

ფიზიკური ქიმია

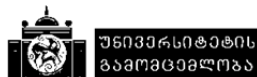
1

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ბეჟან ჭანკვეტაძე
გიორგი ბეზარაშვილი

ფიზიკური ქიმია

1



წიგნი წარმოადგენს ლექციების კურსს დისციპლინაში „ფიზიკური ქიმია – 1“. იგი განკუთვნილია ქიმიკოს – ბაკალავრებისათვის და მოიცავს ისეთ უმნიშვნელოვანეს საკითხებს, როგორებიცაა თერმოდინამიკის კანონები, ნივთიერებათა ფაზური გარდაქმნები, ხსნართა თეორია და ქიმიური წონასწორობა.

შენიშვნები და კეთილი რჩევები მკითხველს შეუძლია გამოაგზავნოს ელექტრონული ფოსტით შემდეგ მისამართზე: g-bezarashvili@yahoo.com

რედაქტორი პროფ. **ზურაბ ძონენიძე**, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

რეცენზენტი პროფ. **შოთა სიღამონიძე**, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

პროფ. **ზურაბ ფაჩულია**, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი

გამოცემულია ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის საუნივერსიტეტო საგამომცემლო საბჭოს გადაწყვეტილებით.

© ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის
სახელმწიფო უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2018

ISBN 978-9941-13-729-7 (pdf)

შინაარსი

წინასიტყვაობა	9
---------------------	---

ლექცია № 1

შესავალი	11
იდეალური (სრულყოფილი) აირის კანონები	12
ვან-დერ-ვაალსის განტოლება არაიდეალური აირისთვის	16
სავარჯიშოები	17

ლექცია № 2

თერმოდინამიკის ძირითადი ცნებები	18
თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი	20
შინაგანი ენერჯია	21
თერმოდინამიკის პირველი კანონი	22
მუშაობა	24
სხვადასხვა პროცესის დროს შესრულებული მუშაობა	25
სავარჯიშოები	27

ლექცია № 3

ენტალპია	28
სითბოტევადობები	28
სითბოტევადობათა კლასიკური თეორია	30
სითბოტევადობათა კვანტური თეორია	34
სავარჯიშოები	36

ლექცია № 4

თერმოქიმიის საფუძვლები	37
ჰესის კანონი	38
სტანდარტული სითბური ეფექტები	39
რეაქციის სითბური ეფექტის ტემპერატურული დამოკიდებულება	41
სავარჯიშოები	42

ლექცია № 5

შექცევადი და შეუქცევადი პროცესები	44
თერმოდინამიკის მეორე კანონი	45
ენტროპია	48
ენტროპიის ცვლილებათა გაანგარიშება სხვადასხვა პროცესის დროს	50
თერმოდინამიკური პოტენციალები	51
სავარჯიშოები	54

ლექცია № 6

მახასიათებელი ფუნქციები	56
გიბსი-ჰელმჰოლცის განტოლება	58

ქიმიური პოტენციალი	58
გიბსი – დიუჰემის განტოლება	60
ქიმიური პოტენციალი იდეალური აირებისათვის	61
ქიმიური პოტენციალი რეალური აირებისათვის	62
თერმოდინამიკის მეორე კანონის სტატისტიკური ბუნება	63
სავარჯიშო	66

ლექცია № 7

თერმოდინამიკის მესამე კანონი	67
ფაზური წონასწორობა	69
ფაზათა წესი	71
ერთკომპონენტური სისტემები. წყლის მდგომარეობის დიაგრამა	72
სავარჯიშოები	75

ლექცია № 8

კლაპეირონ-კლაუზიუსის განტოლება პირველი გვარის ფაზური გარდაქმნებისათვის	76
სითხის ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურული დამოკიდებულება	78
სავარჯიშოები	81

ლექცია № 9

ხსნარების ზოგადი დახასიათება	83
ნაჯერი და უჯერი ხსნარები	84
გახსნის სითბო	85
იდეალური და არაიდეალური ხსნარები	86
ხსნარის შედგენილობის გამოსახვა	87
კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი იდეალური აირების ნარევეში	88
სავარჯიშოები	89

ლექცია № 10

ჰენრის კანონი აირების ხსნადობისათვის	90
რაულის კანონი	92
ოსმოსური წნევა	95
სავარჯიშოები	97

ლექცია № 1198

ხსნარის დუღილის ტემპერატურის წანაცვლება	98
ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დანევა	100
კომპონენტის განაწილება ორ შეურევედ გამხსნელში	102
სავარჯიშოები	105

ლექცია № 12

რაულის კანონი აქროლადი კომპონენტებისაგან წარმოქმნილი ხსნარებისათვის	106
არაიდეალური ხსნარები	106
კომპონენტის აქტიურობა ხსნარში	107

კონოვალოვი – გიბსის პირველი კანონი	110
დისტილაცია	111
კონოვალოვი – გიბსის მეორე კანონი	112
სავარჯიშოები	113

ლექცია № 13

ქიმიური წონასწორობის ზოგადი დახასიათება	115
რეაქციის იზოთერმის განტოლება	116
სარეაქციო თანაფარდობა	118
ქიმიური წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება	119
სავარჯიშოები	122

ლექცია № 14

მოქმედ მასათა კანონი	124
წონასწორობის სტანდარტული მუდმივა	125
წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში	125
წონასწორობის მუდმივას არაპირდაპირი გაანგარიშება	126
ქიმიური წონასწორობის გადანაცვლება	127
რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების კონცენტრაციის (ან პარციალური წნევის) შეცვლა	127
სისტემაში ჯამური წნევის შეცვლა	128
ტემპერატურის ცვლილება	128
სავარჯიშოები	129
დანართი	131
გამოყენებული ლიტერატურა	132

წინასიტყვაობა

წარმოდგენილი ნაშრომი მომზადებულია იმ სალექციო მასალის საფუძველზე, რომელსაც ავტორები წლების განმავლობაში კითხულობენ ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის მიმართულებაზე, როგორც სავალდებულო კურსს ამ მიმართულების ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის. კურსის მიზანია, სტუდენტებს შეუქმნას დაწყებითი წარმოდგენები ქიმიური თერმოდინამიკის ძირითადი პრინციპების, შესაბამისი მათემატიკური აპარატისა და სხვადასხვა მიმართულებით მათი გამოყენების შესახებ. ნაშრომში განხილულია ისეთი უმნიშვნელოვანესი საკითხები, როგორებიცაა თერმოდინამიკის კანონები, სითბოტევადობა, თერმოქიმია, თერმოდინამიკური პოტენციალები და მახასიათებელი ფუნქციები, ფაზური წონასწორობა, ხსნართა თეორია, მოძღვრება ქიმიური წონასწორობის შესახებ. თითოეულ ლექციას ერთვის რამდენიმე სავარჯიშო.

მასალის მომზადებისას ავტორები ითვალისწინებდნენ, რომ სტუდენტები იცნობენ საშუალო სკოლის პროგრამით გათვალისწინებულ ქიმიის, ფიზიკისა და მათემატიკის ელემენტარულ კურსებს. გარდა ამისა, სტუდენტებს ჩაბარებული უნდა ჰქონდეთ „ზოგადი ქიმია“, „ფიზიკის საფუძვლები“ და „კალკულუსი“ უნივერსიტეტში სწავლის პირველი და მეორე სემესტრების განმავლობაში.

წარმოდგენილი კურსი სრულად შეესაბამება ქიმიის მიმართულებაზე ამჟამად არსებულ სილაბუსს – „ფიზიკური ქიმია – 1“.

ლექსია № 1

შესავალი

- ფიზიკური ქიმია მეცნიერების დარგია, რომელიც განმარტავს ქიმიურ მოვლენებსა და ადგენს მათ კანონზომიერებებს ფიზიკის პრინციპების საფუძველზე, ფიზიკური ექსპერიმენტული მეთოდების გამოყენებით. ფიზიკური ქიმია წარმოადგენს ქიმიის თეორიულ ნაწილს.

ფიზიკური ქიმიის ძირითადი ნაწილებია:

კვანტური ქიმია და ნივთიერების აღნაგობა. ამ ნაწილში შეისწავლება ატომებისა და მოლეკულების აღნაგობა, ტალღური მექანიკის მიხედვით. აქვე შემოდის სწავლება ნივთიერებათა აგრეგატული მდგომარეობის შესახებ.

ქიმიური თერმოდინამიკის ნაწილში თერმოდინამიკის კანონების საფუძველზე შეისწავლება ქიმიურ და ფაზურ წონასწორობათა ზოგადი კანონზომიერებანი. ამ ნაწილშივეა თერმოქიმია და ხსნართა თეორია.

ქიმიური კინეტიკა და კატალიზი. ამ ნაწილში შეისწავლება ქიმიურ პროცესთა დროში მიმდინარეობის კანონზომიერებანი, როთულ რეაქციათა მექანიზმები, ასევე, რეაქციის მიმდინარეობაზე ისეთ ნივთიერებათა უშუალო გავლენა, რომლებიც არ მონაწილეობენ სტექიომეტრულ განტოლებაში.

კოლოიდური ქიმიის შესწავლის ძირითადი საგანია მაღალდისპერსიული მიკროჰეტეროგენული სისტემების თვისებები, ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე პროცესთა კანონზომიერებანი.

ელექტროქიმიის შესწავლის მთავარი თემაა დამუხტული ნაწილაკების შემცველი სისტემების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები; კვლევის ძირითადი ობიექტებია ელექტროლიტთა ხსნარები.

ფოტოქიმია შეისწავლის სინათლის ზემოქმედებას ქიმიურ გარდაქმნაში მონაწილე ნივთიერებებზე. ეს ნაწილი უშუალოდ უკავშირდება ნივთიერების აღნაგობასა და ქიმიურ კინეტიკას.

რადიაციული ქიმიის შესწავლის ძირითადი საგანია რეაქციის მიმდინარეობაზე მაღალი ენერგიის მქონე გამოსხივების (α , β და γ – გამოსხივება, ნეიტრონების ნაკადი, რენტგენის სხივები) ზემოქმედების შესწავლა.

ფიზიკურ ქიმიაში გამოყენებული თეორიული განზოგადების მეთოდებია: **კვანტურ-მექანიკური, თერმოდინამიკური და სტატისტიკური.** ამ მეთოდების კომბინირებული გამოყენების საფუძველზე შესაძლებელია ახალი მიმართულებების ჩამოყალიბებაც. ასეთია, მაგალითად, სტატისტიკური თერმოდინამიკა.

ფიზიკური ქიმიის საკითხების შესწავლას ვინცებთ იდეალური აირის კანონების განხილვით.

იდეალური (სრულყოფილი) აირის კანონები

იდეალური აირი წარმოადგენს აირების უმარტივეს თეორიულ მოდელს. ამ მოდელის მიხედვით, იდეალური აირის მოლეკულები წარმოადგენენ **წერტილოვან მასებს**, რომელთაც გააჩნიათ მხოლოდ გადატანითი მოძრაობის კინეტიკური ენერგია. ეს იმას ნიშნავს, რომ იდეალური აირის მოლეკულის დიამეტრი უსასრულოდ მცირეა; ასევე უსასრულოდ მცირე სიდიდეს წარმოადგენს მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედების პოტენციალური ენერგია. აირის მოლეკულები ასრულებენ განუწყვეტელ ქაოტურ მოძრაობას და იღებენ იმ ჭურჭლის ფორმას და მოცულობას, რომელშიც ისინი იმყოფებიან.

იდეალურია ირის მდგომარეობის განტოლება შემდეგია:

$$\boxed{PV = nRT} \quad (1.1)$$

ან:

$$PV = nR(t + 273),$$

სადაც P არის აირის წნევა ჭურჭელში, V – აირის მოცულობა, n – აირის მოლეკულების რიცხვი, R – აირების უნივერსალური მუდმივა, T – ტემპერატურა კელვინის სკალით (აბსოლუტური ტემპერატურა), t – ტემპერატურა ცელსიუსის სკალით.

$$T = t + 273.$$

განვიხილოთ (1.1) განტოლებიდან გამომდინარე კერძო შემთხვევები:

(ა) იზოთერმული პირობები. $T=const$.

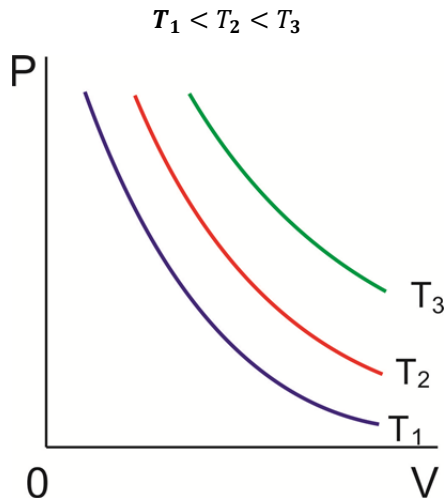
იზოთერმული პროცესების დროს სისტემის ტემპერატურა მუდმივა. თუ, ამავე დროს, უცვლელია აირის მოლეკულების რიცხვიც, ანუ $n=const$, მაშინ:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{const}{V} \quad (1.2)$$

ან,
$$PV = const \quad (1.3)$$

ამრიგად, **იზოთერმულ პირობებში მოცემული აირის წნევისა და მოცულობის ნამრავლი მუდმივი სიდიდეა (ბოილ-მარიოტის კანონი).**

- აღნიშნულ პირობებში აირის წნევა უკუპროპორციულად იცვლება მისი მოცულობის მიმართ. ეს იმას ნიშნავს, რომ წნევის დამოკიდებულება აირის მოცულობაზე აღინერება **ჰიპერბოლური** ფუნქციით (იხ. №1 ნახაზი).



ნახ. 1

ბ) იზობარული პირობები: $P = \text{const}$,

მაშინ:

$$V = \left[\frac{nR}{P} \right] T = \text{const} \cdot T \quad (1.4)$$

ამრიგად, იზობარულ პირობებში მოცემული აირის მოცულობა პირდაპირ-პროპორციულია მისი აბსოლუტური ტემპერატურისა (გეი-ლუსაკის კანონი). შესაბამისი გრაფიკული ილუსტრაცია ნაჩვენებია №2 ნახაზზე.

ზემოთქმულის საფუძველზე შეგვიძლია დავწეროთ:

$$V = \text{const} (t + 273);$$

$$V_0 = \text{const} \cdot 273,$$

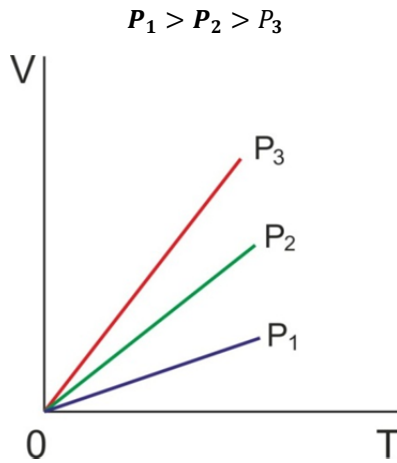
აქ V_0 არის აირის მოცულობა, როდესაც $t = 0^\circ\text{C}$. ამ ტოლობათა ურთიერთშეფარდებით მივიღებთ:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \left[\frac{1}{273} \right] t; \quad V = V_0 + \left[\frac{V_0}{273} \right] t \quad (1.5)$$

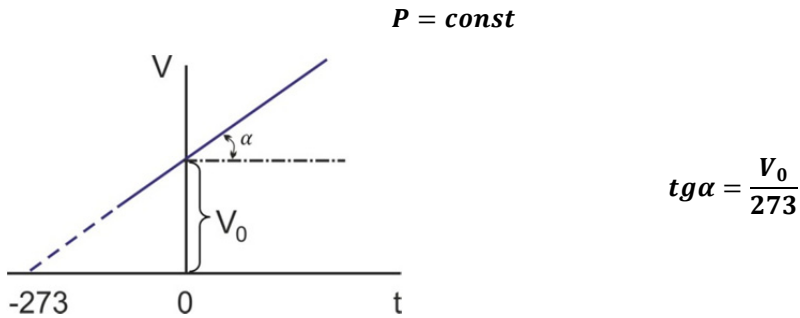
(1.5) განტოლების გრაფიკული ილუსტრაცია წარმოდგენილია №3 ნახაზზე.

ამრიგად, მოცემული აირის 0°C -დან 1° -ით გათბობისას მისი მოცულობა იზრდება იმ მოცულობის $(1/273)$ ნაწილით, რომელიც აირს ეკავა 0°C ტემპერატურის პირობებში (გეი-ლუსაკის კანონის განსხვავებული ფორმულირება).

