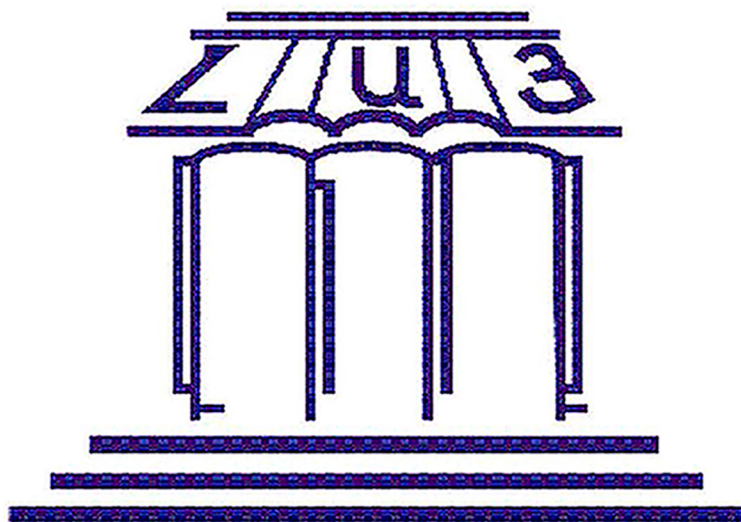




Հայկական գիտահետազոտական հանգույց
Armenian Research & Academic Repository



Սույն աշխատանքն արտոնագրված է «Մտեղծագործական համայնքներ
նշ առևտրային իրավասություն 3.0» արտոնագրով

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial
3.0 Unported (CC BY-NC 3.0) license.

Դու կարող ես.

պատճենել և տարածել նյութը ցանկացած ձևաչափով կամ կրիչով
ձևափոխել կամ օգտագործել առկա նյութը ստեղծելու համար նորը

You are free to:

Share — copy and redistribute the material in any medium or format

Adapt — remix, transform, and build upon the material

109 97

547

16-76

30/33

549

10-76

u.u.

ԼԵՎՈՆ ՌՈՏԻՆՑԱՆ

**ԿԱՆՈՒՄՆԵՐ ԲԻՆԱՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿՐԻՏԻԿԱԿԱՆ ԲԱՐԵ-
ԽԱՌՆՈՒԹՅԱՆ ՅԵՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԶՄՈՂ ԵԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ
ԿՐԻՏԻԿԱԿԱՆ ԲԱՐԵԽԱՌՆՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋԵՎ**

Հայտնի չէ, Վոք բավարար չափով տաքացրած ամեն մի համասեռ նյութ անցնում է շոգենման (գազանման) վիճակի և Վոք, ընդհակառակն, ամեն մի գազ (գոլորշի) կարելի չէ հեղուկացնել: Համասեռ նյութի հեղուկ և գազանման վիճակների միջև յեղած առընչությունները հետազոտելիս պահված է, Վոք ծավալի, ճնշման և բարեխառնություն փոփոխական մեծությունների վերոջ արժեքների գեղքում նյութի այնպիսի վիճակ և առաջանում, յերբ հեղուկի և գազի միջև ամեն մի տարբերությունը չքանում է և հետևապես հեղուկի և գազի բոլոր հատկությունները նույնանում են: Այդ վիճակը կոչվում է կրիտիկական, իսկ փոփոխական ծավալի, ճնշման և բարեխառնության համապատասխան արժեքները կոչվում են կրիտիկական մեծություններ: Այս յերեք կրիտիկական մեծություններից բավարար չափով ուսումնասիրված է միայն կրիտիկական բարեխառնությունը, ուստի և ստիպված ենք հետազոտությունը սահմանափակել բինար միացությունների կրիտիկական բարեխառնության բաղադրությունից ունեցած կախումներով:

Բաղադրությունից կախված լինելուց զատ մարմնի ֆիզիկական հատկությունները կախված են նաև արտաքին պայմաններից. ծավալի, ճնշման և բարեխառնության փոփոխությունն առաջ է բերում ֆիզիկական հատկությունների փոփոխություն, ուստի անհրաժեշտ է նախապես փորձելով տվյալ հատկությունների և արտաքին պայմանների միջև յեղած կախումները:

Այդպիսի նախնական աշխատանք ամուրֆ, այսինքն հեղուկ և գազանման վիճակի համար կատարել է Van der Waals-ը, այսպես կոչված վիճակի հավասարումով: Van der Waals-ն*), իր վիճակի հավասարման միջոցով,

*) Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustands. 1881.



