչվում։ Էլեմենտի սովորական գծային սպեկտրները ծագում են այդ թաղանթի էլեկտրոնների գրգռումի հետևանքով։

Կորիզի էֆեկտիվ լիցքը։ Արտաքին թաղանթում գտնվող էլեկտրոնը գրավվում է մի ուժով, որը որոշվում է Կուլոնի օրենքով [IX գլ. հավասարում *(1)*]։ Միաժամանակ էլեկտրոնը վանվում է ատոմում գտնվող բոլոր էլեկտրոնների կողմից և վանողական ուժերը նույնպես հպատակվում են Կուլոնի օրենքին։ Ատոմի իոնացման պոտենցիալը կարելի կլիներ հաշվել, յեթե մեզ հայտնի լիներ էլեկտրոնների ճիշտ դասավորումը ատոմում։ Սակայն մենք վոչ միայն չգիտենք այդ դասավորումը այլ բացի այդ՝ նա անփոփոխ չի մնում։ Յեթե ընդունենք, որ բոլոր էլեկտրոններն այնպես են դասավորված, որ նրանց գործողությունը համարժեք է կորիզում կենտրոնացված մի բացասական լիցքի գործողության, ապա կարող ենք սահմանել կորիզի էֆֆեկտիվ լիցքը՝ Z^* հետևյալ արտահայտությամբ․



Նկ. 101. Այն գործիքի սխեման, որով չափվում է իոնացման պոտենցիալը գազերում՝ ցածր ճնշման տակ։

$$Z^* = Z - S \qquad (10)$$

Այստեղ Z ատոմի կորիզի կարգաթիվն է, իսկ S արտահայտում է վանող գործողությունը ատոմում գտնվող բոլոր էլեկտրոնների բացի մեկից, որի համար կորիզի ձգողական (գրավման) ույժը հաշվարկում ենք։ S մեծությունը կոչվում է *վարագուրման էֆֆեկտ* (эффект экранирования serecning effect)։

Էլեկտրոնական լրացված թաղանթներն ունեն սֆերիկ սիմմետրիա. այդ պատճառով նրանք կարող են դիտվել վորպես մի վորոշ սֆերայում անընդհատորեն բաշխված բացասական էլեկտրականության մի լիցք, վորքան վոր խոսքը վերաբերում է նրանց գործողությանը մի էլեկտրոնի վրա, վոր կորիզից մեծ հեռավորության վրա յե գտնըվում: Այդպիսի լիցքավորված սֆերան նույն գործողությունն է անում, ինչ վոր յեթե նրա ամբողջ լիցքը կենտրոնացած լիներ կորիզում: Հետևաբար լրացված ներքին թաղանթների վարագուրման եֆֆեկտը կարելի յե համարել հավասար նրանց մեջ գտնվող էլեկտրոնների թվին: Արտաքին թաղանթների էլեկտրոնների պայմանավորած վարագուրման եֆֆեկտը չի կարելի հեշտությամբ հաշվարկել: Այն դեպքում, յերբ արտաքին թաղանթները գնդային սիմմետրիա չունեն, ատոմի կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքը պետք է փոփոխվի՝ կորիզից հաշված հեռավորության և ուղղության հետ:

Յեթե կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքը միանգամայն սահմանված մեծություն լիներ, ապա իոնացման պոտենցիալը կարելի կլիներ հաշվարկել Կուլոնի որենքով.

$$Ve=\int_{r_0}^{\infty}\frac{Z^*e^2\,dr}{r^2}=\frac{Z^*e^2}{r_0}, \qquad (11)$$

վորտեղ r_0 միջին հեռավորությունն է կորիզի և էլեկտրոնի միջև նորմալ վիճակում: Ալկալական մետաղների համար Z^* միանգամայն վորոշակի մեծություն պետք է ունենա, վորովհետև այստեղ արտաքին թաղանթում միայն մեկ էլեկտրոն է գտնվում: Բայց այդ դեպքում r_0 չեզոք ատոմի շառավիղն է, վորի չափերն այնքան էլ հեշտ խնդիր չէ: Մյուս կողմից քլորի ատոմի համար կարելի յե օգտագործել իոնի շառավղի մեծությունը 13 աղյուսակից, բայց այդ դեպքում Z^* արդեն լիովին վորոշակի նշանակություն չունի:

Ուժային դաշտն ատոմի շուրջը: Չեզոք ատոմը շրջապատող ուժային դաշտը պայմանավորված է բացասական և դրական լիցքերից կոմբինված գործողությամբ: Այդպիսի դաշտի լարվածությունը նվազում է հակադարձ համեմատությամբ հեռավորության յերրորդ կամ նույնիսկ ավելի բարձր աստիճաններին: Էլեմենտների մեծամասնության գազային վիճակում մեկուսացված չեզոք ատոմները ընդունակ են էլեկտրոն գրավելու և այդպիսով իոնի վիճակն անցնելու: Քվանտային մեխանիկայի օգնությամբ հաշվարկած էներգիայի փոփոխությունը այդ ռեակցիայում, վորը ջրածնի համար արտահայտվում է

$$H+E^-=H^-, \qquad (12)$$

հավասարումով, պետք է վոր մոտ—17000 կալորիա լինի: Այդ էներգիան կոչվում է ջրածնի խնամակցություն էլեկտրոնի հետ: Փորձեր են արվել նույնպես հալոգենների խնամակցությունն էլեկտրոնի հետ հաշվարկելու համար, բայց նրանք բավարար արդյունք չեն տվել: Ազնիվ գազերը էլեմենտների յերևելի օրինակներ են, վորոնք էլեկտրոնի հետ խնամակցություն չունեն:

Յեթե ատոմի քիմիական ակտիվության քննությամբ սահմանափակվենք միայն, ապա կտեսնենք, վոր այդ ակտիվությունը պայմանավորված է կորիզի դրական լիցքով, վորը ատոմի պերիֆերիայում դրական դաշտ է ստեղծում: Հետևաբար, միանգամայն տրամաբանական է յերևում դասավորել ատոմները ըստ իրենց պերիֆերիայի դաշտերի ինտենսիվության: Այսպես, Նատրիումի ատոմը թույլ դրական ատոմ է, իսկ քլորի ատոմը ընդհակառակը ուժեղ դրական է: Դրականության գաղափարի այսպիսի կիրառումը, կարող է շփոթում առաջ բերել էլեկտրադրական և էլեկտրաբացասական գաղափարների մեջ: Սակայն այդ տերմինների կիրառումը նատրիումին և քլորին նշանակում է միայն, վոր աղ գոյացնելիս Նատրիումի ատոմը տալիս է դրականորեն լիցքավորված իոն, իսկ քլորի ատոմը՝ բացասականորեն լիցքավորված իոն: Յեթե հետագայում նման դեպքերում մենք միշտ օգտագործենք «էլեկտրադրական» և «էլեկտրաբացասական» և վոչ «դրական» և «բացասական» արտահայտությունները, ապա դժվար թե այդ բանից վորևէ թյուրիմացություն ծագի: Դեպի ստորին աջ անկյունն ուղղված անկյունագծերով պարբերական աղյուսակը բաժանվում է գոտիների, վորոնց մեջ գտնվող էլեմենտները դրականության աստիճանով շատ թե քիչ միմյանց նման են: Աղյուսակի այդ բաժանումը գոտիների արտահայտում է այն հանրածանոթ փաստը, վոր աղյուսակի վերին աջ անկյան մեջ գտնվող էլեմենտները վոչ-մետաղներ են և թթու գոյացնող են այսինքն՝ ուժեղ դրական են: Ընդհակառակը ստորին ձախ անկյունում գտնվող էլեմենտները մետաղներ են և հիմքեր գոյացնող, ուրիշ խոսքով՝ թույլ դրական են:

Պերիֆերիայի դաշտի ինտենսիվությունը Կուլոնի որենքով համեմատական պետք է լինի՝

$$\frac{Z^*e}{r_0^2}:$$

Էլեկտրոնների վարագուրող եֆֆեկտը մենք կարող ենք արհամարհել միայն այն դեպքում, յերբ նրանք արտաքին թաղանթում են գտնվում: Այն դեպքում Z^* պետք է հավասար լինի արտաքին թաղանթում գտնվող էլեկտրոնների թվին, այսինքն վալենտական էլեկտրոնների թվին՝ N_v: Դրանով r_0-ն վորոշելու դժվարությունը իհարկե

չի վերանում։ Զպետք է կարծել, թե ատոմի շառավիղն աճում է էլեկտրոնային թաղանթների թվի համեմատականությամբ, վորովհետև կորիզի լիցքի աճումը ձգտում է էլեկտրոնային թաղանթները ավելի մոտ քաշել կորիզին։ Բայց և այնպես, յեթե մենք համեմատում ենք հավասար թվով վալենտական էլեկտրոններ ունեցող ատոմները, միանգամայն ակնհայտ է դառնում, վոր ատոմի շառավիղը պետք է աճի թաղանթների թվի աճման հետ։ Մոտավորապես կարելի յե ընդունել, վոր

$$r_0^2 \backsim N_s,$$

վորտեղ N_s էլեկտրոնային թաղանթների ընդհանուր թիվն է։ Այն ժամանակ դաշտերի ինտենսիվությունն ատոմի շուրջը պետք է փոփոխվի

$$\frac{N_v}{N_s}$$

հարաբերության համեմատականությամբ, ինչ վոր լիովին արդարացվում է յերկու դրական էլեմենտներ համեմատելիս, վորոնք պարբերական սիստեմի միևնույն սյունակում կամ միևնույն շարքում են գտնվում չհաշվելով, իհարկե, անցողական էլեմենտները։ Հնարավոր է, վոր հատկությունների ամենալավ չափը, վորն այժմ քննարկում ենք, իոնացման պոտենցիալն է։ Սակայն նույնիսկ նա էլ լիովին չի բավարարում, վորովհետև իոնացման պոտենցիալը վիճակի փոփոխման էներգիայի չափ է, վորը առնչություն չունի սովորական քիմիական ռեակցիաների հետ։ Այնուամենայնիվ ամփոփելով բոլոր վերն ասածը, պետք է ընդգծել, վոր ատոմի քիմիական հատկությունները նշանակալի կերպով կախված են ատոմի դրականությունից. այդ հատկությունն իր հերթին կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքի և եֆֆեկտիվ շառավղի պարզ ֆունկցիա յե։

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1) Ալիքային ֆունկցիան ջրածնի ատոմի համար տրվում է հետևյալ հավասարմամբ

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

վորտեղ $a_0 = 0{,}528 \cdot 10^{-8}$ սմ.։ Հաշվարկել այն միջին հեռավորությունը, վորը գոյություն ունի էլեկտրոնի և կորիզի միջև ջրածնի ատոմում։

2) Ընդունելով, վոր էլեկտրոնի լիցքը դիֆֆուզ կերպով բաշխված է տարածության մեջ, հաշվարկել պրոտոնի և էլեկտրոնի պոտենցիալ էներգիան՝ $\frac{e_1 e_2}{r}$, ինտեգրելով ψ^2 ամբողջ տարածությամբ։

3) Ջրածնի ատոմի էներգիան 13,54 վոլտ—էլեկտրոն է։ Հաշվել էլեկտրոնի հարաբերական տևողությունն այն մարզում, վորը բնորոշվում է բացասական կինետիկ էներգիայով։

ԳԼՈՒԽ XVI

ՄՈԼԵԿՈՒԼ

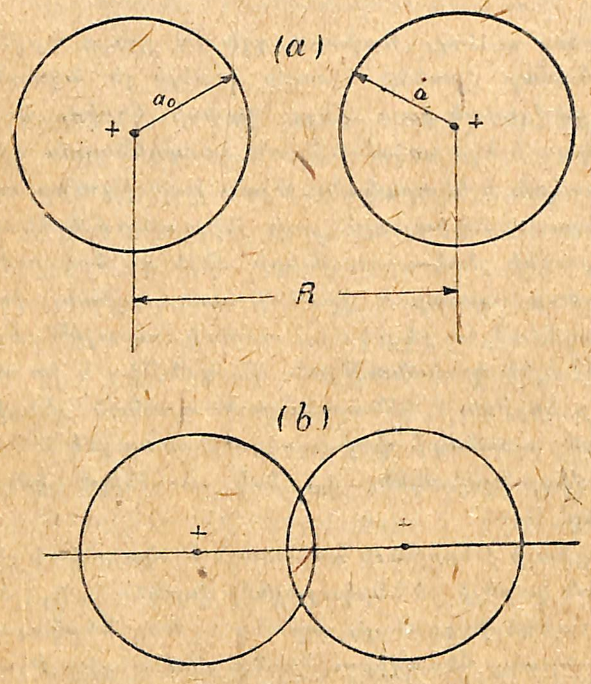
Ատոմների միջեվ գործող ուժերը։ Նախորդ գլխում ցույց տրվեց, վոր շատ նպատակների համար ջրածնի ատոմը կարելի յե նկատել, վորպես դրականորեն լիցքավորված շատ փոքր չափսի կորիզ, վորը շրջապատված է բացասական էլեկտրականության համակենտրոն գընդաձև թաղանթով։ Բացասական էլեկտրականության խտությունը այդ թաղանթում նվազում է եքսպոնենցիալ որենքով, յերբ աճում է հեռավորությունը կորիզից։ Ջրածնի յերկու ատոմների միջև գործող ուժերի բնույթը պարզելու համար հարմար է ջրածնի ատոմը դիտել վորպես մի մասնիկ, վորը կազմված է յ ե ր կ ու ստրուկտուրային էլեմենտներից՝ բացասական էլեկտրականության թաղանթից և իր մեծությամբ դրան հավասար կորիզում կենտրոնացած դրական լիցքից։ Քննենք յերկու իրար նման ատոմների փոխազդեցությունը (նկ 102 a)։ Գնդաձև թաղանթի շառավիղը նշանակենք a_0, իսկ ատոմների կենտրոնների հեռավորությունը՝ R։

Էլեկտրական պոտենցիալի թեորիայի համաձայն էլեկտրական լիցքերի մի սիստեմի էներգիան կարելի յե ներկայացնել վորպես $e_1 \cdot e_2/r$ ձևի բոլոր հնարավոր մեծությունների գումար, վորտեղ e_1 և e_2 ներկայացնում են լիցքերը, իսկ r—նրանց հեռավորությունը միմյանցից։ Իհարկե էներգիայի նշանը կախված է այն բանից, թե e_1 և e_2 լիցքերի նշանները միևնույն են, թե՞ տարբեր։ Այդ պատճառով ջրածնի յերկու ատոմների այդ յերկու էլեմենտների փոխազդեցությամբ պայմանավորված պոտենցիալ էներգիան պետք է գումարվի այն մեծություններից, վորոնք բնորոշում են առաջին ատոմի էլեկտրոնային թաղանթի փոխազդեցությունը յերկրորդ ատոմի կորիզի և էլեկտրոնային թաղանթի հետ և նույն մեծություններից՝ առաջին ատոմի կորիզի համար։ Այդ պատճառով պոտենցիալ էներգիան կարելի յե ներկայացնել չորս մեծություններից կազմված գումարի ձևով։

Միևնույն ատոմի կորիզի և էլեկտրոնային թաղանթի միջև փոխազդեցությունն արտահայտվում է ատոմում բոլորովին նույն ձևով, ինչպես և մոլեկուլի մեջ. այդ պատճառով մոլեկուլի գոյացման պրո-

ցեսի մեր ելեմենտար քննարկման մեջ մենք նրանով չենք զբաղվելու: Ելեկտրոստատիկ պոտենցիալի թեորիայի կիրառումը գնդաձև ելեկտրոնային թաղանթներին ցույց է տալիս, վոր ելեկտրականության լիցք կրող միասեռ գնդաձև թաղանթը, իրենից դուրս գտնվող լիցքի վերաբերմամբ իրեն պահում է այնպես, ինչպես կպահեր, յեթե նրա ամբողջ լիցքը կենտրոնացված լիներ թաղանթի կենտրոնում մի կետում: Թաղանթի ներսում գտնվող լիցքի վրա թաղանթը վոչ մի ազդեցություն չի գործում:

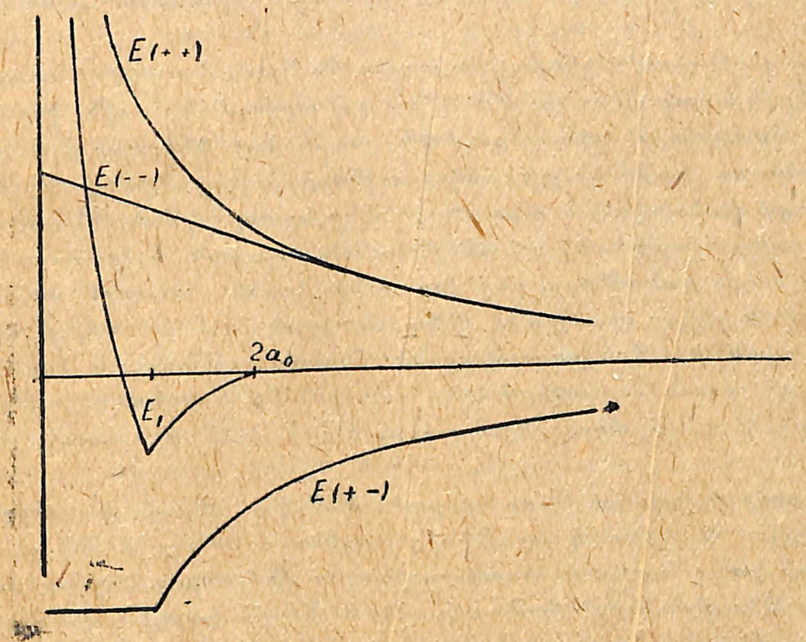
Նախ քննենք այն դեպքը, յերբ ատոմները գտնվում են մեծ հեռավորության վրա միմյանցից այնպես, վոր $R > 2a_0$: Այս դեպքում յերկու բացասական թաղանթներն իրենց պահում են այնպես, ինչպես կպահեյին, յեթե նրանց լիցքը կենտրոնացած լիներ համապատասխան ատոմի կորիզի մեջ. այդ պայմանում վանող և ձգող ուժերը լրիվին չեզոքացնում են միմյանց: Այդ պատճառով պոտենցիալ եներգիան հավասար է զերոյի: Սակայն յեթե յենթադրենք թե դրականորեն լիցքավորված կորիզները կոշտ ամրացված չեն ելեկտրոնային թաղանթի կենտրոնում, այլ կարող են շատ թե քիչ ուժեղ կերպով տեղաշարժվել (նկ. 102 a), ապա վերը բերած դատողությունն արդեն ճիշտ չի լինի: Այսպիսի տեղաշարժերը, կարելի յե համարել վորպես ատոմի պոլյարացում, վորը XIII գլխում (նկ. 84) նկարագրվածին լրիվին նման է: Այդպիսի պոլյարացումը կարելի յե քվանտային մեխանիկայի հիման վրա նախատեսել վորպես յերկու ատոմների փոխազդեցության արդյունք, իսկ վորովհետև հականուն լիցքերը կարող են ավելի մոտենալ միմյանց, քան համանուն լիցքերը, ապա այդ պատճառով առաջ



Նկ. 102 Ելեկտրոստատիկ ուժերը յերկու հիպոթետիկ ատոմների միջև:

են գալիս ձգողական ուժեր: Նույնպիսի բնույթ ունեն նաև վան-դեր վաալսյան ձգողական ուժերը մոլեկուլների միջև (II գլ.): Վերջին ժամանակներս ցույց է տրվել, վոր այս ուժերը փոփոխվում են հակադարձ համեմատականությամբ մոլեկուլների միջև յեղած հեռավորության վեցերորդ աստիճանին:

Հետևյալ դեպքը, վոր պետք է մենք քննենք, բնորոշվում է այն բանով, վոր $R < 2a_0$, բայց $R > a_0$. (նկ. 102 b): Այստեղ յերկու ելեկտրոնային թաղանթները փոխադարձաբար թափանցում են մեկը մյուսի մեջ: Այսպիսի թափանցման կամ ինչպես մենք ասելու յենք՝ թա-



Նկ. 103. Ենէրգետիկ դիագրամը յերկու հիպոթետիկ ատոմների համար:

ղանթների վերարկման արդյունքը լինում է այն, վոր վանման ույժն ելեկտրոնային թաղանթների միջև աճում է, վորովհետև առաջին ելեկտրոնային թաղանթը չի ներգործում յերկրորդ ատոմի թաղանթի այն մասի վրա, վորը թափանցել է առաջին թաղանթի ներսի տարածության մեջ: Այդպիսով ատոմներից մեկի կորիզի և յերկրորդի ելեկտրոնային թաղանթի միջև ձգողական ույժը վոչ միայն չի նվազում, այլ ընդհակառակը, վորոշ չափով աճում է. այդ պատճառով յերկու ատոմները ձգում են միմյանց և ատոմների միջև հեռավորությունը նվազելուց ձգողական ույժը աճում է մինչև այն ժամանակ, յերբ $R = a$: Այն դեպքը, յերբ $2a > R > a$, իրագործվում

է այն մոլեկուլներում, վորտեղ ատոմները կապված են վալենտական ուժերով։ Ակներևորեն վալենտական ուժերը, համենայն դեպս մասամբ կարելի յե բացատրել էլեկտրոնային թաղանթների վերարկմամբ (перекрывание)։

Յեթե $R<a_0$, ապա առաջին ատոմի կորիզն ընկնում է յերկրորդ ատոմի էլեկտրոնային թաղանթի ներսը, և ընդհակառակը։ Այս դեպքում ձգողական ուժերը առաջին ատոմի կորիզի և յերկրորդ ատոմի էլեկտրոնային թաղանթի միջև բոլորովին անհետանում են, մինչդեռ վանող ուժերը շարունակում են աճել R-ի նվազման հետ։ Դրա հետևանքով յերևան են գալիս հզոր վանող ուժեր, վորոնք խանգարում են յերկու ատոմներին միաժամանակ գրավելու միևնույն տարածությունը։

Այս վանող ուժերը նյութին տալիս են նրան հատուկ անանցանելիության հատկությունը։ 103 նկարում տրվում են այն կորերը, վորոնք գրաֆիկորեն պատկերում են պոտենցիալ էներգիայի փոփոխությունները յերկու հիպոթետիկ ատոմների փոխազդեցության դեպքում, յերբ փոփոխվում է տարածությունը նրանց կենտրոնների միջև՝ R-ը։ Այս հիպոթետիկ ատոմներն ունեն դրական և բացասական լիցքերի նույն քանակները, ինչ վոր ունի ջրածնի ատոմը, սակայն բացասական լիցքը սրանց մեջ կենտրոնացված է a_0 շառավղով գընդաձև թաղանթի մեջ։ a_0-ն էլեկտրոնի հեռավորությունն է կորիզից ջրածնի ատոմում։ Հարկավոր է նշել, վոր ատոմների փոխազդեցության համազոր էներգիան արտահայտող կորը (E_1) ունի մինիմում, յերբ $R=a_0$։

Ջրածնի մոլեկուլը։ Վերը բերած մեթոդը, վորով պարզեցված տիպի յերկու հիպոթետիկ ատոմներից բաղկացած մոլեկուլի մեջ յեղած ատոմների կապը և սրանց հեռավորությունը միմյանցից հաշվարկվում են, այս մեծությունների համար տալիս է նույն կարգի նշանակություններ, ինչ վոր նրանք իսկապես դիտվում են ջրածնի մոլեկուլի համար։ Այս հաշվարկումը կարող է լավ պատկերացում տալ այն մասին, թե ինչպես են ծագում ձգող և վանող ուժերը։ Սակայն նա դեռևս բավարար չե ջրածնի մոլեկուլը բնորոշող կոնստանտները վորոշելու համար։ Մեր քննարկած ատոմն իրական ատոմի խիստ պարզեցրած մոդելն է։ Ջրածնի ատոմի մեջ էլեկտրոնի լիցքը բաշխվում է գնդաձև շերտերով, վորոնց մեջ լիցքի խտությունը շառավղի մեծացման հետ նվազում է էքսպոնենցիալ որենքով։ Դրա հետևանքով գրեթե ամբողջ լիցքը կենտրոնանում է կորիզի մոտերքում։ Յերբ ջրածնի յերկու ատոմներ մոտենում են միմյանց այնքան, վորքան տարածություն կա նրանց միջև ջրածնի մոլեկուլի մեջ, նրանց էլեկտրոնների լիցքերը շատ աննշան չափով են ծածկում միմյանց։ Լիցքերի վերարկ-