$\left[\frac{1}{273} \right]$ (გრად⁻¹) სიდიდე წარმოადგენს იდეალური აირის თერმული გაფართოების კოეფიციენტს.



ნახ. 2.



ნახ. 3

(გ) იზოქორული პირობები: $V = const$.

თუ, ამავე დროს, $n = const$, მაშინ მივიღებთ:

$$P = \left[\frac{nR}{V} \right] T = const \cdot T \quad (1.6)$$

- იზოქორულ პირობებში მოცემული აირის წნევა პირდაპირპროპორციულია მისი აბსოლუტური ტემპერატურისა (შარლის კანონი). კანონის გრაფიკული ილუსტრაცია ნაჩვენებია №4 ნახაზზე.

$$P = const (t + 273);$$

$$P_0 = const \cdot 273.$$

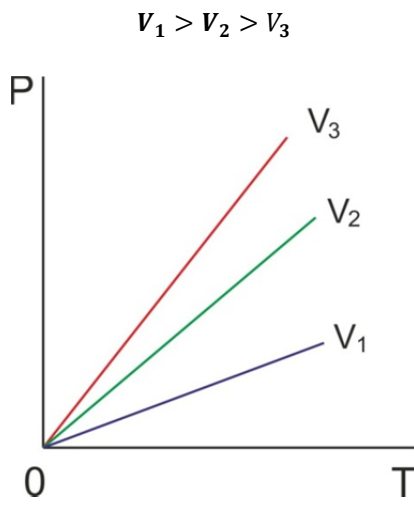
P_0 არის გაზის წნევა, როდესაც $t=0^\circ C$. ამ ტოლობათა ურთიერთშეფარდებით მივიღებთ:

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \left[\frac{1}{273} \right] t; P = P_0 + \left[\frac{P_0}{273} \right] t. \quad (1.7)$$

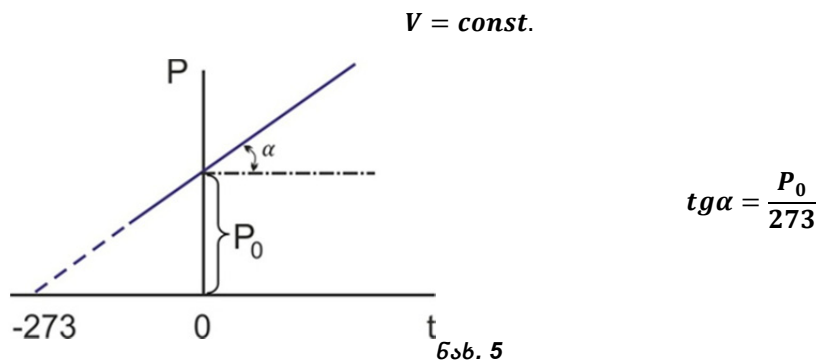
(1.7) განტოლების გრაფიკული ილუსტრაცია ნაჩვენებია №5 ნახაზზე.

ამრიგად, აირის 0°C -დან 1° -ით იზოქორული გათბობისას მისი წნევა იზრდება იმ წნევის ($1/273$) ნაწილით, რომელსაც აირი აწარმოებდა 0°C ტემპერატურის პირობებში (შარლის კანონის განსხვავებული ფორმულირება).

ტემპერატურას $t = -273^{\circ}\text{C}$ უწოდებენ **აბსოლუტურ ნულს**. გასაგებია, რომ ამ პირობებში $T = 0\text{ K}$.



ნახ. 4



ნახ. 5

(დ) იდეალური აირების ნარევი

დავუშვათ, აირადი სისტემა წარმოადგენს l -რაოდენობა იდეალური აირების ნარევს. მოლელების ჯამური რიცხვი შეადგენს

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_l = \sum_{i=1}^l n_i$$

ნარევის საერთო წნევა იქნება:

$$P = \left[\frac{RT}{V} \right] n = \left[\frac{RT}{V} \right] \sum_{i=1}^l n_i = \sum_{i=1}^l P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots + P_l \quad (1.8)$$

აქ P_i არის i -ური აირის პარციალური წნევა ნარევეში.

- იდეალურ აირთა ნარევის საერთო წნევა უტოლდება ამ აირების პარციალური წნევების ჯამს (დალტონის კანონი).

$$x_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}; \quad i = 1, 2, \dots, l \quad (1.9)$$

x_i – წარმოადგენს i -ური კომპონენტის **მოლურ წილს** აირად ნარევეში. (1.9) ტოლობიდან გამომდინარეობს, რომ

$$\sum_{i=1}^l x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_l = 1$$

- აირადი ნარევების დახასიათებისას აირის მოლური წილის ნამრავლს 100-ზე ხშირად უწოდებენ ამ აირის მოცულობით პროცენტს ნარევეში:

$$\text{აირის მოცულობითი პროცენტი} = x_i \cdot 100 (\%).$$

- რეალური აირის მოლეკულებს გააჩნია სასრულო ზომები და ისინი მეტ-ნაკლები ინტენსივობით ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან. მათი მდგომარეობის აღწერისათვის საჭიროა უფრო რთული მათემატიკური გამოსახულებების გამოყენება.

ვან-დერ-ვალსის განტოლება არაიდეალური აირისთვის

აღნიშნულ განტოლებაში გათვალისწინებულია მოლეკულების ურთიერთქმედება და მათი ზომები:

$$\left[P + \frac{a}{V_m^2} \right] (V_m - b) = RT \quad (1.10)$$

V_m – აირის მოლური მოცულობაა ($V_m = V/n$),

A სიდიდე დამოკიდებულია მოლეკულების ურთიერთქმედების ინტენსივობაზე. $\left[\frac{a}{V_m^2} \right]$ ფარდობას უწოდებენ აირის „**შინაგან წნევას**“, ხოლო b -სიდიდე განისაზღვრება 1 მოლი აირის მოლეკულათა ჯამური მოცულობით.

არაიდეალური აირის მდგომარეობა შეიძლება აღინეროს ე.წ. **ვირიალური განტოლებითაც**:

$$PV_m = RT \left[1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} \dots \right]. \quad (1.11)$$

აქ **B, C, D, . . .** – ვირიალური კოეფიციენტებია, რომლებიც დამოკიდებულია აირის ქიმიურ შედგენილობასა და ტემპერატურაზე, მაგრამ არა მის მოცულობაზე.

სავარჯიშოები:

- (1) განსაზღვრეთ, რომელი მეტალის ორთქლი იმყოფება 12 მ^3 მოცულობის მქონე ჭურჭელში 1640°C ტემპერატურისა და $0,0883$ ატმოსფერო წნევის პირობებში, თუ ორთქლის მასა შეადგენს $1,398$ კილოგრამს. ჩათვალეთ, რომ ორთქლი ემორჩილება იდეალური აირის კანონებს.

ამოხსნა:

$$P = 0,0883 \text{ ატმ.}, V = 1,2 \cdot 10^4 \text{ ლ}, T = 1640 + 273 = 1913 \text{ K}, m = 1398 \text{ გ.}$$

- (1.1) განტოლებიდან განვსაზღვროთ ორთქლის მოლელების რიცხვი:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,0883 \text{ ატმ} \cdot 1,2 \cdot 10^4 \text{ ლ}}{0,082 \text{ ლ.ატმ/(მოლი.K)} \cdot 1913 \text{ K}} = 6,75 \text{ (მოლი)}.$$

დავადგინოთ მეტალის ატომური მასა:

$$A(\text{Me}) = \frac{m}{n} = \frac{1398}{6,75} \approx 207 \text{ (გ/მოლი)}.$$

ასეთი ატომური მასა გააჩნია ტყვიას (**Pb**).

- (2) 1 სმ დიამეტრის მქონე გაზის ბუშტულა, რომელიც იმყოფებოდა ტბის ფსკერზე 5°C ტემპერატურისა და 3 ატმოსფერო წნევის პირობებში, ამოტივტივდა ტბის ზედაპირზე, სადაც ტემპერატურაა 25°C და წნევა 1 ატმოსფერო. როგორი იქნება ბუშტულას დიამეტრი ტბის ზედაპირთან (ბუშტულაში წყლის ორთქლის არსებობა შეიძლება, უგულებელვყოთ)?

პასუხი: $0,0148 \text{ მ}$.

ლექსია № 2

თერმოდინამიკის ძირითადი ცნებები

თერმოდინამიკა თეორიული ფიზიკის დარგია, რომელიც შეისწავლის ენერჯის სხვადასხვა სახის ურთიერთგარდაქმნის კანონებს. ეს გარდაქმნები დაკავშირებულია სითბოს ან მუშაობის ფორმით სხეულებს შორის ენერჯის გადასვლებთან. თერმოდინამიკაში განიხილება მაკროსკოპიული სისტემები, რომლებიც შეიცავენ დიდი რაოდენობით მიკრონაწილაკებს (ატომებს, მოლეკულებს ...). ამასთან, კლასიკური თერმოდინამიკა არ შეისწავლის ამ სისტემებში მიმდინარე პროცესთა დეტალურ შინაგან მექანიზმებს.

თერმოდინამიკა საშუალებას გვაძლევს, წინასწარ დავადგინოთ მოცემულ პირობებში ამა თუ იმ პროცესის (ფიზიკური, ქიმიური, ბიოლოგიური ...) განხორციელების პრინციპული შესაძლებლობა. თერმოდინამიკური განხილვის საფუძველზე შესაძლებელი ხდება, განისაზღვროს პროცესის მიმართულება და ის, თუ რამდენად ღრმად განვითარდება იგი. კლასიკურ თერმოდინამიკაში განიხილება გამოსაკვლევი სისტემის საწყისი და საბოლოო (წონასწორული) მდგომარეობანი. რაც შეეხება საბოლოო მდგომარეობაში გადასვლის სიჩქარეს, იგი არ წარმოადგენს თერმოდინამიკური კვლევის საგანს (ამ საკითხს შეისწავლის ფიზიკური ქიმიის სხვა ნაწილი – ქიმიური კინეტიკა).

თერმოდინამიკა საშუალებას იძლევა, წარმატებით გადაიჭრას პრაქტიკულად მნიშვნელოვანი ამოცანები, რომლებიც გვხვდება საწარმოო პრაქტიკაში და სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოების შესრულებისას. კერძოდ:

- (ა) იმ ზოგადი კრიტერიუმების დადგენა, რომელთა დაკმაყოფილებაც უზრუნველყოფს განსაზღვრულ პირობებში მოცემული ქიმიური პროცესის თავისთავად მიმდინარეობას, გარედან ჩარევის გარეშე.
- (ბ) გამოსაკვლევ ნივთიერებათა მდგრადობის საზღვრების შეფასება ამა თუ იმ პირობებში.
- (გ) იმის დადგენა, თუ რამდენად შესაძლებელია რეაქციის არასასურველი პროდუქტების გამოსავლიანობის მინიმუმამდე შემცირება.
- (დ) ქიმიური რეაქციის წარმართვისათვის ოპტიმალური რეჟიმის განსაზღვრა, რომელიც უზრუნველყოფს სასურველი პროდუქტების მაქსიმალურ გამოსავლიანობას.
- (ე) რეაქციის მიმდინარეობისას შესრულებული მაქსიმალური მუშაობის წინასწარ გაანგარიშება.

წარმოდგენილი კურსი ითვალისწინებს ზოგადი და ქიმიური თერმოდინამიკის საკითხების შესწავლას. ზოგადი თერმოდინამიკის კურსში განიხილება თერმოდინამიკის თეორიული საფუძვლები და მათი გამოყენება, უპირატესად, ფიზიკური მოვლენების მიმართ. რაც შეეხება ქიმიურ თერმოდინამიკას, მასში განიხილება თერ-

მოდინამიკის კანონების გამოყენება ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენების მიმართ. კერძოდ, ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესთა ენერგეტიკული ბალანსი (მათი სითბური ეფექტების ჩათვლით), ინდივიდუალურ ნივთიერებათა ფაზური წონასწორობანი, აგრეთვე, ქიმიური წონასწორობის დახასიათება და მორეაგირე ნარევის საბოლოო წონასწორული მდგომარეობის გაანგარიშება.

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ **თერმოდინამიკა შეისწავლის მაკროსკოპიული სისტემების წონასწორულ მდგომარეობებს, აგრეთვე, ერთი წონასწორული მდგომარეობიდან მეორეში სისტემათა გადასვლის უზოგადეს კანონზომიერებებს.**

* * * * *

თერმოდინამიკის საფუძვლების შესწავლას ვიწყებთ ენერჯისა და სისტემის ცნებათა განხილვით.

- **ენერჯია** მატერიის (ობიექტური რეალობის) მოძრაობის რაოდენობრივი საზომია.
- თერმოდინამიკის კვლევის მთავარ ობიექტს წარმოადგენს **თერმოდინამიკური სისტემა**. ეს არის სხეული ან ერთმანეთთან ურთიერთქმედებაში მყოფ სხეულთა ერთობლიობა, რომელიც დანარჩენი სამყაროსგან გამიჯნულია რეალური ან პირობითი საზღვრებით. სამყაროს დანარჩენ ნაწილს უწოდებენ **გარემოს**.
- თერმოდინამიკურ სისტემას, რომელიც გარემოსთან არ მიმოიცვლება ენერჯით ან ნივთიერებით, ეწოდება **იზოლირებული სისტემა**.
- ერთი სისტემიდან მეორეზე ენერჯის გადაცემის ფორმები იყოფა ორ ჯგუფად.

პირველი ჯგუფი მოიცავს იმ ფორმას, რომელიც დაკავშირებულია მოლეკულების მოუნესრიგებელ, ქაოსურ მოძრაობასთან (ე.ი. სითბოგამტარობასა და გამოსხივებასთან). ასეთი გზით გადაცემული მოძრაობის რაოდენობრივი საზომია **სითბო**.

მეორე ჯგუფი მოიცავს იმ სხვადასხვა ფორმას, რომლებიც დაკავშირებულია რაიმე ძალების გავლენით ნივთიერების მაკროსკოპიული მასების მოუნესრიგებულ გადაადგილებასთან. ასეთებია, მაგალითად: სხეულის აწევა მიზიდულობის ველში, წნევის ქვეშ მყოფი გაზის გაფართოება და სხვა. ასეთი გზით გადაცემული მოძრაობის ზოგადი რაოდენობრივი საზომია **მუშაობა**.

- ყოველი სისტემა ხასიათდება თავისი თერმოდინამიკური თვისებების (**თერმოდინამიკური პარამეტრების**) სიმრავლით: წნევა, მოცულობა, ტემპერატურა, ქიმიური შედგენილობა და სხვა. ამ პარამეტრების მნიშვნელობათა ერთობლიობა განსაზღვრავს სისტემის მდგომარეობას. თუნდაც ერთი პარამეტრის მნიშვნელობის შეცვლა ნიშნავს სისტემის მდგომარეობის ცვლილებას.

- თერმოდინამიკური სისტემა (ან მისი შემადგენელი ნაწილი – ფაზა) ხასიათდება **მდგომარეობის განტოლებით**. ის მათემატიკური გამოსახულებაა, რომელიც ინტეგრალური ფორმით ერთმანეთთან აკავშირებს წონასწორობაში მყოფი სისტემის თერმოდინამიკურ პარამეტრებს. არაცხადი სახით ეს განტოლება შეიძლება შემდეგნაირად გამოისახოს:

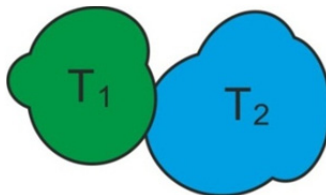
$$F(P, V, T, n, \dots) = 0. \quad (2.1)$$

- განასხვავებენ ექსტენსიურ და ინტენსიურ თერმოდინამიკურ პარამეტრებს. **ექსტენსიური სიდიდეები** პირდაპირპროპორციულია ნივთიერების მოლების რიცხვისა. ასეთებია საერთო მასა, ჯამური მოცულობა, შინაგანი ენერგია და სხვა. **ინტენსიური სიდიდეები** არ არის დამოკიდებულნი ნივთიერების მოლთა რიცხვზე. ასეთებია: ტემპერატურა, კონცენტრაცია, წნევა, მოლური მოცულობა და სხვა.

თერმოდინამიკა ეფუძნება ორ ძირითად კანონს (პოსტულატს, პრინციპს, საწყისს). ისინი ჩამოყალიბდა კაცობრიობის მრავალსაუკუნოვანი გამოცდილების განზოგადების შედეგად და შეუძლებელია მათი გამოყვანა რომელიმე სხვა დამოუკიდებელი დებულებებიდან. ხშირად მათ უმატებენ ე.წ. „ნულოვან კანონს“ და მესამე კანონს (ე.წ. „სითბურ თეორემას“).