5496-2010

(II)

Հայաստանի Ս. Խ. Հ. Պետ. Համալսարանի գիտական ճեղքագիր

վոր արտածված է կինետիկական ըմբռումների հիման վրա, ընդգրկեց հեղուկ և գազանման վիճակի ամբողջությունը: Van der Waals-ի վիճակի հավասարումը յերեւոյթի վորակական կազմը տալիս է զարմանալիորեն լրիվ, իսկ ինչ վերաբերում է քանակականին, ապա այստեղ նկատելի չէ, վոր հավասարումից հաշված մեծությունները և վորձով գտածներն իրարից սխառմաստիւրեն զանազանվում են: Բավականաչափ փորձերից հետո սկսեց չարզվել, վոր վիճակի հավասարումն այնքան ավելի լավ է ընդգրկում համասեռ նյութը, վորքան ավելի պարզ և նրա մոլեկուլական կառուցվածքը:

Այնուհետև Van der Waals-ը ծավալի, ճնշման և բարեխառնություն չափման միությունները ձևավորելու միջոցով իր հավասարումից ստացավ վիճակի այսպես կոչված վերածյալ հավասարումը, վորից անմիջորեն բերվում է համապատասխան վիճակների սկզբունքը: Այս սկզբունքի համաձայն ամեն տեսակ մարմինների հատկություններն այն ժամանակ են համապատասխան վիճակներում գտնվում, յերբ ծավալի, ճնշման և բարեխառնություն մեծությունները կազմում են կրիտիկական ծավալի, կրիտիկական ճնշման և կրիտիկական բարեխառնություն հավասար մասերը: Վորովհետև համապատասխան վիճակների սկզբունքը վիճակի հավասարման անմիջական հետևանքն է, ապա նրա կիրառելիությունն ամեն տեսակ մարմինների վրա՝ քանակական տեսակետից լիովին համընկնում է հավասարման կիրառելիության հետ:

Համապատասխան վիճակների սկզբունքի տեսակետից կրիտիկական բարեխառնությունը համապատասխան բարեխառնություն է, վորովհետև

$$\text{ամեն մի նյութի համար նա ավելի է հավասար } \left[\frac{T_k}{T_k} = 1 \right]:$$

Անցնելով այժմ բինար միացությունների կրիտիկական բարեխառնություն՝ միացությունը կազմող ելեմենտների կրիտիկական բարեխառնությունից ունեցած կախման քննություն, պետք է ասել, վոր այդ հատկություն մեջ չի կարելի ճշգրիտ ազդեցիվ կախումներ սպասել, այսինքն այնպիսի կախումներ, վորոնց թվական մեծությունը միացություն մեջ արտահայտվում է բազադրիչ մասերի թվական մեծությունների գումարով: Ճշգրիտ ազդեցիվ կախումներ պետք է սպասել միայն կամ շրջապատ վիճակային կախում չունեցող հատկություններից, ինչպիսին է, որինակ՝ մասսան, կամ այն պայմաններում, յերբ միջավայրի ազդեցությունը հնարավոր չէ, ինչպես որինակ՝ նյութի ծայրահեղ ցրման դեպքում:

Մասան իրոր ճշգրիտ ազդեցիվ հատկություն ունի, վորովհետև բոլոր քիմիական պրոցեսների ժամանակ միանգամայն անփոփոխ է ֆուռմ: Մի շարք հատկություններ, ինչպես որ,՝ մոլեկուլական ջերմունակությունը, մոլեկուլական ծավալները, լույսի մոլեկուլական բեկումը և այլն ընդհանուր գծերով ազդեցիվ են: Այնուհետև ազդեցիվ հատկություններն անցնում են կոնստիտուտիվ հատկությունների, վորոնք կախված են վոջ միայն բազադրիչ ելեմենտների հատկություններից, այլ և նրանց քիմիական վիճակից:

(III)

Բինար միության կրիտիկական բարեխառնությունը Լ. Ռոտինյանի

Մոտավորապես ազդեցիվ հատկությունները կրում են կոնստիտուտիվ բնույթի ավելի կամ պակաս ուժեղ գունավորում և իրարից ետևա տարբերվում են այդ գունավորման առավել կամ նվազ ինտենսիվությամբ:

Կրիտիկական բարեխառնություն՝ նյութի հիմնական կոնստանտներից մեկի հատկությունների հետազոտությունն այս տեսակետից հետաքրքրություն է ներկայացնում, վորովհետև a priori չի կարելի նախատեսել, թե նրա մեջ վոր չափով և արտահայտվում ազդեցիվությունը և վոր չափով պետք է յերևան գան կոնստիտուտիվ ազդեցությունները:

Այնպիսի բինար միացություններ կազմող ելեմենտների թիվը, վորոնց կրիտիկական բարեխառնությունները հայտնի չեն, մեծ չէ. նրանք բերված են ստորև դետեղված № 1 աղյուսակում, վորը կազմված է ըստ Landolt-ի *), բացի սնդիկին և անտիմոնին վերաբերող վերջին յերեւո տվյալներից: Սնդիկի կրիտիկական բարեխառնություն համար տվյալը վերցրած է Լ. Ռոտինյանի և Վ. Սուխոդոսկու „Об уравнении паров ртути и ее критической температуре“ **) աշխատությունից, իսկ անտիմոնի կրիտիկական բարեխառնությունը հաշվել ենք մենք Guldberg-ի կանոնի միջոցով անտիմոնի յեռման բարեխառնությունից, վոր վորոշել են Ruff u. Bergdahl-ը, այլև Greenwood-ը ***), և հավասար է 1440° C 760 mm ճնշման դեպքում:

		Tk	Հետազոտող	
Ջրածին	H ₂	33,1	Kam. Onnes, Crommelin, Cath.	1917
Ազոտ	N ₂	125,9	Mathias, Kam. Onnes, Crommelin	1914
Թթվածին	O ₂	154,2	Olszewski	1885
Քլոր	Cl ₂	417,0	Pellaton	1915
Բրոմ	Br ₂	575,2	Nadejdin	1887
Յոդ	I ₂	826	Rassow	1900
Փոսֆոր	P	1221	Van Laar	1917
Ծծումբ	S	1313	Rassow	1920
Սնդիկ	Hg	1710	Rotinjanz u. Suchodski	1915
Անտիմոն	Sb	2600		

Ոգտվելով № 1 աղյուսակի տվյալներից՝ կարելի չէ խառնուրդի կանոնով հաշվել այդ ելեմենտների բինար միացությունների կրիտիկական բարեխառնությունները: Յեթե T_k նշանակենք մի ելեմենտի կրիտիկական բարեխառնությունը, իսկ T_k մյուսինը, n և (100 - n) լինին առաջին և յերկրորդ ելեմենտի մոլեկուլական տոկոսները, ապա այդ ելեմենտներից բաղկացած միացության T_{km} կրիտիկական բարեխառնությունը կլինի:

$$T_{km} = \frac{nT_k + (100 - n) T_k}{100}$$

№ 2 աղյուսակի 4-րդ սյունակում առաջ են բերած բինար միացությունների կրիտիկական բարեխառնությունները՝ հաշված ըստ վերին բաժնի, 3-րդ սյունակում նույն միացությունների կրիտիկական բարե-

*) Physik. chem. Tabellen. 1923 p. p. 253 - 263.