մամբ պայմանավորված ձգողական ուժը չափազանց փոքր է և կազմում է ջրածնի մոլեկուլի մեջ ատոմների կապի լրիվ էներգիայի փոքր մասը։ Այստեղից պարզ է, վոր ջրածնի մոլեկուլի մեջ կապի էներգիայի համար մենք պետք է ուրիշ բացատրություն ունենանք։

Փոխանակման յերևույթներ։ Վորպեսզի բացատրել ջրածնի յերկու ատոմների այն փոխազդեցության բնույթը, վորի շնորհիվ ջրածնի մոլեկուլը գոյանում է, անհրաժեշտ է հրաժարվել XV գլխ. առաջարկված ատոմի մոդելից, վորտեղ բացասական էլեկտրականությունն անընդհատ կերպով բաշխված է համարվել։ Այժմ անհրաժեշտ է էլեկտրոնը նկատել վորպես կետային լիցք, վորը շարժվում է կորիզը շրջապատող ուժային դաշտում և իր շարժման մեջ յենթարկվում է XV գլխի (2) հավասարման ալիքային ֆունկցիային։ Այս ֆունկցիան ցույց է տալիս, վոր ψ-ի բացարձակ նշանակությամբ տրվող վորոշ հավանականություն կա, վոր էլեկտրոնը կշարժվի տված r հեռավորության վրա կորիզից։ Հետևաբար, յեթե մենք ունենք միմյանցից նշանակալի հեռավորության վրա գտնվող ջրածնի յերկու ատոմներ, ապա, թեև շատ փոքր, բայց հաշվարկելի հավանականություն կա, վոր ատոմներից մեկին պատկանող էլեկտրոնը կգտնվի յերկրորդ ատոմի գրաված ծավալում։ Դրա հետ միասին վորոշ հավանականություն կա, վոր միաժամանակ յերկրորդ ատոմին պատկանող էլեկտրոնը կանցնի առաջին ատոմին։ Էլեկտրոնների այսպիսի փոխանակում հեշտ է պարզ պատկերացնել, սակայն նա պատահում է վոչ շատ հաճախ։ Յեթե ատոմները միմյանց մոտենում են, փոխանակումը տեղի յե ունենում հետզհետե ավելի հաճախ, բայց այստեղ դժվարություն է ծագում, յերբ ուզում են պրոցեսը պատկերացնել։ Նույնիսկ այն դեպքում, յեթե մենք կարողանայինք էլեկտրոնները և կորիզները տեսնել, ապա կորիզները բավականաչափ միմյանց մոտեցնելիս, մենք դժվարությամբ կկարողանայինք վորոշել, թե ժամանակի տվյալ մոմենտում դիտվող էլեկտրոնը վոր կորիզին է պատկանում։ Այնուամենայնիվ, յերբ կորիզները նույնիսկ այնքան մոտ են միմյանց, վոր էլեկտրոնների փոխանակման պրոցեսը դժվար է ակնառու կերպով պատկերացնել, նրա փոխանակման գոյության մասին մատնանշում են վորոշ ֆիզիկական յերևույթներ։

Այն ֆակտը, վոր էլեկտրոնների փոխանակումը կատարվում է չափազանց հաճախ, պետք է ունենա յերկու հետևանք։ Առաջին հետևանքն այն է, վոր էլեկտրոնի շարժումը պետք է ուժեղ կերպով գրգռվի այնպես, վոր նրա՝ տվյալ տեղում գտնվելու հավանականությունը XV գլխ. (2) հավասարմամբ արդեն չի կարող վորոշվել։ Այդ միևնույն է թե, ասել, վոր յերբ էլեկտրոնն անցնում է մեկ ատոմից մյուսին հաճախ, այն ֆունկցիան, վորով էլեկտրոնի տարածության վորո-

չակի կետում գտնվելու հավանականությունն արտահայտվում է, այլև չի կարող գնդաձև սիմմետրիա ունենալ ատոմներից յուրաքանչյուրի կորիզի վերաբերմամբ։ Հավանականությունը, վոր տվյալ ատոմում գտնվելով ելեկտրոնը վորոշակի դիրք է գրավում, արդեն կախում ունի նաև յերկրորդ ատոմից յելնող ելեկտրոստատիկ ուժերից։

Հաճախակի փոխանակման յերկրորդ հետևանքն այն է, վոր յերկու ելեկտրոնների շարժման մեջ յերևան է գալիս վորոշ սինխրոնիզմ, վորն արտահայտվում է այն բանով, վոր նրանք այլևս չեն կարող շարժվել մեկը մյուսից անկախ։ Ավելին՝ նրանց շարժման մեջ կարող է տեղի ունենալ յերկու տեսակի սինխրոնիզմ։ Առաջին դեպքում ելեկտրոնները շարժվում են այնպես, վոր միաժամանակ յերկու կորիզների միջև գտնվում են կամ յերկու ելեկտրոնները կամ նրանցից վոչ մեկը։ Այսպիսի դասավորությունը նշանակում է, վոր յուրաքանչյուր մոմենտում անմիջականորեն մոտ են գտնվում միմյանց միևնույն նշան ունեցող լիցքերը և յերկու ատոմների փոխազդեցության համազոր ուժը վանման ուժ է։ Սինխրոնիզմի յերկրորդ դեպքի համար բնորոշ է այն, վոր կորիզների միջև յուրաքանչյուր տված մոմենտում գտնվում է միայն մեկ ելեկտրոն. դրա հետևանքը՝ ատոմների միջև ձգողական ուժի ծագելն է, վորի շնորհիվ ջրածնի կայուն մոլեկուլ է գոյանում։

Վերը բերած հետևանքները մաթեմատիկական ձևակերպմամբ արտահայտել են Հայտլերը և Լոնդոնը, վորոնք այդ յեղանակով կարողացել են հաշվարկել ջրածնի մոլեկուլի գոյացման եներգիան։ Այդ հաշվարկումն անելու համար, անհրաժեշտ է նախապես ծանոթ լինել մասնակի ածանցյալներով դիֆֆերենցիալ հավասարման վճռելու մաթեմատիկական մի քանի առանձնահատկությունների հետ։

Քննարկենք յերկու կորիզ, վոր նշանակենք a և b տառերով և յերկու ելեկտրոն, վոր նշանակենք (1) և (2) թվանշաններով։ Յեթե (1) ելեկտրոնը կապված է a կորիզի հետ, ապա ψ-ն XV գլխ. հավասարումից՝ Շրեդինգերի մասնակի ածանցյալներով հավասարման լուծումն է տվյալ ատոմի համար։ Յեթե միաժամանակ (2) ելեկտրոնը կապված է b կորիզի հետ, ապա Շրեդինգերի հավասարման լուծումը այս ատոմի համար ներկայացնում է կատարելապես համանման մաթեմատիկական ֆունկցիա։ Նշանակենք այս ֆունկցիան φ սիմվոլով։ Բացի դրանից, ելեկտրոնների դիրքը նշելու համար պայմանավորվենք այս ֆունկցիաները նշանակել ψ_1 և φ_2։ Յեթե մենք մի ֆունկցիա ունենք, վորը նկարագրում է մի սիստեմի ալիքային շարժումը, և յեթե նկատելով այս յերկու սիստեմները վորպես մի ավելի խոշոր սիստեմի մաս, ցանկանում ենք գրել այս նոր սիստեմի, վորպես մի ամբողջության ալիքային շարժման ընդհանուր ֆունկցիան, ապա մասնակի ածանցյալներով հավասարումների հետ գործողություններ կատարելու

կանոնների համաձայն՝ մենք պետք է վերցնենք հիմնական ֆունկցիաների արտադրյալը։ Այդ պատճառով յեթե ջրածնի յերկու ատոմներ համարենք վորպես մի սիստեմ, ապա նրա ալիքային շարժում արտահայտող հավասարման ընդհանուր լուծումը կարելի յե գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\psi_1 \varphi_2.$$

Սակայն, այս լուծումը բոլորովին հաշվի չի առնում ելեկտրոնների փոխանակումը։ Յեթե տեղի յե ունեցել ելեկտրոնների փոխանակում, ապա արտահայտությունն ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

$$\psi_2 \varphi_1,$$

ըստ վորում առաջին հայացքից դժվարության մեջ կլինենք, թե յերկու արտահայտություններից, վորը պետք է ոգտագործենք։ Սակայն վերոհիշյալ մաթեմատիկական կանոնները վերացնում են այս դժվարությունը։

Սիստեմի ալիքային շարժման հավասարման ամենից ավելի ընդհանուր լուծումը գտնելու համար, պետք է վերցնել այս սիստեմի համար բոլոր հնարավոր մասնավոր լուծումների գումարը և բազմապատկել լուծումներից յուրաքանչյուրը մի առանձին կոնստանտով, վորի նշանակությունը մենք կվորոշենք հետագայում։ Մեր նպատակների համար բավական է ընդունել, վոր այս կոնստանտները հավասար են միավորի. սակայն պարտադիր չե, վոր նրանք բոլորն ել միևնույն նշանն ունենան։ Հետևաբար ալիքային շարժման հավասարման ամենաընդհանուր լուծումը ջրածնի յերկու ատոմների համար, յերբ նրանք բավական մոտ են միմյանց, վորպեսզի ելեկտրոնների փոխանակում տեղի ունենա, տրվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$\Phi = \psi_1 \varphi_2 \pm \psi_2 \varphi_1. \qquad (1)$$

Համաձայն քվանտային—մեխանիկական մեկնաբանման, յերկու կորիզների մոտերքում գտնվող յերկու կետերի կոորդինատները (1) հավասարման մեջ տեղադրելուց հետո՝ Φ մեծությունը հավանականությունն է տալիս, վոր մեկ ելեկտրոնը գտնվում է կետերից մեկում այն մոմենտում, յերբ մյուս ելեկտրոնը գտնվում է յերկրորդ կետում, առանց հաշվի առնելու, վոր ելեկտրոնն է գտնվում տվյալ կետում։

Ջրածնի մոլեկուլի եներգիան հաշվարկելու համար, անհրաժեշտ է վերցնել e_1e_2/r արտահայտությունների գումարը մոլեկուլում գտնվող բոլոր լիցքերի համար։ Ոգտվելով կորիզների և ելեկտրոնների համար վերը մտցրած նշանակումներից և պայմանավորվելով, վոր մենք գործ

ունենք ստատիկական սխեմի հետ, մոլեկուլի եներգիան վորոշում ենք հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$E = \frac{e_a e_b}{R} + \frac{e_1 e_2}{r_{12}} - \frac{e_1 e_a}{r_{a1}} - \frac{e_1 e_b}{r_{b1}} - \frac{e_2 e_a}{r_{a2}} - \frac{e_2 e_b}{r_{b2}} \qquad (2)$$

Այստեղ յուրաքանչյուր անդամի մեջ հայտարարը՝ համարիչում ներկայացված լիցքերի հեռավորությունն է միմյանցից։ Իսկապես, միայն կորիզները կարող են համարվել մեկը մյուսի վերաբերմամբ հաստատ դիրքում, այդ պատճառով այդ աստիճանի պարզ յեղանակով կարելի յե հաշվարկել (2) հավասարման աջ մասի միայն առաջին անդամը։ Իսկ ելեկտրոնների վերաբերմամբ մենք կարող ենք խոսել միայն ելեկտրոնի վորոշակի տեղում գտնվելու հավանականության մասին. այդ պատճառով, E եներգիան հաշվարկելու համար, անհրաժեշտ է (2) հավասարման մնացած անդամների ինտեգրումը կատարել յերկու ատոմները շրջապատող ամբողջ տարածության վերաբերմամբ։ Հայտլերը և Լոնդոնը կատարել են այս դժվար ինտեգրումը և ջրածնի մոլեկուլի եներգիայի համար միանգամայն բավարար ճշտություն ստացել։

Ելեկտրոնային սպինների զույգվելը։ (1) հավասարումը մինուս նշանով համապատասխանում է վերը նկարագրված սինխրոնիզմի առաջին դեպքին, վոր բնորոշվում է վանմամբ, մինչդեռ պլյուս նշանը համապատասխանում է ձգողության դեպքին։ Փորձով գտնվել է, վոր ձգողության դեպքում ջրածնի մոլեկուլի մեջ ելեկտրոնային սպինները հակադիր են միմյանց, այդ պատճառով մագնիսական տեսակետից նրանք չեզոքացնում են միմյանց։ Ընդհակառակը, այն դեպքում, յերբ վանում է տեղի ունենում, սպինները զուգահեռ են, և դրա հետևանքն այն է, վոր մագնիսական մոմենտի համազոր գոյություն ունի։ Այսպիսով ալիքային մեխանիկան հաստատում է Գ. Ն. Լյուիսի պոստուլատը, վորի համաձայն **վալենտական կապն իրագործվում է մի զույգ ելեկտրոններով, վորոնց մագնիսական մոմենտները միմյանց չեզոքացնում են։**

Ելեկտրոնների փոխանակման յերևույթը խոշորագույն նշանակություն ունի այնպիսի ատոմների կապերը հասկանալու համար, ինչպիսին ջրածնի ատոմներն են, վորոնց մեջ լիցքի բաշխումը գնդի սիմմետրիա ունի։ Այն ատոմների դեպքում, վորոնց ելեկտրոնները որբիտալ մոմենտ ունեն, լիցքի խտության բաշխումը կորիզի շուրջը գնդի սիմմետրիա չունի, այլ լիցքի խտությունը վորոշ ուղղություններում ավելի մեծ է[1]։

[1]) Լիցքի խտության բաշխման մոդելների լուսանկարներով ցուցադրած նկարագրությունն ընթերցողը կարող է գտնել Urey-ի հոդվածում J. Chem. Education 8, **1114**, (1931).

Լիցքի խտության այսպիսի բաշխումը հասկանալի յե դարձնում քիմիկոսներին հանրածանոթ ուղղված վալենցի գոյությունը։ Վորոշ ուղղություններում կենտրոնացած լիցքի խտությամբ հնարավոր է դառնում տարբեր ատոմներին պատկանող յերկու ելեկտրոնների լիցքերի նշանակալի վերարկումը (մեկը մյուսին ծածկելը)։ Այս գլխի նախորդ պարագրաֆներում ցույց տրվեց, վոր լիցքերի վերարկման նման դեպքերում պետք է ձգողական ուժեր ծագեն։ Միանգամայն հնարավոր է, վոր ատոմների կապի եներգիան ելեկտրոնների միջոցով կարելի յե բացատրել լիցքերի այսպիսի վերարկմամբ, ամենևին չդիմելով ելեկտրոնների փոխանակման գաղափարին։

Գ. Ն. Լյուիսը յեկել է այն յեզրակացության, վոր ելեկտրոններն իրենք խմբավորվում են զույգերով և ինչպես կորիզում, նույնպես և կորիզից դուրս խմբավորումներ են գոյանում առավելապես զույգ թվով ելեկտրոններից։ Այս յեզրակացությունը կարելի յե ցուցադրել հետևյալ մի շարք որինաչափություններով։

1. Կորիզում սովորաբար պարունակվում են զույգ թվով ելեկտրոններ։

2. Ռադիոակտիվ β—քայքայումը սովորաբար տեղի յե ունենում յերկու անգամ մեկը մյուսի հետևից։

3. Հայտնի յեն շատ քիչ թվով մոլեկուլներ, վորոնք պարունակում են կենտ թվով ելեկտրոններ։ Հաշվի առնելով քիմիային հայտնի հսկայական թվով տարբեր մոլեկուլները, այս հանգամանքը շատ ուշագրավ պետք է համարել։

4. Կենտ կարգաթվով ելեմենտների իոնացման պոտենցիալը հաճախ ավելի ցածր է, քան զույգ կարգաթվով հարևան ելեմենտներինը։

Մի ուրիշ յեզրակացություն, վորին Լյուիսը հանգել է այն է, վոր պարամագնիսական հատկություններով մոլեկուլներ շատ քիչ են հայտնի։ Ելեկտրոնների միջև գործող մագնիսական ուժերը շատ թույլ են՝ նրանցով մոլեկուլների գոյացման եներգիան բացատրելու համար։ Սակայն ելեկտրոնների մագնիսական մոմենտների փոխադարձ չեզոքացումը նշում է ելեկտրոնների բարձր աստիճանի սինխրոնացումը, այնպես, վոր գոյացման եներգիան կարելի յե վերագրել ելեկտրոստատիկ ուժերին։

Հելիումի յերկու ելեկտրոնները ատոմի նորմալ վիճակում շաղկապվում են այնպես, վոր ատոմի եներգիան նվազագույն լինի այսինքն՝ այնպես, վոր յերկու ելեկտրոնների սպինները հակադիր լինեն։ Այսպիսի վիճակում ելեկտրոնները ձգտում են դասավորվել կորիզի վերաբերմամբ հակադիր կողմերում։

Սակայն հելիումի գրգռված ատոմի մեջ հնարավոր են սպինների յերկու կոմբինացիաները, վորի շնորհիվ ստացվում են որթո և պա-

րա-հելիումին համապատասխանող յերկու տարբեր սպեկտրներ: Այս սպեկտրների ծագումը յերկար ժամանակ հանելուկային էր թվում:

Որթո և պարաջրածնի ստրուկտուրների տարբերությունը կախված է պրոտոնների սպինների որիենտացիայից: Պրոտոնի մագնիսական մոմենտը վորոշվում է նույն հավասարումով, ինչ վոր էլեկտրոնի համար է կիրառվում, սակայն e/m հարաբերությունը էլեկտրոնի համար նույն մեծության 1/1840 մասն է կազմում. այս հանգամանքի հետևանքով պրոտոնների մագնիսական փոխազդեցությունը շատ թույլ է: Յեթե պրոտոնների սպինները զուգահեռ են, ապա արտաքին դաշտում հնարավոր են յերկու որիենտացիաներ: Այս յերկու որիենտացիաներից յուրաքանչյուրը տալիս է որթոջրածնի մոլեկուլ, վորը պետք է ունենա պրոտոնների սպինից կախված փոքր մագնիսական մոմենտ: Պրոտոնների սպինների հակառակ որիենտացիայի դեպքում հնարավոր է փոխազդման յերկու ձևեր: Նրանցից մեկում գոյանում է որթոջրածնի մոլեկուլ իսկ մյուսում—պարաջրածնի: Մոլեկուլներից վոչ մեկը և վոչ մյուսը մագնիսական մոմենտ չպետք է ունենա: Այդ պատճառով, յեթե բոլոր այլ պայմանները նույնն են, ապա որթո—և պարամոլեկուլների գոյության հավանականությունները հարաբերում են միմյանց այնպես, ինչպես 3 : 1: Յերկատոմյա մոլեկուլների համար, վորոնց կորիզներն ունենում են պրոտոնի սպինի ավելի քան 1/2-ը, հարաբերությունները բարդանում են:

Սահմանված թվով վալենցի գոյության պատճառները: Քիմիկոսները վաղուց արդեն գիտեն, վոր վալենտական կապը կարող է միացնել միայն յերկու ատոմ: Հիմա, յերբ մենք իմացանք, վոր վալենտական կապն իրագործվում է էլեկտրոնների միջոցով, անհրաժեշտ է դառնում պարզել, թե ինչու էլեկտրոնային մի խումբ չի կարող կապել յերեք կամ ավելի ատոմներ, ինչպես որինակ այդ պահանջում է բենզոլի կենտրոնավորված ֆորմուլը: Լոնդոնի տեսությունը ցույց է տալիս, վոր գոնե պարզ դեպքի համար վալենտական կապը պահանջում է սիմմետրիկ դասավորություն, վորը և կապ ստեղծող էլեկտրոնների թիվը սահմանափակում է յերկուսի, իսկ նրանց տեղը վորոշվում է յերկու կորիզների ալիքային ֆունկցիաներով: Յերբ էլեկտրոնն այսպիսի սիմետրիկ կապի մեջ է մտնում յերրորդ էլեկտրոնի հետ, նա այլևս անընդունակ է դառնում հետևյալ էլեկտրոնների հետ փոխազդման մեջ մտնելու: Այդ հանգամանքի հետևանքով է, վոր ատոմը մյուս ատոմի հետ կարող է կապվել միայն միանգամայն սահմանված թվով վալենտական կապերով: Այս առանձնահատկությամբ է, վոր վալենտական կապը տարբերվում է ձգողական ուժերի այլ նվազ սահմանված տիպի կապերից, որինակ՝ իոնների միջև գործող էլեկտրոստատիկ գրավման

կամ վան-դեր-վաալսյան ուժերից, վոր այս գրքի ամբողջ ընթացքում այնքան հաճախ մեջ ենք բերել:

Քանի վոր վորպես կանոն վալենտական կապը յերկու ատոմների միջև իրագործվում է յերկու էլեկտրոնների միջոցով—մեկական էլեկտրոն յուրաքանչյուր ատոմից (ինչ վոր Լյուիսն անվանել է էլեկտրոնային զույգի ծագում), ապա միանգամայն պարզ է, վոր ատոմի վալենցի իսկական թիվը յուրաքանչյուր վիճակում պետք է հավասար լինի ավելի շուտ նրա վալենտական էլեկտրոնների թվին հատկապես տ վ յ ա լ վ ի ճ ա կ ու մ և վոչ թե արտաքին էլեկտրոնների ընդհանուր թվին: Այս փաստը բացատրվում է այն բանով, վոր մի քանի վալենտական էլեկտրոններ ունեցող ատոմի մեջ, Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, սովորաբար միայն վոմանք պետք է միմյանց հետ զույգեր կազմեն, և այդպիսի զույգերը այլ ատոմների հետ կապ գոյացնելու ընդունակ չեն, քանի դեռ նրանց սպինների փոխադարձ որիենտացիան չի խախտվել: Բացառություններն այս կանոնից ցույց կտանք հետագայում: Նախորդ դատողությունների յեզրակացությունն այն է, վոր վալենտական էլեկտրոնների թիվը, վորոնք ատոմի տվյալ վիճակում կարող են կապ հաստատել, պետք է հավասար լինի այն էլեկտրոնների թվին, վորոնց սպինները չեն չեզոքացնում միմյանց: Հետևաբար նրանց թիվը հավասար է ատոմի կրկնապատիկ համազոր սպինին՝ այսինքն՝ $2s$: Դիտվող սպեկտրալ գծերի մուլտիպլետությունը հավասար է $2s+1$, վորտեղից հետևում է, վոր նորմալ վալենցը պետք է մուլտիպլետությունից մեկով պակաս լինի: Այսպես որինակ, կալցիումի սպեկտրը ցույց է տալիս տրիպլետ և կալցիումի վալենցը հավասար է յերկուսի: Վերը նկարագրված տիպի «նորմալ» վալենտական կապի տիպական պարզ որինակներ են՝ ջրածնի, հալոգենների և հալոգենաջրածինների մոլեկուլները, նույնպես և ածխածին—ածխածին և ածխածին—ջրածին կապերը ալիֆատիկ շարքի որգանական միացությունների մեջ: Այնպիսի յերկատոմյա մոլեկուլների քննարկումը, ինչպիսիք են O_2 և N_2, մենք կտանք հետևյալ գլխում:

Վերը շարադրված թեորիան բացատրում է էլեկտրոնային խըմբավորումների զույգ թվերի հետ կապված բոլոր որինաչափությունները: Հատկապես ակնառու կերպով նա բացատրում է այն փաստը, վոր թթվածինը և ֆլուորը միացությունների մեջ են մտնում միայն մի սահմանված վալենցով, մինչդեռ թթվածնի և ֆլուորի խմբերի մյուս էլեմենտներն իրենց միացություններում յերևան են բերում փոփոխական վալենց:

50 աղյուսակը ցույց է տալիս թթվածնի և ֆլուորի վալենտական էլեկտրոնների քվանտումը: Համաձայն Պաուլիի սկզբունքի՝ l-ի և m-ի տրված նշանակությունները կարող են ունենալ միայն յերկու էլեկ-

ղտրոնները, այն էլ վորոնք պետք է զույգ կազմեն: Այստեղից պարզ վոր թթվածնի չզույգված էլեկտրոնների թիվը սահմանափակվում է յերկուսով, իսկ ֆլուորինը՝ մեկով: Այդ պատճառով նրանց վալենցը համապատասխանաբար հավասար է յերկուսի և մեկի: Սակայն այս յեզրակացությունը հետագայում հարկ կլինի մի փոքր փոխել, վորովհետև մի քանի դեպքերում թթվածինը ակնհայտաբար տալիս է յերկուսից ավելի բարձր վալենց:

Աղյուսակ 50: Թթվածնի յեվ ֆլուորի վալենցը:

		O			F		
n=2	l=0	2			2		
	l=1	2	1	1	2	2	1
	m=	−1	0	+1	−1	0	+1

Վերադառնալով 47 աղյուսակին, կարելի յե տեսնել, վոր Պաուլիի սկզբունքով սահմանված արգելքի հետևանքով հելիումի և նեոնի ատոմները չեն կարող այն տիպի վալենտական կապ գոյացնել, վորը մենք այժմ քննարկում ենք: Նրանց վալենտական թաղանթները բոլորովին լցված են, վորի շնորհիվ այդ ատոմների մեջ չզույգված էլեկտրոններ չեն կարող լինել: Սակայն արգոնի և զերո խմբի մյուս ատոմների զերո վալենցը Պաուլիի սկզբունքի ոգնությամբ չի կարելի բացատրել: Այս դեպքում բացատրության այլ ուղի պետք է փնտրել:

Օկտետների կանոնը: Քվանտային մեխանիկան միանգամայն պարզ է դարձնում հելիումի ատոմի մեջ յերկու էլեկտրոններից բաղկացած խմբի կայունության պատճառը: Հելիումի յերկու էլեկտրոնները միմյանց հետ կապված են վոչ մագնիսական էներգիայով. այս դեպքում տեղի ունի՝ ջրածնի մոլեկուլի յերկու էլեկտրոնների փոխանակման նման մի յերևույթ: Յերկու էլեկտրոնների կապի էներգիան այստեղ շատ մեծ է և ունի էլեկտրական բնույթ: Ինչպես ցույց է տալիս սպեկտրների անալիզը, հելիումի ատոմի առաջին գրգռված վիճակը համապատասխանում է 19,77 V կամ 456000 կալ. էներգիա մեկ գրամ-ատոմի համար:

Սա էներգիայի այն քանակությունն է, վոր պետք է ծախսել հելիումի էլեկտրոնն անջատելու համար, վորպեսզի այդպիսով հնարավորություն տրվի նրանց մասնակցելու այլ ատոմների հետ կապ գոյացնելուն: Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, այսպիսի անջատումը պետք է հանգի էլեկտրոններից մեկի անցման քվանտական յերկրորդ վիճակի: Էներգիայի վորոշ մասը, վորը ծախսվել է գրգռման վրա, պետք է նորից ազատվի վալենտական կապի գոյացման մեջ, բայց դժվար չէ հասկանալ, վոր այդպիսի միացությունները հազիվ թե կայուն լինեն:

Թեև քիմիկոսները ջրածնի իոնը նշանակելու համար միշտ ոգտվում են H^+ սիմվոլով, սակայն հիմք կա յենթադրելու, վոր այսպիսի մեկուսացված պրոտոնը կարող է գոյություն ունենալ միայն գազային վիճակում, յերբ գազի մեջ էլեկտրական պարպում է տեղի ունենում: Սովորական պայմաններում ջրածնի ատոմը միշտ կապված է զույգ էլեկտրոնների հետ. հազիվ թե չափազանցություն լինի, յեթե ջրածնի իոնը նշանակենք H^- սիմվոլով:

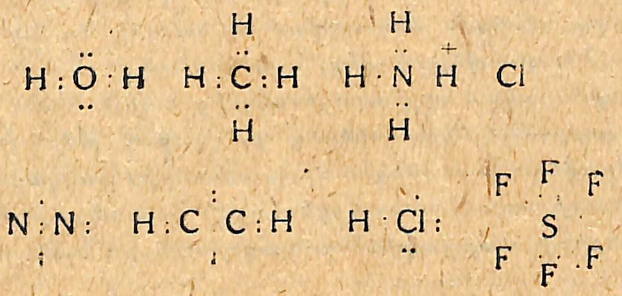
Նույն կերպ՝ լիթիումը և բերիլլիումը իոնանալով, կորցնում են L-էլեկտրոնները և ստանում դարձյալ հելիումի ստրուկտուրին համապատասխանող ստրուկտուրը: Սակայն ածխածնից սկսած վալենտական էլեկտրոնների կայուն (ստաբիլ) կոնֆիգուրացիայի դասավորումը սովորաբար հիշեցնում է նեոնի ստրուկտուրը: Այս նմանությունը պատճառ դարձավ սահմանելու օկտետների կանոնը, վորը կարելի յե արտահայտել հետևյալ ձևով:

Կարելի յե ընդունել, վոր սովորական պայմաններում կայուն, մեկուսացված մոլեկուլի մեջ գտնվող յուրաքանչյուր ատոմ պարունակում է ութ էլեկտրոն իր վալենտական թաղանթում: Էլեկտրոնների հաշիվն անելիս անհրաժեշտ է ատոմների միջև կապ գոյացնող էլեկտրոնները հաշվել յերկու անգամ՝ մեկ անգամ մի ատոմի համար և մեկ անգամ յերկրորդի: Ինչպես վերը նշվեց, այդ կիրառելի յե այն էլեմենտներին, վորոնք պարբերական աղյուսակի սկզբից ավելի հեռու յեն տեղավորված, քան բորը: 8 էլեկտրոններից բաղկացած խմբավորումը առաջին կայուն խմբավորումն է յերկու էլեկտրոններից բաղկացած խմբից հետո: Վերը՝ հելիումի ատոմի կառուցվածքի հարցի կապակցությամբ, մենք արդեն պարզեցինք պարփակված խմբավորումների նշանակության պատճառները:

Իհարկե, հեշտ չէ ճշտությամբ սահմանել, թե ինչ է հասկացվում սովորական պայմաններում պարփակված «կայուն» մոլեկուլ ասելով. այնուամենայնիվ մի քանի օրինակներով կարելի յե պարզաբանել այս գաղափարը: Ազոտի ատոմն ունի հինգ վալենտական էլեկտրոններ: Յերեք էլեկտրոնային զույգերի ոգնությամբ միացնելով ազոտի յերկու ատոմները մոլեկուլի մեջ, մենք հնարավորություն ենք ստանում յուրաքանչյուրին վերագրել 8 էլեկտրոն: Օկտետների կանոնի արդարացիությունը վոչ մի կերպով կախված չէ այն բանից, թե այս պատկերացումը համապատասխանում է ազոտի մոլեկուլի իսկական ստրուկտուրին, թե վոչ. մենք կարող ենք ոգտվել օկտետների կանոնից, առանց վորևէ չափով բռնանալու մեր սկզբնական քիմիական նշանակումների վրա: Մյուս կողմից ածխածինը միայն 4 էլեկտրոն ունի, այդ պատճառով բոլորովին բացառվում է 2 կամ վորևէ վերջավոր թվով ածխածնի ատոմներից մոլեկուլ գոյանալու հնարավորությունը, մոլեկուլ, վորի մեջ յուրաքանչյուր ատոմը

շրջապատված լինի 8 էլեկտրոններով։ Դրա հետևանքով ածխածնի ատոմները գոյացնում են միայն այնպիսի մոլեկուլներ, վորոնք բաղկացած են անորոշելի մեծ թվով ատոմներից, ինչպիսին ադամանդի բյուրեղն է։

Քառյակի կանոնը։ Վալենցի քիմիական գաղափարի պարզաբանման գլխավոր դժվարություններից մեկն այն է, վոր վալենցի բնույթի վերաբերյալ տարբեր հայացքները գործնականում հավասարապես լավ կիրառելի յեն դուրս գալիս։ Այսպես, պոլար վալենցի այն պատկերացումը, վորի համաձայն քլորը կարող է 1-ի և 7-ի սահմաններում յերկու միավորով փոփոխվող վալենց ունենալ, փորձին լավ բավարարում է այնչափ, վորչափ վոր չենք ձգտում փորձը համաձայնեցնել վալենցի այն պատկերացման հետ, վորով ոգտվում են որգանական քիմիայում։ Սրա պատճառը անկասկած կայանում է նրանում, վոր վալենցի գաղափարն իր կիրառման տարբեր բնագավառներում սահմանվում է տարբեր ձևերով։ Այժմ արդեն վոչ վոք չի կասկածում, թե ինչպես պետք է հասկանալ քիմիկոս որգանիկների պնդումը, թե ածխածնի վալենցը հավասար է չորսի։ Նրանք յենթադրում են, վոր ած-



Նկ 104. Մի քանի միացությունների մոլեկուլների կառույցը՝ ըստ Լյուիսի թեորիայի։

խածնի ատոմը կապվում է մյուս ատոմների հետ չորս վորոշակի վալենտական կապերով։ Շատ ցանկալի կլիներ այս պատկերացումը տարածել նաև անորգանական քիմիայում։ Ակնհայտ է, վոր այն ատոմների մաքսիմալ վալենցը, վորոնց համար ոկտետների կանոնը արդարացվում է, պետք է հավասար լինի չորսի, վորովհետև յուրաքանչյուր կապ կազմված է մեկ զույգ էլեկտրոններից։ Սակայն վալենցը կարող է և չորսից պակաս լինել։ 104 նկարը ցույց է տալիս վերը բերած կանոններին բավարարող մի քանի միացությունների էլեկտրոնային ֆորմուլների պատկերները։

Ատոմների միջև դրած յերկու կետերով ցուցադրվում է այն փաստը, վոր վալենտական կապը գոյանում է մի զույգ էլեկտրոններով։

Գոլարությունը յեվ վալենտական կապը։ Ներկայումս քվանտային
մեխանիկայի տեսակետից մշակված է միայն ջրածնի յերկու ատոմ-
ների վալենտական կապը։ Ավելի բարդ ատոմների համար առաջվա
պես պետք է ոգտվել կապի պարզ թեորիայի զանազան ձևափոխում-
ներից։ Մասնավորապես, յեթե յերկու ատոմների էֆֆեկտիվ լիցքերը
հավասար չեն միմյանց, պարզ է, վոր բացասական լիցքերի տեղա-
շարժ պետք է կատարվի դեպի ավելի դրական ատոմը։ Այսպիսով գո-
յանում է դիպոլմոմենտ և, հետևաբար, համաձայն մեր սահմանումի՝
պոլար մոլեկուլ։

Դրա հետ միասին կարելի յե բավական օրինակներ բերել, վոր-
տեղ ըստ յերևույթին վալենտական կապը գոյանում է սկզբում
ատոմներից մեկին պատկանող մի զույգ էլեկտրոն-
ներով։ Սրա միակ բացատրությունը կարող եր լինել էլեկտրոնների
վերաբաշխումն ատոմների միջև։ Սակայն վալենտական կապի թեո-
րիայի մեջ կիրառվող ալիքային ֆունկցիաները էլեկտրոնը միաժա-
մանակ վերագրում են յերկու կորիզների և վոչ մի ցուցմունք չեն պա-
րունակում այն մասին, թե վոր ատոմից է առաջ գալիս տվյալ էլեկ-
տրոնը։ Ըստ յերևույթին վոչ մի հիմք չկա յենթադրելու, վոր կապի
այս տեսակը վորևէ բանով տարբերվում է բոլոր ուրիշ տեսակի կա-
պերից։ Բայց քանի վոր նրա հետ կարող է վորոշ չափով պոլարու-
թյուն կապված լինել, նա կոչվում է կիսապոլար կապ։ Այսպիսի
կապի հիանալի օրինակ է՝ ամոնիումի քլորիդի գոյացումը։ Սկզբում
էլեկտրոնային զույգը տալիս է ազոտի ատոմը, սակայն ամմոնիումի
իոնը գոյանալուց հետո, վոչ մի կերպ չի կարելի միացած ջրածնի
ատոմը զանազանել մնացած յերեքից, վորոնք ամմոնիակի մոլեկուլի
մեջ հենց սկզբից վալենտական կապերով կապված են յեղել ազոտի
ատոմի հետ։

Վալենցի թեորիային առաջադրվող ամենակարևոր պահանջներից
մեկն այն է, վոր նա պետք է ընդգրկի վոչ միայն գոյություն ու-
նեցող միացությունները, այլև պետք է բացատրի նաև այն հնկայա-
կան քանակությամբ միացությունների չգոյությունը, վորոնց համար
կարելի յե քիմիական ֆորմուլներ գրել և վորոնք, սակայն, պրակտի-
կայում ստանալը հնարավոր չեղավ։ Այս տեսակետից առանձնապես
լավ արդյունքներ է տալիս ոկտետների կանոնը։ Այսպես օրինակ՝ NH
միացությունը գոյություն ունենալ չի կարող, վորովհետև նա չի բա-
վարարում ոկտետների կանոնին։

Գոյություն ունի՞ արդյոք էլեկտրոստատիկ կապ։ «Հոմոպոլար» և
«հետերոպոլար» կապ տերմիններով լայն կերպով ոգտվել են ֆիզի-
կոսները, հատկապես Գերմանիայում։ «Հոմոպոլար» կապ տերմինը կի-
րառվել է սովորական վալենտական կապին։ Հետերոպոլար կապ ան-

ցով, հասկացվել է ելեկտրոստատիկ փոխազդման վորոշ տեսակը: Սկըզբում յենթադրվել է, թե դիպոլմոմենտ ունեցող մոլեկուլները պետք է առանձնացնել վորպես միացությունների մի հատուկ դաս, սակայն ներկայումս հաստատվել է, վոր այնպիսի մոլեկուլների մեջ, ինչպիսին քլորջրածնի մոլեկուլն է, յերկու ատոմները միանում են սովորական վալենտական կապով: Մինչև այժմ իսկ, վոմանք կարծում են, թե նատրիումի քլորիդի մոլեկուլի մեջ նատրիումի և քլորի ատոմների կապը բավականաչափ տարբերվում է սովորական կապից, վորպեսզի այսպիսի միացություններն առանձնացվեն իբրև առանձին դաս: Սակայն քանի դեռ այդպիսի տարբերության ապացույցը չի տրվել, վոչ մի հիմք չկա նատրիումի քլորիդի մոլեկուլը վորևէ տեսակետից քլորջրածնի մոլեկուլից տարբեր համարել, յերբ յերկուսն էլ գտնվում են գազային վիճակում: Կարծր վիճակում նատրիումի քլորիդը գոյացնում է իոնական բյուրեղներ: IV գլխում մենք արդեն տեսանք, վոր իոնական բյուրեղի ցանցում տվյալ իոնը շրջապատող իոնների թիվը կախված է իոնների հարաբերական մեծությունից և կարող է լինել 4, 6 կամ 8: Այսպիսի պայմաններում հազիվ թե կարելի լինի խոսել սահմանված վալենտական կապի մասին, ընդունելով նույնիսկ, վոր նա ելեկտրոստատիկ բնույթ ունի:

Հնարավոր է, վոր ամենից սերտ մերձեցում ելեկտրոստատիկ կապում տեղի ունի ջրածնի դեպքում: 1920 թ. Լատիմերը և Ռոդեբուշը յեկել են այն յեզրակացության, վոր NH_4OH մոլեկուլի մեջ NH_3 և OH խմբերը միմյանց հետ կապված են ջրածնի ատոմի պրոտոնի միջոցով, վորը տատանվում է յերկու զույգ ելեկտրոնների միջև: Այս պատկերացումն ըստ յերևույթին օգտակար դուրս յեկավ մի շարք դեպքերում: Սառույցի տարածական ցանցը (IV գլուխ) կարելի յե պատկերացնել վորպես թթվածնի ատոմներից բաղկացած, վորոնք միմյանց հետ կապված են ջրածնային կապերով: Կապը ջրածնի միջոցով շատ թույլ կապ է: Դիսսոցման եներգիան կարելի յե մոտավորապես վորոշել, յելնելով սառույցի սուբլիմացիայի ջերմությունից:

Օկտետների կանոնը յեվ իոնական բյուրեղները: Քլորջրածինը ունի պարզ պարփակված մոլեկուլ և դրա հետևանքով սենյակի տեմպերատուրում նա գազ է: Մյուս կողմից լիթիումի քլորիդի կամ նատրիումի քլորիդի դեպքում անկարելի յե գոյացնել վորևէ պարփակված մոլեկուլ, վորի մեջ յուրաքանչյուր կաթիոն շրջապատված լինի 8 ելեկտրոններով և հետևաբար այս միացությունները գոյացնում են իոնական տիպի բյուրեղներ:

Քիչ առաջ արված ընդհանրացումից բացառության հետաքրքրական օրինակ են ծծմբի հեքսաֆլուորիդի տիպի մոլեկուլները: Այստեղ ծծմբի և ֆլուորի միջև կապերը ներկայացնում են պոլարության ծայ-

րահեղ դեպք, վորովհետև ելեկտրոնները լիովին հեռացած են ծծմբի ատոմից: Վերոհիշյալ պատճառով այս միացությունը իոնական տարածական ցանց չի կազմում:

Իոնական ցանց գոյացնելիս կաթիոնի ելեկտրոնը գործնականորեն ամբողջովին անցնում է անիոնին: Այսպիսի բյուրեղների լուծելիությունը ընդհանուր առմամբ, կախված է լուծիչի դիելեկտրական կոնստանտից, ինչպես այդ մասին արդեն ասվել է առաջ (IV գլուխ): Լուծիչի մեծ դիելեկտրական կոնստանտը նվազեցնում է ձգողական ուժերը իոնների միջև: Այնուամենայնիվ հիմք կա յենթադրելու, վոր նույնիսկ այն դեպքում, յերբ դիելեկտրական կոնստանտն այնքան մեծ է, ինչպես ջրինն է, յերկու կամ յերեք լիցք կրող իոնների միջև ձգողական ուժերի թուլացումը դեռևս բավական մեծ չէ:

Այսպիսի իոններից բաղկացած աղերը մեծ լուծելիություն չպետք է ունենան, բացի այն դեպքերից, յերբ տեղի ունի լուծիչի վորևէ յուրահատուկ ազդեցություն: Նույն դիտողությունը կարելի յե անել նաև շատ ուժեղ դրական միավալենտ իոն ունեցող աղերի վերաբերմամբ, օրինակ՝ արծաթի քլորիդի վերաբերմամբ:

Խմբերի կոորդինումը: Լուծիչի յուրահատուկ ազդեցությունը կայանում է կաթիոնի նախնական սոլվատացիայի մեջ, թեև վորոշ դեպքերում նույնը կարող է լինել և անիոնների հետ: Այսպիսի յերևույթների ընդհանուր թեորիան շատ տարիներ առաջ տվել է Վերներն իր կոորդինացիոն թեորիայի մեջ: Մենք արդեն IV գլխում խոսեցինք կաթիոնի հակման մասին՝ իր շուրջը վորոշակի թվով յերկրաչափական վորևէ օրենքով կոորդինված անիոններ ունենալու: Բավական թվով ատոմական խմբեր կան, վորոնցից մի քանիսը չեզոք մոլեկուլներ են, մյուսները իոններ, վորոնք ունեն մի հատկություն՝ այն է ամենադրական մետաղական իոնների հետ յերկրորդային (կողմնական) վալենցով միացություններ գոյացնելու կարողություն: Այդպես ստացված կոմպլեքսը կարող է լինել կաթիոն, նույնպես և անիոն, նայած թե խմբերը չեզոք մոլեկուլներ են, թե բացասական իոններ: Կոմպլեքս գոյացնող ամենասովորական խմբերը ստորև բերված են առանց վորոշակի կարգի՝

NO_2^-,
CN^-,
Cl^-, Br^-, J^-,
H_2O,
NH_3:

Այս խմբերի ընդհանուր հատկությունն ելեկտրոնների ազատ զույգի առկայությունն է նրանց մեջ: Յերկրորդային (կողմնական)

վալենցով պայմանավորվող կապը կարելի յե անալոգ համարել առնըվազը վալենտական թույլ կապին, վորտեղ ելեկտրոնների զույգը պատկանում ե խմբի ատոմներից մեկին և շատ ավելի ամուր ե պահվում այս ատոմի կողմից, վորովհետև նա ավելի դրական ե, քան մետաղական իոնը, վորի հետ նա ինքը կապված ե։ Յերբ ատոմական խումբը պահվում ե այս ձևով, ընդունված ե ասել, վոր նա կապված ե կաթիոնի հետ կոորդինացիոն կապով։

Յերկրորդային վալենցով կոմպլեքսներ գոյացնող տենդենցն այնքան ավելի ուժեղ ե, վորքան ավելի դրական ե կաթիոնը: *Կաթիոնի դրականության աստիճանը կախված ե կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքից և իոնի շառավղից։ Կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքը մեծ տարածությունների վրա հավասար ե իոնի լիցքին, բայց իոնին անմիջապես մոտ գտնվելիս, նա այդ լիցքից ավելի մեծ ե։ Այսպես որինակ, արծաթի իոնը արտաքին թաղանթում ունի 18 ելեկտրոն, բայց թաղանթից դուրս տարածությունից ներսն անցնելիս կարելի յե յենթադրել, վոր նրա կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքը 1-ից աճում ե մինչև 19-ը։*

Լիթիումն անկասկած ունի կորիզի փոքր եֆֆեկտիվ լիցք, սակայն իր փոքր շառավղի հետևանքով լիթիումի իոնը ուժեղ կերպով սոլվատվում ե։ Ալկալական մետաղների մնացած իոնները մեծ շառավիղ ունեն և սրան համապատասխան՝ միմիայն թույլ դրական են։

Մանավանդ անցողական ելեմենտներն իրենց կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքի մեծության կամ փոքր շառավիղների պատճառով, կամ միաժամանակ այս յերկու պատճառներով, ուժեղ դրական բնույթ ունեն և կոմպլեքսներ գոյացնելու ուժգին արտահայտված հակում են ցույց տալիս՝ հատկապես այն տիպի կոմպլեքսներ, վորոնցով Վերները զբաղվել ե։

Բոլոր իոնների մեջ ջրածնի իոնը, վորի կոորդինման թիվը յերկու յե, ունի ամենափոքր շառավիղը, այդ պատճառով նա ուժեղ արտահայտված ընդունակություն ե ցուցաբերում վերը նշած տիպի խմբերն իր շուրջը կոորդինելու։ Թթուների իոնացումը լուծույթներում գրեթե ամբողջովին կարելի յե բացատրել լուծիչի մոլեկուլների կոորդինմամբ ջրածնի իոնի շուրջը։ Վերը շարադրած կշռադատումների հիման վրա, մենք կարող ենք սպասել, վոր ալկալական մետաղի կաթիոն չպարունակող աղերից նկատելի լուծելիություն պետք ե ունենան այն աղերը, վորոնց կաթիոնները ընդունակ են լուծիչի մոլեկուլներ կոորդինելու իրենց շուրջը։ Բայց վորովհետև ավելի դրական կաթիոնը կոորդինում ե նաև անիոնը, ուստի լուծելիությունը կախում ունի այն բանից, թե կաթիոնի կոորդինման ընդունակությունը վորի՞ վերաբերմամբ ավելի մեծ ե՝ անիոնի՞, թե լուծիչի մոլեկուլների։ Հնարավոր չի յերևում նախորոք ասել, թե այս կամ այն կոորդինված

խմբերի դեպքում այս ազդեցություններից վորը կգերազանցի, վորովհետև ըստ յերևույթին այդ տարբեր ե տարբեր կաթիոնների համար։ Այսպես՝ արծաթի քլորիդը ջրի մեջ անլուծելի յե, այն պատճառով, վոր արծաթի իոնն ավելի ուժեղ ե կոորդինում քլորի իոնները, քան ջրի մոլեկուլները. սակայն շատ քլորիդներ լուծելի յեն, ինչ վոր ցույց ե տալիս հակառակ յերևույթի գոյությունն ուրիշ կաթիոնների դեպքում։

Անկասկած վորոշ աղերի դեպքում լուծելիությունը պետք ե վերագրել անիոնի փոխազդմանը լուծիչի հետ։

Թթուներ յեվ հիմքեր։ *Գ. Ն. Լյուիսը թթվային խումբը սահմանում ե, վորպես մի խումբ, վորն ուժեղ կերպով ելեկտրոնների զույգ ե գրավում։ Ընդհակառակը, հիմնային խումբն այնպիսի ատոմական խումբ ե, վորն ելեկտրոնների ազատ զույգ ունի, իսկ այդ ելեկտրոնային զույգը բավական ամուր չպահվելու պատճառով կարող ե անցնել այլ ատոմի կամ ատոմական խմբի։ Թթուների և հիմքերի սահմանումն արդեն տրված ե IX գլխում։ Միանգամայն պարզ ե, վոր ազատ ելեկտրոնի զույգ ունեցող ատոմն այնքան ավելի ուժեղ արտահայտված հիմնային հատկություններ ունի, վորքան նվազ դրական ե նա։ Այսպես որինակ, ամոնիակն ավելի ուժեղ արտահայտված հիմնային հատկություններ ունի, քան ջուրը, վորովհետև ազոտի ատոմը նվազ դրական ե, քան թթվածնի ատոմը։ Ընդհակառակը, ջրածնի միացությունները պետք ե այնքան ավելի թթվային լինեն, վորքան դրական ե ջրածնի հետ կապված ատոմը։ Յեթե այդ ատոմն ուժեղ դրական ե, ապա մենք կարող ենք սպասել, վոր այդպիսի մոլեկուլը դիպոլմոմենտ կունենա, վորն իր հերթին կարող ե թթվի ուժի մոտավոր չափ ծառայել[1]։ Սակայն ուժեղ թթուների մեծամասնության մեջ ջրածնի ատոմը կապված ե մի ատոմական խմբի ատոմներից մեկի հետ, վորի բոլոր ատոմները կորիզի մեծ եֆֆեկտիվ լիցք և փոքր շառավիղներ ունեն։ Պարզ ե, վոր այս դեպքում առաջին ատոմի դրական դաշտի վրա ավելանում են խմբի մյուս ատոմների դաշտերը, վորի շնորհիվ ելեկտրոնները ջրածնից հեռացնելու ձգտումը ավելի ուժեղ ե արտահայտվում։ Ուժեղ դրական ատոմների կուտակման եֆֆեկտը կարելի յե ցուցաբերել քլորի թթվածին պարունակող թթուների մեջ, վորոնք ստորև բերվում են նրանց ուժի աճման կարգով՝*

```
                              O           O
Cl:O:H   O:Cl:O:H   O:C̈l:O:H   O:C̈l:O:H
                                          Ö
```

[1]) *Թթուների և հիմքերի ուժի մասին տես* Latimer a. Rodebush J. Am. Chem. Soc. **42**, 1419 (1920).