თერმოდინამიკის ნულოვანი კანონი

- ორი სისტემა (ან სისტემის ორი ნაწილი) ერთმანეთთან სითბურ წონასწორობაშია, თუ მათი შეხებისას არ გადაიცემა სითბური ენერგიის ერთი სისტემიდან (ან ერთი ნაწილიდან) მეორეზე.
- **თუ ორი სისტემა (ან სისტემის ორი ნაწილი) ერთმანეთთან სითბურ წონასწორობაშია, მაშინ მათი ტემპერატურები ერთნაირია.** სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, არსებობს სისტემის მდგომარეობის ფუნქცია **T**, რომლის მნიშვნელობებიც სითბურ წონასწორობაში მყოფი სისტემებისათვის ერთნაირია; ეს ფუნქცია **ტემპერატურაა** (აღნიშნული დებულებაა ნულოვანი კანონის ერთ-ერთი ფორმულირება).



სითბური წონასწორობის პირობა:

$$T_1 = T_2$$

ნახ. 6

- ტემპერატურათა სხვაობა $\Delta T = T_2 - T_1$ შეიძლება განვიხილოთ, როგორც სითბური წონასწორობიდან გადახრის რიცხვითი საზომი (იხ. №6 ნახაზი).
- საკუთრივ ტემპერატურა (T) მოლეკულათა სითბური მოძრაობის ინტენსიურობის რიცხვითი საზომია.
- არსებობს ნულოვანი კანონის კიდევ ერთი ფორმულირება: **თუ ორი სისტემა სითბურ წონასწორობაშია მესამე სისტემასთან, მაშინ ისინი ერთმანეთთანაც სითბურ წონასწორობაში არიან.**

შინაგანი ენერგია

შინაგანი ენერგია (U) წარმოადგენს თერმოდინამიკური სისტემის შემადგენელ ნაწილაკთა ყველა სახის ენერგიას (კინეტიკური, პოტენციალური, რხევითი, ბრუნვითი...) ჯამს. ერთეულთა საერთაშორისო SI სისტემაში მისი ერთეულია „ჯოული“. ზოგჯერ გამოიყენება ძველი ერთეული – „კალორია“: 1 კალორია = 4,184 ჯოულს.

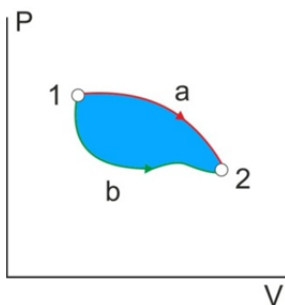
- შინაგანი ენერგია თერმოდინამიკური სისტემის მდგომარეობის სასრულო, ცალსახა და უწყვეტი ფუნქციაა („ნერტილის“ ფუნქცია). მისი ცვლილება დამოკიდებულია მხოლოდ სისტემის საწყისსა და საბოლოო მდგომარეობაზე და არა ცვლილების გზაზე (თერმოდინამიკის პირველი კანონის ერთ-ერთი ფორმულირება).

$$U = f(P, V, T, n)$$

- მოცემული მასის მქონე იდეალური აირის შინაგანი ენერგია დამოკიდებულია მხოლოდ მის ტემპერატურაზე (ჯოულის კანონი).

№ 7 ნახაზზე წარმოდგენილია სისტემის გადასვლა 1-ლი მდგომარეობიდან მე-2 მდგომარეობაში ორი განსხვავებული გზით – a და b . თერმოდინამიკის მიხედვით, ორივე შემთხვევაში სისტემის შინაგანი ენერგიის ცვლილება ერთი და იგივეა:

$$\Delta U = (U_2 - U_1)_a = (U_2 - U_1)_b \quad (2.2)$$



ნახ. 7

- შინაგანი ენერგიის უსასრულოდ მცირე ნაზრდი წარმოადგენს მის **სრულ დიფერენციალს** და აღინიშნება სიმბოლოთი dU . ეს იმას ნიშნავს, რომ dU შეიძლება

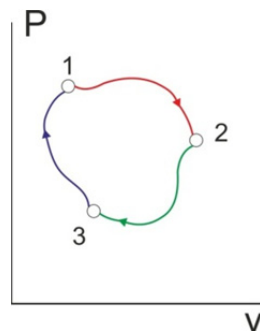
ლება წარმოვადგინოთ თერმოდინამიკური პარამეტრების მიმართ შინაგანი ენერგიის კერძო წარმოებულების ჯამის სახით. ამდენად, შინაგანი ენერგიის სასრულო ცვლილება შეიძლება გამოისახოს ინტეგრალური ფორმით:

$$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} dU = U_2 - U_1 \quad (3.8)$$

- პროცესს, რომლის შედეგადაც სისტემა ცვლილებების შემდეგ უბრუნდება საწყის მდგომარეობას, ეწოდება **ციკლური (წრიული) პროცესი**. მდგომარეობის დიაგრამაზე ის გამოისახება **ჩაკეტილი კონტურის** სახით (იხ. № 8 ნახაზი).
- საწყის მდგომარეობაში დაბრუნების გამო, ციკლური პროცესის შესრულების შემდეგ სისტემის შინაგანი ენერგია აღიდგენს საწყის მნიშვნელობას. ამდენად, **ციკლური პროცესის შესრულებისას თერმოდინამიკური სისტემის შინაგანი ენერგიის ჯამური ცვლილება ნულის ტოლია**. მათემატიკის ენაზე ეს იმას ნიშნავს, რომ ჩაკეტილ კონტურზე აღებული შესაბამისი ინტეგრალი ნულს უტოლდება:

$$\oint dU = (U_2 - U_1) + (U_3 - U_2) + (U_1 - U_3). \quad (2.4)$$

- თერმოდინამიკური პროცესის დროს მიღებული (ან გადაცემული) სითბო q და შესრულებული მუშაობა A არ წარმოადგენს სისტემის მდგომარეობის („წერტილის“) ფუნქციებს. ამის გამო სითბოსა და მუშაობის უსასრულოდ მცირე სიდიდეები არ წარმოადგენს სრულ დიფერენციალებს. ისინი **ელემენტარული სითბო** და **ელემენტარული მუშაობა** და შესაბამისად აღინიშნება δq და δa სიმბოლოებით.



ნახ. 8

თერმოდინამიკის პირველი კანონი

თერმოდინამიკის პირველი კანონის ფორმულირებას საფუძველი ჩაეყარა მე-19 საუკუნეში გერმანელი მკვლევრების – რ. მაიერისა და ჰ. ჰელმჰოლცის, აგრეთვე, ინგლისელი ფიზიკოსის, ჯ. პ. ჯოულის, შრომებში. თავისი შინაარსის მიხედვით,

თერმოდინამიკის პირველი კანონი ასახავს ენერჯიის მუდმივობის კანონს, ფორმულურებულს სითბური მოვლენების მიმართ.

- ენერჯია არაფრისგან არ წარმოიქმნება და არც უკვალოდ ქრება, ენერჯია შეიძლება გარდაიქმნას ერთი ფორმიდან მეორეში ეკვივალენტური რაოდენობით (ენერჯიის მუდმივობის კანონი).
- სისტემისათვის მიწოდებული სითბო იხარჯება შინაგანი ენერჯიის გაზრდასა და სისტემის მიერ მუშაობის შესრულებაზე (I კანონის ერთ-ერთი ფორმულურება).

სისტემის მიერ გარემოდან მიღებული სითბო (q) და სისტემის მიერ შესრულებული მუშაობა (A) ხშირად მიიჩნევა დადებით სიდიდეებად. ამდენად, თერმოდინამიკის I კანონის ერთ-ერთი მათემატიკურ-ანალიზური გამოსახულება იქნება შემდეგი:

$$\boxed{\delta q = dU + \delta A} \quad (\text{დიფერენციალური ფორმა}), \quad (2.5)$$

$$q = \Delta U + A \quad (\text{ინტეგრალური ფორმა}). \quad (2.6)$$

- ციკლური პროცესის შესრულებისას სისტემა უბრუნდება საწყის მდგომარეობას და შინაგანი ენერჯიის ჯამური ცვლილება ნულის ტოლია:

$$\boxed{\oint dU = 0} \quad (2.7)$$

(2.7) ტოლობა თერმოდინამიკის I კანონის განზოგადებული ანალიზური გამოსახულებაა.

ციკლური პროცესის შესრულებისას სისტემის მიერ მიღებული სითბო მთლიანად იხარჯება მუშაობის შესრულებაზე:

$$\oint \delta q = \oint \delta A \quad (2.8)$$

- იზოლირებული სისტემის შემთხვევაში $\delta q = \delta A = 0$; ამდენად, $dU = 0$ და

$$\boxed{U(\text{იზოლ.}) = \text{const.}}$$

ამრიგად, იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე ნებისმიერი პროცესის შემთხვევაში სისტემის შინაგანი ენერჯია უცვლელი რჩება (I კანონის ერთ-ერთი ფორმულურება).

- თუ თერმოდინამიკურ სისტემას გარემოდან სითბო არ მიეწოდება და მისი შინაგანი ენერჯიაც უცვლელია, მაშინ $q = 0$, $\Delta U = 0$ და შესაბამისად, $A = 0$, ე.ი. აღნიშნულ პირობებში სისტემა მუშაობას ვერ შეასრულებს. აქედან გამომდინარეობს თერმოდინამიკის I კანონის კიდევ ერთი ფორმულურება:

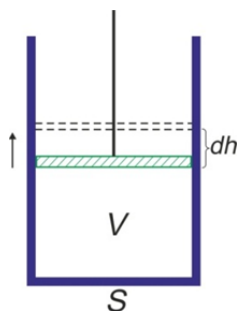
შეუძლებელია I გვარის მუდმივი ძრავის (*perpetuum mobile*) აგება (ანუ, ისეთი მანქანის აგება, რომელიც მუშაობას შეასრულებდა რაიმე სახის ენერჯიის დახარჯვის გარეშე).

მუშაობა

თერმოდინამიკაში განასხვავებენ ორი სახის მუშაობას: **მექანიკური გაფართოებისა ($A_{გაფ.}$)** და ე.წ. **სასარგებლო მუშაობას (A^*)**, რომელიც არ უკავშირდება სისტემის მოცულობის ცვლილებას (ასეთია, მაგალითად, ელექტრულ ველში მუხტების გადატანაზე დახარჯული მუშაობა). ამრიგად,

$$A = A_{გაფ.} + A^* \quad (2.9)$$

მექანიკური გაფართოების მაგალითია დგუშის ქვეშ მყოფი აირის გაფართოება, რომელიც გარეშე წნევის დაძლევისას ასრულებს მუშაობას (იხ. № 9 ნახაზი).



V - აირის საწყისი მოცულობა
 S - ცილინდრის კვეთის ფართობი
 dh - დგუშის გადაადგილება

ნახ. 9

გაფართოების შედეგად დგუში გადაადგილდება dh სიმაღლეზე, ხოლო აირის მოცულობა მოიმატებს მცირე ელემენტით: $dV = S dh$.

ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ შესრულებული მუშაობა უტოლდება მოქმედი ძალისა და მანძილის ნამრავლს. მოცემულ შემთხვევაში ძალა წარმოადგენს დგუშზე მოქმედი P წნევისა და მისი კვეთის S ფართობის ნამრავლს. **თუ ჩავთვლით, რომ დგუშზე მოქმედ აირის წნევას აწონასწორებს გარეშე წნევა და არ გავითვალისწინებთ ხახუნს**, შეგვიძლია დავწეროთ:

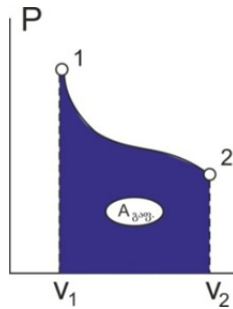
$$\delta A_{გაფ.} = F \cdot dh = P S dh = P dV \quad (2.10)$$

აქედან,

$$A_{გაფ.} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (2.11)$$

- გეომეტრიული შინაარსის მიხედვით, განსაზღვრული ინტეგრალი უტოლდება იმ ფართობს, რომელიც ზემოდან შემოსაზღვრულია ინტეგრალქვეშა ფუნქციის მრუდით, ქვემოდან – აბსცისის ღერძით, მარცხნიდან და მარჯვნიდან კი – ამ ღერძის პერპენდიკულარული წრფეებით, რომლებიც ღერძს კვეთენ ინტეგრირ-

რების ქვედა და ზედა ზღვრების შესაბამის ნერტილებში. ამდენად „**V-P**“ დიაგრამაზე გაფართოების მუშაობა უტოლდება ზემოაღნიშნულ ფართობს (იხ. №10 ნახაზი).



ნახ. 10

სხვადასხვა პროცესის დროს შესრულებული მუშაობა

- იზოქორული პროცესი: $V = const.$

ასეთ პირობებში $dV = 0$ და $A_{გაფ.} = 0$, ე.ი. $A_{გაფ.} = 0$.

ამრიგად, იზოქორულ პირობებში მექანიკური გაფართოების მუშაობა არ სრულდება.

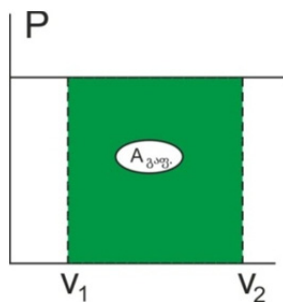
- იზობარული პროცესი.

$P = const$, ე.ი.

$$A_{გაფ.} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \tag{2.12}$$

ამრიგად, იზობარულ პირობებში შესრულებული მექანიკური გაფართოების მუშაობა უტოლდება ფიქსირებული წნევისა და მოცულობის ნამატის ნამრავს (იხ. № 11 ნახაზი).

$P = const.$



ნახ. 11

თუ იზობარული გაფართოების მუშაობას ასრულებს იდეალური აირი, მაშინ შეგვიძლია ვისარგებლოთ (1.1) განტოლებით. მისი გათვალისწინება (2.10) გამოსახულებაში გვაძლევს:

$$\delta A_{\text{გაფ.}} = PdV = d(PV) = d(nRT) = nR \cdot dT$$

ინტეგრირებით მივიღებთ:

$$A_{\text{გაფ.}} = nR\Delta T = nR(T_2 - T_1)$$

გასაგებია, რომ, როდესაც $n = 1$ მოლს და $T_2 - T_1 = 1^\circ$, მაშინ რიცხობრივად $A_{\text{გაფ.}} = R$. აქედან გამომდინარეობს აირების უნივერსალური მუდმივას შემდეგი ფიზიკური შინაარსი: **R – მუდმივა რიცხობრივად უტოლდება იმ მუშაობას, რომელსაც ასრულებს ერთი მოლი იდეალური აირი მისი იზობარული გაფართოებისას, როდესაც აირის ტემპერატურა იზრდება ერთი გრადუსით.**

• **იზოთერმული პროცესი.**

$$n, T = \text{const.}$$

იდეალური აირის შემთხვევაში (1.1) ტოლობის მიხედვით გვექნება:

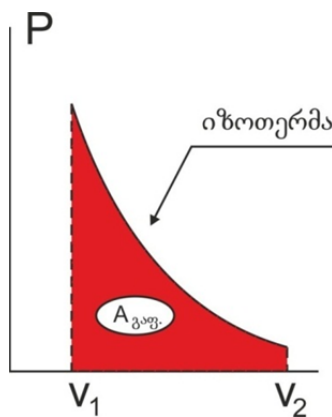
$$P = \frac{nRT}{V}.$$

(2.11) გამოსახულებაში მისი ჩასმა მოგვცემს:

$$A_{\text{გაფ.}} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = nRT \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right] \quad (2.13)$$

(2.13) გამოსახულების ილუსტრაციაა № 12 ნახაზი.

$$T = \text{const.}$$



ნახ. 12

• იზოთერმულ-იზობარული პროცესი

$$T, P = \text{const}; \text{ ამასთან, } n \neq \text{const.}$$

ასეთი პროცესის მაგალითია დგუშიან ცილინდრში სითხის აორთქლება. აირად ფაზაში გადასული ნივთიერების n - რაოდენობის ზრდა იწვევს დგუშის აწევას და გაფართოების მუშაობის შესრულებას.

(1.1) და (2.10) გამოსახულებებიდან გამომდინარეობს:

$$\delta A_{\text{გაფ.}} = PdV = RT dn;$$

აქედან მივიღებთ ინტეგრალურ გამოსახულებას:

$$A_{\text{გაფ.}} = RT \Delta n \tag{2.14}$$

აქ Δn წარმოადგენს აირად ფაზაში გადასული ნივთიერების რაოდენობას (აირად ფაზაში ნივთიერების მოლელების რიცხვის ნამატს).