**) Извест. СИБ. Политехнич. Института т. 23. 1915

***) Landolt. Tabellen p. 1338

խառնուրդներն ըստ փորձերի արդյունքի և, վերջապես, 5-րդ սյունակում փորձի միջոցով ստացած և հաշվով գտած մեծությունների տարբերությունը:

№ 2 աղյուսակի փորձնական տվյալներն ամբողջովին վերցրած են Landolt-ից *)

	Cardoso u. Germann Eistreich u. Schner	1912 1913		1914
Քլոր ջրածին	324,4	225	ՀCl	324,4
Բրոմ ջրածին	364,07	304	HBr	364,07
Ցուղ ջրածին	423,8	428	HJ	423,8
Մագնիսական փոքրիկ	976	868	HgCl ₂	976
"	1011	973	HgBr ₂	1011
"	1072	1140	HgJ ₂	1072
Ֆոսֆոր ջրածին	325,8	330	PH ₃	325,8
Ֆոսֆոր արբելլովիկ	558,5	617	PCl ₃	558,5
Ֆոսֆոր արբելլովիկ	714	737	PBr ₃	714
Ֆոսֆոր պենտաքլորիկ	645	551	PCl ₅	645
Անտիմոն արբելլովիկ	797	962	SbCl ₃	797
Անտիմոն արբելլովիկ	904,5	1082	SbBr ₃	904,5
Անտիմոն արբելլովիկ	1101	1268	SbJ ₃	1101
Ծծումբ ջրածին	373,4	460	SH ₂	373,4
Ծծումբ դիֆոսիկ	430,15	540	SO ₂	430,15
Ծծումբ արբելլովիկ	489	444	SO ₃	489
Ազոտ ոքսիդ	177	140	NO	177
Ազոտ տուրբուլիկ	311,8	135	N ₂ O	311,8
Ազոտ դիֆոսիկ	431,2	144	NO ₂	431,2
Ամոնիակ	403	56	NH ₃	403
Ջուր	647	73	H ₂ O	647

*) Tabellen p. 253—263

№ 2 աղյուսակի 5-րդ սյունակում դիտարկվող խառնուրդի կանոնով հաշված և փորձով գտած մեծությունների տարբերությունները՝ տեսնում ենք, վեր 21 նյութերից հնգի համար, վորոնք են՝ HJ, HgBr₂, HgI₂, PH₃ և PBr₃, կրիտիկական բարեխառնությունները հետևում են աղբյուրի վրայի կանոնին բավարար մոտավորությամբ, վորովհետև դիտարկվողները, վորոնք հասնում են 50%-ի, փորձի սխալների սահմաններում են մնում: Այդ միացությունները կազմող երկմենտների կրիտիկական բարեխառնությունների տարբերությունը մեծ է, հասնում է 1200%-ի *):

Մնացած 16 նյութերից չորսը՝ N₂O, NO₂, NH₃ և H₂O ամենեին հեն հետևում աղբյուրի վրայի կանոնին. այսպես որինակ ջրի կրիտիկական բարեխառնությունը, վոր հավասար է 647%-ի, 9 անգամ գերազանցում է հաշվով գտած կրիտիկական բարեխառնությանը, վոր հավասար է 73%-ի: Այսպիսով ջուրը, վոր ապականոն է զրեթե իր բոլոր հատկություններով, ապականոն է նաև կրիտիկական բարեխառնության տեսակետից: Բնորոշ է, վոր այս 4 միացություններն այնպիսի երկմենտներով են կազմված, վորոնց կրիտիկական բարեխառնությունները շատ ցած են և, բացի զրանից, իրար բավական մոտ են: Այս աղյուսակի մնացած 12 նյութերը առավել կամ նվազ հափով շեղվում են աղբյուրի վրայից, և զեպքերը, յերբ փորձնական մեծությունները բարձր են (+) կամ ցած (—) հաշվով ստացաներից, հավասարապես են բաշխված:

Pawlewski, Galizine, Kuenen, Ramsay, Schmidt, Caubet և մի շարք այլ գիտնականներ հետազոտել են այնպիսի բինար խառնուրդների կրիտիկական բարեխառնությունները, վորոնք կազմված են զանազան, գլխավորապես որգանական, միացություններից. այդ տվյալների ամբողջությունը կա Landolt-ի մեջ *):