Կապ թթվության յեվ ոքսիդացնող կարողության միջեվ: Ուժեղ դրական ատոմները և ատոմական խմբերը թթվային հատկություններ ունեն և իրենց ռեակցիաներում հանդես են գալիս վորպես ուժեղ ոքսիդիչներ: Թույլ դրական ատոմները և խմբերը հանդիսանում են ռեդուցիչներ և սովորաբար կազմում են հիմքեր: Չեզոքացման և ոքսիդացման յերևույթների միջև յեղած կապը ցույց են տալիս հետևյալ տիպական ռեակցիաները՝

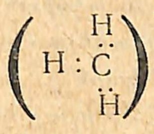
$$Na+{}^{1}/_{2}Cl_2=Na^{+}+Cl^{-}, \qquad (a)$$
$$NH_3+HCl=NH_4^{+}+Cl^{-}, \qquad (б)$$
$$HNO_3+Sn \rightarrow SnO_2+NO_2+H_2O : \qquad (c)$$

(a) ռեակցիան տիպական ոքսիդացման ռեակցիա յե. այստեղ մեկ ելեկտրոնը նատրիումից անցնում ե քլորին: (b) ռեակցիան տիպական չեզոքացման ռեակցիա յե. այստեղ ջրածնի իոնը քլորից անցնում ե ամոնիակին: Բայց ջրածնի իոնը պրոտոն ե, կամ դրական լիցքը, իսկ դրական ելեկտրականության տեղափոխումը մի ուղղությամբ նույնանիշ ե բացասական ելեկտրականության տեղափոխման հակառակ ուղղությամբ: Այդ պատճառով (a) և (b) ռեակցիաները լիովին նման են միմյանց:

(c) ռեակցիան նախորդ ռեակցիաներից տարբերվում ե այն բանով, վոր այստեղ տեղափոխվում ե չեզոք թթվածնի ատոմը: Սակայն, յեթե հիշենք, վոր թթվածնի ատոմը բնորոշվում ե ելեկտրոնների «պակասությամբ», ապա ելեկտրականության տեղափոխման տեսակետից այս ռեակցիան ևս բոլորովին նման ե դառնում նախորդ յերկու ռեակցիաներին: «Ելեկտրոնների պակասություն» արտահայտությամբ մենք չենք ուզում ասել, վոր թթվածնի ատոմը ելեկտրական տեսակետից չեզոք չե, այլ նկատի ունենք այն, վոր նա իր հետ տեղափոխում ե 6 ելեկտրոն, մինչդեռ նա ձգտում ունի լրացնելու նրանց թիվը մինչև ութ: Թթվածինը և ազոտը միմյանց հետ կամ ածխածնի հետ միանալիս, սովորաբար ելեկտրոնների պակասություն տեղի ունի. այդ նշանակում ե, վոր նրանք բավական ելեկտրոններ չունեն, յուրաքանչյուր ատոմի համար 8 ելեկտրոնով լցված թաղանթ ստանալու համար, յեթե յերկու ատոմների միջև կապն իրագործվում ե ելեկտրոնների միայն մեկ զույգով: Վորպեսզի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված լինի 8 ելեկտրոններով, անհրաժեշտ ե, վոր ատոմները կապված լինեն յերկու կամ յերեք ելեկտրոնային զույգերով: Այդպիսի ատոմական խմբերը սովորաբար վարվում են վորպես «չհագեցած» և ուժեղ դրական խմբեր: (c) տիպի ռեակցիաներում թթվածինը կարող ե փոխարինվել այն ելեմենտներով, վորոնք կրկնակի կապեր են

տալիս: Ինչպես հայտնի յե այսպես ազդում են ազոտը և ծծումբը: Ածխածինը ըստ յերևույթին ընդունակ չե այդ անելու:

Պոլյարության արտահայտվելը որգանական ռեակցիաների մեջ: Յեթե մենք ցանկանայինք կանխատեսել, թե ելեկտրոնների զույգով կապված 2 ատոմներից վորն ավելի դրական կլինի, ապա մենք պետք ե ուշադրության առնեյինք մի սպեցիֆիկ առանձնահատկություն: Ելեկտրոնների տեղաշարժը նվազ դրական ատոմներից դեպի ավելի դրական ատոմը կամ ատոմական խումբը պետք ե ձգտի կոմպենսել դրականության տարբերությունն այդ ատոմների միջև: Առաջին հայացքից կարող ե թվալ, թե ատոմների դրականությունը պետք ե ճշտությամբ հավասարվի: Սակայն յեթե մտաբերենք, վոր մեծ եֆֆեկտիվ լիցքով կորիզ ունեցող ատոմը ձգտում ե բացասական իոն դառնալ, իսկ փոքր եֆֆեկտիվ լիցքով ատոմը ձգտում ե դրական իոն դառնալ, ապա զարմանալի չե, վոր ելեկտրոնների տեղաշարժը պետք ե ավելի քան կոմպենսի դրականության տարբերությունը: Կարելի յե հետևել, թե ինչպես ե այդ տեղի ունենում, քննելով, թե բացասական լիցքն ինչպես ե բաշխվում կորիզի շուրջը: Բազմապատիկ կապերի համար այս եֆֆեկտը կարելի յե ցուցադրել, ոգտվելով Գրինյարի միացման ռեակցիաներից: Գրինյարի միացության ակտիվ խումբը կարելի յե համարել բացասական ածխաջրածին—իոնը, որինակ՝ մեթիլ մագնեզիումի բրոմիդում մենք հետևյալ իոնն ունենք՝



Այսպիսի ռադիկալը քիմիայում հանդիպող ամենից հիմնային խմբերից մեկն ե. բազմապատիկ կապերով միացած յերկու ատոմներից նա միանում ե ավելի դրականին: Այսպիսի ատոմական զույգերի տիպական որինակներ են՝ C=O, C=N, N=O: Բոլոր այս դեպքերում Գրինյարի ռադիկալը միանում ե զույգի առաջին ատոմին: Մագնեզիումը և հալոգենն եյական նշանակություն չունեն, վորովհետև ըստ եյության նրանք յերկուսն ել իոններ են: Հարկավոր ե նկատել, վոր վերը բերած բոլոր դեպքերում զույգի յերկրորդ ատոմն ունի կորիզի ավելի մեծ լիցք և այդ պատճառով պետք ե ավելի դրական լիներ, քան առաջին ատոմը, բայց ելեկտրոնների տեղաշարժն ավելի քան կոմպենսում ե նրանց միջև յեղած տարբերությունը: Այսպիսով C=O խմբում ածխածնի ատոմը ավելի դրական ե: Շատ հետաքրքրական ե, վոր սկսելով կիրառել դ ր ա կ ա ն տերմինը բոլորովին հակառակ իմաստով, քան նա հասկացվում ե անորգանական քիմիայում, մենք

վերջացրինք նրանով, վոր նրան տրված իմաստը ճշտությամբ համատեղվեց օրգանական քիմիայում արմատացած պատկերացումների հետ։

Գրինյարի ռեագենտի հատկության վերաբերյալ վերը հիշած կանոններից շատ թե քիչ եյական բացառություններ չկան, այդ պատճառով նա օրգանական կապերի նկատելի պոլարության համոզիչ ապացույց է։ Մյուս կողմից, Գրինյարի ռեագենտը չի միանում C=C կապին։ Սրա պատճառն ըստ յերևույթին այն է, վոր այս կապը լրիվին սիմմետրիկ է, և ելեկտրոնների պակասությունը բաշխվելով յերկու ատոմների միջև հավասարապես, բավականաչափ մեծ չե R խմբի հետ ռեակցիա առաջ բերելու համար։

Եթիլենային կապի հատկությունն առանձնապես հասկանալի յե դառնում, յեթե լծորդված սիստեմ նկատի առնենք. օրինակ, բուտադիենը, վորտեղ միացումը տեղի յե ունենում սովորաբար 1 և 4 տեղերում։ Յեթե 3—4 կապը նկատենք պարզապես վորպես ելեկտրոնների պակասություն ունեցող խումբ, ապա նրա ներգործությունը 1—2 խմբի վրա պետք է արտահայտվի ելեկտրոնները դեպի ածխածնի յերկրորդ ատոմը տեղաշարժելու մեջ, վորի շնորհիվ առաջին ատոմն ավելի դրական է դառնում։ Նման յեղանակով 1—2 կապը, դեպի յերկրորդ ատոմը ելեկտրոնների տեղաշարժ առաջացնելով, չորրորդ ատոմն ավելի դրական է դարձնում։ Այդ պատճառով, թույլ կապված ելեկտրոններով ատոմները պետք է ձգտեն միանալ շղթայի ծայրերին գտնվող ածխածնի ատոմներին։ Ռեակցիան տեղի ունենալուց հետո, 1—2 և 3—4 կապերում գտնվող ավելցուկ ելեկտրոնները տեղաշարժվում են 2—3 տեղը։ Այսպիսով կարելի յե ստիպել, վոր Գրինյարի ռեագենտը ռեակցիայի մեջ մտնի եթիլային կապի հետ, օգտվելով դրա համար լծորդված կրկնակի կապեր ունեցող վորոշ միացություններից։

Մետաղների ստրուկտուրը։ Յեթե ելեմենտի իոնացման պոտենցիալը 10 վոլտից ցածր է, ապա այդ ելեմենտը մետաղ է։ Սակայն իոնացման պոտենցիալը, թեև շատ կարևոր գործոն է, այնուամենայնիվ միակ գործոնը չե, վորով վորոշվում է ելեմենտի պատկանելությունը մետաղներին։ Վորոշ դեր է խաղում նաև վալենտական ելեկտրոնների թիվը։ Մեծ թվով վալենտական ելեկտրոններ ունեցող ատոմը կարող է գոյացնել փակ մոլեկուլներ, վորոնք բավարարում են օկտետների կանոնին, մի բան, վորին նատրիումն, օրինակ ընդունակ չե։ Մետաղների տարածական ցանցը ատոմական տիպին է պատկանում։ Ադամանդի մեջ ածխածինը գոյացնում է ատոմական բյուրեղներ, սակայն ադամանդը մետաղի հատկություններ չունի։ Ըստ յերևույթին մետաղների տարածական ցանցի առաջին և տարբերիչ հատկանիշը վալենտական կապերի բացակայությունն է նրանց մեջ։ Ընդհանուր դեպքում մետաղի տարածական ցանցում յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է չափազանց մեծ թվով այլ ատոմներով, վորպեսզի վալենտականությունը վորևե նշանակություն ունենա։

Կոհեզիայի ուժերը մետաղի մեջ, ինչպես այդ ցույց է տվել Սլեյտերը, ամենից առաջ ձգողական ուժեր են, վորոնք ծագում են ելեկտրոնային թաղանթների փոխադարձ վերարկմամբ, վորը նկարագրվեց այս գլխի սկզբում։ Անկասկած մետաղի մեջ ժամանակ առ ժամանակ կարող են լինել վորոշ քանակությամբ դրական և բացասական իոններ։ Այս իոնները գոյանում են՝ մեկ ատոմից մյուսն ելեկտրոն անցնելու հետևանքով։ Ելեկտրոնների անցման յերևույթը ցույց է տալիս, վոր ցանցի մեջ ելեկտրոնները շարժվում են։ Վորոշ ելեկտրոններ ցանցում շարժվում են անընդհատ. մետաղական հատկությունները հենց ցանցում գտնվող ազատ շարժուն ելեկտրոնների առկայության հետևանքն են։ Կլասիկ թեորիայի համաձայն՝ պետք է սպասել, վոր բոլոր ելեկտրոնները պահվում են վորոշ ատոմների մոտ։ Սակայն նոր քվանտային մեխանիկան նշում է, վոր գոյություն ունի վորոշ հավանականություն, վոր ելեկտրոնները կարող են անջատվել ատոմից, վորին նրանք պատկանում են։ Սակայն այդ դեռ չի նշանակում, վոր միևնույն ժամանակ ազատ վիճակում կարող են լինել վալենտական ելեկտրոնների ընդհանուր թվի ավելի քան մի քանի տոկոսը։

Վերադառնալով այս պարագրաֆի սկզբում արտահայտած դատողություններին, անհրաժեշտ է նշել, վոր տիպական մետաղի ամենակարևոր հատկությունները վալենտական ուժերի թուլությունն է։ Թույլ վալենտական ուժերի առկայությունը պետք է սպասել այն ատոմների մեջ, վորոնք ունեն կորիզի փոքր եֆֆեկտիվ լիցքեր և մեծ շառավիղներ։ Դրանով է բացատրվում այն ֆակտը, վոր վերը բերված իոնացման պոտենցիալի մեծությունը սահմանագիծ է մետաղների և վոչ մետաղների միջև։

Ֆեռոմագնիտիզմ։ Ջրածնի մոլեկուլի մեջ ամենափոքր եներգիա ունեցող վիճակը, այլ կերպ ասած, ամենակայուն վիճակն այն է՝ յերբ ելեկտրոնային սպինները չեզոքացնում են միմյանց։ Նմանապես և նատրիումի բյուրեղի մեջ ատոմի վալենտական ելեկտրոնները պետք է փոխազդեն հարևան ելեկտրոնների հետ, նրանց հետ թույլ վալենտական կապի մեջ մտնելով։ Դրա շնորհիվ այստեղ ևս տեղի յե ունենում սպինների չեզոքացում, բայց յերկաթի ատոմի մեջ M թաղանթը փակ չե, այլ նա մագնիսական համազոր մոմենտ ունի։ Հիմք կա յենթադրելու, վոր այս ելեկտրոնների փոխազդումներն այլ ատոմների ելեկտրոնների հետ, այնպիսի եներգետիկ վիճակներ են ստեղծում, վորոնք եյապես միմյանցից չեն տարբերվում՝ ինչպես սպինների զուգահեռ, նույնպես և անտիզուգահեռ օրիենտացիաների դեպքում։ Դրա

հետևանքով հնարավոր է դառնում արտաքին մագնիսական դաշտ կիրառելով (առանց մեծ քանակության էներգիա ծախսելու) էլեկտրոնների ընդհանուր թվի նշանակալի տոկոսի սպինները միևնույն կերպ օրիենտելու: Վեյսը ցույց է տվել, որ յեթե մետաղն ուժեղ պարամագնիսական է, կարելի յե ֆերրոմագնիսական վիճակի բերել այն: Այդ նշանակում է, որ մի անգամ օրիենտված լինելով, մագնետոնները հետագայում կարող են իրենք արդեն մնալ այդ վիճակում, շնորհիվ իրենց շուրջն ստեղծված սեփական դաշտի: Վեյսի թեորիան մի դըժվարության է հանդիպել՝ դա այն է, որ ֆերրոմագնիտեզմի ծագման համար անհրաժեշտ է յերկու հազար անգամ ավելի ինտենսիվ փոխազդում մագնետոնների միջև, քան այն, որ կա իրականության մեջ: Սակայն այս դժվարությունը վերանում է, քանի որ ներկայումս հաստատված է, որ փոխազդումն էլեկտրոնների միջև, թեև նա պայմանավորվում է սպինների օրիենտացիայով, ավելի շուտ էլեկտրոստատիկ է, քան էլեկտրոմագնիսական: Էլեկտրոստատիկ փոխազդումը մոտավորապես 2000 անգամ ավելի ուժեղ է, քան մագնիսական փոխազդումը:

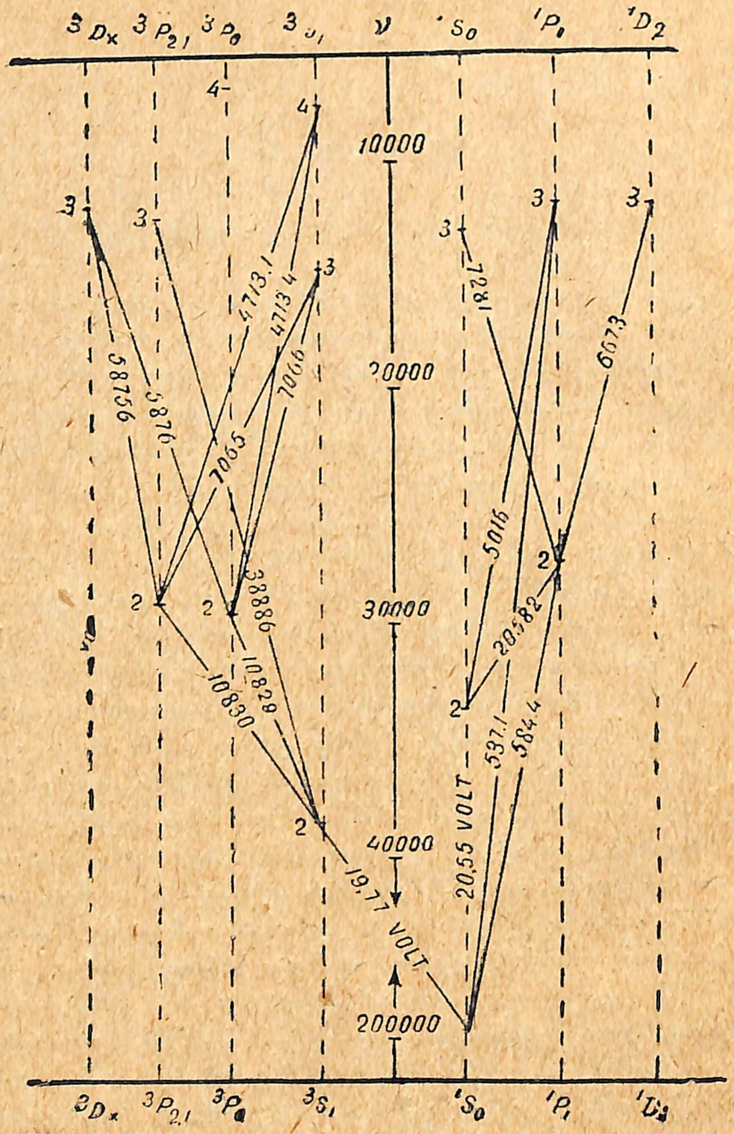
XVII ԳԼՈՒԽ

ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՅԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՈՒՄԸ

Փոխազդումը ճառագայթման յեվ մատերիայի միջեվ: Ֆոտոն: Բազմաթիվ նյութեր թափանցիկ են ճառագայթման հաճախությունների լայն ինտերվալի համար: Այդ առանձնապես ճիշտ է գազային վիճակում գտնվող նյութերի համար: Սովորական գազերից շատերը թափանցիկ են տեսանելի լույսի հաճախությունների համար: Յեթե գազային վիճակում գտնվող նյութերի մոլեկուլների և ճառագայթման միջև փոխազդում է տեղի ունենում, ապա այն ընդհարման (բախման) բնույթ է կրում: Վոչ միայն մոլեկուլները այլ և ճառագայթումը վորոշ էներգիա և շարժման քանակություն ունի: Ինչպես ցույց տրվեց՝ էներգիայի և շարժման քանակության պահպանման օրենքները արդարացի յեն նաև այստեղ քննվող փոխազդման վերաբերմամբ, ինչ վոր նրան արդեն ինքնին ընդհարման բնույթ է տալիս: Սակայն ընդհարման մասին խոսելու համար մենք պետք է մի բան ունենանք, վորը մոլեկուլի հետ ընդհարվելու ընդունակ լինի և այդ բանն ավելի շուտ մասնիկի բնույթ պետք է ունենա, քան թե ալիքի: Համապատասխանորեն մենք պետք է յեզրակացնենք, վոր ճառագայթումը բաղկացած է մասնիկներից, կամ էներգիայի քվանտներից: Այժմ այդ մասնիկները անվանում են ֆ ո տ ո ն ն ե ր: Յուրաքանչյուր ֆոտոն, վորը կապված է ճառագայթման վորոշ հաճախականության՝ ν հետ, ունի էներգիա՝ $h\nu$ և շարժման քանակություն $h\nu/c$:

Անորոշության սկզբունքը տարածվում է նաև ֆոտոնների վրա, այնպես վոր նրանց չի կարելի վերագրել սահմանված տեղ ժամանակի և տարածության մեջ, այլ պետք է պատկերացնել, վոր նրանք գտնըվում են ընդհանրապես ճառագայթման հոսանքի մեջ: Ալիքներն իրենց յերբեմն ներկայացնում են վորպես շարժվող ֆոտոնների մի յերամ: Այս հարցում մոքերի շփոթումից խուսափելու համար անհրաժեշտ է ճառագայթման ալիքները և ֆոտոնները ներկայացնել վորպես անջատ եյություններ: Ֆոտոնները առաջ են շարժվում ճառագայթման հետ միասին և նրանք ամենամեծ խտությունն ունեն այն կետերում, վորտեղ լույսի ալիքները մաքսիմալ ամպլիտուդներ ունեն: Ֆոտոնների