სავარჯიშოები:

(1) 100 გ ბენზოლი აორთქლდა დუღილის ტემპერატურაზე (80,2°C) ატმოსფერული წნევის პირობებში. ბენზოლის ორთქლად ქცევის ხვედრითი სითბო აღნიშნულ პირობებში შეადგენს 94,4 კალ/გ. განსაზღვრეთ: (ა) ამ პროცესის შედეგად მიღებული სითბო, (ბ) გაფართოების მუშაობა, (გ) შინაგანი ენერგიის ცვლილება.

ამოხსნა:

$$m = 100 \text{ გ}, M(C_6H_6) = 78 \text{ გ/მოლი}, T = 80,2 + 273 = 353,2 \text{ K}, R = 1,987 \text{ კალ / (K} \cdot \text{მოლი)}.$$

$$\text{აირად ფაზაში გადასული ბენზოლის მოლელების რიცხვი შეადგენს } \Delta n = \frac{m}{M} = \frac{100\text{გ}}{78 \text{ მოლი}} =$$

$$1,28 \text{ (მოლი)}; q \text{ (ხვედრითი)} = 94,4 \text{ კალ/გ.}$$

$$(ა) q = q \text{ (ხვედრითი)} \cdot m = 94,4 \cdot 100 = 9440 \text{ (კალ)} = 39 \text{ 497 ჯ.}$$

(ბ) (2.14) ფორმულის მიხედვით:

$$A_{\text{გაფ.}} = RT \Delta n = 1,987 \cdot 353,2 \cdot 1,28 = 898,3 \text{ (კალ)} = 3 \text{ 758 ჯ.}$$

(გ) (2.6) გამოსახულების თანახმად:

$$\Delta U = q - A_{\text{გაფ.}} = 9440 - 898,3 = 8541,7 \text{ (კალ)} = 35 \text{ 738 ჯ.}$$

(2) იდეალური გაზის საწყისი მდგომარეობა შემდეგია: წნევა 1 ატმოსფერო, მოცულობა 10 ლიტრი, ტემპერატურა 27 °C. რა რაოდენობის სითბო გამოიყოფა ამ გაზის იზოთერმული შეკუმშვისას, თუ მისი მოცულობა შემცირდება 10-ჯერ (გაზის შინაგანი ენერგია უცვლელი რჩება)?

პასუხი:

$$q = -23,02 \text{ ლ} \cdot \text{ატმოსფერო} = -557,08 \text{ კალორია} = 2 \text{ 330,8 ჯ.}$$

ლექსია № 3

ენტალპია

როდესაც სისტემა არ ასრულებს სასარგებლო მუშაობას, მაშინ $\delta A^* = 0$ და (2.5), (2.10) გამოსახულებებიდან გვაქვს:

$$\delta q = dU + \delta A_{გაგ} = dU + PdV. \quad (3.1)$$

(ა) იზოქორული პროცესი: $V = const, dV = 0$, ე.ი.

$$\delta q_v = dU; q_v = \Delta U. \quad (3.2)$$

ამრიგად, თუ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, მაშინ იზოქორულ პირობებში სისტემის მიერ მიღებული სითბო ხმარდება შინაგანი ენერჯიის მატებას და იგი არაა დამოკიდებული პროცესის გზაზე.

(ბ) იზობარული პროცესი: $P = const$, მაშინ

$$\delta q_p = dU + d(PV) = d(U + PV). \quad (3.3)$$

ახალ ფუნქციას „ $U + PV$ “ ეწოდება ენთალპია და აღინიშნება „ H “ სიმბოლოთი. შინაგანი ენერჯიის მსგავსად, ისიც სისტემის მდგომარეობის ფუნქციაა (მუდმივი წნევის პირობებში).

$$\boxed{H \equiv U + PV} \quad (3.4)$$

$$\delta q_p = dH; q_p = \Delta H. \quad (3.5)$$

ამრიგად, თუ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, მაშინ იზობარულ პირობებში სისტემის მიერ მიღებული სითბო იხარჯება ენთალპიის მატებაზე და იგი არაა დამოკიდებული პროცესის გზაზე.

ენტალპია ექსტენსიური სიდიდეა. **SI** სისტემაში მისი ერთეულია „ჯოული“.

სითბოტევადობები

სითბოტევადობა ეწოდება სითბოს იმ რაოდენობას, რომელიც გარკვეულ პირობებში უნდა მიენდოს სისტემას იმიტომ, რომ მისმა ტემპერატურამ მოიმატოს 1° -ით:

$$C = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{q}{\Delta T}. \quad (3.6)$$

აქ ΔT ტემპერატურის ნამატია სისტემის მიერ q სითბოს შთანთქმის შემდეგ.

თუ q და ΔT წარმოადგენს სასრულო სიდიდეებს, მაშინ (3.6) ტოლობა განსაზღვრავს საშუალო სითბოტევადობას ტემპერატურის (T_1, T_2) ინტერვალისათვის. როდესაც ტემპერატურის ინტერვალი უსასრულოდ მცირეა, ანუ $T_2 \rightarrow T_1$, მაშინ ვიღებთ ქვეშარიტ სითბოტევადობას მოცემული T ტემპერატურისათვის :

$$C_{(კეზა)} = C(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{q}{\Delta T} \right] = \frac{\delta q}{dT}. \quad (3.7)$$

ზემოაღნიშნული ტოლობებით განსაზღვრული სითბოტევადობების ერთეულია „ჯ · K⁻¹“ (SI სისტემაში) ან „კალ · K⁻¹“.

ჩვეულებრივ, სითბოტევადობებს ანგარიშობენ ცალკეული ნივთიერებებისათვის. თუ სითბოტევადობა იანგარიშება მოცემული ნივთიერების 1 მოლის მიმართ, მაშინ იგი იქნება **მოლური სითბოტევადობა** ერთეულით „ჯ · K⁻¹ · მოლი⁻¹“ (SI სისტემაში). ზოგჯერ სითბოტევადობა იანგარიშება ნივთიერების ერთეულთვანი მასის მიმართ და იგი წარმოადგენს **ხვედრით სითბოტევადობას**. მისი ერთეული იქნება „ჯ · K⁻¹ · კგ⁻¹“ (SI სისტემაში).

- როგორც მოლური, ისე ხვედრითი სითბოტევადობები შეიძლება განისაზღვროს მუდმივი მოცულობის ან მუდმივი წნევის პირობებისათვის.
- (ა) **იზოქორული პირობები:** $V = const.$ თუ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, მაშინ (3.2) და (3.7) ფორმულებიდან გვექნება:

$$C_V = \frac{\delta q_V}{dT} = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V. \quad (3.8)$$

(აქ განიხილება კერძო წარმოებული, მოცულობის მუდმივობის გამო).

ინტეგრირება გვაძლევს:

$$q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT. \quad (3.9)$$

- (ბ) **იზობარული პირობები:** $P = const.$ თუ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, მაშინ (3.5) და (3.7) ფორმულებიდან გვექნება:

$$C_P = \frac{\delta q_P}{dT} = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P. \quad (3.10)$$

ინტეგრირება გვაძლევს:

$$q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (3.11)$$

ზემოთქმულის საფუძველზე შეიძლება დავამყაროთ კავშირი საშუალო და ქვემარტივ სითბოტევადობებს შორის. მაგალითად, იზობარული პირობებისათვის გვექნება:

$$C_{P,საშ}(T_1, T_2) = \frac{q_P}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (3.12)$$

ანალოგიური ფორმულა ჩაინერება იზოქორული პირობებისთვისაც.

სითბოტევადობები დამოკიდებულია ნივთიერების ქიმიურ შედგენილობაზე, მის აგრეგატულ მდგომარეობასა და ტემპერატურაზე.

- თითოეული ნივთიერებისათვის მოცემულ ტემპერატურაზე $C_p > C_v$. (3.4), (3.8) და (3.10) ფორმულებიდან გვექნება:

$$C_p - C_v = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v + P \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (3.13)$$

თუ განვიხილავთ იდეალურ აირს, მაშინ, ჯოჯოხის კანონის მიხედვით, მისი შინაგანი ენერგია მხოლოდ ტემპერატურის ფუნქციაა და იგი არაა დამოკიდებული წნევაზე ან მოცულობაზე. ამდენად,

$$\left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v = 0.$$

გარდა ამისა, (1) ფორმულის თანახმად, $P \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = nR$.

ამრიგად, **1 მოლი იდეალური აირისათვის** გვექნება თანაფარდობა:

$$\boxed{C_p - C_v = R} \quad (3.14)$$

სითბოტევადობათა კლასიკური თეორია

ამ თეორიის მიზანია კლასიკური კინეტიკური თეორიის საფუძველზე დაასაბუთოს სითბოტევადობათა რიცხვითი მნიშვნელობანი აირადი ნივთიერებებისათვის. თეორიას საფუძველი ჩაეყარა XIX საუკუნეში ჯ. მაქსველისა და ლ. ბოლცმანის შრომებში.

- კლასიკური თეორიის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ცნებაა **თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი – i** . იგი არის დამოუკიდებელი ცვლადების (ან კოორდინატების) ის მინიმალური რაოდენობა, რომელიც აუცილებელია სივრცეში მოლეკულის მოძრაობის სრული აღწერისათვის. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, **თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი გვიჩვენებს იმ ელემენტარულ დამოუკიდებელ მოძრაობათა რიცხვს, რომელშიც შეუძლია მონაწილეობის მიღება მოლეკულას ისე, რომ არ დაირღვეს მისი საერთო კონფიგურაცია**.

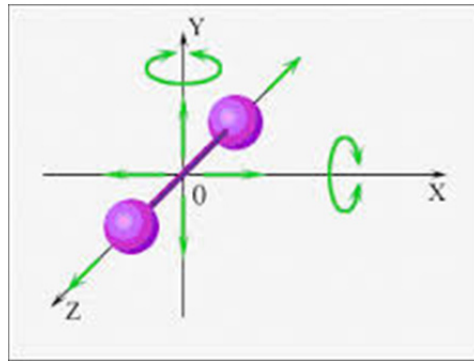
საზოგადოდ, აირის მოლეკულები მონაწილეობენ **გადატანით, ბრუნვით და რხევით მოძრაობებში**; ამდენად, მოლეკულის თავისუფლების ხარისხთა ჯამური რიცხვი შეადგენს:

$$i = i(\text{გადატანითი}) + i(\text{ბრუნვითი}) + i(\text{რხევითი}). \quad (3.15)$$

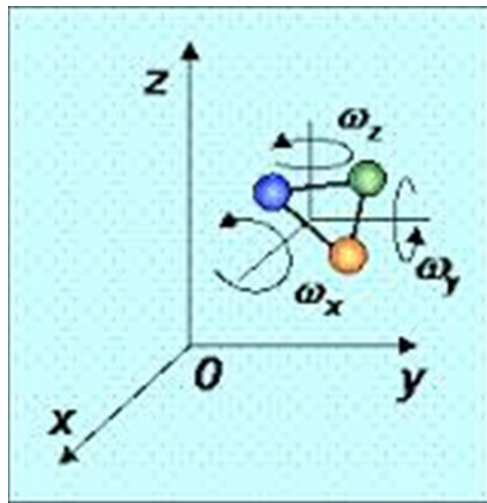
- აირის მოლეკულები თავისუფლად მოძრაობენ სივრცეში. თითოეული მოლეკულის მოძრაობა 3-განზომილებიან სივრცეში შეიძლება დაიშალოს 3 დამოუკიდებელ მდგენელად X, Y და Z ღერძების გასწვრივ, დეკარტეს კოორდინატების შესაბამისად. ამდენად, **ყოველ მოლეკულას გააჩნია გადატანითი მოძრაობის 3 თავისუფლების ხარისხი**:

$$i(\text{გად.}) = 3. \quad (3.16)$$

- მრავალატომიანი მოლეკულები მონაწილეობენ ბრუნვით მოძრაობაშიც. წრფივი მოლეკულების (მაგ.: $\text{H-H, N}\equiv\text{N, O}=\text{C}=\text{O}$) ბრუნვითი მოძრაობა შეიძლება დაიშალოს ორი სახის ბრუნვით მდგენელად, რომლებიც ხორციელდება ატომბირთვების შემაერთებელი წარმოსახვითი ღერძების მიმართ პერპენდიკულარულად გავლებული ორი წრფის გარშემო. ატომბირთვების შემაერთებელი წრფის გარშემო ბრუნვა არ მოითხოვს ენერგიის დახარჯვას და იგი არ გაითვალისწინება (იხ. № 13 -(ა) ნახაზი).



(ა)



(ბ)

ნახ. 13. წრფივი (ა) და არაწრფივი (ბ) მოლეკულების ბრუნვითი მოძრაობები

ამრიგად, წრფივი მოლეკულებისათვის ბრუნვითი მოძრაობის თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი შეადგენს 2 :

$$i(\text{ბრუნვითი; წრფივი}) = 2. \quad (3.17)$$

- არანრფივი მოლეკულების ბრუნვითი მოძრაობა შეიძლება დაიშალოს 3 სახის მდგენელებად, რომლებიც ხორციელდება სამი ურთიერთმართობული წარმოსახვითი ღერძების გარშემო (იხ. № 13 -(ბ) ნახაზი). **ამდენად, არანრფივი მოლეკულებისათვის ბრუნვითი მოძრაობის თავის უფლების ხარისხთა რიცხვი შეადგენს 3:**

$$i (\text{ბრუნვითი}; \text{არანრფივი}) = 3 \quad (3.18)$$

- მრავალატომიანი მოლეკულები მონაწილეობენ რხევით მოძრაობაშიც. შესაბამისი თავისუფლების ხარისხთა რიცხვის განსაზღვრისათვის გამოიყენება თავისუფლების ხარისხთა რიცხვის შენახვის პრინციპი: **თავისუფალი ატომებიდან მოლეკულის წარმოქმნისას თავისუფლების ხარისხთა ჯამური რიცხვი უცვლელი რჩება.**

ერთი ატომის თავისუფლების ხარისხთა რიცხვია 3. **s**-ატომისათვის ეს სიდიდე შეადგენს **3s**. თუ **s**-ატომისაგან წარმოიქმნება ერთი მოლეკულა, მაშინ ამ უკანასკნელისათვის ჯამური **i** იქნება იგივე, ე.ი. **i = 3s**. (3.15) ტოლობის საფუძველზე გვექნება:

$$i (\text{რხევითი}) = 3s - i (\text{გადატანითი}) - i (\text{ბრუნვითი}).$$

(3.16)+(3.18) გამოსახულებების საფუძველზე შეგვიძლია ჩავწეროთ:

$$i (\text{რხევითი}; \text{წრფივი}) = 3s - 3 - 2 = 3s - 5, \quad (3.19)$$

$$i (\text{რხევითი}; \text{არაწრფივი}) = 3s - 3 - 3 = 3s - 6. \quad (3.20)$$

- თავისუფლების ხარისხების ანალოგიურად, მოლეკულის შინაგანი ენერგიაც შეიძლება წარმოდგენილი იყოს 3 შესაკრების ჯამის სახით (მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედება უგულებელყოფილია). 1 მოლი გაზის შემთხვევაში გვექნება:

$$U = U (\text{გადატანითი}) + U (\text{ბრუნვითი}) + U (\text{რხევითი}). \quad (3.21)$$

ასეთივე ჯამის სახით წარმოიდგინება გაზის მოლური სითბოტევადობაც:

$$C_V = \left[\frac{dU}{dT} \right]_V = C_{V(\text{გადატანითი})} + C_{V(\text{ბრუნვითი})} + C_{V(\text{რხევითი})} \quad (3.22)$$

აღნიშნული შესაკრებები დამოკიდებულია თავისუფლების ხარისხთა რიცხვზე. მაქსველმა და ბოლცმანმა დაასაბუთეს **ენერგიის თანაბარი განაწილების კანონი**: სითბურ წონასწორობაში მყოფ აირად სისტემაში თითოეულ გადატანით და ბრუნვით თავისუფლების ხარისხზე საშუალოდ მოდის ენერგიის ერთი და იგივე მნიშვნელობა (ამის მიზეზია მოლეკულათა ხშირი ურთიერთდაჯახებების შედეგად ენერგიის სწრაფი გადანაწილება თავისუფლების ხარისხებზე). რაც შეეხება **რხევითი თავისუფლების ხარისხს, მასზე მოდის ენერგიის ორჯერ მეტი რაოდენობა.**

- გადატანითი და ბრუნვითი მოძრაობის თითოეულ თავისუფლების ხარისხზე მოდის **(1/2) RT** ენერგია (**1** მოლი გაზის შემთხვევაში). შესაბამისად, რხევითი

გ) სითბოტევადობა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე: T -ს გაზრდით C_V და C_P სიდიდეები მიისწრაფვიან თავიანთი კლასიკური მნიშვნელობებისაკენ.