Աղյուսակներում առաջ բերած 47 խառնուրդներից 16-ն աղբյուրի վրայի կանոնին, ինչպես որինակ՝ ացետոն+բուրոֆորմ, եթիլեթեր+բենզոլ, եթիլեթեր+պրոպիլոնաթթու, 14 խառնուրդների կրիտիկական բարեխառնությունը բարձր է, քան այդ համապատասխանում է խառնուրդի կանոնին, որինակ՝ եթիլալկոհոլ+բենզոլ, դիեթիլամին+պենտան, ածխածխ+ծծումբ-դիֆոսիկ, վերջապես 17 խառնուրդների կրիտիկական բարեխառնությունն ավելի ցած է, քան այդ համապատասխանում է խառնուրդի կանոնին, որինակ՝ եթիլեթեր+եթիլալկոհոլ, եթիլեթեր+ածխածխ, բուր-ջրածին+ածխածխ:

Բաղդատելով մի կողմից վորպես երկմենտների խառնուրդ դիտարկվող բինար միացությունների կրիտիկական բարեխառնությունները և մյուս կողմից տիպիկ խառնուրդների կրիտիկական բարեխառնությունները՝ նկատում ենք նրանց լիակատար նմանությունը: Միացությունների մեջ ևս, ինչպես խառնուրդների մեջ, կան թե աղբյուրի վրայից զեպքեր և թե աղբյուրի վրայից զեպքեր այս և զեպք այն կողմ շեղումներ, և այս շեղումները զրեթե միևնույն կարգի յին: Այս նմանությունը հանդես է գալիս հակա-

*) Tabellen p. p. 263—264.

ռակ այն բանի, Վոր Լիմենաների հաակությունները, յերրորանցից քիմիական միացություններ են կազմվում, խոր փոփոխություններ են կրում, մինչդեռ խառնուրդի բաղադրիչները խառնվելով գրեթե չեն փոփոխվում: Այսպիսով տեսնում ենք, Վոր յերկուսթյուների այս բնագավառում քիմիական միացության և խառնուրդի տարբերությունը վերջապես յերևան չի գալիս:

Зависимости между критической температурой бинарных соединений и критической температурой образующих соединение элементов.

В таблице № 2 в столбце 4 приведены критические температуры бинарных соединений, вычисленные по правилу смешения, в столбце 3—критические температуры тех-же соединений по опытным данным и, наконец, в столбце 5—разницы между опытными и вычисленными величинами. Рассматривая в столбце 5 эти разницы, мы видим, что критические температуры для пяти веществ из 21, именно HJ , HgBr_2 , HgJ_2 , PH_3 , PBr_3 следуют правилу аддитивности с достаточным приближением, так как отклонения, достигающие $5^{\circ}/_6$, лежат в пределах ошибок опыта. Разница в критических температурах элементов, образующих эти соединения, большая, достигающая 1200° .

Из остальных 16 веществ четыре: N_2O , NO_2 , NH_3 и H_2O совершенно не следуют правилу аддитивности. Характерно, что эти 4 соединения образованы элементами, критические температуры которых очень низки и кроме того, довольно близки друг к другу.

Остальные 12 соединений этой таблицы в большей или меньшей степени отклоняются от аддитивности, при чем случаи, когда опытные величины выше (+) или ниже (—) вычисленных, равно распределены.

Pawlewski, Голицын и ряд других ученых исследовали критические температуры бинарных смесей, составленных главным образом из органических соединений. Из 47 исследованных смесей 16 обладают свойством аддитивности, у 14 смесей критическая температура выше, чем соответствует правилу смешения, а у 17 ниже. Сопоставляя с одной стороны критические температуры бинарных соединений, рассматриваемых как смесь элементов, а с другой стороны критические температуры типичных смесей, бросается в глаза полная аналогия.

Из этой аналогии вытекает, что в этой области явлений разница между химическим соединением и смесью не проявляется резко.

547
Ռ-76

«Ազգային գրադարան»



NL0269242