խտությունը վերևի կեսում համեմատական է ալիքի ամպլիտուդի քառա-
կուսուն նույն կեսում: *Այս հարաբերությունը ճշտությամբ նույնա-*



Նկ. 105. Էներգիայի մակերևույթները հելիումի ատոմում։

*նման է XV գլխում տված հարաբերությանը՝ էլեկտրոնի լիցքի խտու-
թյան և Շրեդինգերի ալիքների ամպլիտուդի քառակուսու միջև։*

*Ֆոտոնի և մատերիայի փոխազդման ամենահասարակ յերևա-
կայելի պրոցեսի տեսակը՝ դա, ատոմի կամ մոլեկուլի կողմից ֆոտոնի*

*Դրան հակա-
նրա ամբողջ էներգիայի հետ միասին, կլանումն է։
դարձ պրոցեսը, վորը միկրոմեխանիկայի հավասարակշռության օրենքի
համաձայն պետք է նույնպես տեղի ունենա՝ ֆոտոնի էմիսսիան է
(արձակումը) ատոմի կողմից։ Փոխազդման ավելի բարդ ձևերը կարելի
յե ներկայացնել վորպես վորոշ հաճախություն և էներգիա ունեցող
ֆոտոնի կլանում՝ այլ հաճախության և էներգիայի ֆոտոնի նույն-
ժամանակյա արձակման հետ միասին։ Ճառագայթման ֆոտոնը, վորի
հաճախությունը ν յե, տանում է իր հետ hν էներգիա. ուստի ակնհայտ
է, վոր մոնոքրոմատիկ ճառագայթման էներգիան պետք է կլանվի
դիսկրետ քանակություններով կամ քվանտներով, վորոնց մեծությունը
հավասար է hν-ի։*

Էներգիայի մակերևույթները ատոմում։ *Էներգիայի այն քանակու-
թյունը, վոր ատոմը կարող է կլանել, վորոշվում է վոչ միայն նրա
վրա ընկնող ճառագայթի հաճախությամբ, այլ և ատոմի ստրուկտու-
րայով։ Յեթե ատոմի էներգիայի քանակությունը մի վորոշ կրիտի-
կական մեծությունից պակաս է, ապա ատոմը կարող է գոյություն
ունենալ միայն վորոշ վիճակներում, վորոնք բնորոշվում են էներգիա-
յի սահմանված նշանակություններով։* **Ամենացածր էներգիայի տեր վի-
ճակը նորմալ ատոմի վիճակն է:**

*Ատոմի զանազան վիճակները բացատրվում են էլեկտրոնային զա-
նազան կոնֆիգուրացիաներով։ Այսպես, օրինակ, հելիումի նորմալ վի-
ճակը (Նկ. 105) $^1S_0$ վիճակն է, վորում յերկու S-էլեկտրոնները գտնը-
վում են առաջին քվանտային թաղանթում հակադիր սպիններով։
Վորպեսզի էլեկտրոնները բերվեն մի այնպիսի վիճակի, վորտեղ նրանց
սպինները զուգահեռ են, Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, անհրաժեշտ է
նրանցից մեկը բարձրացնել ավելի բարձր մակերևույթ (n=2). այդ-
պիսով ատոմն անցնում է ^3S վիճակը։ Ատոմում տարբեր մակերևույթ-
ների գոյության հնարավորությունը վերին սահմանն ունի, վորը համա-
պատասխանում է էլեկտրոնի լիակատար հեռացմանը ատոմից։ Ատո-
մի՝ այս վերջին վիճակում և ամենացածր վիճակում ունեցած էներգիա-
ների տարբերությունը* ***իոնացման էներգիան*** *է (տես էջ 206)։*

*Սովորաբար նա արտահայտվում է վոլտ-էլեկտրոններով առ մեկ
ատոմ կամ վոլտ-էքվիվալենտներով առ մեկ գրամ-ատոմ։ Այդ յերկու
մեծությունները թվականորեն միմյանց հավասար են։ Իոնացման
պոտենցիալը վորպես այդպիսին արտահայտվում է վոլտերով։*

*Քանի վոր ատոմը կարող է գոյություն ունենալ միմիայն վորո-
շակի էներգետիկ մակերևույթներին համապատասխանող վիճակներում,
ապա ակնհայտ է, վոր նա կարող է կլանել միայն վորոշակի էներգիա
ունեցող ֆոտոններ։ Այդ նշանակում է, վոր ատոմը կարող է կլանել
միայն վորոշակի հաճախությունների լույս, ուստի զարմանալի չէ,*

մոր լույսի կլանումն ատոմի կողմից համեմատաբար սակավ է պատահում։ Իհարկե, այն դեպքում, երբ լույսը բավական բարձր հաճախություններ ունի, ֆոտոնները ավելի մեծ էներգիա ունեն, քան անհրաժեշտ է ատոմը իոնացնելու համար, այդ դեպքում ատոմը կարող է կլանել ֆոտոններ որևէ հաճախության ճառագայթումից։ Դա արտահայտվում է կլանման անընդհատ սպեկտրի առկայությամբ։ Իոնացման էներգիայից վեր մնացած էներգիայի ավելցուկը հանդես է գալիս որպես ատոմից պոկված էլեկտրոնի կինետիկ էներգիա։

Ճառագայթման կլանումը և արձակումը։ Գծային սպեկտրներ։ Երբ ատոմը կլանում է $h\nu$ էներգիա ունեցող ֆոտոն, ցածր էներգետիկ մակերևույթից նա անցնում է ավելի բարձր էներգետիկ մակերևույթի. ատոմի էներգիայի տարբերությունն այդ երկու մակերևույթներում հավասար է $h\nu$։ Ակնհայտ է, որ այդ պրոցեսը համապատասխանում է մեկ առանձին հաճախության կլանման և հետևապես պայմանավորում է տվյալ էլեմենտի կլանման սպեկտրի գծերից մեկի հանդես գալը։

Ընդհակառակը, եթե ատոմն ավելի բարձր էներգետիկ մակերևույթից անցնում է ավելի ցածր էներգետիկ մակերևույթ՝ ֆոտոն արձակելով, ապա այդ պրոցեսով պայմանավորվում է էլեմենտի արձակման սպեկտրի մեկ առանձին գծի երևան գալը։ Այդ երկու պրոցեսների համար, համաձայն Բորի հաճախության օրենքի

$$h\nu = E' - E'', \qquad (1)$$

որտեղ E' և E'' ատոմի սկզբնական և վերջնական վիճակների էներգիաներն են, իսկ ν ճառագայթման հաճախությունն է։ Ճառագայթման արձակումը տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ E' ավելի մեծ է, քան E'' և ընդհակառակը, եթե E'' ավելի մեծ է, քան E' ճառագայթումը կլանվում է։

Ատոմի արձակման և կլանման սպեկտրները բաղկացած են գոնե մասնակիորեն, առանձին գծերից, որոնք համապատասխանում են մեկ էներգետիկ մակերևույթից մյուսն անցնելուն։ Այդ գծերը գոնե շատ էլեմենտների համար, կարելի է սերիաների խմբավորել, որոնք միտում են մի որոշված սահմանին։ Այդ սահմանը որին միտում են սպեկտրալ սերիաները, համապատասխանում են ատոմի իոնացմանը։ Նրանից ավելի բարձր սովորաբար դիտվում է անընդհատ սպեկտրի մարզը։ Եթե գիծը սպեկտրալ սերիայի միտման սահմանում համապատասխանում է ատոմի անցմանը նորմալ վիճակից, ապա նրա հաճախությունը որոշվում է

$$h\nu = Ve \qquad (2)$$

հավասարումով, որտեղ V իոնացման պոտենցիալն է, իսկ e էլեկտրոնի լիցքն է։

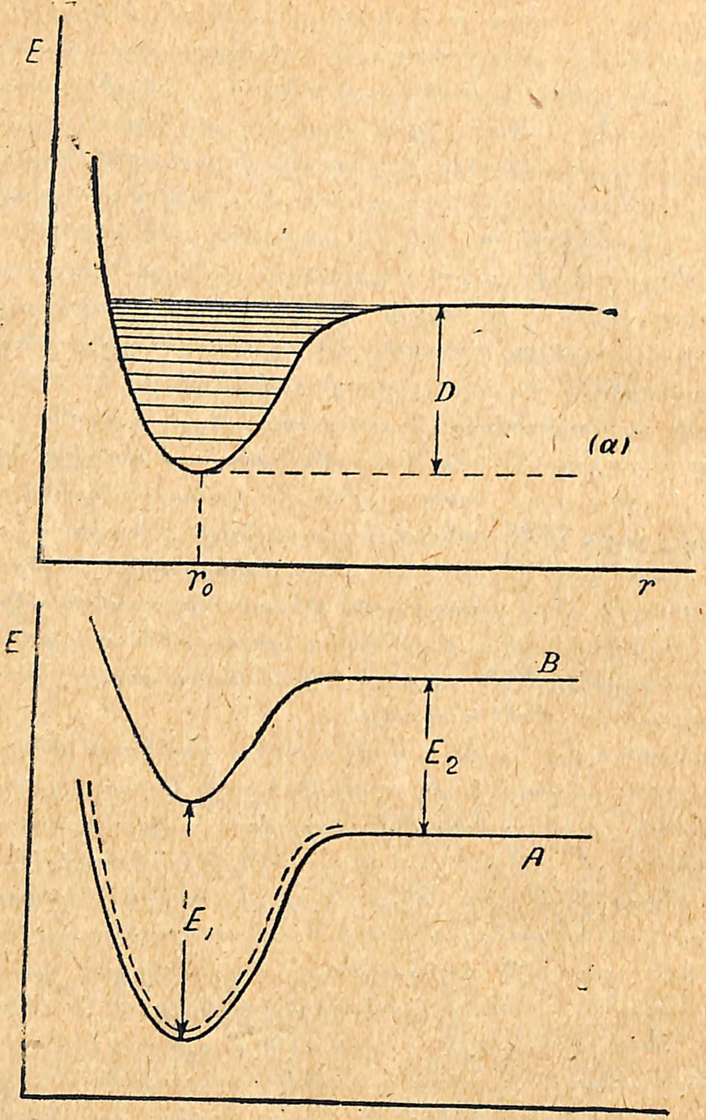
Ատոմներից շատերը բավական մեծ թվով էներգետիկ մակերևույթներ ունեն, որոնք իոնացման համապատասխան մակերևույթից ցածր են, ուստի պետք է սպասել, որ նրանք ավելի բարդ գծային սպեկտրներ կտան։ Սակայն իրոք ստացվող սպեկտրները փոքր ինչ ավելի պարզ են, քան կարելի է սպասել, որովհետև անցումները որոշ մակերևույթների միջև «արգելված են», ինչ որ նշանակում է, որ նման անցումները շատ հազվագյուտ են, կամ ամենևին տեղի չեն ունենում։ Ատոմում հնարավոր անցումները գտնելու համար սպեկտրոսկոպիստները ջոկման զանազան կանոններ են հաստատել, որոնց քննությունն այս գրքի սահմաններից դուրս է։ Բայց պետք է նշել որ այդ կանոնների ձևակերպումը բավական պարզ է։

Էներգիայի մակերևույթները մոլեկուլի մեջ։ Նախորդ դատողությունները վերաբերում էին գազային վիճակում գտնվող նյութի ատոմներին։ Փոխազդումը ճառագայթման և գազային նյութերի մոլեկուլների միջև հիմնականում հպատակվում է նույն օրենքներին, բայց, որպես կանոն, մոլեկուլի մեջ էներգետիկ մակերևույթներն ավելի բազմազան են և բարդ, քան թե ատոմի մեջ։ Վերջինս ճշմարիտ է և նույնիսկ երկու ատոմներից գոյացած հասարակ մոլեկուլների վերաբերմամբ։ Մենք այստեղ կսահմանափակենք մեր քննարկումը երկատոմյա մոլեկուլներով։

Երկատոմյա մոլեկուլներ։ Երկատոմյա մոլեկուլի էներգետիկ հարաբերությունները կարելի է ավելի ակնառու կերպով պարզել, օգտվելով Ֆրանկի գրաֆիկական մեթոդով, որով պոտենցիալ էներգիայի կորը գծվում է որպես երկու ատոմների կորիզների միջև եղած հեռավորության ֆունկցիա (նկ. 106 a)։ Ատոմների հավասարակշռության դիրքը համապատասխանում է r_0 հեռավորությանը։ Քվանտային մեխանիկայի համաձայն՝ մոլեկուլը ճոճման ամենացած վիճակում միշտ պետք է ունենա ճոճման էներգիայի քվանտի կեսը։ Եթե մոլեկուլը ձեռք է բերում ճոճման էներգիայի հավելյալ քանակություն, այդ էներգիան պետք է կլանվի ամբողջական քվանտներով։ 106 a նկարում պատկերված լարագծերը երկու ատոմների ճոճման ամպլիտուդներն են՝ նրանց կենտրոնները միացնող գծի երկարությամբ։ Հետևապես լարագծերը ներկայացնում են մոլեկուլի ճոճման լրիվ էներգիան, այդ պատճառով հաջորդական լարագծերը համապատասխանում են երկատոմյա մոլեկուլի ճոճման մակերևույթին։

Բացի ատոմների ճոճումների էներգիայից, նրանց կենտրոնները միացնող գծի երկարությամբ, երկատոմյա մոլեկուլը սովորաբար ունի և պտույտի էներգիա։ Այդ պտույտի էներգիան քվան-

վում է այս գրքի II գլխում տված (19) պարզ ֆորմուլով։ Պտտումն առաջ է բերում ատոմների կենտրոնները միացնող տարածության յեր-



Նկ. 106. Դիագրամ, վորը ցույց է տալիս պոտենցիալ էներգիայի և ատոմների կորիզների կենտրոնները միացնող հեռավորության հարաբերությունը յերկատոմյա մոլեկուլի մեջ։

կարացում, և, հետևաբար, մոլեկուլի լրիվ էներգիայի կորի տեղաշարժ, ինչպես այդ ցույց է տված 106 b նկարում։ Նկարում ցույց տված այդ կորերից յուրաքանչյուրը համապատասխանում է պտտման հա-

տուկ վիճակի։ Մոլեկուլի էներգետիկ մակերևույթների բարդությունը պարզ յերևան կգա, յեթե ի նկատի ունենանք, վոր պտտման յուրաքանչյուր վիճակի համար անհրաժեշտ է նաև հաշվի առնել զանազան ճոճական մակերևույթների մի ամբողջ շարք։ Բացի ճոճման և պտտման էներգիաներից, մոլեկուլը կարող է ունենալ նաև էլեկտրոնական գրգռումով պայմանավորված էներգիա (Նկ. 106 b)։ Վերջին յերևույթը բոլորովին նման է էլեկտրոնների գրգռումին ատոմի մեջ և այս գրգռումով էլեկտրոնն ատոմի մեջ անցնում է ավելի բարձր քվանտային թվով բնորոշվող մի վիճակի։ Վորպես կանոն, էներգիաների տարբերությունը զանազան ճոճական մակերևույթների համար ավելի մեծ է, քան պտտական մակերևույթների համար, իսկ զանազան էլեկտրոնային մակերևույթների համար էներգիաների տարբերությունն ավելի ևս մեծ է, քան ճոճական մակերևույթների համար։ Այսպես, օրինակ, յերկրորդ էլեկտրոնային մակերևույթը հաճախ մի քանի վոլտով ավելի բարձր է, քան առաջին էլեկտրոնային մակերևույթը։ Յուրաքանչյուր էլեկտրոնային մակերևույթին պատկանում է պտտական և ճոճական մակերևույթների կոմբինացիաների մի ամբողջ շարք, ինչպես այդ ցույց է տված 106 նկարում։

Մոլեկուլն այնքան էլեկտրոնային հնարավոր մակերևույթներ ունի, վորքան նրա համար հնարավոր էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիաներ կարող են լինել, նույնիսկ յեթե նրանք կարող են գոյություն ունենալ մի ակնթարթ։

Զոլավոր սպեկտրներ։ Մոլեկուլների զոլավոր սպեկտրները ծագում են զանազան էլեկտրոնական խմբավորումներին համապատասխանող զանազան ճոճական և պտտական վիճակների միջև կատարվող անցումների հետևանքով։ Յուրաքանչյուր անցում յերկու մակերևույթների միջև տալիս է առանձին սպեկտրալ գիծ, սակայն բավական բազմաթիվ մակերևույթներ այնքան մոտ են միմյանց, վոր նրանց հետ կապված գծերը խմբվում են զոլերի։ Այստեղից էլ ծագում է զոլավոր սպեկտր անունը։ Չնայելով, վոր ջոկման կանոնները արգելում են շատ անցումներ, այնուամենայնիվ մոլեկուլների զոլավոր սպեկտրներն արտակարգ բարդ կառույց ունեն։ Այսուհանդերձ յերկատոմյա մոլեկուլի զոլավոր սպեկտրների լրիվ անալիզն էքզակտ տեղեկություններ է տալիս այն վիճակների մասին, վորոնց մեջ մոլեկուլը կարող է գոյություն ունենալ, նույնպես և այն էներգիայի մասին, վորը նա ունի յուրաքանչյուր վիճակում։ Այս տեղեկությունները կարևոր նշանակություն ունեն քիմիկոսների համար, վորովհետև նրանք շահագրգռված են ակտիվացած մոլեկուլների ուսումնասիրության մեջ։

Մոլեկուլար սպեկտրների փորձնական ուսումնասիրությունը։ Ռաման սպեկտրներ։ Մի կողմ թողնելով վորոշ բացառություններ, վո-

րոնց մասին կխոսվի հետո, մոլեկուլների սպեկտրները գտնելու համար, ընդհանրապես անհրաժեշտ է գրգռել մոլեկուլներն՝ ավելի բարձր էլեկտրոնային վիճակների բերելով նրանց: Յեթե էլեկտրոնային գրգռումները իրագործվում են լույսի ազդմամբ, ստացվում է կլանման սպեկտր. յեթե մոլեկուլի գրգռումն իրագործվում է էլեկտրոններով ռմբակոծելու միջոցով, ստացվում է արձակման սպեկտր: Այդ յերկու մեթոդներով ստացվող սպեկտրները սովորաբար շատ բարդ են լինում: Սակայն, յերբ գրգռման համար ոգտագործվում է ալիքի հարմար յերկարություն ունեցող մոնոքրոմատիկ լույս, տեղի յե ունենում մի պրոցես, վորը կարելի յե ներկայացնել վորպես ֆոտոնի կլանում ընկնող լույսից, և փոքր ինչ տարբեր էներգիայի ֆոտոնի արձակում: Դրա հետևանքով արձակվում է կամ ցրվում է ճառագայթում մի հաճախությամբ, վորը տրվում է հետևյալ հարաբերությամբ:

$$\nu' = \nu \pm \nu_0,$$

վորտեղ ν ընկնող ճառագայթման հաճախությունն է, իսկ $h\nu_0$ էներգիայի տարբերությունն է մոլեկուլի սկզբնական վիճակի էներգիայի և այն մերձավոր ճոճման կամ պտույտային մակերևույթի էներգիայի միջև, վորին մոլեկուլը նկարագրած պրոցեսում անցնում է: Մոլեկուլների ցրված լույսի սպեկտրը, վոր այդ ճանապարհով ստացվում է կոչվում է Ռ ա մ ա ն ի ս պ ե կ տ ր՝ նրա գտնողի անունով: Փորձնական դիտելու տեսակետից այդ սպեկտրը մեծ առավելություն ունի, վորովհետև նա ավելի պարզ է, քան կլանման և ճառագայթման սպեկտրները: Արձակման սպեկտրները շատ բարդ ստրուկտուր ունեն, իսկ կլանման սպեկտրները, սովորաբար բաղկացած են միայն լայն զոլերից, վորոնց մեջ ավելի նուրբ ստրուկտուր տարբերելն անհնարին է:

Յերկատոմային մոլեկուլների դիսսոցման ջերմությունը: 106 նկարից կարելի յե տեսնել, վոր ճոճման էներգիայի մակերևույթներն այնքան ավելի սերտ են դասավորված, վորքան ավելի բարձր է ճոճման էներգիան: Այլ խոսքով նրանք միտում են մի վորոշ սահմանի, այնպես, ինչպես այդ անում են ատոմի գծային սպեկտրի սերիաները: Այդ սահմանը համապատասխանում է մոլեկուլի դիսսոցմանը ատոմների: Յեթե միտման սահմանը կարելի յե վորոշել զոլավոր սպեկտրներից, կամ յեթե կարելի յե բավական թվով ճոճման մակերևույթներ վորոշել, վորպեսզի սրանց էքստրապոլման միջոցով կարելի լինի միտման սահմանը գտնել, այն ժամանակ կարելի յե հաշվարկել մոլեկուլի դիսսոցման ջերմությունը: Սպեկտրոսկոպիկ չափումները կարելի յե կատարել շատ մեծ ճշտությամբ: Այդ պատճառով մոլեկուլի դիսսոցման ջերմությունն այդ մեթոդով կարելի յե հաշվարկել ավելի մեծ ճշտությամբ, քան այդ կարող են տալ անմիջական կալորիմետրական

չափումները: Հաշվարկման արդյունքների անորոշությունը, վոր անցյալում դժվարություն է պատճառել, այն էր, վոր դժվար է յեղել նախատեսել, թե մոլեկուլը դիսսոցվում է նորմալ, թե՞ գրգռված ատոմների: Որինակ, թթվածնի մոլեկուլը դիսսոցվելով ատոմների, կլանում է 7,02 վոլտ-էլեկտրոն էներգիա: Այժմ հայտնի յե, վոր դիսսոցումից գոյացած ատոմներից մեկը գտնվում է $^1D_2$ վիճակում: Թթվածնի ատոմի էներգիան այդ վիճակում 1,95 վոլտ-էլեկտրոնով ավելի մեծ է, քան նորմալ վիճակում (աղ. 51): Այդ պատճառով, յերբ թթվածնի մոլեկուլը դիսսոցվում է նորմալ ատոմների, նրա դիսսոցման ջերմությունը հավասար է 5,07 վոլտ էլեկտրոնի կամ 117000 կալ. մեկ մոլի համար:

Աղյուսակ 51. Յերկատոմյա մոլեկուլների դիսսոցումը:

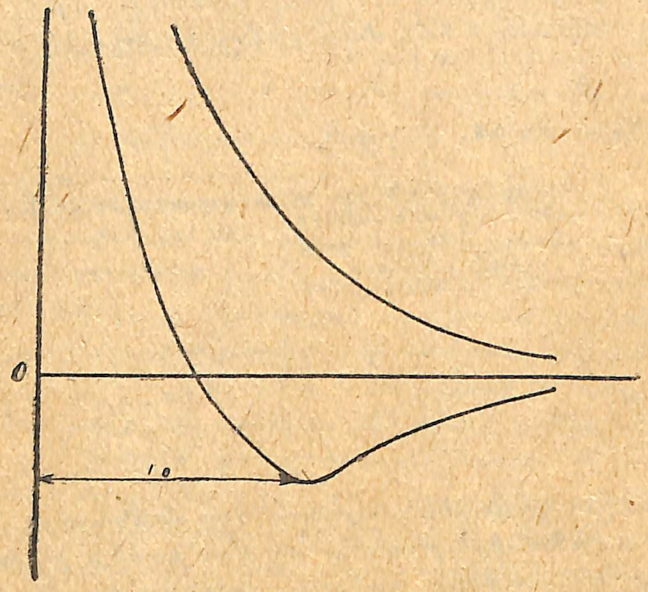
Մոլեկուլ	Դիսսոցման ջերմությունը յերկու նորմալ ատոմների համար K 0°-ում՝ վոլտ էլեկտրոններով	Ֆոտոքիմիական դիսսոցման հավանական արդյունքները
H_2	4,42	
O_2	5,07	$^3P_2 + {}^1D_2$
N_2	8,20	
Cl_2	2,47	$^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$
Br_2	1,96	$^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$
J_2	1,61	$^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$