- აღნიშნული გადახრების მთავარი მიზეზია ის, რომ მოლეკულის რხევითი მოძრაობა ვერ აღინერება კლასიკური თეორიით და საჭირო ხდება კვანტური თეორიებით სარგებლობა.

საინტერესოა აღინიშნოს, რომ დაკვანტულია მოლეკულის ბრუნვითი მოძრაობაც, მაგრამ ოთახისა და უფრო მაღალი ტემპერატურების პირობებში კვანტური თეორიით გამოთვლილი მნიშვნელობები საკმაოდ ახლოსაა კლასიკურ მნიშვნელობებთან, ასე რომ, სითბოტევადობების შემთხვევაში კვანტური თეორია გამოიყენება მხოლოდ რხევითი მდგენელების ადეკვატური განსაზღვრისათვის.

სითბოტევადობათა კვანტური თეორია

სითბოტევადობის რხევითი მდგენელის დასახასიათებლად კვანტური თეორია პირველად გამოიყენა **ა. აინშტაინმა**. მან განიხილა მყარი იდეალური კრისტალი, რომლის კვანძებში მოთავსებული ყველა ატომი ირხევა **ერთნაირი v სიხშირით**. ამასთან, ატომთა რხევითი მოძრაობები ერთმანეთისაგან იზოლირებულია. პლანკის კვანტურ თეორიაზე დაყრდნობით აინშტაინმა მიიღო ფორმულა, რომელიც აღწერს რხევითი მოძრაობის ერთი თავისუფლების ხარისხის შესაბამისი ენერჯის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე (ნივთიერების ერთ მოლზე გადაანგარიშებით):

$$U_{\text{რხ}}(1) = \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1} R. \quad (3.23)$$

აქ θ არის ნივთიერების **მახასიათებელი ტემპერატურა**: $\theta = h\nu/k$, სადაც h არის პლანკის მუდმივა, ხოლო k – ბოლცმანის მუდმივა. θ დამოკიდებულია ნივთიერების გვარობაზე. ფორმულიდან ჩანს, რომ როდესაც $T \rightarrow 0$, მაშინ $U_{\text{რხ}}(1) \rightarrow 0$. როდესაც $T \rightarrow \infty$, მაშინ $e^{\theta/T} \approx 1 + \theta/T$ და $U_{\text{რხ}}(1) \rightarrow RT$; ანუ მაღალ ტემპერატურებზე $U_{\text{რხ}}(1)$ უახლოვდება მის კლასიკურ მნიშვნელობას.

(3.23) გამოსახულების განარმოება T ტემპერატურის მიმართ გვაძლევს აინშტაინის ფორმულას, რომელიც განსაზღვრავს სითბოტევადობის მდგენელს ერთი რხევითი თავისუფლების ხარისხისათვის ნივთიერების ერთ მოლზე გადაანგარიშებით:

$$\frac{dU_{\text{რხ}}(1)}{dT} = C_E(\theta/T) = \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} R. \quad (3.24)$$

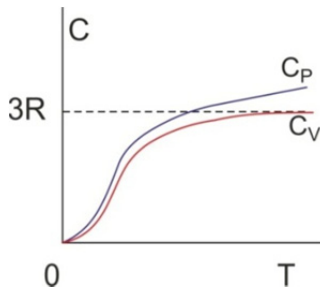
აინშტაინის თეორია შემდგომ განავითარა **პ. დებაიმ**. მისი დაშვებით, იდეალური კრისტალის მესრის კვანძებში მყოფი ატომები ასრულებენ რხევით მოძრაობებს, რომლებიც ერთმანეთზე გავლენას ახდენენ. ამის გამო, **სხვადასხვა ატომი ირხევა სხვადასხვა სიხშირით, რომლის მნიშვნელობებიც მოთავსებულია ინტერვალში $(0 \div v_{\text{max}})$** (აქ v_{max} მაქსიმალური სიხშირეა). თეორიული მსჯელობით, დებაიმ მიიღო ფორმულა, რომელიც აღწერს სითბოტევადობის რხევით მდგენელს ერთი თავისუფლების ხარისხისათვის ნივთიერების 1 მოლზე გადაანგარიშებით:

$$C_D(\theta/T) = R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}, \quad (3.25)$$

აქ $x = \theta/T$, ხოლო $\theta = hv_{max}/k$. (3.24) ფორმულასთან შედარებით (3.25) გამოსახულება უკეთესად აღწერს ექსპერიმენტულ მონაცემებს დაბალი ტემპერატურების პირობებში. დეზის ფორმულას ხშირად იყენებენ კრისტალურ ნივთიერებათა სითბოტევადობების გამოთვლისათვის; მხოლოდ საჭიროა იმის გათვალისწინება, რომ მესრის კვანძში მყოფ ატომს გააჩნია რხევითი მოძრაობის 3 თავისუფლების ხარისხი (რხევითი მოძრაობები სრულდება საკოორდინატო ღერძების გასწვრივ). ამდენად,

$$C \text{ (მყარი)} = 3 C_D(\theta/T). \quad (3.26)$$

ქვემოთ, №14 ნახაზზე, ნაჩვენებია კრისტალურ ნივთიერებათა სითბოტევადობების ტიპური ტემპერატურული დამოკიდებულებანი:



ნახ. 14

დეზის ფორმულა მაღალი სიზუსტით აღწერს C_V -ს ტემპერატურულ დამოკიდებულებას ფართო ინტერვალში. ძლიერ დაბალი ტემპერატურებისათვის (3.25) გამოსახულება მნიშვნელოვნად მარტივდება:

$$C_V \text{ (მყარი)} \approx 464,5 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \text{ კალ/(K} \cdot \text{მოლი)}. \quad (3.27)$$

- მყარი სხეულებისათვის (3.14) გამოსახულება აღარ არის სამართლიანი. ასეთ შემთხვევაში ცნობილი C_V -დან C_P -ზე გადასვლისათვის შეიძლება ვისარგებლოთ ვ.ნერნსტის ემპირიული ფორმულით (1 მოლი ნივთიერებისათვის):

$$C_P \approx C_V + 0,0214 \left(\frac{T}{T_f} \right) C_P^2. \quad (3.28)$$

აქ T_f არის მყარი ნივთიერების ლღობის ტემპერატურა; სითბოტევადობები გამოისახება ერთეულით „კალ/(K · მოლი)“.

- ტემპერატურათა ზომიერი ინტერვალისათვის მოხერხებული აღმოჩნდა C_V -დან C_P სითბოტევადობათა გამოსახვა ალგებრული მრავალწევრის სახით:

$$C \approx a + bT + dT^2. \quad (3.29)$$

აქ **a, b, d** სიდიდეები წარმოადგენს ემპირიულ კოეფიციენტებს. ისინი დამოკიდებულნი არიან ნივთიერების ქიმიურ შედგენილობაზე, მის აგრეგატულ მდგომარეობაზე, აგრეთვე ტემპერატურული ინტერვალის სიდიდეზე. მოცემულ ინტერვალში ეს კოეფიციენტები განიხილება, როგორც მუდმივი სიდიდეები. მათი მნიშვნელობა მოცემულია თერმოდინამიკურ ცხრილებში. გამოთვლათა სიზუსტის გაზრდის მიზნით, აღნიშნულ მრავალწევრს შეიძლება დაემატოს კუბური წევრიც. (3.29) გამოსახულებით სარგებლობა შეიძლება სამივე აგრეგატულ მდგომარეობაში მყოფი ნივთიერებებისათვის.

სავარჯიშოები:

(1) ზომიერი და მაღალი ტემპერატურების პირობებში ნ-ბუტანის მოლური სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება მიახლოებით აღინერება შემდეგი ფუნქციით:

$$C_p = 4,64 + 0,0558 \cdot T \text{ (კალ/(K} \cdot \text{მოლი))} .$$

გამოიანგარიშეთ სითბური ენერგიის ის რაოდენობა, რომელიც საჭიროა ერთი მოლინ-ბუტანის გასათბობად 25°C ტემპერატურიდან 300°C ტემპერატურამდე მუდმივი წნევის პირობებში. დაადგინეთ ასევე ენთალპიის ნამატი ამ როცესის დროს (სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება).

ამოხსნა:

$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ (K)}; T_2 = 300 + 273 = 573 \text{ (K)};$$

(3.11) გამოსახულების მიხედვით გვექნება:

$$q_p = \int_{298}^{573} (4,64 + 0,0558 T) dT = 4,64 (573 - 298) + \frac{0,0558}{2} (573^2 - 298^2) = 7\ 958,7 \text{ (კალ)}. \Delta H = q_p = 7\ 958,7 \text{ კალ} = 33\ 299,2 \text{ ჯ}.$$

(2) თხევადი ეთანოლის ხვედრითი სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება აღინერება წრფივი ფუნქციით: $C_p = a + b T$. 20°C ტემპერატურაზე $C_p = 0,58$ კალ/(გ · K), ხოლო 40°C ტემპერატურაზე – $C_p = 0,62$ კალ/(გ · K). განსაზღვრეთ **a** და **b** კოეფიციენტების რიცხვითი მნიშვნელობანი და შეაფასეთ ეთანოლის სითბოტევადობა 55°C ტემპერატურაზე.

პასუხი: $a = -6,0 \cdot 10^{-3}$ კალ/(გ·K), $b = 2,0 \cdot 10^{-3}$ კალ/(გ·K²),

$$C_p (55^\circ\text{C}) = 0,65 \text{ კალ/(გ} \cdot \text{K)} .$$

(3) კლასიკური თეორიის მიხედვით, შეაფასეთ აცეტილენის მოლური სითბოტევადობა მუდმივი წნევის პირობებში.

პასუხი: $C_p = 10,5 R = 87, 28 \text{ ჯ / (მოლი} \cdot \text{K)} .$

ლექსია № 4

თერმოქიმიის საფუძვლები

თერმოდინამიკურ სისტემაში ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობას, საზოგადოდ, ახლავს გარემოსთან სითბური ენერგიის მიმოცვლა და მუშაობის შესრულება. ქიმიური თერმოდინამიკის ნაწილს, რომელიც შეისწავლის ქიმიური პროცესის თანმხლებ სითბურ ეფექტებს და მათ დამოკიდებულებას სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიურ პარამეტრზე, ეწოდება **თერმოქიმია**. გარდა აღნიშნულისა, თერმოქიმიის მიზანია ნივთიერებათა სითბოტევადობების განსაზღვრა და ფაზურ გარდაქმნათა სითბოს დადგენაც. თერმოქიმიის ძირითადი ექსპერიმენტული მეთოდია **კალორიმეტრია**.

- სითბური ენერგია, რომელიც გამოიყოფა (ან შთაინთქმება) რეაქციის მიმდინარეობისას გარკვეულ პირობებში, წარმოადგენს რეაქციის სითბოს. იგი, საზოგადოდ, დამოკიდებულია პროცესის მიმდინარეობის გზაზე.
- რეაქციის სითბოსგან განსხვავებით, **რეაქციის სითბური ეფექტი სითბური ენერგიის ის რაოდენობაა, რომელიც გამოიყოფა (ან შთაინთქმება) მოცემულ ტემპერატურაზე რეაქციის შეუქცევადად ბოლომდე მიმდინარეობისას იზოქორულ ან იზობარულ პირობებში, როდესაც სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, ხოლო რეაქციაში შესულ ან რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ ნივთიერებათა მოლეკულების რიცხვები შეესაბამება მათ სტექიომეტრულ კოეფიციენტებს.**

სითბური ეფექტი სითბოს მაქსიმალური რაოდენობაა, რომელიც შესაძლებელია, მივიღოთ მოცემულ ტემპერატურაზე რეაქციის მიმდინარეობისას.

- რეაქციის სითბური ეფექტი აღინიშნება **Q** სიმბოლოთი. განასხვავებენ იზოქორულ და იზობარულ პირობებში განსაზღვრულ სითბურ ეფექტებს, რომელთაც შესაბამისად აღნიშნავენ **Q_V** და **Q_P** სიმბოლოებით.
- თუ რეაქციის შედეგად სითბო გამოიყოფა, მაშინ ასეთი პროცესი იქნება **ეგზოთერმული**. გამოყოფილი სითბო თერმოქიმიაში ითვლება დადებით სიდიდედ, ე.ი. ამ შემთხვევაში **Q(ან Q_P) > 0**.

თუ რეაქციის შედეგად სითბო შთაინთქმება, მაშინ ასეთ პროცესს უწოდებენ **ენდოთერმულს**. შთაინთქმული სითბო თერმოქიმიაში მიიჩნევა უარყოფით სიდიდედ, ე.ი. ასეთ შემთხვევაში **Q(ან Q_P) < 0**.

Q_V და **Q_P** სიდიდეთა განმარტებებიდან გამომდინარეობს, რომ

$$Q_V = -q_V; Q_P = -q_P. \quad (4.1)$$

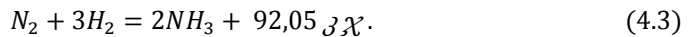
- რეაქციის სტექიომეტრული განტოლება, რომელშიც გათვალისწინებულია პროცესის სითბური ეფექტი, წარმოადგენს რეაქციის **თერმოქიმიურ განტო-**

ლებას. ზოგადი სახით თერმოქიმიური განტოლება შეიძლება შემდეგნაირად ჩავენროთ:

$$v_1A_1 + v_2A_2 = v_3A_3 + v_4A_4 + Q. \quad (4.2)$$

აქ A_1 და A_2 რეაგენტებია, A_3 და A_4 – პროდუქტები; $v_1 \div v_4$ წარმოადგენენ სტექიომეტრულ კოეფიციენტებს, ხოლო Q – რეაქციის სითბურ ეფექტს.

მაგალითად, $T=800K$ და $P=1$ ატმ. პირობებისათვის ამიაკის სინთეზის თერმოქიმიური განტოლება შემდეგნაირად ჩაინერება:



ეს ჩანანერი მიუთითებს იმაზე, რომ თუ ზემოაღნიშნულ ფიზიკურ პირობებში სისტემა არ ასრულებს სასარგებლო მუშაობას ($A^*=0$), მაშინ ყოველი 1 მოლი აზოტისა და 3 მოლი წყალბადის გარდაქმნისას წარმოიქმნება 2 მოლი ამიაკი და გამოიყოფა 92კჯ სითბური ენერგია (პროცესი ეგზოთერმულია).

ხშირად რეაქციის სითბური ეფექტი იანგარიშება რომელიმე რეაგენტის ან პროდუქტის 1 მოლის მიმართ. აირადი სისტემის შემთხვევაში ზოგჯერ Q ეფექტი იანგარიშება 1 მ³ მოცულობის მიმართაც.

ჰესის კანონი

თუ მოცემულ ტემპერატურაზე რეაქცია მიმდინარეობს შეუქცევადად იზოქორულ პირობებში და სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება (ე.ი. $V=\text{const}$ და $A^*=0$), მაშინ (3.2) და (4.1) ტოლობებიდან მივიღებთ:

$$Q_V = -q_V = -\Delta U \quad (4.4)$$

იზოქორულ პირობებში მიმდინარე რეაქციის სითბური ეფექტი უტოლდება სარეაქციო სისტემის შინაგანი ენერგიის შემცირებას.

თუ მოცემულ ტემპერატურაზე ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს შეუქცევადად, ისე, რომ $P=\text{const}$ და $A^*=0$, მაშინ (3.5) და (4.1) გამოსახულებებიდან გვექნება:

$$Q_P = -q_P = -\Delta H \quad (4.5)$$

იზობარულ პირობებში მიმდინარე რეაქციის სითბური ეფექტი უტოლდება სისტემის ენთალპიის შემცირებას.

ყოველივე ზემოთქმულიდან ლოგიკურად გამომდინარეობს ჰესის კანონი:

ქიმიური რეაქციის სითბური ეფექტი დამოკიდებულია მხოლოდ მორეაგირე სისტემის საწყის და საბოლოო მდგომარეობებზე და არ არის დამოკიდებული პროცესის მიმდინარეობის გზაზე.