Վալենտական կապի բնույթը յերկատոմյա մոլեկուլում: Զոլավոր սպեկտրների ուսումնասիրության հիման վրա կարելի յե վորոշել յերկու ատոմների վալենտական սպեկտրի քվանտային բնույթը, բայց առայժմ մենք չենք կարող այդ ճանապարհով վորոշ յեզրակացություն անել այն մասին, թե ինչպես է իրագործվում վալենտական կապը յերկատոմյա մոլեկուլի մեջ: Նախորդ գլխում ցույց տրվեց, վոր յերկատոմյա մոլեկուլում կարելի յե միանգամայն ֆորմալ կերպով կիրառել ոկտետների կանոնը և մի շարք յերկատոմյա մոլեկուլների համար էլեկտրոնային ֆորմուլներ բերվեցին: Սակայն, վերապահում արվեց նույնպես, վոր այդպիսի ստրուկտուրները չպետք է անհրաժեշտորեն իրական լինեն: Մենք չենք կարող հաստատ համոզված լինել, վոր յերկատոմյա մոլեկուլում կապն իրագործվում է էլեկտրոնների մեկ վորոշ զույգ կամ զույգերի միջոցով: Ակներև է, վոր կապի մեջ այս կամ այն չափով մասնակցում են բոլոր էլեկտրոնները և նրանցից մի քանիսը մեծացնում են կապի էներգիան, մինչդեռ ուրիշներն ընդհակառակը, նվազեցնում են այդ էներգիան[1]:

[1]) Mulliken, Chem. Rev. 6. 503 (1929), 9, 347, (1931)

Ցեթե գոյություն ունի միայն յերկու էլեկտրոն, ինչպես այդ տեղի ունի ջրածնի մոլեկուլի մեջ, յերկուսն էլ ատոմների միջև կապ ստեղծելու մեջ մասնակցում են։

Հայտլերի և Լոնդոնի թեորիայից արած յեզրակացությունները ջրածնի մոլեկուլի վերաբերմամբ, արդեն բերվեց XVI-րդ գլխում։ 107 նկարում տված է ջրածնի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի կորերը $^1\Sigma$ և, համապատասխանորեն[1]), $^3\Sigma$ վիճակների համար։ Ցեթե այդ յեր-



Նկ. 107. Ջրածնի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի դիագրամը $^1\Sigma$ և $^2\Sigma$ վիճակների համար։

կու էլեկտրոնների սպինները հակադիր լինեն, մենք կունենանք $^1\Sigma$ վիճակ, վորը համապատասխանում է կայուն մոլեկուլին։ Սպինների զուգահեռության դեպքում իրագործվում է $^3\Sigma$ վիճակը, յերբ մոլեկուլը դրական էներգիա ունի և ատոմները պետք է ինքնաբերաբար միմյանցից հեռանան։ Թթվածնի մոլեկուլի մեջ հակառակ դրությունը տեղի ունի։ $^1\Sigma$ վիճակում մոլեկուլն ավելի մեծ էներգիա ունի, քան $^3\Sigma$ վիճակում։ Հետևապես նորմալ վիճակը թթվածնի մոլեկուլի համար

---

[1]) Σ սիմվոլը ցույց է տալիս, վոր մոլեկուլի մեջ էլեկտրոնի օրբիտալ անկյունային մոմենտը յերկու ատոմների կենտրոնները միացնող գծի վերաբերմամբ հավասար է զերոյի։ Նրա նշանակությունը հավասար է S-տառի նշանակությանը ատոմի սպեկտրալ տերմինի նկարագրության մեջ։ Տառի ձախ կողմից գրված թվանշանը թվականորեն հավասար է 2S+1-ի, վորտեղ S-ը սպինի համագումարն է յերկու ատոմներում։

$^3\Sigma$-ն է։ Այդ վիճակում թթվածնի մոլեկուլը մագնիսական մոմենտ ունի, վորովհետև սպինների համագումարը հավասար է մեկ միավորի։ Թթվածինը միակ պարամագնիսական գազն է, վորի մոլեկուլը զույգ թվով էլեկտրոններ է պարունակում։ Հայտլերի և Լոնդոնի պարզ թեորիայի հիման վրա, մենք կարող ենք յենթադրել, վոր ատոմները թթվածնի մոլեկուլների մեջ պետք է կապված լինեն էլեկտրոնների միայն մեկ զույգի միջոցով։ Այդ յենթադրությունը հաստատվում է այն բանով, վոր թթվածնի մոլեկուլի դիսոցման ջերմությունը, մի քիչ ավելի մեծ է, քան ջրածնի մոլեկուլի դիսոցման ջերմությունը։ Այնուամենայնիվ, ինչպես այդ պարագրաֆի սկզբում ասվեց, մենք կարող ենք համոզված լինել, վոր յերկատոմյա մոլեկուլի մեջ կապն իրագործվում է վալենտական էլեկտրոնների մեկ զույգով։

Ազոտի և ածխածնի օքսիդի մոլեկուլի դիսոցման ջերմությունները շատ մեծ են։ Այդ փակտը կարելի յե համարել վորպես ապացույց այն հայացքի պաշտպանության համար, վորի համաձայն հիշված նյութերի մոլեկուլներում կա յեռակի կապ։

Ատոմների ակտիվացումը։ Սովորաբար ատոմի յերկրորդ էներգետիկ մակարդակը առաջին մակարդակից մի քանի վոլտ ավելի բարձր է։ Դրա համար էլ, գրգռման էներգիայի նույնիսկ մինիմալ քանակությունը մի քանի անգամ գերազանցում է kT մեծությանը։ Այն ատոմները, վորոնց համար քիչ առաջ ասածը ճշմարիտ է, չեն կարող գրգռվել սովորական տեմպերատուրում վոչ-գրգռված ատոմների հետ ընդհարվելու միջոցով։ Նրանք կարող են գրգռվել միայն համապատասխան հաճախության ճառագայթման միջոցով կամ մեծ արագություն ունեցող էլեկտրոններով ռմբակոծելու ճանապարհով։ Սակայն այդ կանոնից մի շարք բացառություններ գոյություն ունեն։ Այսպես, օրինակ, թթվածնի ատոմը յերկու մակարդակներ ունի, վորոնք ատոմի նորմալ վիճակին համապատասխանող մակարդակներից մի քիչ ավելի բարձր են։ Կասկածելի յե թե այդ մակարդակների գոյությունը քիմիական հատկությունների վրա նկատելի չափով անդրադառնա, այլ խոսքով՝ այդ յերկու բարձր մակարդակների վրա գտնվող ատոմները ըստ յերևույթին ռեակցելու ավելի ընդունակ չեն, քան նորմալ վիճակում գտնվող ատոմները։

Ֆոտոէլեկտրական էֆեկտ։ Ամենապարզ ֆոտոքիմիական ռեակցիան ատոմի իոնացումն է ν հաճախություն ունեցող լույսի ազդմամբ, յերբ

$$\nu > \nu_0$$

վորտեղ ν_0 կրիտիկական հաճախությունն է (2) հավասարումից։ Ֆոտոէլեկտրական էֆեկտը կարելի յե դիտել նաև գազերի մեջ, բայց

նա ավելի լավ ուսումնասիրված է մետաղների վերաբերմամբ։ Եթե վակուումի մեջ մետաղի մաքուր մակերեսի վրա մոնոքրոմատիկ ճառագայթ է ընկնում, որի հաճախությունը՝ ν մի որոշ սահմանային քանակությունից՝ ν_0-ից ավելի մեծ է, մետաղի մակերեսից էլեկտրոններ են դուրս նետվում, որոնց կինետիկ էներգիան հավասար է՝

$$\frac{1}{2}mv = h\nu - h\nu_0 \quad (3)$$

Վերջին հավասարումը ցույց է տալիս, որ մետաղից էլեկտրոնը հեռացնելու համար անհրաժեշտ է $h\nu_0$ աշխատանք ծախսել։ Այդ աշխատանքը սովորաբար չափում են վոլտ-էլեկտրոններով և յերբեմն անվանում են *թ ե ր մ ո ի ո ն ա կ ա ն   ա ր ձ ա կ մ ա ն* աշխատանք։ Թերմոիոնական (էմիսիայի) արձակման աշխատանքը կարելի յէ ներկայացնել որպես մետաղից հեռացող էլեկտրոնի գոլորշիացման ջերմություն բացարձակ զերոյում։ «Թերմոիոնական արձակման աշխատանք» տերմինը գործ են ածում այն պատճառով, որ մետաղները բարձր տեմպերատուրներում հայտ են բերում էլեկտրոնների «գոլորշման ճնշում», իսկ այդ յերևույթը թերմոիոնական արձակում (էմիսիա) է կոչվում։ Թերմոիոնային էմիսիայի աշխատանքը յուրաքանչյուր մետաղի համար մի հատկորոշիչ կոնստանտ է։ Յերբ մետաղների մի շարք դասավորում են այդ կոնստանտի մեծության համաձայն, դասավորման կարգը, ինչպես կարելի յեր սպասել, նույնն է լինում, ինչ որ XI գլխում բերած լարվածության շարքում (էլեկտրաշարժ ուժերի շարքում)։

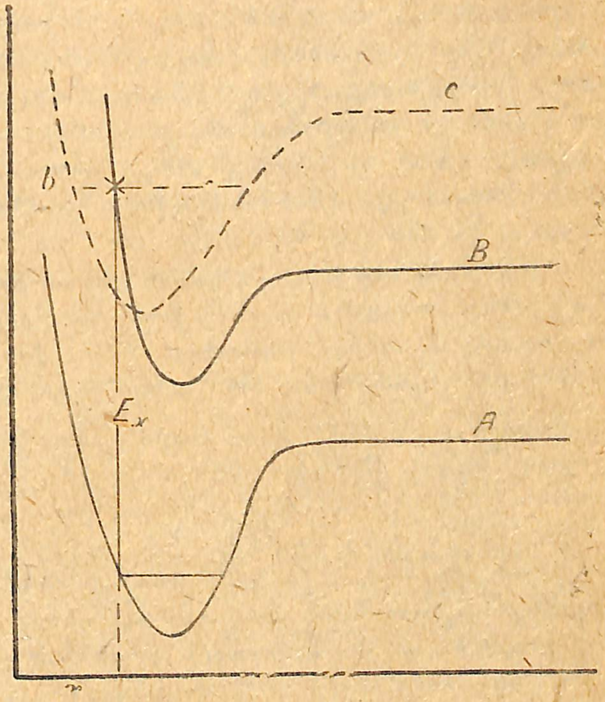
Ֆոտոքիմիական ռեակցիաներ։ XIV գլխում ցույց տրվեց, որ ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում ճառագայթման դերն՝ ատոմին կամ մոլեկուլին ակտիվացման էներգիա մատակարարելն է։ Էներգիայի կլանման պրոցեսից հետո, ռեակցիան գնում է նույն յեղանակով, որով գնում է սովորական ջերմական ռեակցիան։ **Ատոմի ակտիվացումն** անկախ այն հանգամանքից, թե նա պայմանավորվում է լույսով, թե էներգիայի այլ աղբյուրով, **պետք է այն հետևանքն ունենա, որ մեկ կամ մի քանի էլեկտրոններ բարձրանան ավելի բարձր էներգետիկ մակերևույթին։** Յեթե առաջընթաց շարժման կինետիկ էներգիայի աճումը բացառենք, անկարելի կլինի յերևակայել որևէ այլ միջոց, որով ատոմը կարողանա ակտիվացման էներգիա ձեռք բերել։ Սակայն մոլեկուլների դեպքում դրությունն ավելի բարդ է։ Մոլեկուլի ակտիվացումը կարող է կայանալ մոլեկուլի դիսոցման, նույնպես և պտույտային, ճոճական կամ էլեկտրոնական էներգիաների ձեռք բերելու մեջ, ինչպես անջատ անջատ, նույնպես և միաժամանակ կոմբինված ձևով։

Մոլեկուլների ակտիվացումը։ Հավանաբար մոլեկուլների ակտի-

վացման ամենակարևոր յեղանակը քիմիական ռեակցիաների համար, մոլեկուլի *դ ի ս ո ց ու մ ն* է ատոմների, որոնք կարող են ազատվել, ինչպես *ն ո ր մ ա լ*, այնպես էլ *գ ր գ ռ վ ա ծ* վիճակում։ Ֆրանկը պարզ պատկերացում է տվել, թե այդպիսի դիսոցումն ինչ ճանապարհով է կատարվում։ 108 նկարում ներկայացված են պոտենցիալ էներգիայի կորերը յերկատոմյա մոլեկուլի համար։

A կորը համապատասխանում է նորմալ էլեկտրոնային վիճակին։ B կորը վերաբերում է գրգռված էլեկտրոնային վիճակին։

Յերևակայենք, թե մոլեկուլը գրգռվել է էլեկտրոնային վիճակի՝ ֆոտոն կլանելու ճանապարհով։ Յենթադրենք, թե ֆոտոն կլանելու մոմենտում ատոմների միջև յեղած տարածությունը հավասար է յեղել r։ Գրգռման ժամանակը, ճոճման պերիոդի հետ համեմատած, փոքր է, այդ պատճառով տարածությունը r նկատելի կերպով չի փոփոխվում այդ պրոցեսում, այնպես, որ մոլեկուլի էներգիան տրվում է b կետով։ Այդ վիճակում մոլեկուլն այնքան մեծ քանակությամբ էներգիա ունի, որ քայքայվում է ատոմների, կինետիկ էներգիայի ավելցուկով։ Առանց լրացուցիչ տվյալներ ունենալու՝ անկարելի յէ ասել, թե ատոմները նորմալ վիճակում կլինեն, թե գրգռված վիճակում։ Այս է ընդհանուր գծերով ֆոտոքիմիական դիսոցման մեխանիզմը։ 51 աղյուսակում բերված են այս ճանապարհով դիսոցվող մոլեկուլներից մի քանիսը, դիսոցման պրոդուկտներով հանդերձ։ Մի քանի դեպքերում նույնիսկ էլեկտրոնի լրակատար հեռացումը մոլեկուլից դիսոցում չի առաջացնում, կարելի յէ յենթադրել, որ այդպիսի դեպքերում պո-



Նկ. 108. Յերկատոմյա մոլեկուլի դիսոցումը էլեկտրոնի գրգռման հետևանքով։

տենցիալ էներգիայի կորը այնպիսի տեսք ունի, ինչպես ցույց է տված 108 նկարում (c):

Մետաստաբիլ վիճակներ: Սովորաբար գրգռված ատոմի կամ մոլեկուլի կյանքի տևողությունը 10^{-8} վայրկյան կարգի մեծություն է: Պատահաբար մեկ ատոմ կամ մոլեկուլ ավելի յերկար ժամանակ կարող է պահպանվել գրգռված վիճակում, դրա պատճառն այն է, վոր ատոմը կամ մոլեկուլը վորոշ հատուկ վիճակներում լինելով, չեն կարողանում կորցնել իրենց էներգիան ճառագայթման միջոցով և ավելի ցածր էներգետիկ մակերևույթի անցնել: Ընդունված է ասել, վոր այդպիսի վիճակից ամեն մի անցում, վորն ուղեկցվում է ճառագայթման արձակմամբ, արգելված է: Սակայն քվանտային մեխանիկան ցույց է տալիս, վոր անցումները վոչ թե բացարձակորեն արգելված են, այլ չափազանց սակավ են տեղի ունենում: Մի մակերևույթ, վոր այդ առանձնահատկությունն ունի, մետաստաբիլ է կոչվում: Միկրոմեխանիկայի հավասարակշռության օրենքը պնդում է, թե ատոմը չի կարող մետաստաբիլ վիճակի անցնել անմիջորեն ճառագայթում կլանելով: Ստորև մենք կուսումնասիրենք ռեակցիաների յերկու հետաքրքրական օրինակներ, վորոնց մեջ մետաստաբիլ վիճակները կարևոր դեր են կատարում:

Ակտիվացումը յերկրորդ կարգի ընդհարումների միջոցով: XIV գլխում մենք խոսեցինք ջրածնի ֆոտոսենսիբիլիզացիայի մասին, վորը կատարվում է սնդիկի գոլորշիով: Յերբ ջրածնի և սնդիկի գոլորշու խառնուրդը լուսավորում են սնդիկի լամպերի լույսով, վորի ալիքի յերկարությունը 2537 Å է, սնդիկի ատոմները ^1S նորմալ վիճակից անցնում են $^3P_1$ վիճակը: Ակտիվացման էներգիան այդ պրոցեսում հավասար է 4,87 վոլտի: Այդ քանակությունը ջրածնի դիսոցման ջերմությունից ավելի յե, ուստի սնդիկի ատոմները կարող են վորևէ յեղանակով իրենց էներգիան ջրածնի մոլեկուլներին տալ և մոլեկուլներն ատոմների դիսոցել: Այսպիսով ստացված ջրածնի ատոմները ցույց են տալիս ատոմային ջրածնի բոլոր բնորոշ ռեակցիաները:

Ընդհարում, վորի մեջ ակտիվացրած ատոմն իր ամբողջ էներգիան կամ էներգիայի մի մասը տալիս է այն մոլեկուլին, վորի հետ նա ընդհարվում է, կոչվում է յերկրորդ կարգի ընդհարում: Սնդիկի ատոմներից շատերը ջրածնի մոլեկուլների հետ առաձգական ընդհարումներ ունենալու հետևանքով կորցնում են մոտ 0,2 վոլտ-էլեկտրոն էներգիա և ընկնում $^3P_0$ մետաստաբիլ վիճակը: Ատոմի կյանքի յերկարատևությունը մետաստաբիլ վիճակում վկայում է, վոր յերկրորդ կարգի ընդհարումները, վորոնք այս փորձում տեղի յեն ունենում, բավական բազմաթիվ են:

Ակտիվ ազոտ: Յերբ էլեկտրական պարպումը անցնում է ցածր ճնշման տակ ազոտի միջով վորոշ պայմաններում, հոսանքը կտրվելուց հետո գազի մեջ մի լուսարձակում է նկատվում, վորը շարունակվում է բավական յերկար ժամանակ, յերբեմն մի քանի ժամ շարունակ: Հոսանքից հետո տեղի ունեցող լուսարձակումը բացատրվում է նրանով, վոր գրգռված ատոմները կամ մոլեկուլները ճառագայթում են: Դժվարություններ են ծագում, յերբ ուզում են նրա յերկարատևությունը բացատրել:

Ազոտի այս լուսարձակման նվիրված հետազոտություններից հետո այժմ միայն հնարավոր յեղավ պարզել այդ յերևույթի բարդ մեխանիզմը: Գազի միջով էլեկտրական պարպումներ անցնելու անմիջական հետևանքը այն է, վոր գոյանում են ազոտի իոններ, վորոնք պարպումը դադարելուց հետո իսկույն չեզոքանում են: Բայց իոնացման պրոցեսում մոլեկուլներից շատերը դիսոցվում են ատոմների, վորոնք պահպանում են իրենց անհատական գոյությունը բավական յերկար ժամանակ, պարպումը դադարելուց հետո: Բարենպաստ պայմաններում այդ ատոմները չեն միանում մոլեկուլների՝ անոթի պատերի վրա, այլ միանում են միայն յեռակի հարվածով ազոտի ուրիշ մոլեկուլների հետ: Այդպիսի ընդհարման հետևանքով ստացվում է ազոտի յերկու մոլեկուլ, վորոնցից մեկը գտնվում է գրգռված վիճակում

$$N+N+N_2=N_{2A}+N_2. \qquad (4)$$

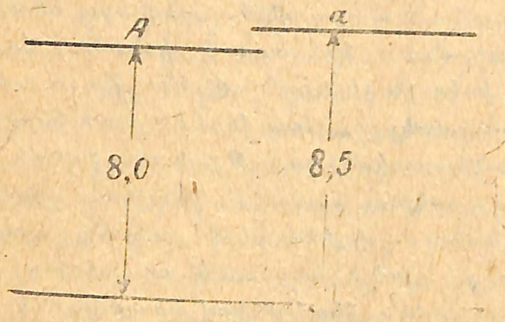
109 նկարում ցույց է տված ազոտի մոլեկուլի էներգետիկ մակերևույթներից մի քանիսը: Այն փաստը, վոր ռեկոմբինման համար յեռակի ընդհարում է պահանջվում, (4) ռեակցիայի դանդաղ ընթացքի պատճառն է դառնում: Ռեակցիայում գոյացած մոլեկուլը՝ N_{2A} գտնվում է մետաստաբիլ վիճակում, այդ պատճառով նա կարող է իր էներգիան կորցնել ճառագայթման միջոցով: Միակ ճանապարհը, վորով N_{2A} մոլեկուլը կարող է կորցնել իր ավելցուկ էներգիան, A վիճակում գտնվող մի յերկրորդ մոլեկուլի հետ ընդհարվելն է.

$$N_{2A}+N_{2A}=N_2+N^*+N^*. \qquad (5)$$

Այդպիսի ընդհարումները կատարվում են վոչ շատ հաճախ, վորովհետև N_{2A}-ի կոնցենտրացիան փոքր է: Ըստ (5) հավասարման կատարվող ընդհարումներից հետո գոյանում են մեկ նորմալ և 2 գրգռված ատոմներ: Այս գրգռված ատոմները նույնպես գտնվում են մետաստաբիլ վիճակում: Նրանք իրենց էներգիայի ավելցուկը կարող են կորցնել միայն գրգռված մոլեկուլի հետ ընդհարվելիս.

$$N^*+N_{2A}=N_2+N+h\nu. \qquad (6)$$

Վորպես այդ ընդհարումների հետևանք տեղի չի ունենում լուսարձակում՝ պարպումն անցնելուց հետո: Ճառագայթումը մոնոքրոմատիկ չէ, վորովհետև N_{2A} մոլեկուլի ճոճական և պտուտային էներգիաները փոփոխական մեծություններ են: Բացի այդ N^* ատոմն ըստ յերևույթին կարող է գոյություն ունենալ յերկու մետաստաբիլ վիճակներում, վորոնց էներգիաներն իրարից տարբերվում են 1,2 V-ով: (6) ռեակցիայի հետևանքով գոյանում է ազոտի նորմալ ատոմ, վորը կարող է կրկնել քայքայման ամբողջ ցիկլը սկզբից: Նկատի ունենալով, վոր վերը բերված բոլոր ռեակցիաներն իրագործվում են ընդհարումների միջոցով, վորոնք համեմատաբար սակավ են տեղի ունենում, զարմանալի չէ, վոր ակտիվ ազոտի ատոմները կյանքի մեծ տևողություն ունեն:



Նկ. 109. Մոլեկուլի էներգիայի մի քանի մակարդակներ:

Մի ուրիշ փաստի վրա նույնպես պետք է կանգ առնել: Գազի լուսարձակումը դադարում է, յերբ ակտիվ ազոտի միջոցով թույլ պարպում է անցնում կամ յերբ տաքացնում են ակտիվ ազոտը: Լուսարձակման դադարումը բացատրվում է այն բանով, վոր էներգիայի մի փոքր քանակություն բավական է, վորպեսզի N_{2A} մոլեկուլն ավելի բարձր էներգետիկ մակերևույթ բարձրանա, վորը ցույց է տված 109 նկարում: Այդ մակերևույթի վրա մոլեկուլները մետաստաբիլ վիճակում չեն գտնվում, ուստի նրանք կարող են իրենց էներգիան անմիջապես կորցնել ճառագայթման միջոցով: Այդ պրոցեսում ազոտի ակտիվ մոլեկուլը վերադառնում է իր նորմալ վիճակին: Մթնոլորտում դիտվող հարատև լուսարձակման մի շարք յերևույթներ ամենայն հավանականությամբ կապ ունեն ակտիվ ազոտի հետ:

ԱՅԲՈՒԲԵՆԱԿԱՆ ՑԱՆԿ

I ՅԵՎ II ՄԱՍԻ ՀԱՄԱՐ

Աբսորբցիա 172 բ. մ.
Ադդիտիվ հատկություններ 136 բ. մ.
Ադհեզիայի աշխատանք 6 բ. մ.
Ադսորբցիա 172 բ. մ.
—գազերի 167 բ. մ.
—գործակիցը 4 բ. մ.
—լուծույթների մակերեսում 3 բ. մ.
—մեխանիզմը 168 բ. մ.
—վոլֆրամի 169 բ. մ.
Ազատ էներգիա 110, 118 I մ.
— —և ակտիվությունը 33 բ. մ.
— —և տեմպերատուրը 131 I մ.
— —և էլեկտրաշարժ ուժը 80 բ. մ.
Ազոտ ակտիվ 265 բ. մ.
Ալլոտրոպիա 160 I մ.
Ալֆա-մասնիկներ 188 բ. մ.
Ակկումուլյատորներ 108 բ. մ.
Ակտիվացիա ատոմների 260 բ. մ.
— —և մոլեկուլների 263 բ. մ.
—էներգիան 174 բ. մ.
—մակերեսների 170 բ. մ.
—մեխանիզմը 155, 168 բ. մ.
—մոլեկուլների 153 բ. մ.
—ջերմությունը 174, 175 բ. մ.
Ակտիվ ազոտ 265 բ. մ.
—ածուխ 172 բ. մ.
—մոլեկուլներ 175 բ. մ.
Ակտիվություն իոնի, գաղափարի սահմանումը 22 բ. մ.
—իոնների 92 բ. մ.
—գործակիցը 23 բ. մ.
—ջրածին-իոնների, չափումը 103 բ. մ.
—իոնների և էլեկտրաշարժ ուժը 92 և հետ. բ. մ.
Աղային կամուրջ 103 բ. մ.
Աղբյուր հոսանքի, տաշխնային 108 բ. մ.
Ամալգամե էլեմենտներ 98 բ. մ.
Ամպեր 10 I մ.
Ամֆոլիտ 42 բ. մ.
Ամֆոտեր նյութեր 41 բ. մ.
«Այնշտայն» 177 բ. մ.
Այնշտայնի էկվիվալենտության որենքը 177 բ. մ.
—հավասարումը 15 I մ.
Անգստրեմ 10 I մ.
Անտագոնիզմ իոնների և վոչ-պոլար մոլեկուլների միջև 135 բ. մ.
Անտիդետոնատորներ 164 բ. մ.
Աշխատանք իզոթերմիկ լայնացման 50 I մ.
—գազերի լայնացման 49 I մ.
—թերմոիոնական արձակման
Ապակիներ 75 I մ.
Ասիմետրիկ խումբ 129 բ. մ.
Ասոցված հեղուկներ 72 I մ.
Ասոցում մոլեկուլների 54 I մ.
—պոլար հեղուկների 133 բ. մ.
—լուծույթների մեջ 195 I մ.
Ասոցող լուծիչներ 196 I մ.
Աստիճան դիսոցման թերմոդինամիկական 30 բ. մ.
—ազատության 156 I մ.
Աստոնի մեթոդը իզոտոպների ատոմական կշիռները վորոշելու 192 բ. մ.
Ավոգադրոյի որենքը 18, 29 I մ.
—թիվը 10 I, 71 բ. մ.
Ավտոկատալիտիկ ռեակցիաներ 139 բ. մ.
Ատոմ, ստրուկտուրը 188 բ. մ.
Ատոմական քիմիա 182 բ. մ.
Ատոմական կշիռներ, աղյուսակ 16, 17 I մ.
—կշիռ 13, 18 I մ.
—կարգաթիվ 189 բ. մ.
Արրենիուսի հավասարումը 173, 175 բ. մ.