ჰესის კანონიდან გამომდინარეობს შემდეგი ორი შედეგი:

- (1) შებრუნებული რეაქციის სითბური ეფექტი უტოლდება პირდაპირი რეაქციის სითბურ ეფექტს, ადებულს საპირისპირო ნიშნით.
- (2) თერმოქიმიური განტოლებების მიმართ შესაძლებელია ისეთივე მათემატიკური ოპერაციების ჩატარება, როგორც ჩვეულებრივი ალგებრული განტოლებების

მიმართ (ასეთ ოპერაციებში იგულისხმება განტოლებათა შეკრება-გამოკლება, განტოლების ორივე მხარის გამრავლება-გაყოფა მუდმივ სიდიდებზე, განტოლების რომელიმე წევრის გადატანა საპირისპირო მხარეს მისი ნიშნის შეცვლით).

- ჰესის კანონის საფუძველზე შესაძლებელია ისეთ რეაქციათა სითბური ეფექტების შეფასება, როგორცაა უშუალო ექსპერიმენტული განსაზღვრა დიდ სითბულებს უკავშირდება. მაგალითად, გრაფიტისა და ალმასის წვის სითბური ეფექტების დახმარებით შეიძლება, შეფასდეს ისეთი ძნელად განსახორციელებელი პროცესის სითბური ეფექტი, როგორცაა გრაფიტიდან ხელოვნური ალმასის მიღება:

$$C(\text{გრაფიტი}) + O_2 = CO_2 + 393,4 \text{ კჯ}$$

-

$$C(\text{ალმასი}) + O_2 = CO_2 + 395,1 \text{ კჯ}$$

$$C(\text{გრაფიტი}) - C(\text{ალმასი}) = (393,4 - 395,1) \text{ კჯ}$$

ანუ :

$$C(\text{გრაფიტი}) = C(\text{ალმასი}) - 1,7 \text{ კჯ.}$$

ჩანს, რომ გრაფიტიდან ალმასის მიღება ენდოთერმული პროცესია.

(4.4) და (4.5) ტოლობებიდან გამომდინარეობს:

$$Q_p - Q_v = -(\Delta H)_p + (\Delta U)_v = -(\Delta U)_p + (\Delta U)_v - P\Delta V. \quad (4.6)$$

როდესაც რეაქცია მიმდინარეობს მყარ ან თხევად ფაზაში, მაშინ, სისტემის მოცულობის უმნიშვნელო ცვლილების გამო, (4.6) ტოლობის მარჯვენა მხარე პრაქტიკულად ნულს უტოლდება და $Q_p \approx Q_v$.

თუ რეაქცია მიმდინარეობს აირად ფაზაში და სისტემა ემორჩილება იდეალური გაზის კანონებს, მაშინ, ჯოულის კანონის მიხედვით, $(\Delta U)_p = (\Delta U)_v$. გარდა ამისა, (1.1) განტოლების თანახმად, მოცემული ტემპერატურისათვის გვექნება: $P\Delta V = RT\Delta n$, სადაც Δn არის რეაქციის მიმდინარეობისას აირად ფაზაში მოლეკულების ჯამური რიცხვის ცვლილება. ამრიგად, აირად ფაზური რეაქციის შემთხვევაში:

$$Q_p - Q_v = -RT\Delta n \quad (4.7)$$

მაგალითად, ამიაკის სინთეზისათვის, (4.3) განტოლების მიხედვით, $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$ (მოლი), გრაფიტის ან ალმასის წვის შემთხვევაში კი $\Delta n = 1 - 1 = 0$.

სტანდარტული სითბური ეფექტები

თერმოქიმიამი სტანდარტულ ფიზიკურ პირობებზე მიჩნეულია ნორმალური ატმოსფერული წნევა (**760 მმ. ვნ.სვ.**) და **25°C (298 K)** ტემპერატურა.

- მყარი კრისტალური ნივთიერებებისათვის სტანდარტული მდგომარეობაა სტანდარტულ ფიზიკურ პირობებში ყველაზე მდგრადი სუფთა კრისტალური

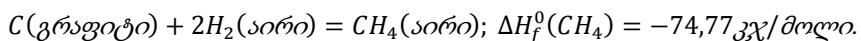
მოდულიზაციის მდგომარეობა. მაგალითად, ნახშირბადისათვის ასეთი კრისტალური მოდიფიკაციაა გრაფიტი, გოგირდისათვის – რომბული გოგირდი, ფოსფორისათვის – თეთრი ფოსფორი.

- **სითხეებისათვის** სტანდარტულ მდგომარეობად მიიჩნევა სუფთა თხევადი ნივთიერების მდგომარეობა სტანდარტულ ფიზიკურ პირობებში.
- **აირებისათვის** სტანდარტული მდგომარეობაა სტანდარტულ ფიზიკურ პირობებში ყველაზე მდგრადი ალოტროპიული სახეცვლილების მდგომარეობა იდეალური გაზის სახით. მაგალითად, ჟანგბადისათვის სტანდარტულ ფიზიკურ პირობებში მდგრადი ალოტროპიული სახეცვლილებაა მოლეკულური ჟანგბადი (O₂) და არაოზონი (O₃).

ჰალოგენებისათვის სტანდარტულ ფიზიკურ პირობებში ყველაზე მდგრადი მდგომარეობებია: F₂, Cl₂ – აირი; Br₂ – სითხე, I₂ – მყარი კრისტალები.

- **სტანდარტულ პირობებში მიმდინარე ქიმიური პროცესის სითბური ეფექტი წარმოადგენს რეაქციის სტანდარტულ სითბურ ეფექტს.** იგულისხმება, რომ ყველა რეაგენტი და პროდუქტი სტანდარტულ მდგომარეობაშია.
- თერმოქიმიური გამოთვლებისათვის მეტად მოხერხებულია ნივთიერების **წარმოქმნის სტანდარტული სითბოს** გამოყენება. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს სტანდარტულ პირობებში მარტივი ნივთიერებებიდან 1 მოლი ნაერთის წარმოქმნის სითბურ ეფექტს. თერმოდინამიკურ ცხრილებში ხშირად წარმოდგენილია მისი საპირისპირო სიდიდე – **წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპია**, რომელიც აღინიშნება ΔH_f^0 სიმბოლოთი („f“ ნიშნავს – „formation“, წარმოქმნას, ხოლო ზედა ინდექსი „0“ მიუთითებს სტანდარტულ პირობებზე). ზოგჯერ გამოიყენება სხვა აღნიშვნაც: ΔH_{298}^0 .

მაგალითად, მეთანის წარმოქმნის სტანდარტული სითბო განისაზღვრება სტანდარტულ პირობებში მიმდინარე შემდეგი წარმოსახვითი პროცესის ენთალპიით:



ბევრი არაორგანული და ორგანული ნაერთის წარმოქმნის სტანდარტული სითბოს მნიშვნელობანი წარმოდგენილია სტანდარტულ სიდიდეთა თერმოდინამიკურ ცხრილებში.

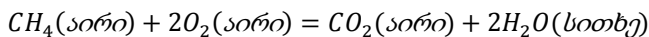
- ჰესის კანონის საფუძველზე შეიძლება ჩამოყალიბდეს შემდეგი დებულება: **რეაქციის სტანდარტული სითბური ეფექტი უტოლდება პროდუქტების სტექიომეტრული კოეფიციენტებისა და შესაბამისი ნივთიერებების წარმოქმნის სტანდარტულ სითბოთა ნამრავლების ჯამს მინუს ანალოგიური ჯამი, აღებული რეაგენტების მიმართ.**

თუ რეაქციის თერმოქიმიური განტოლება აღინერება (4.2) გამოსახულებით, მაშინ, ზემოაღნიშნული დებულების თანახმად, გვექნება:

$$(\Delta H^0)_{\text{რეაქც.}} = -Q_P^0 = [v_3 \cdot \Delta H_f^0(A_3) + v_4 \cdot \Delta H_f^0(A_4)] - [v_1 \cdot \Delta H_f^0(A_1) + v_2 \cdot \Delta H_f^0(A_2)] \quad (4.8)$$

აქ $\Delta H_f^0(A_i)$ არის A_i – ნივთიერების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპია, ხოლო $(\Delta H^0)_{რეაქც.}$ – სისტემის ენთალპიის საერთო ცვლილება ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას.

- მაგალითისათვის გამოვთვალოთ მეთანის სრული დაჟანგვის სტანდარტული სითბური ეფექტი:



ვისარგებლოთ თერმოდინამიკური ცხრილების მონაცემებით:

ნივთიერება	$\Delta H_f^0, \text{კჯ/მოლი}$
O ₂ (გაზი)	0,00
CH ₄ (გაზი)	-74,77
CO ₂ (გაზი)	-393,42
H ₂ O (სითხე)	-285,77

ზემოთქმულის საფუძველზე გვექნება:

$$(\Delta H^0)_{რეაქც.} = -890,19 \text{ კჯ}$$

ანუ, $Q_p^0 = 890,19 \text{ კჯ}$

როგორც ვხედავთ, ეს რეაქცია ძლიერ ეგზოთერმულია.

რეაქციის სითბური ეფექტის ტემპერატურული დამოკიდებულება

განვიხილოთ უმარტივესი ტიპის ქიმიური გარდაქმნა, რომელიც ბოლომდე მიმდინარეობს:

$$A_1 = A_2$$

ამ ნივთიერებათა მოლური სითბოტევადობები და მოლური ენთალპიები აღვნიშნოთ შესაბამისად $C_{p,1}, C_{p,2}, \hat{H}_1$ და \hat{H}_2 სიმბოლოებით.

(3.10) გამოსახულების შესაბამისად შეგვიძლია, დავწეროთ:

$$Cp_1 = \left[\frac{\partial \hat{H}_1}{\partial T} \right] P; \quad Cp_2 = \left[\frac{\partial \hat{H}_2}{\partial T} \right] P. \quad (4.10)$$

აქედან, რეაქციის მიმდინარეობისას სისტემის სითბოტევადობის ცვლილება ΔCp შეადგენს:

$$\Delta Cp = Cp_2 - Cp_1 = \left[\frac{\partial \hat{H}_2}{\partial T} \right] P - \left[\frac{\partial \hat{H}_1}{\partial T} \right] P = \frac{\partial (\hat{H}_2 - \hat{H}_1)}{\partial T} = \left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right] P. \quad (4.11)$$

აქ ΔH წარმოადგენს რეაქციის მსვლელობისას სისტემის ენთალპიის ცვლილებას. მიღებული გამოსახულების ინტეგრირება მოგვცემს:

$$\partial(\Delta H)_P = \Delta Cp \, dT,$$

$$(\Delta H)_{T_2} - (\Delta H)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (4.12)$$

თუ გავითვალისწინებთ, რომ $\Delta H = -Q_p$, მაშინ შეგვიძლია, დავწეროთ:

$$(Q_p)_{T_2} - (Q_p)_{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (4.13)$$

(4.12) და (4.13) გამოსახულებანი წარმოადგენენ **კირხჰოფის ფორმულებს**, რომლებიც აღწერს რეაქციის სითბური ეფექტის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას; $(Q_p)_{T_2}$ და $(Q_p)_{T_1}$ შეესაბამება სითბურ ეფექტებს T_1 და T_2 ტემპერატურებზე რეაქციის მიმდინარეობისას. კირხჰოფის ფორმულაში შემავალი ინტეგრალის გამოსათვლელად მოსახერხებელია სითბოტევადობების გამოსახვა (3.29) ალგებრული მრავალწევრის სახით.

(4.13) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ **თუ რეაქციის მიმდინარეობისას სისტემის სითბოტევადობა არ იცვლება ($\Delta C_p=0$)**, მაშინ რეაქციის სითბური ეფექტი არ იქნება ტემპერატურაზე დამოკიდებული; ასეთ შემთხვევაში $(Q_p)_{T_2} = (Q_p)_{T_1}$.

- კიდევ ერთხელ შევნიშნავთ, რომ (4.8)+(4.13) ფორმულებში ენთალპიისა და სითბოტევადობათა ცვლილებანი რეაქციის მიმდინარეობისას (ანუ ΔH და ΔC_p სიდიდეები) განიხილება იმ შემთხვევისათვის, როდესაც რეაქციის შედეგად გარდაქმნილი რეაგენტებისა და წარმოქმნილი პროდუქტების მოლეზის რიცხვები შეესაბამება მათ სტექიომეტრულ ν_i კოეფიციენტებს.

თუ რეაქციის სტექიომეტრულ განტოლებას გამოვსახავთ (4.2) ტიპის განტოლებით, მაშინ ΔC_p სიდიდე შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\Delta C_p = [\nu_3 C_{p,3} + \nu_4 C_{p,4}] - [\nu_1 C_{p,1} + \nu_2 C_{p,2}] \quad (4.14)$$

სავარჯიშოები:

- (1) მონოკლინური გოგირდის სრული დაჟანგვის სითბო შეადგენს 297,19 კჯ/მოლს, ხოლო რომბული გოგირდისა კი 296,89 კჯ/მოლს. განსაზღვრეთ მონოკლინური გოგირდის რომბულში გადასვლის სითბური ეფექტი.

ამოხსნა:

$$S(\text{მონოკლინური}) + O_2 = SO_2 + 297,19 \text{ (კჯ)}$$

$$-S(\text{რომბული}) + O_2 = SO_2 + 296,89 \text{ (კჯ)}$$

$$-S(\text{მონოკლინური}) - S(\text{რომბული}) = (297,19 - 296,89) \text{ (კჯ)}$$

ანუ :

$$S(\text{მონოკლინური}) = S(\text{რომბული}) + 0,3 \text{ კჯ}.$$

(2) განსაზღვრეთ Q_P და Q_V სითბურ ეფექტებს შორის სხვაობა წყალბადის სრული დაჟანგვის რეაქციისათვის 25°C ტემპერატურის პირობებში.

პასუხი: $Q_P - Q_V = 7,43$ კჯ.

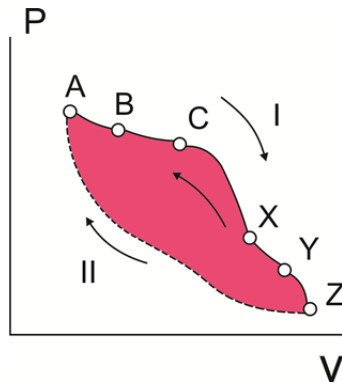
(3) თხევადი აცეტონის, ნახშირბადის (IV) ოქსიდისა და თხევადი წყლის წარმოქმნის სტანდარტული სითბური ეფექტები შესაბამისად შეადგენს $256,89$ კჯ/მოლს, $393,50$ კჯ/მოლს და $286,10$ კჯ/მოლს. ამ მონაცემების მიხედვით, შეაფასეთ აცეტონის სრული დაჟანგვის სტანდარტული სითბური ეფექტი მუდმივი წნევის პირობებში.

პასუხი: $Q_P^\circ = 1781,38$ კჯ; აღნიშნული პროცესი ეგზოთერმულია.

შექცევადი და შეუქცევადი პროცესები

თერმოდინამიკურად შექცევადი ენოდება ისეთ პროცესს, რომლის წარმართვაც შესაძლებელია როგორც პირდაპირი, ისე საპირისპირო მიმართულებებით; ამასთან, საპირისპირო მიმართულებით მიმდინარეობისას სისტემამ შებრუნებული თანამიმდევრობით უნდა გაიაროს ყველა ის შუალედური მდგომარეობა, რომელიც მან გაიარა პირდაპირი მიმართულებით მიმდინარეობისას, ხოლო სანყის მდგომარეობაში დაბრუნების შემდეგ არც სისტემაში და არც გარემოში არავითარი ცვლილება არ უნდა დარჩეს.

როგორც №15 ნახაზიდან ჩანს, თუ A – მდგომარეობიდან Z – მდგომარეობაში სისტემა გადადის I გზით და იგი გადის შუალედურ მდგომარეობებს შემდეგი თანამიმდევრობით: A, B, C, . . . X, Y, Z, მაშინ შექცევადად წარმართვის შემთხვევაში სისტემა სანყის მდგომარეობას უნდა დაუბრუნდეს იმავე I გზით შუალედურ მდგომარეობათა შემდეგი თანამიმდევრობით: Z, Y, X, . . . C, B, A.



ნახ. 15

თუ ზემოაღნიშნულ განმარტებაში რომელიმე პირობა არ სრულდება, მაშინ პროცესი იქნება **თერმოდინამიკურად შეუქცევადი**. მაგალითად, აღნიშნულ ნახაზზე თუ სისტემა სანყის მდგომარეობას უბრუნდება განსხვავებული II გზით, მაშინ სისტემაში ან გარემოში აუცილებლად რჩება რაიმე ცვლილება (შესაძლებელია მათ შორის ენერჯის მიმოცვლა) და პროცესი იქნება შეუქცევადი.

- ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ შექცევადი პროცესების მიმდინარეობისას ყოველ შუალედურ წერტილში სისტემა უსასრულოდ მცირედაა გადახრილი წონასწორული მდგომარეობიდან. ამის გამო, ამ პროცესებს **წონასწორულ პროცესებსაც** უწოდებენ. ეს ცნება შინაგანად წინააღმდეგობრივია: იგი ერთდროულად გულისხმობს პროცესსაც და წონასწორობასაც. წონასწორული (შექცე-

ვადი) პროცესი არის აბსტრაქცია, მისი მიმდინარეობა მოითხოვს უსასრულოდ დიდ დროს. ამის მიუხედავად, ეს ცნება მეტად სასარგებლო აღმოჩნდა თერმოდინამიკისათვის, რადგან შექცევადი პროცესებისათვის მიღებული მარტივი ფორმულები ხშირად შესაძლებელია, მიახლოებით გავრცელდეს რეალურ პროცესებზეც.

- სისტემაში მიმდინარე პროცესები შეიძლება იყოს **თავისთავადი** (დადებითი) და **არათავისთავადი** (უარყოფითი). თავისთავადი პროცესები არ მოითხოვს გარემოს ჩარევას, არათავისთავადი პროცესები კი მიმდინარეობს მხოლოდ გარემოს ჩარევის პირობებში.

თავისთავადი პროცესები ყოველთვის მიმდინარეობს გარკვეული მიმართულებით: სხეული თავისთავად ვარდება ძირს და არ მიდის ზემოთ; გაზები თავისთავად ერევა ერთმანეთს და არ განშრევდება; მოცემულ ფიზიკურ პირობებში კონკრეტულ სარეაქციო ნარევეში ქიმიური პროცესი მიმდინარეობს ერთი და იმავე მიმართულებით.

თერმოდინამიკის I კანონის საფუძველზე, პროცესის მიმართულების განსაზღვრა შეუძლებელია. ეს კანონი ახასიათებს მხოლოდ ენერგეტიკულ ბალანსს პროცესის მიმდინარეობისას და არა მის მიმართულებას. ეს გარემოება წარმოქმნის თერმოდინამიკის კიდევ ერთი კანონის ფორმულირების აუცილებლობას, რომლის საფუძველზეც შესაძლებელი გახდებოდა პროცესთა თავისთავად მიმდინარეობის ზოგადი პირობების განსაზღვრა.

თერმოდინამიკის მეორე კანონი

არსებობს თერმოდინამიკის II კანონის სხვადასხვა ფორმულირება: მაგალითად: **შეუძლებელია სითბოს თავისთავადი გადასვლა ცივი სხეულიდან ცხელ სხეულზე.** სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, შეუძლებელია, თავისთავადი პროცესის ერთადერთი შედეგი იყოს სითბოს გადასვლა ნაკლებად ცხელი სხეულიდან უფრო ცხელ სხეულზე (კლაუზიუსის პოსტულატი).

სხვა ფორმულირების მიხედვით, **შეუძლებელია ციკლური პროცესის ერთადერთი შედეგი იყოს სითბოს მთლიანი გადასვლა მუშაობაში.** საინტერესოა ალინიშნოს, რომ ამ პროცესს არ კრძალავს თერმოდინამიკის I კანონი, მაგრამ იგი აკრძალულია II კანონის მიხედვით.

ტომსონის ფორმულირების მიხედვით, **შეუძლებელია სისტემის ყველაზე ცივი სხეული წარმოადგენდეს სითბური ენერგიის წყაროს მუშაობის შესასრულებლად.** სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, სითბოს „ნართმევა“ შესაძლებელია სისტემის ყველაზე ცხელი და არა ყველაზე ცივი სხეულისათვის.

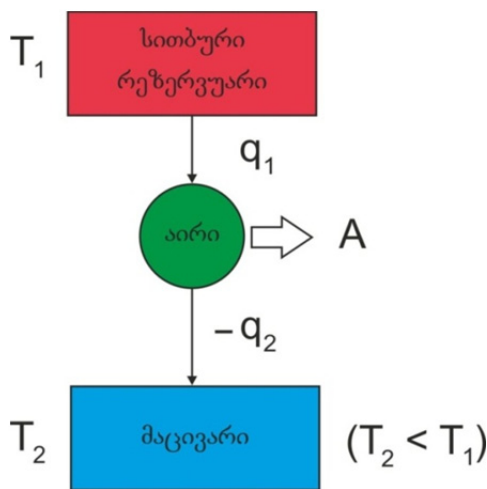
თერმოდინამიკის II კანონის ფორმულირებანი უკავშირდება სითბურ მანქანას. ეს უკანასკნელი მოწყობილობაა, რომელიც სითბური ენერგიის ხარჯზე ასრულებს გარკვეულ მუშაობას.

განვიხილოთ **ორსაფეხურიანი სითბური მანქანის** პირობითი სქემა, რომელიც წარმოდგენილია №16 ნახაზზე. მანქანის ცილინდრში მოთავსებულია მუშა სხეული

(მაგალითად, რომელიმე აირი). იგი q_1 სითბურ ენერგიას იღებს T_1 ტემპერატურის მქონე რეზერვუარიდან. მიღებული ენერგიის ნაწილი ხმარდება მუშა სხეულის გაფართოებას და ამ გზით A მუშაობის შესრულებას, დარჩენილი ნაწილი კი გადაეცემა T_2 ტემპერატურის მქონე „მაცივარს“ (ეს უკანასკნელი შეიძლება იყოს სპეციალური დანადგარი, ანდა უბრალოდ გარემო). ამის შემდეგ მუშა სხეული უბრუნდება საწყის მდგომარეობას. ამრიგად, **სითბური მანქანის მუშაობას აქვს ციკლური ხასიათი.**

რადგან თერმოდინამიკაში გადაცემული სითბო მიიჩნევა უარყოფით სიდიდედ, ამდენად მაცივრისათვის გადაცემული სითბო აღვნიშნოთ „ $-q_2$ “ სიმბოლოთი ($q_2 < 0$). გასაგებია, რომ შესრულებული მუშაობა უტოლდება

$$A = q_1 - (-q_2) = q_1 + q_2.$$



ნახ. 16

შესრულებული მუშაობის შეფარდებას სითბური რეზერვუარიდან მიღებულ სითბოსთან უწოდებენ სითბური მანქანის **მარგი ქმედების კოეფიციენტს (მ.ქ.კ.)** და აღვნიშნავენ η სიმბოლოთი:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = 1 + \frac{q_2}{q_1}. \quad (5.1)$$

$A < q_1$; ამდენად, $\eta < 1$.

ს. კარნოს თეორემის თანახმად, თუ სითბური მანქანა მუშაობს შექცევადად, მაშინ მისი მ.ქ.კ. მოცემულ პირობებში არ არის დამოკიდებული მუშა სხეულის ქიმიურ ბუნებაზე და განისაზღვრება მხოლოდ სითბური რეზერვუარისა და მაცივრის ტემპერატურებით:

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.2)$$

შექცევადი ციკლური პროცესისათვის (5.1) და (5.2) გამოსახულებებიდან გვექნება: $\eta = \eta_{max}$, ამდენად,

$$\frac{q_2}{q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

და

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

ამრიგად, ორსაფეხურიანი ციკლური პროცესისთვის მივიღეთ:

$$\sum_{i=1}^2 \left[\frac{q_i}{T_i} \right]_{\text{შეს.}} = 0 \quad (5.3)$$

სისტემის მიერ მიღებული სითბოს შეფარდებას იმ ტემპერატურასთან, რომელზედაც მოხდა სითბოს მიღება, უწოდებენ დაყვანილ სითბოს $\frac{q}{T}$.

თუ სასრულო ციკლურ პროცესს წარმოვადგენთ უსასრულოდ დიდი რაოდენობის უსასრულოდ მცირე შექცევადი ციკლების ჯამის სახით, მაშინ (5.3) გამოსახულებაში შეჯამება შეიცვლება ინტეგრალის ალებით ჩაკეტილ კონტურზე:

$$\oint \left[\frac{\delta q}{T} \right]_{\text{შეს.}} = 0. \quad (5.4)$$

თუ ციკლური პროცესი შეუქცევადია, მაშინ $\eta < \eta_{max}$ და მივიღებთ:

$$\frac{q_1 + q_2}{q_1} < \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0$$

ზემოაღწერილი მსჯელობის ანალოგიურად გვექნება:

$$\oint \left[\frac{\delta q}{T} \right]_{\text{შეს.}} < 0. \quad (5.5)$$

ამრიგად, შექცევადი ციკლური პროცესის დროს დაყვანილ სითბოთა ჯამი ნულის ტოლია, ხოლო შეუქცევადი ციკლური პროცესის დროს ეს ჯამი უარყოფითია (თერმოდინამიკის II კანონის ერთ-ერთი ფორმულირება).

(5.4) გამოსახულებას უწოდებენ კლაუზიუსის ტოლობას, ხოლო (5.5) თანაფარდობას – კლაუზიუსის უტოლობას.

ზოგადად,

$$\boxed{\oint \left[\frac{\delta q}{T} \right] \leq 0} \quad (5.6)$$

შევნიშნავთ, რომ ზემოთ მოტანილი თანაფარდობებით სარგებლობა შესაძლებელი აღმოჩნდა არა მარტო სითბური მანქანის მუშაობის, არამედ ნებისმიერი ციკ-

ლური პროცესის აღწერისთვისაც. (5.6) გამოსახულება წარმოადგენს **თერმოდინამიკის II კანონის ერთ-ერთ მათემატიკურ-ანალიზურ სახეს**.

- (5.2) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ თუ $T_1=T_2$, მაშინ $\eta_{max}=0$ და $A=0$, ე.ი. იზოთერმულ პირობებში სითბური მანქანა მუშაობას ვერ შეასრულებს; გამახურებლის სითბოს თუნდაც ნაწილობრივ მუშაობაში გარდაქმნისათვის საჭიროა ტემპერატურათა სხვაობა: $T_2 < T_1$. აქედან გამომდინარეობს, რომ **შეუძლებელია ისეთი პერიოდულად მოქმედი სითბური მანქანის აგება, რომელიც გარემოს (ატმოსფეროს, ოკეანეების) სითბურ ენერგიას იზოთერმულად და სრულად გარდაქმნიდა მუშაობად, ანუ შეუძლებელია II ვჯარის მუდმივი ძრავის აგება** (თერმოდინამიკის II კანონის ერთ-ერთი ფორმულირება).

ენტროპია

(5.4) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ ელემენტარული δq სითბოსაგან განსხვავებით, შექცევადი პროცესებისათვის $(\delta q/T)$ ფარდობა წარმოადგენს სრულ დიფერენციალს (სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, აბსოლუტური ტემპერატურის შებრუნებული სიდიდე წარმოადგენს სითბოს **მაინტეგრირებელ მამრავლს**). ეს იმას ნიშნავს, რომ უნდა არსებობდეს სისტემის მდგომარეობის ახალი ფუნქცია, რომლის ცვლილებაც შექცევადი პროცესის დროს გაუტოლდება დაყვანილ სითბოთა ჯამს. ეს ფუნქცია კლაუზიუსმა აღნიშნა **S** სიმბოლოთი და მას **ენტროპია** უწოდა. ამრიგად,

$$dS = \left[\frac{\delta q}{T} \right]_{\text{შექც.}} \quad (5.7)$$

ინტეგრალური ფორმით:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} (\delta q/T)_{\text{შექც.}} \quad (5.8)$$

რაც შეეხება შეუქცევად პროცესებს, ამ შემთხვევაში

$$dS > (\delta q/T)_{\text{შეუქც.}} \quad (5.9)$$

$$\Delta S > \int_{(1)}^{(2)} (\delta q/T)_{\text{შეუქც.}} \quad (5.10)$$

ციკლური პროცესის შემთხვევაში:

$$\oint dS = 0 \quad (5.11)$$

ენტროპია წარმოადგენს თერმოდინამიკური სისტემის მდგომარეობის სასრულო, ცალსახა და უწყვეტ ფუნქციას, რომლის ცვლილებაც შექცევადი პროცესების დროს უტოლდება დაყვანილ სითბოთა ჯამს. (5.11) ტოლობა არის

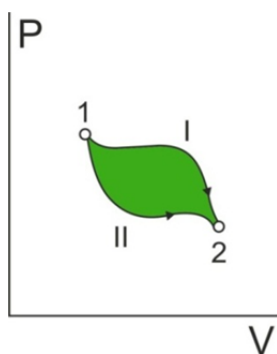
თერმოდინამიკის II კანონის განზოგადებული მათემატიკურ-ანალიზური გამოსახულება (იგი შეიძლება შევადაროთ (2.7) ტოლობას).

- შევნიშნავთ, რომ (5.11) გამოსახულება სამართლიანია როგორც შეუქცევადი, ისე შექცევადი პროცესებისათვის; განსხვავებით (5.7)-(5,8) ტოლობებისაგან, რომლებიც სამართლიანია მხოლოდ შექცევადი პროცესებისათვის.

ფიზიკის კურსში მტკიცდება, რომ **ენტროპია სისტემის მოუნესრიგებლობის გარკვეული საზომია**. ენტროპიის ზრდა მიუთითებს სისტემაში მოუნესრიგებელი, ქაოსური მოძრაობის ინტენსიურობის მატებაზე.

ენტროპია ექსტენსიური სიდიდეა. ერთეულთა **SI** სისტემაში მისი ერთეულია „**ჯ/კ**“. თუ განიხილება ერთი ინდივიდუალური ნივთიერება, მაშინ ენტროპიას ხშირად ანგარიშობენ **1** მოლის მიმართ და მისი ერთეული იქნება „**ჯ/(კ · მოლი)**“.

- კვლავ შევნიშნავთ, რომ ენტროპიის ცვლილება დამოკიდებულია მხოლოდ სისტემის საწყისსა და საბოლოო მდგომარეობებზე და არა პროცესის გზაზე, შექცევადი იქნება იგი თუ შეუქცევადი (იხ. №17 ნახაზი).



ნახ. 17

- იზოლირებული სისტემისათვის $\delta q=0$; ამდენად, (5.7) და (5.9) თანაფარდობებიდან მივიღებთ:

$$(dS)_{\text{იზოლ.}} \geq 0,$$

ინტეგრალური ფორმით:

$$(\Delta S)_{\text{იზოლ.}} = S_2 - S_1 \geq 0$$

ამრიგად, თუ იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარეობს შეუქცევადი პროცესები, მაშინ სისტემის ენტროპია იზრდება. თუკი იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარეობს შექცევადი პროცესები ან დამყარებულია წონასწორობა, მაშინ ენტროპია იღებს მაქსიმალურ მნიშვნელობას და უცვლელი რჩება. ეს იმას ნიშნავს, რომ იზოლირებულ სისტემაში თავისთავად შეიძლება მიმდინარეობდეს მხოლოდ ისეთი პროცესები, რომლებიც ინვევენ ენტროპიისა და, შესაბამისად, მოუნესრიგებლობის ზრდას.

დასკვნა: იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე ნებისმიერი პროცესის შემთხვევაში შინაგანი ენერჯია უცვლელი რჩება, ხოლო ენტროპია არასდროს მცირდება. შეიძლება ითქვას, რომ ენტროპიის ცვლილება იზოლირებულ სისტემაში ახასიათებს პროცესის შეუქცევადობის ხარისხს.

ენტროპიის ცვლილებათა გაანგარიშება სხვადასხვა პროცესის დროს

- აგრეგატული მდგომარეობის შეცვლა ფაზური გარდაქმნის წერტილში (მყარი სხეულის ლღობა შესაბამის წერტილში, სითხის აორთქლება დუღილის წერტილში). ეს პროცესები მიმდინარეობს იზოთერმულად ($T=const$) და შექცევადად. ამდენად, (5.8) გამოსახულებიდან ვიღებთ:

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \left[\frac{1}{T} \right] \delta q = \frac{q}{T}.$$

თუ სისტემა შედგება 1 მოლი ნივთიერებისგან, მაშინ q – სიდიდეს ხშირად აღნიშნავენ λ სიმბოლოთი და უწოდებენ ფაზური გარდაქმნის „ფარულ სითბოს“ (მაგალითად, ლღობის ფარული სითბო, აორთქლების ფარული სითბო).

ამრიგად, მოცემულ შემთხვევაში

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T}. \tag{5.12}$$

აქ T წარმოადგენს ფაზური გარდაქმნის ტემპერატურას (მაგალითად, ლღობის წერტილს ან დუღილის წერტილს).