Արտադրություն դիֆֆուզիայի 35 I մ.
—հետերոտեն ռեակցիաների 168 բ. մ.
—լույսի 10 I մ.
—ձայնի 35 I մ.
—միջին թվաբանական 35 I մ.
— —քվադրատիկ 35 I մ.
—քիմիական ռեակցիայի 138 բ. մ.
— — —կոնստանտը 140 բ. մ.
— — —ինդուկցիայի շրջանը
— — —կարգը 140 բ. մ., 148 բ. մ.
— — —տեմպերատուրային գործակիցը 173 բ. մ.
—պայթման ալիքի 161 բ. մ.
Ածխածնի դիօքսիդի իզոթերմերը 59 I մ.
Առաջի օրենք թերմոդինամիկի 123 I մ.

Բաշխում հիմքի յերկու թթուների միջև 41 բ. մ.
—լուծված նյութի յերկու հեղուկ փազերի միջև 179 I մ.
—արագությունների գազի մոլեկուլների միջև 30 I մ.
—α-մասնիկների 188 բ. մ.
Բաչինսկու և Մակ-Լեոդի հավասարումը 71 I մ.
Բար 9 I մ.
Բացարձակ սև մարմին 179 բ. մ.
Բացարձակ տեմպերատուրների սկալա 28 I մ.
Բերի օրենքը 178 բ. մ.
Բեկման ցուցիչ 136 բ. մ.
Բիմոլեկուլար մեխանիզմը ռեակցիաների 151 բ. մ.
Բիվարիանտ սիստեմներ 158 I մ.
Բյուրեղներ հեղուկ 79 I մ.
—իզոմորֆ 19 I մ.
—սիմմետրիան 80 I մ.
—սիստեմը 80 I մ.
—խառը տիպի 90 I մ.
—խառը 19 I մ., 95 I մ., 202 I մ.
—ստրուկտուրը 79 I մ., 93 I մ.
—տիպերը 88 I մ.
—ֆիզիկական հատկությունները 93 I մ.
Բոլցմանի սկզբունքը 156, 157 բ. մ.
Բորի (Bohr) հաճախությունների օրենքը 254 բ. մ.
—մագնետոնը 217 բ. մ.
—թեորիան 188 բ. մ.
Բուֆերային լուծույթներ 45 բ. մ.
Բջիջ ելեմենտար 86 I մ.
Բրագգի անդրադարձման օրենքը 83, 84 I մ.
Բրոունյան շարժում 167 I մ.

Գազային օրենք 28 I մ.
— —խառնուրդներ 39 I մ.
—թերմոմետր 28 I մ.
Գազային կոնստանտ (գազկոնստանտ) 10, 30 I մ.
Գայգեր-Նուտտալի օրենքը 196 բ. մ.
Գերսառեցում հեղուկի 145 I մ.
Գերլարվածություն 109 բ. մ., 173 բ. մ.
Գերցրտեցում 78 I մ.
Գերցրտացած հեղուկներ 75 I, 78 բ. մ.
Գերէլեկտրատարություն 54 բ. մ.
Գծային սպեկտրներ 254 բ. մ.
Գործակից ակտիվության 23 բ. մ.
—Վանտ-Հոֆֆի 35 բ. մ.
—սփռման 8 բ. մ.
Գույն 126 բ. մ.
Գոլորշի հագեցած 58, 59 I մ.
—ճնշում 55 I մ., 142 I մ.
— —և մակերեսային լարվածություն 151 I մ.
— —և տեմպերատուր 142 I մ.
Գրամ-ատոմ 10 I մ., 13 I մ.
Գրամ-մոլեկուլ 14 I մ.
Գրամ-եկվիվալենտական կշիռ 19 I մ.
Գրինյարի ռեակցիան 247 բ. մ.
Գրոտհուս-Դրապերի օրենքը 178 բ. մ.

Դալտոնի օրենքը 43 I մ.
Դանդաղեցնողներ (ինհիբիտորներ) 163 բ. մ.
Դասավորումը ատոմների բյուրեղներում 38 I մ.
Դարձելի պրոցեսներ 127 I մ.
—ռեակցիաներ 102 I մ.
Դեբայ-Հյուկկելի թեորիան 31 բ. մ.
Դեբայի և Շերերի մեթոդը բյուրեղային ցանցի փորձման 34 I մ.
Դը-Բրոյլի ալիքները 200 բ. մ.
—ֆորմուլը 186 բ. մ.
Դետոնացիա 160 բ. մ.
Դեֆլեգմացիոն սյուներ 186 I մ.
— —տեսությունը 186 I մ.
Դին 9 I մ.
Դիպոլ 130 բ. մ.
Դիպոլներ հաստատուն կամ կոշտ 131 բ. մ.
—առաձգական 130 բ. մ.
Դիպոլմոմենտ 130 բ. մ.
Դիպոլմոմենտներ, աղյուսակ 133 բ. մ.
Դիսոցում յերկատոմ մոլեկուլների (աղյուսակ) 258 բ. մ.
—ամոնիումի քլորիդի 162 I մ.
—աստիճանը թերմոդինամիկական 30 բ. մ.
—ելեկտրոլիտների 20 բ. մ.
—կոնստանտը (աղյուսակ) 21 բ. մ., 33 բ. մ.
—ճնշումը (առաձգականությունը) 160 I մ.
Դիելեկտրիկ կոնստանտ 10 I մ., 16 բ. մ., 130 բ. մ., 135 բ. մ.
— —և ասոցումը պոլար հեղուկների 133 բ. մ.
— —և իոնացնող ընդունակությունը լուծիչների 135 բ. մ.
Դիվարիանտ սիստեմներ 159 I մ.
Դիֆերենցիալ ջերմություն լուծման 83 բ. մ.
Դիֆրակցիա ատոմների 187 բ. մ.
Դիֆֆուզիա 163 I մ.
Դյուլոնգի և Պտիի կանոն 99 I մ.
Դիպման (կոնտակտի) անկյուն 12 բ. մ.

Ելեկտրական միավորներ 10 I մ.
Ելեկտրոդ ջրածնե 103 բ. մ.
—խինհիդրոնի 105 բ. մ.
—Կալոմելի 103 բ. մ.
Ելեկտրաշարժ ուժ 79 բ. մ.
— —Գալվանական ելեմենտի 88 բ. մ.
Ելեկտրատարություն 53 բ. մ.
—առանձին իոնների 67 բ. մ.
—գազերի 54 բ. մ.
—եկվիվալենտական 64 բ. մ.
—լուծույթների 57 բ. մ.
— —չափումը 62 բ. մ.
—և դիսոցման աստիճանը 63 բ. մ.
—կարծր մարմինների 56 բ. մ.
Ելեկտրոդային պոտենցիալներ 90 բ. մ.
—պրոցեսներ 70 բ. մ.
Ելեկտրոդներ դարձելի 87 բ. մ.
Ելեկտրոլիտիկ հաղորդականություն 56 բ. մ.
Ելեկտրոլիտներ 17 բ. մ.
—ուժեղ 17 բ. մ.
—թույլ 32 բ. մ.
Ելեկտրոն 71 բ. մ., 189 բ. մ.
—լիցքը 55 բ. մ.
—իոնամակցությունը դեպի 225 բ. մ.
—սպինը 212 բ. մ.
Ելեկտրոնային թաղանթներ 204 բ. մ.
—ֆորմուլներ 220 բ. մ.
Ելեկտրոենդոսմոս 113 բ. մ.
Ելեմենտ գալվանական 80 և հետ. բ. մ.
Ելեմենտար բջիջ 86 I մ.
Ելեմենտներ ամալգամե 98 բ. մ.
—գալվանական, կլասիֆիկացիան 107 բ. մ.
—կոնցենտրացիան 99 բ. մ.
—նորմալ 107 բ. մ.
— —վեստոնի 107 բ. մ.
Եկվիվալենտական ելեկտրատարություն 64 բ. մ.
— —և կոնցենտրացիան 67 բ. մ.
— —սահմանային արժեքը 67 բ. մ.
Եկվիվալենտ կշիռ 19 I մ.
Եկզոթերմիկ ռեակցիաներ 115 I մ.
Եկստրապոլումը եկվիվալենտ. ելեկտրատարության արժեքի 66 բ. մ.
Եմուլսիաներ 9 բ. մ.
Ենանտիոմորֆ կոնֆիգուրացիա 129 բ. մ.
Ենանտիոտրոպ ձևեր 160 բ. մ.
Ենդոթերմիկ ռեակցիաներ 115 I մ.
Եներգիայի մակարդակը յերկատոմ մոլեկուլում 261 բ. մ.
— —մոլեկուլում 255 բ. մ.
Եներգիա 9 I մ.
—ակտիվացման 174 բ. մ.
— —ռեակցիայի 153 բ. մ.
—յերկատոմ մոլեկուլի պտտման 255 բ. մ.
—իոնացման 253 բ. մ.
—կրիտիկ 175 բ. մ.
—պոտենցիալ ջրածնի մոլեկուլի, դիագրամ 260 բ. մ.
—ատոմների կապի 227 բ. մ.
Ենթալպիա 118 բ. մ.

Էնտրոպիաներ ատոմական (աղյուս. 121 բ. մ.
Էնտրոպիա բացարձակ, գաղափար 118 բ. մ.
—գաղափար 117 բ. մ.
Էվտեկտիկ խառնուրդ 200 բ. մ.
—կետ 199 բ. մ.
Էտվյոշի կոնստանտը 72 I մ.
Երգ 9 I մ.
Էֆֆեկտ ծրարման 194 բ. մ.
—վարագուրման 223 բ. մ.
Էֆֆեկտիվ լիցք կորիզի 223 բ. մ.

Զոլավոր սպեկտրներ 257 բ. մ.
Զույգվելը էլեկտրոնների սպինների 234 բ. մ.

Ընդհարումներ յերկրորդ կարգի 264 բ. մ.

Թաղանթներ էլեկտրոնային 204 բ. մ.
—Գազանման 11 բ. մ.
—Կոնդենսված 11 բ. մ.
—մոլեկուլար 10 բ. մ.
—մոնոմոլեկուլային 10 բ. մ.
Թեորիա Լենմյուրի ադսորբցիայի մասին 167 բ. մ.
—դեֆլեգմացիոն սյուների 186 I մ.
—Կոնդոնի և Գերնեյի 196 բ. մ.
—Հայտլերի և Լոնդոնի 232 բ. մ.
—Վեյսսի 250 բ. մ.
Թերմոմետր գազային 28 I մ.
Թթվայնություն, կապը օքսիդացնող կարողության հետ 246 բ. մ.
Թթուներ 38 բ. մ., 245 բ. մ.
—Գաղափարի սահմանումը 38 բ. մ.
Թիվ տեղափոխման իոնների 57 բ. մ. 74 բ. մ., 75 բ. մ., 76 բ. մ.
— — —հաշվումը չափված էլեկտրաշարժ ուժից 101 բ. մ.
— — —կատիոնների համար 76 բ. մ.
Թրջում կարծր մարմինների 12 բ մ.
Թունավորում կատալիզատորի 164 բ. մ.

Իդեալական լուծույթներ 168 I մ.
Իզոբարներ 195 բ. մ.
Իզոդիմորֆ նյութեր 95 բ. մ.
Իզոմորֆ բյուրեղներ 18, 19 I մ.
Իզոթերմեր գազային և հեղուկ վիճակների 58 I մ.
Իզոտոպներ 15 I մ., 191 բ. մ.
—աղյուսակ 16,17 I մ.
Իզոէլեկտրիկ կետ 42 բ. մ.
Ինդեկներ Միլլերի 80 I մ.
Ինդիկատորներ 47 բ. մ.
Ինվարիանտ հավասարակշռություն 157 I մ.
—սիստեմներ 159 I մ.
Ինտեգրալ ջերմություն լուծման 83 բ. մ.
Իոնական ուժ 28 բ. մ.
Իոնական հավասարակշռությունը լուծույթներում 15 բ. մ.
—շառավիղներ 92 I մ.
—ցանցեր 88 I մ.
Իոնացնող լուծիչներ (աղյուսակ) 17 բ. մ.
Իոնացման պոտենցիալ 204 բ. մ.
— —սահմանումը 222 բ. մ.
Իոններ, հիդրատացիան 112 բ. մ.
—խոշոր 62 բ. մ.
—մոլար ազատ էներգիաներ (աղյուսակ) 93 բ. մ.
—տեղափոխումը 57 բ. մ., 74, 75, 76 բ. մ.
—շարժունակությունը 57 բ. մ.

Լամբերտի օրենքը 178 բ. մ.
Լենգմյուրի ադսորբցիայի թեորիան 167 բ. մ.
Լաուեյի դիֆրակցիոն սպեկտրներ 35 I մ.
Լը-Շաթելիեյի սկզբունքը 154 I մ.
Լիոֆիլ կոլլոիդներ 45 բ. մ.
Լիոֆոբ կոլլոիդներ 45 բ. մ.
Լյուիսի պոստուլատը 234 բ. մ.
Լուծույթ իդեալական 168 I մ.
Լուծված նյութ 167 I
Լուծելիությունը գազերի հեղուկներում 178 I մ.
— —տեմպերատուրային գործակիցը 196 I մ.
Լուծիչ 167 I մ.
Լուծույթներ 166 և հետ. I մ.
—Նոսր 176 I մ.
—Կարծր 202 I մ.
Լույսային ալիքներ 251 բ. մ.

Խառը բյուրեղներ 19 I մ., 95 I մ., 202 I մ.
Խարակտերիստիկ տեմպերատուր 97 I մ.
Խինհիդրոնի էլեկտրոդ 105 բ. մ.
Խնամակցություն էլեկտրոնի հետ 225 բ. մ.
—քիմիական ռեակցիաներում 108 I մ.
Խոտորումներ գազային օրենքից 39 I մ.
Խտություն կրիտիկական 55 I մ.
—էլեկտրոնային մթնոլորտի 203 բ. մ.

Ծավալային նորմալություն 19 բ. մ.
Ծրարման էֆֆեկտ 194 բ. մ.

Կալոմելի էլեկտրոդ 103 բ. մ.
Կալորիա 75 I մ.
Կամմերլինգ—Օննես 63 I մ.
Կանալային ճառագայթներ 192 բ. մ.
Կանոն Դյուլոնգի և Պտիի 99 I մ.
—Կոպպի 99 I մ.
—Միտչերլիխի 18 I մ.
—Ներնս-Թոմսոնի 135 բ. մ.
—օկտետների 238 բ. մ.
—Ռամզայի-Յունգի 65 I մ.
—Տրուտոնի 65 I մ.
—Ֆագերի, Զիբբսի 156 I մ.
—քառյակի 240 բ. մ.
Կապիլար բարձրացումը հեղուկների 67 I մ.
Կապիլար-կոնստանտը հեղուկների 69 I մ.
Կապ հետերոպոլար 241 բ. մ.
—հոմոպոլար 241 բ. մ.
—կիսապոլար 241 բ. մ.
—էլեկտրոստատիկ 241 բ. մ.
Կապող էլեկտրոններ 195 բ. մ.
Կաթիլի կշիռը 69 I մ.
Կաթոդ 70 բ. մ.
Կայուն վիճակ 152 բ. մ.
Կայունությունը միացությունների 122 բ. մ.
Կատալիզ 161 և հետ. բ. մ.
—հետերոգեն 166 բ. մ.
Կատալիզատորներ 161 և հետ. բ. մ.
—բացասական 163 բ. մ.
—թունավորումը 163 բ. մ.
Կատալիտիկ ակտիվություն 170 և հետ. բ. մ.
Կատաֆորեզ 62 բ. մ., 112 բ. մ.
Կարծրություն 75 I մ.
Կարծր լուծույթներ 202 I մ.
Կարծրացման կետը էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթների և ակտիվության գործակիցը 35 բ. մ.
Կարգ քիմիական ռեակցիաների 139, 140 բ. մ.
Կելվինի սկալա 28 I մ.
Կինետիկ թեորիա գազերի 21 I մ.
— —հեղուկների 54 I մ.
Կիսաքայքայման պերիոդ 141 բ. մ.
— —ռադիոակտիվ էլեմենտների 141 բ.մ.
Կիրխհոֆֆի օրենքը 179 բ. մ.
Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի հավասարումը 153 բ. մ.
Կլանում և արձակում ճառագայթման 254 I մ.
Կոլլոիդ լուծույթներ
Կոլլոիդներ 43 բ. մ., 112 բ. մ.
—լիոֆիլ 45 բ. մ.
—լիոֆոբ 45 բ. մ.
—պաշտպանող 45 բ. մ.
Կոհեզիայի աշխատանք 6 բ. մ.
Կոհեզիոն ուժեր մետաղներում 249 բ.մ.
Կոնդոնի և Գերնեյի թեորիան 196 բ. մ.
Կոնդուկտոմետրական տիտրում 69 բ. մ.
Կոնստանտ հավասարակշռության 103 բ. մ.
— —Տեմպերատուրային գործակիցը 135 I մ, 190 I մ.
—ռեակցիայի արագության 140 բ. մ.
—էտվյոշի 72 I մ. աղյուսակ 73 I մ.
—Տրուտոնի (աղյուսակ) 74 I մ.
Կոնստիտուտիվ հատկություններ 136, 137 բ. մ.
Կոնցենտրացիոն էլեմենտներ 99 բ. մ.
— —հեղուկային միացմամբ 99 բ. մ.
Կոնցենտրացիա ջրածին-իոնների 36 բ. մ.
— — —վորոշումը 105 բ. մ.
Կոորդինումը խմբերի 243 բ. մ.
Կոորդինացիոն թիվ և իոնների շառավիղների հարաբերությունը 93 I մ.

Կոպպի կանոնը 99 I մ.
Կորպուսկուլներ 185 բ. մ.
Կոր իոնացման պոտենցիալների 205, 206 բ. մ.
Կոբեզ ատոմի 188 բ. մ.
— —հատկությունններ 189 բ. մ.
Կուլոն 10 I մ.
Կուլոնի օրենքը 10 I. մ., 16 բ. մ.
Կրիտիկական խտություն 55 I մ.
—տեմպերատուր 55 I մ.
— —լուծելիություն 175 I մ.
—մեծություններ և այլ կոնստանտներ (աղյուսակ) 55 I մ.
—ճնշում 55 I մ.

Հալման կետ, գաղափարի սահմանումը, 154 I մ.
Հալման կետ, ճնշման ազդեցությունը 154 I մ.
Հագեցած գոլորշի 57, 59 I մ.
Հայզենբերգի անորոշության սկզբունքը 186 բ. մ.
Հայտլերի և Լոնդոնի թեորիան 232 բ. մ.
Հավասար բաշխման օրենքը էներգիայի 27 I մ.
Հավասարակշռություն ինվարիանտ 157 I մ.
—կոնստանտ 102 I մ., 110 I մ.
—քիմիական 102 I մ.
— —փոփոխությունը տեմպերատուրից 135 I մ., 190 I մ.
— —լուծույթներում 196 I մ.
Հավասարում Արրենիուսի 173 բ. մ.
—Բաչինսկու և Մակ-Լեոդի 71 I մ.
—Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի 152 I մ.
—Հարկինսի 70 I մ.
—Շրեդինգերի 202 բ. մ.
—Պլանկի 180 բ. մ.
—Ջիբբսի և Հելմհոլցի 82 բ. մ.
—Ռամզայի և Շիլդսի 70 I մ.
—Վան-դեր-Վաալսի 40 I մ.
—Վանտ-Հոֆֆի 135 I մ.
—վիճակի 41 I մ.
— —վերածված 63 I մ.
—Ֆրոյնդլիխի ադսորբցիայի իզոթերմի 167 բ. մ.

Հարաբերությունը Pv /RT մի քանի նյութերի համար կրիտիկական կետում (աղյուսակ) 73 I մ.
Հարկինսի հավասարումը 70 I մ.
Հեղուկ բյուրեղներ 79 I մ.
Հեղուկներ 54 I մ.
—ասոցված 72 I մ.
—նորմալ 72 I մ.
Հեղուկացում գազերի 61 I մ.
Հենրիի օրենքը 177 I մ.
Հեսսի օրենքը 118 I մ.
Հետերոպոլար կապ 241 բ. մ.
Հետերոգեն ռեակցիաներ 164 բ. մ.
Հեղրատացիա իոնների 43 բ. մ., 112 բ. մ.
Հիդրոլիզ 38 բ. մ.
Հիմքեր 38 բ. մ., 245 բ. մ.
—գաղափարի սահմանումը 38 բ. մ.
Հոմոգեն ռեակցիաներ 139 բ. մ.
Հոմոպոլար կապ 241 բ. մ.
Հուլլի մեթոդը բյուրեղային ցանցի վորոշման 86 I մ.

Ճառագայթներ կանալային 192 բ. մ.
Ճառագայթում ջերմական 178 բ. մ.
Ճնշում 9 I մ., 24 I մ.
—չափումն ըստ Կնուդսենի 36 I մ.
—կրիտիկական 55 I մ.
—գոլորշու 55 I մ.
—ջրային գոլորշու 147 I մ. 148 I մ. (աղյուս.)
—դիսոցման 160, 161 I մ., 163 I մ.
— —կալցիումի կարբոնատի 161 I մ.
— —կրիստալլոհիդրատների 163 I մ.
—գոլորշու, արտաքին ճնշման ազդեցությունը 149 I մ.
— —հեղուկ և կարծր մարմինների 142 I մ.
— —և տեմպերատուր 142 I մ.
—լուծման 112 բ. մ.
Ճնշում-բաղադրության դիագրամը իդեալական լուծույթի համար 171 I մ.
Ճոճման էներգիա յերկատոմյա մոլեկուլների 255 բ. մ.

Մագնիտիզմ ատոմական 220 բ. մ.
Մագնետոն բորի 217 բ. մ.
Մագնիսական մոմենտներ 220 բ. մ.
—հատկությունները ատոմի 217 բ. մ.
Մակերեույթներ էներգիայի ատոմում 253 բ. մ.
— —մոլեկուլում 255 բ. մ.
Մակերեսային լարվածություն 65 I մ. և հետ., 145 I մ.
— —ճնշումը, նրանով պայմանավորված 68 I մ.
— —չափումը 68,69 I մ.
— —մի քանի հեղուկների (աղյուսակ) 70 I մ.
Մաքսվելլի օրենքը արագությունների բաշխման 32 I մ.
Մանոմետր Մակ-Լեոդի 51 և 53 I մ.
Մետաստաբիլ վիճակ 155 բ. մ.
Մեթոդ կաթիլների կշռի 69 I մ.
Մեխանիզմ ակտիվացման 155 բ. մ.
—քիմիական ռեակցիաների 151 բ. մ.
Միավորներ չափման 9,10 I մ.
Միլլերի ինդեքսները 80 I մ.
Միջերեսային լարվածություն 6 բ. մ.
Միջին հատկությունններ մոլեկուլի 35 I մ.
Միջին յերկարությունը ազատ վազքի 35 I մ.
—արագություն թվաբանական 35 I մ
— —քվադրատիկ 35 I մ.
— —Միտշերլիխի կանոնը 19 I մ.
Միցելլներ 43 բ. մ.
Մոլեկուլների ասոցումը 54 I. մ.
Մոլեկուլար գազային կոնստանտ 28 I մ.
Մոլեկուլար կշիռ 42 I, 72 I մ.
— —գազերի 42 I մ.
— —հեղուկի 42 I մ.
— —վորոշված լուծույթների կարծրացման կետի դեպրեսիայից 195 I մ.
— —հոսանք 35 I մ.
Մոլ 9 I մ., 14 I մ., 29 I մ.
Մոլար ջերմունակություն 44 I մ.
Մոլար անկումը կարծրացման կետի 192 I մ.
Մոլայնություն կշռային, գաղափարի սահմանումը 19 բ. մ.
—ծավալային, գաղափարի սահմանումը 19 բ. մ.
Մոլար ազատ էներգիաներ 122 I մ.
— — —իոնների 93 բ. մ.
Մոմենտներ իներցիայի (աղյուս.) 46 I մ.
Մոնովարիանտ սիստեմներ 158 I մ.
Մոնոմոլեկուլար մեխանիզմ ռեակցիայի 151 բ. մ., 153 բ. մ.,
Մուլտիպլետություն 237 բ. մ.
—սպեկտրալ թերմի 219 բ. մ.

Յեռման կետ 145 I մ.
— —բաղադրություն դիագրամը 179 I մ.
Յեռման կետի բարձրացումը 193 I մ.
Յերկրորդ սկզբունքը թերմոդինամիկայի 129 I մ.
Յեռյակ կետեր 157 I մ.
Յերրորդ սկզբունքը թերմոդինամիկայի 117 բ. մ.

Ներսթ 196 բ. մ.
Ներնստի-Թոմսոնի կանոնը 135 բ. մ.
Ներքին ճնշում 65 I. մ.
Նորմալ վիճակ ատոմի 253 բ. մ.
Նորմալ հեղուկներ 72 I մ.
Նոր լուծույթներ 176 I մ.

Շարժունակություն իոնների 57 բ. մ.
— —և կոնցենտրացիա 61 բ. մ.
— —և նրա վրա ազդող ֆակտորները 61 բ. մ.
Շառավիղներ իոնների (աղյուս.) 92, 93 I մ.
Շղթայական ռեակցիաներ 158 բ. մ.
Շրեդինգերի հավասարումը 202 բ. մ.
Շտերն-Գերլախի փորձը 220 բ. մ.
Շտերնի փորձերը հելիումի մոլեկուլար ճառագայթների հետ 185 բ. մ.

Օրենք Բերի 178 բ. մ.
—Գայգեր-Նուտտալի 196 բ. մ.
—Գրոտհուս-Դրապերի 178 բ. մ.
—Դալտոնի, գազերի խառնուրդի համար 106 I. մ.
—Հենրիի 177 I մ.
—Հեսսի 118 I մ.
—Վիդեմանի-Ֆրանցի 54 բ. մ.
—մասսաների ներգործման 103 I մ.
—իդեալական գազերի 39 I մ., տես նաև՝ գազային օրենք
—Կայլետե-Մատտիասի 60 I մ.
—Կիրխհոֆֆի 179 բ. մ.
—բազմապատիկ հարաբերությունների 13 I մ.

Ֆիզքիմիայի ներած. կուրս II մաս—18

—Կուլոնի 16 I. մ.
—Լամբերտի 178 բ. մ.
—Մաքսվելլի՝ արագությունների բաշխման մասին 32 I. մ., 33 I մ., 57 I մ.
—պարցիալ ճնշումների, Դալտոնի 43 I մ.
—անկյունների միայնության 79 I մ.
—ուղղագիծ տրամագծի 60 I մ.
—էներգիայի հավասար բաշխման 28 I մ.
—Նոսրացման Օստվալդի 22 բ. մ.
—ճառագայթավոր էներգիայի բաշխման ըստ համախությունների 180 բ. մ.
—արագությունների բաշխման 31 I մ.
—Ռաուլի 169 I մ.
— —խոտորումներ 171 I մ.
—ռացիոնալ պարամետրների 80 I մ.
—համապատասխանող վիճակների 65 I մ.
—Ստեֆանի 180 բ. մ., 72 I մ.
—ջերմային հավասարակշռության 179 բ. մ.
—Ֆարադեյի 70 բ. մ.
—քիմիական հավասարակշռության 102 I մ.
—համախությունների, Բորի 254 բ. մ.
—էկվիվալենտության, Այնշտայնի 177 բ. մ.
Օրենքներ թերմոդինամիկայի 123 I մ. և հետ., 129 և հետ., I մ., 117 բ. մ.
Օքսիդացման-ռեդուկցման պոտենցիալներ 89 բ. մ.
Օպտիկական ակտիվություն 129 բ. մ.
Օրբիտալ անկյունային մոմենտը էլեկտրոնի 212 բ. մ.
Օրգանական ռեակցիաներում պոլար հատկությունների արտահայտվելը 247 բ. մ.
Օրիենտացիա մոլեկուլների 5 բ. մ.
Օրթո—և պարաջրածին 47 I մ., 236 բ. մ.
Օրթո—և պարահելիում 235, 236 բ. մ.
Օրթոջրածին 47 I 54 I մ.,
Օսմոտիկ ճնշում 203 հետ. I մ.
— —գաղափարի սահմանումը 203, 204 I մ.
Օստվալդի նոսրացման օրենքը 22 բ. մ.

Ուժ ձգողական ատոմների միջև 21 I մ., 227 բ. մ.

Պայթման ռեակցիաներ 160 բ. մ.
Պարաջրածին 47 I մ., 236 բ. մ.
Պաշտպանող կոլլոիդներ 45 բ. մ.
Պարախոր 125 բ. մ.
Պարցիալ մոլար ջերմություն լուծման 190 I մ. 83 բ. մ.
Պասսիվություն 109 բ. մ.
Պաուլիի սկզբունքը 213 բ. մ.
Պարբերական աղյուսակ 207 բ. մ.
— —և ֆիզիկական հատկությունները 209 բ. մ.
—հատկությունները էլեմենտների 205 բ. մ.
— — —աղյուսակ 220 բ. մ.
PH վորոշումը 106 բ. մ.
— —հիպոթետիկ բնույթը 50 բ. մ.
— —գաղափարի 36 բ. մ.
Պլանկի կոնստանտը 10 I, 45 I, 98 I, 180 բ. մ.
—հավասարումը 180 բ. մ.
Պլաստիկ կարծր մարմիններ 77 I. մ.
Պոլարություն 241 բ. մ., 227 բ. մ.
—և վալենտական կապ 241 բ. մ.
—պոլարիզելիություն 131 բ. մ.
Պոտենցիալ իոնացման 204 բ. մ.
—հոսման 113 բ. մ.
—քայքայման 110 բ. մ.
Պոտենցիալների տարբերություն 79 բ. մ.
Պոտենցիալներ առանձին էլեկտրոդների 88 բ. մ. և հետ.
— — —աղյուսակ 90 բ. մ.
Պոտենցիոմետրական տիտրացիա 106 բ. մ.
Պոմպ սնդիկե դիֆֆուզման 36 I մ.

Ջերմային էներգիա, պարունակությունը 115 I մ.
Ջերմային հավասարակշռության օրենքը 179 բ. մ.
Ջերմաէֆֆեկտ դարձելի 84 բ. մ.
—ռեակցիայի 115 I մ., 125 1 մ.
— —փոփոխություն տեմպերատուրից 126 I մ.
— — —հաստատուն ծավալում 125 I մ.
Ջերմունակություն 44 և հետ. I մ.
—գազերի 44 I մ.
— —փորձնական վորոշումը 44 I մ.
— —յերկատոմ գազերի մոլեկուլների 46 I մ.
—հեղուկների 74 I մ.
—մոլար 44 I մ.
—միատոմյա գազերի 44 I մ.
—հաստատուն ճնշման տակ 48 I մ.
— —ծավալում 44 I մ.
—պարզ նյութերի կարծր վիճակում 96 I մ.
—տեսակարար 44 I մ.
Ջերմության փոխանակիչ գազերի հեղուկացման համար 63 I մ.
Ջերմատարություն 54 բ. մ.
Ջերմություն ակտիվացման 155 բ. մ., 174 բ. մ.
—դիսսոցման 161 I մ.
— —յերկատոմյա մոլեկուլների 258 բ. մ.
—գոլորշիացման 56 I մ.
գոյացման 119 I մ., 121 I մ. աղյուսակ.
—հալման 56 I մ.
—լուծման 84 բ. մ.
—սուբլիմացիայի 100 I մ.
Ջերմություններ լուծման, պարցիալ մոլար 190 I մ. 83 բ. մ.
Ջերմական ճառագայթում 179 բ. մ., 180 բ. մ.
Ջիբբսի կանոնը ֆազերի 156 բ. մ.
Ջիբբս-Հելմհոլցի հավասարումը 82 բ.մ.
Ջոուլ 10 I մ.
Ջոուլ-Թոմսոնի գործակիցը 41 I մ.,62 I մ.,
— —էֆֆեկտ 41 I մ.
— —Ջրածնի մոլեկուլը 230 բ. մ.
Ջրածնի իոններ, ակտիվության չափումը 103 բ. մ.
— —կոնցենտրացիան 36 բ. մ.
— —կոնցենտրացիայի վորոշումը 106 բ. մ.
Ջրածնե էլեկտրոդ 103 բ. մ.

Ռադիոակտիվություն 191 բ. մ.
Ռադիոակտիվ էլեմենտներ, կիսաքայքայման շրջանը 141, 142 բ. մ.
Ռադիոակտիվ քայքայում 141 բ. մ. 191 բ. մ., 196 բ. մ.
— —թեորիա 196 բ. մ.
Ռաման—սպեկտրներ 257 բ. մ.
Ռամզեյի-Յունգի կանոն 65 I մ.
Ռամզեյի և Շիլդսի հավասարումը 70 I մ.
Ռաուլի օրենքը 164 I մ.
Ռացեմիկ խառնուրդ 129 բ. մ.
Ռեակցիաներ ավտոկատալիտիկ 139 բ. մ.
—պայթման 160 բ. մ.
—յերկրորդ կարգի 144, 145, 146 բ. մ.
—հետերոգեն 164 բ. մ.
— —արագությունը 168 բ. մ.
—հոմոգեն 190 բ. մ.
—դանդաղում 163 բ. մ.
—մեխանիզմը 151 և հետ. բ. մ.
—դարձելի 102 I մ.
—առաջին կարգի 142, 143, 144 բ. մ.
—կարգը, վորոշումը 148 բ. մ.
—արագություն, փորձնական վորոշումը 146 բ. մ.
— —տեմպերատուրային գործակիցը 173 բ. մ.
—յերրորդ կարգի 146 բ. մ.
—ֆոտոքիմիական 177 բ. մ., 159 և հետ. բ. մ.
—շղթայական 159 բ. մ.
—ակտիվացման էներգիան 153 բ. մ.
Ռյոնտգենյան ճառագայթներ 81 I մ.
— —Լաուե-ի դիֆֆրակցիական սպեկտրները 85 I մ.
— —Դիֆֆրակցիա 85 I. մ
— —ալիքի յերկարությունը (81 I մ.)
— —անդրադարձումը Բրագգ-ների յեղանակով 85 I մ.
Ռյոնտգենոգրաֆիկ անալիզը բյուրեղների 81 և հետ. I մ.
Ռեֆրակցիա ատոմական 136 բ. մ. 137 բ. մ. (աղյուս.)
—մոլեկուլար 136 բ. մ.
Ռիդբերգի շարքը 205 բ. մ.

Սենսիբիլիզատորներ 182 բ. մ.
Սեփական ֆունկցիաներ 202 բ. մ.
Սկզբունք Բոլցմանի 156, 157 բ. մ.
—Հայզենբերգի անորոշության 186 բ.մ.
—միկրոսկոպիկ դարձելիության 157 բ. մ.
—Պաուլիի 213 բ. մ.
Սպեկտրալ սերիաներ 254 բ. մ., 255 բ.մ.
—թերմեր, մուլտիպլետություն 219 բ. մ.
— —էլեմենտների 218 բ. մ.

Սպեկտրներ գծային 254 բ. մ.
—Ռամանի 257 բ. մ.
Սպին էլեկտրոնի և Պրոտոնի 212 բ. մ.
Սպիններ էլեկտրոնային, զույգվելը 234 բ. մ.
Ստանդարտ ազատ էներգիաներ 120 բ. մ., 121 բ. մ., (աղյուսակ)
Ստեֆանի օրենքը 72 I մ., 180 բ. մ.
—կոնստանտը 10 I մ.
Ստրուկտուրը մետաղների 248 բ. մ.
Սուբլիմացիայի ջերմությունը 100 I մ.
Սև մարմին 178, 179 բ. մ.
Սկալա Կելվինի 28 I մ.
—Ցելսիուսի 29 I մ.
Սփռում հեղուկների 7 բ. մ.
——գործակիցը 8 բ. մ. (աղյուս.)
Սնդիկի դիֆֆուզիոն պոմպ 36 I մ.

Վալենտական կապ 241 բ. մ.
——յերկատոմ մոլեկուլի մեջ 259 բ. մ.
——Լյուսի պոստուլատը 234 բ. մ.
Վալենց 235 և հետ. բ. մ.
—յերկրորդական 243 բ. մ.
—նորմալ 237
—կոորդինական 243 բ. մ.
Վան-դեր-Վաալսի կոնստանտները 63, 64 (աղյուսակ) I մ.
—հավասարումը 40 I մ.
Վանտ-Հոֆֆի գործակիցը 35 բ. մ.
—հավասարումը 135 I. մ.
Վեյսի թեորիան 250 բ. մ.
Վեստոնի նորմալ էլեմենտը 10 I մ.
Վերածված հավասարում վիճակի 63 I մ.
Վիդեման-Ֆրանցի օրենքը 54 բ. մ.
Վոլտ 10 I մ.
Վոլտ-կուլոն 10 I մ.
Վոլտ-էկվիվալենտ 10 I մ.
Վոլտ-էլեկտրոն 10 I մ.
Վիսկոզ հեղուկներ 75 I մ.
Վիսկոզություն (մածուցիկություն) 75 I մ.

Տարածական խմբավորում 87 I մ.
—ցանց 72 և հետ. I մ.
——խորանարդային 89 I մ.

Տարածական խմբեր 87 I մ.
Տեմպերատուր դիսոցման 161 I մ.
—ճառագայթման 179, 180 բ. մ.
—կրիտիկ 55 I մ.
—ինվերսիայի 42 I մ.
Տեմպերատուրային սկալա 28 I մ.
Տեսակարար ջերմունակություն 44 I մ. 96 I մ.
Տեսակարար պտտումը պոլարացման հարթության 129 բ. մ.
Տիտրում թթուների և հիմքերի 48 բ. մ.
—կոնդուկտոմետրական 69 բ. մ.
—պոտենցիոմետրական 106 բ. մ.
Տեղափոխում իոնների 58 բ. մ., 73 բ. մ. 74 բ. մ., 75 բ. մ.
Տեղափոխման թվեր 58 բ. մ., 73 բ. մ. 74 բ. մ., 75 բ. մ.
Տրիմոլեկուլար մեխանիզմ ռեակցիաների 153 բ. մ.
Տրուտոնի կանոնը 74 I մ.

Ցանց մոլեկուլային 90 I մ.
—տարածական 86 I մ.
—շերտավոր 90 I մ.
—իոնական 88 I մ.
Ցողի կետ 147 I մ.
Ցուցիչ բեկման 136 բ. մ.

Փոխանակման յերևույթներ 231 բ. մ.
Փոխանցման կետ 159 I մ.

Քայքայում յոդաջրածնի 145 բ. մ.
—ազոտի պենտօքսիդի 142 բ. մ.
—ռադիոակտիվ 141 բ. մ., 191 բ. մ., 196 բ. մ.
——թեորիան 196 բ. մ.
Քիմիական հավասարակշռություն 102 I մ.
——Փոփոխությունը տեմպերատուրից 135 I մ.
Քիմիա մակերևույթային յերևույթների 3 բ. մ.
—լուսանկարչական պրոցեսների 181 բ. մ.
—Քվանտացում տարածական 211 բ. մ.
—էլեկտրոնների 210 բ. մ.

Քվանտական մեխանիկա 200 և հետ. բ. մ.
—տեսությունը կարծր նյութերի ջերմունակության 97 և հետ. I մ.
——պտուտային շարժման էներգիայի 45 I մ.
Քվանտային յելանքներ ֆոտոքիմիական ռեակցիաների (աղյուս.) 178 բ. մ.
—թվեր 210 բ. մ.

Ֆազային դիագրամ ջրի համար 156 I մ.
——ծծմբի համար 159 I մ.
Ֆազեր 157 I մ.
—մոնոտրոպ 160 I մ.
Ֆարադեյի օրենք 70 բ. մ.

Ֆլեգմայի թիվ 186 I մ.
Ֆերրոմագնիտիզմ 249 բ. մ.
Ֆլոտացիա 13 բ. մ.
Ֆորմուլ դը-Բրոյլի 186 բ. մ.
Ֆորմուլներ էլեկտրոնային 220 բ. մ.
Ֆոտոններ 200 բ. մ., 251 բ. մ.
Ֆոտոսենսիբիլիզացիա 182 բ. մ., 265 բ. մ.
Ֆոտոքիմիական ռեակցիաներ 177 բ. մ. և հետ., 159 բ. մ.
—օրենք էկվիվալենտության Այնշտայնի 177 բ. մ.
Ֆոտոէլեկտրական էֆֆեկտ 261 բ. մ.
Ֆրոյնդլիխի հավասարումը ադսորբցիայի իզոթերմի 167 բ. մ.

Пубд. Библиотека ՀՍՍՀ-ССР им. А. Мясникяна

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ II ՄԱՍԻ

Եջ

Գլուխ VIII—Մակերեսային յերևույթների քիմիան և լուծույթները . . . 3
Գլուխ IX—Իոնական հավասարակշռությունը լուծույթներում 15
Գլուխ X—Ելեկտրատարություն 53
Գլուխ XI—Ելեկտրաշարժ ուժեր 79
Գլուխ XII—Գաղափար ենտրոպիայի մասին և թերմոդինամիկայի յերկրորդ սկզբունքը 117
Գլուխ XIII—Մոլեկուլի ստրուկտուրը և ֆիզիկական հատկությունները . . 124
Գլուխ XIV—Քիմիական ռեակցիայի արագությունը և մեխանիզմը . . . 138
Գլուխ XV—Ատոմ 185
Գլուխ XVI—Մոլեկուլ 227
Գլուխ XVII—Ատոմների և մոլեկուլների ակտիվացումը 251

Պատ. խմբագիր՝ Ո. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ
Սրբագրիչ՝ Մ. Հախնազարյան
Կոնտրոլ սրբագրիչ՝ Հ. Դոլուխանյան

Գլավլիտի լիազոր № Ն. 2843, պատվ. № 298, տիրաժ 1000, Թուղթ. $62 \times 94^1/_{16}$, տպագրական 17,5 մամուլ. մեկ մամուլում 39040 տպագր. նիշ., հեղինակային 16,5 մամուլ: Հանձնված է արտադրության 1938 թ. VI/19-ին, ստորագրված է տպագրության 1939 թ. V/20-ին: Պետհամալսարանի հրատարակչության տպարան, Յերևան, Տերյան № 72:

ԿԱՐԵՎՈՐ ՈՒՂՂՈՒՄՆԵՐ

Էջ	Տող	Տպված է	Պետք է լինի
34	12 ներքևից ֆորմուլ (25)	$\overline{F}_{HA}=J[(1-\alpha)m_0]C,+T$	$\overline{F}_{HA}=RT\ln[(1-\alpha)m_0]+C,$
35	14 ներքևից, ֆորմուլ (29)	$\Delta T=1858(1+\alpha)m_0$	$\Delta T=1,858\ (1+\alpha)m_0$
40	8 վերևից, ֆորմուլ (41)	$\frac{(HA)}{(A+)}=\frac{(H+)}{K_A}$	$\frac{(HA)}{(A^-)}=\frac{(H+)}{K_A}$
89	2 ներքևից	$E_2=0,535$	$E_2=-0,535$
91	18 ներքևից ֆորմուլ (17)	$E^{\circ}=+0,344$	$E^{\circ}=-0,344$
92	16 վերևից, ֆորմուլ (18)	$\frac{[H+]}{{}^1/_2PH_2}=K$	$\frac{[H+]}{P_{H_2}^{1/2}}=K$
95	6 ներքևից, ֆորմուլ (27)	$E=E^{\circ}-\frac{RT}{23060}\ln\frac{[PCl_2]^{1/2}}{[Cl^-]}$	$E=E^{\circ}-\frac{RT}{23060}\ln\frac{[P_{Cl_2}]^{1/2}}{[Cl^-]}$
146	9 վերևից, ֆորմուլ (22)	$CH_3COOC_2H_5+Na^{+}+OH^{-}=$	$CH_3COOC_2H_5+Na^{+}+OH^{-}=$
120	12 վերևից, ֆորմուլ (53)	$WO+O_3=WO^3$	$WO+O_2=WO_3$

ՀՀ Ազգային գրադարան
NL0253784

ԳԻՆԸ 8 ՌՈՒԲԼԻ

В. Родебуш и Э. Родебуш

ВВЕДЕНИЕ

В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Часть II

ИЗДАТЕЛЬСТВО ГОСУНТА