- სხეულის იზობარული გათბობა ($P=const$). თუ პროცესი შექცევადია და სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, მაშინ (3.5), (3.10) და (5.8) გამოსახულებებიდან მივიღებთ:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{\delta q_p}{T} \right] = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{dH}{T} \right] = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{C_p}{T} \right] dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T. \tag{5.13}$$

სხეულის გათბობას შეიძლება ახლდეს აგრეგატული მდგომარეობის ცვლილებანი. მაგალითად, განვიხილოთ შემდეგ შექცევად პროცესთა თანამიმდევრობა:

- (1) მყარი სხეულის გათბობა $0K$ -დან ლღობის T_f წერტილამდე.
- (2) მყარი სხეულის ლღობა T_f წერტილში.
- (3) სითხის გათბობა ლღობის T_f წერტილიდან დუღილის T_b წერტილამდე.
- (4) სითხის აორთქლება დუღილის T_b წერტილში.
- (5) გაზის გათბობა დუღილის წერტილიდან გარკვეულ T ტემპერატურამდე.

(5.12)-(5.13) ფორმულებზე დაყრდნობით, ზემოაღნიშნული პროცესის მიმდინარეობისას ენტროპიის საერთო ცვლილება გამოისახება ჯამის სახით, რომელიც მოიცავს 5 შესაკრებს:

$$\Delta S = \int_0^{T_f} (C_P)_{\text{ფ}} d \ln T + \left[\frac{\lambda_f}{T_f} \right] + \int_{T_f}^{T_b} (C_P)_{\text{თბ}} d \ln T + \left[\frac{\lambda_b}{T_b} \right] + \int_{T_b}^T (C_P)_{\text{აირ}} d \ln T. \quad (5.14)$$

ინტეგრალების გამოსათვლელად მოხერხებულია, მყარი, თხევადი და აირადი მდგომარეობების შესაბამისი სითბოტევადობები გამოვსახოთ (3.29) ტიპის მრავალწევრების სახით.

თერმოდინამიკური პოტენციალები

ენტროპიის ცვლილების მიხედვით, შეიძლება ვიმსჯელოთ იზოლირებულ სისტემაში მიმდინარე თავისთავად პროცესთა მიმართულების შესახებ. ბევრი პროცესი (მათ შორის ქიმიურ რეაქციათა უმრავლესობა) ხშირად ხორციელდება არაიზოლირებულ სისტემაში, მაგალითად, იზოქორულ ან იზობარულ პირობებში. ასეთ შემთხვევებში საჭირო ხდება პროცესთა მიმდინარეობის თავისთავადობის განსხვავებული კრიტერიუმების ძიება. ამ მიზნით მიმართავენ თერმოდინამიკურ პოტენციალებს.

თერმოდინამიკური პოტენციალები წარმოადგენს სისტემის მდგომარეობის სასრულო, ცალსახა და უწყვეტ ფუნქციებს, მათ აქვთ ენერჯიის განზომილება და შექცევადი პროცესების მიმდინარეობისას მათი შემცირება უტოლდება მაქსიმალურ სასარგებლო მუშაობას A^*_{max} .

(5.7) – (5.9) გამოსახულებათა საფუძველზე შეგვიძლია დავწეროთ:

$$TdS \geq \delta q.$$

აქ ტოლობის ნიშანი შეესაბამება შექცევად პროცესს, უტოლობის ნიშანი კი – შეუქცევადს.

აღნიშნულ გამოსახულებაში (2.5), (2.9) და (2.10) ფორმულების გათვალისწინება გვაძლევს:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta A^*,$$

ანუ :

$$\boxed{\delta A^* \leq - (dU + PdV - TdS)}. \quad (5.15)$$

(5.15) თანაფარდობა ხშირად განიხილება, როგორც თერმოდინამიკის I და II კანონების გაერთიანებული მათემატიკურ-ანალიზური გამოსახულება.

განვიხილოთ კერძო შემთხვევები:

- **იზოენტროპიულ – იზოქორული პროცესი: $S, V = \text{const}$.**

ასეთ პირობებში $dS=0, dV=0$ და (5.15) გამოსახულებიდან გვრჩება:

$$\delta A^* \leq -(\partial U)_{S,V} \quad (5.16)$$

როგორც ვხედავთ, იზოენტროპიულ-იზოქორულ პირობებში სისტემის შინაგანი ენერჯის შემცირება უტოლდება შექცევადი პროცესის შედეგად შესრულებულ სასარგებლო მუშაობას. შეუქცევადი პროცესის შედეგად შესრულებული სასარგებლო მუშაობა იქნება შინაგანი ენერჯის შემცირებაზე უფრო ნაკლები, რაც იმას ნიშნავს, რომ მაქსიმალური სასარგებლო მუშაობა მიიღწევა მხოლოდ შექცევადი პროცესის შედეგად.

- **იზოენტროპიულ-იზობარული პროცესი: $S, P = const.$**

ასეთ პირობებში $dS=0, PdV = d(PV)$ და (5.15) გამოსახულებიდან ვიღებთ:

$$\delta A * \leq -\partial(U + PV)_{S,P} = -(\partial H)_{S,P} \quad (5.17)$$

ამრიგად, იზოენტროპიულ-იზობარულ პირობებში სისტემის ენთალპიის შემცირება უტოლდება შექცევადი პროცესის შედეგად შესრულებულ სასარგებლო მუშაობას (ეს იქნება მაქსიმალური სასარგებლო მუშაობა $S, P = const.$ პირობებში სათვის).

- **იზოთერმულ-იზოქორული პროცესი: $T, V = const.$**

ასეთ პირობებში $TdS = d(TS); dV = 0$ და (5.15) გამოსახულებიდან ვიღებთ:

$$\delta A * \leq -\partial(U - TS)_{T,V} \quad (5.18)$$

„**U-TS**“ სიდიდე წარმოადგენს სისტემის მდგომარეობის ახალ ფუნქციას. მას უწოდებენ **ჰელმჰოლცის ფუნქციას** და ხშირად აღნიშნავენ **F** სიმბოლოთი:

$$F \equiv U - TS. \quad (5.19)$$

ამრიგად,

$$\delta A * \leq -(\partial F)_{T,V} \quad (5.20)$$

იზოთერმულ-იზოქორულ პირობებში ჰელმჰოლცის ფუნქციის შემცირება უტოლდება შექცევადი პროცესის შედეგად შესრულებულ მაქსიმალურ სასარგებლო მუშაობას.

- (5.19) ტოლობიდან ჩანს, რომ სისტემის შინაგანი ენერჯია შეიძლება წარმოადგინოთ ორი შესაკრების ჯამის სახით:

$$U = F + TS.$$

პირველი შესაკრები (ჰელმჰოლცის ფუნქცია) ახასიათებს ე.წ. „**თავისუფალ ენერჯიას**“, რადგან $T, V = const$ პირობებში მიმდინარე შექცევადი პროცესის შედეგად ეს ენერჯია შეიძლება, მთლიანად გადავიდეს მუშაობაში (შეუქცევადი პროცესის შედეგად მუშაობაში გადავა ამ ენერჯიის მხოლოდ ნაწილი). მეორე შესაკრები „**TS**“ ახასიათებს ე.წ. „**ბმულ ენერჯიას**“, რადგან შექცევადი პროცესის მიმდინარეობის დროსაც კი იგი არასოდეს გადადის მუშაობაში.

გასაგებია, რომ ჰელმჰოლცის ენერჯიაც ექსტენსიური სიდიდეა.

- იზოთერმულ-იზობარული პროცესი: $T, P = const.$

ასეთ პირობებში $PdV = d(PV)$, $TdS = d(TS)$ და (5.15) ტოლობიდან გვექნება:

$$\delta A^* \leq - \partial(U + PV - TS)_{T,P} = - \partial(H - TS)_{T,P} \quad (5.21)$$

„ $H - TS$ “ წარმოადგენს სისტემის მდგომარეობის კიდევ ერთ ახალ ფუნქციას, რომელსაც **გიბსის ფუნქცია** ეწოდება და აღინიშნება „ G “ სიმბოლოთი:

$$G \equiv U + PV - TS = H - TS. \quad (5.22)$$

ამრიგად :

$$\delta A^* \leq - (\partial G)_{T,P} \quad (5.23)$$

იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში გიბსის ფუნქციის შემცირება უტოლდება შექცევადი პროცესის შედეგად შესრულებულ მაქსიმალურ სასარგებლო მუშაობას.

(5.22) ტოლობიდან ჩანს, რომ სისტემის ენთალპიაც შეიძლება წარმოვადგინოთ ორი შესაკრების – გიბსის თავისუფალი ენერჯისა და ბმული ენერჯის ჯამის სახით:

$$H = G + TS. \quad (5.24)$$

იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში შექცევადი პროცესის შედეგად გიბსის G ენერჯია მთლიანად გადადის სასარგებლო მუშაობაში, TS წამრავლი კი ახასიათებს სითბოს სახით განბნეულ ენერჯიას, რომელიც აღნიშნულ პირობებში მუშაობაში არ გადადის.

ჰელმჰოლცის ენერჯის ანალოგიურად, გიბსის ენერჯიაც ექსტენსიური სიდიდეა.

ამრიგად, შინაგანი ენერჯია, ენთალპია, ჰელმჰოლცისა და გიბსის თავისუფალი ენერჯიები სისტემის მდგომარეობის ფუნქციებია, რომელთა შემცირებაც გარკვეულ პირობებში უტოლდება სასარგებლო მუშაობას. ამის გამო აღნიშნული სიდიდეები წარმოადგენენ **თერმოდინამიკურ პოტენციალებს** და ისინი აქტიურად გამოიყენება ქიმიურ და ფაზურ წონასწორობათა რაოდენობრივი დახასიათებისათვის.

- თერმოდინამიკური პოტენციალების დახმარებით შეიძლება ჩამოყალიბდეს **სხვადასხვა პირობებში პროცესთა თავისთავად მიმდინარეობის კრიტერიუმები** (იზოლირებული სისტემისათვის ასეთი კრიტერიუმია ენტროპიის ზრდა: $(dS)_{\text{იზოლ}} > 0$). მივიღოთ, რომ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება: $\delta A^* = 0$. მაშინ (5.16), (5.17), (5.20) და (5.23) გამოსახულებებიდან ვიღებთ:

$$(\partial U)_{S,V} \leq 0 \quad (5.25)$$

$$(\partial H)_{S,P} \leq 0 \quad (5.26)$$

$$(\partial F)_{T,V} \leq 0 \quad (5.27)$$

$$(\partial G)_{T,P} \leq 0 \quad (5.28)$$

როგორც ვხედავთ, გარკვეულ პირობებში თერმოდინამიკურ სისტემაში პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის პირობაა შესაბამისი თერმოდინამიკური პოტენციალის შემცირება (მაგალითად, იზოთერმულ – იზობარულ პირობებში გიბსის პოტენციალის შემცირება, როცა სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება). **თერმოდინამიკური წონასწორობის პირობებში აღნიშნული პოტენციალები აღწევს მინიმუმს და ისინი შემდგომ აღარ იცვლებიან.**

რასაკვირველია, ყოველივე ზემოთქმული ეხება ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობასა და მათი წონასწორობის ზოგად პირობებსაც.

- შევნიშნავთ, რომ სისტემაში იზოენტროპიული პირობების შენარჩუნება და კონტროლი დიდ სირთულეებს უკავშირდება, ამის გამო, ქიმიურ თერმოდინამიკაში ყველაზე ფართოდ გამოიყენება ჰელმჰოლცისა და გიბსის პოტენციალები.
- (5.19) და (5.24) გამოსახულებებიდან ჩანს, რომ ბმული ენერჯიის სიდიდე პირდაპირპროპორციულია სისტემის ენტროპიისა: რაც მეტია ენტროპია, მით მეტია ბმული ენერჯიის სიდიდე მოცემულ ტემპერატურაზე. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ითქვას, რომ **ენტროპია შესაძლოა, განვიხილოთ, როგორც სისტემის ბმული ენერჯიის გარკვეული საზომი მოცემული ტემპერატურის პირობებში.**

სავარჯიშოები:

(1) ერთი მოლი წყლის ორთქლი კონდენსირდება 100°C ტემპერატურაზე.

წყალი ცივდება 0°C ტემპერატურამდე და გადადის ყინულში. განსაზღვრეთ ამ პროცესის დროს ენტროპიის ჯამური ცვლილება. თხევადი წყლის საშუალო ხვედრითი სითბოტევადობა (C_p) შეადგენს 1 კალ/(მოლი. K); დუღილის წერტილში წყლის აორთქლებისა და გაყინვის წერტილში ყინულის ლღობის ხვედრითი სითბოები შესაბამისად შეადგენს 539,7 და 79,7 კალ/(მოლი. K).

ამოხსნა:

(5.12) ფორმულის მიხედვით, 373 K ტემპერატურაზე 1 გრამი წყლის ორთქლის გათხევადებისას ენტროპიის შემცირება შეადგენს

$$\Delta S_1 = -\frac{539,7}{373} = -1,447 \text{ (კალ/(გ. K))}.$$

(5.13) ფორმულის მიხედვით, 1 გრამი წყლის გაცივებისას 373 K -დან 273 K ტემპერატურამდე ენტროპიის შემცირება შეადგენს

$$\Delta S_2 = \int_{373}^{273} 1 \cdot d \ln T = \ln \frac{273}{373} = -0,312 \text{ (კალ/(გ. K))}.$$

(5.12) ფორმულის მიხედვით, 1 გრამი წყლის გაყინვისას 273 K ტემპერატურაზე ენტროპიის შემცირება უტოლდება

$$\Delta S_3 = -\frac{79,7}{273} = -0,292 \text{ (კალ/(გ. K))}.$$

წყლის 1 მოლზე (18 გრამზე) გადაანგარიშებით ენტროპიის საერთო ცვლილება უტოლდება

$$\Delta S = 18 (\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3) = -36,918 \text{ (კალ/(მოლი} \cdot \text{K))} = 154,46 \text{ჯ/(K} \cdot \text{მოლი)}.$$

(2) ჟანგბადის სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება შეიძლება ალინეროს შემდეგი ემპირიული ფორმულით:

$$C_p(O_2) = 6,0954 + 3,2533 \cdot 10^{-3} T - 1,017 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (კალ/(მოლი} \cdot \text{K))}.$$

გამოთვალეთ 1 მოლი ჟანგბადის ენტროპიის ზრდა მისი იზობარული გაცხელებისას 25°C -დან 600°C ტემპერატურამდე.

პასუხი: $\Delta S = 8,07 \text{ კალ/(მოლი} \cdot \text{K)} = 33,76 \text{ჯ/(K} \cdot \text{მოლი)}$.

(3) ერთი მოლი ტოლუოლი ორთქლდება დუღილის ტემპერატურაზე (111°C). ამ პირობებში ტოლუოლის ორთქლად ქცევის ხვედრითი სითბო შეადგენს

362,42 ჯ/გ. გამოიანგარიშეთ: (ა) გაფართოების მუშაობა, რომელიც სრულდება გარე ატმოსფერული წნევის საპირისპიროდ. (ბ) შთანთქმული სითბო; (გ) ენთალპიის ნაზრდი; (დ) შინაგანი ენერჯიის ცვლილება; (ე) ენტროპიის ნაზრდი; (ვ) გიბსის პოტენციალის ცვლილება.

პასუხი: $A \text{ (გაფ)} = 3192,4 \text{ ჯ}.$

$$q = 33\,342,3 \text{ჯ},$$

$$\Delta H = 33\,342,3 \text{ჯ},$$

$$\Delta U = 30\,149,9 \text{ჯ},$$

$$\Delta S = 86,82 \text{ჯ/(მოლი} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G = 0,0.$$

ლექცია № 6

მასასიათებელი ფუნქციები

დავუბრუნდეთ თერმოდინამიკის I და II კანონების გაერთიანებულ მათემატიკურ (5.15) გამოსახულებას. ჩავთვალოთ, რომ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, ე.ი. $\delta A^* = 0$. ასეთ პირობებში (5.15) გამოსახულებიდან გვექნება:

$$dU \leq TdS - PdV. \quad (6.1)$$

მიღებული თანაფარდობა მიუთითებს იმაზე, რომ **ენტროპია და მოცულობა ე.წ. ბუნებრივი ცვლადებია შინაგანი ენერჯისათვის**: როცა $S, V = \text{const}$, მაშინ თავისთავადი შეუქცევადი პროცესის მიმდინარეობისას U მცირდება, ხოლო შექცევადი პროცესის მიმდინარეობისას (ან წონასწორობის პირობებში) $(\partial U)_{S, V} = 0$ და U სიდიდე უცვლელი რჩება.

- (3.4) ტოლობის თანახმად, $H=U+PV$. ავიღოთ სრული დიფერენციალი:

$$dH = dU + pdV + VdP. \quad (6.2)$$

მიღებულ ტოლობაში (6.1) გამოსახულების გათვალისწინება მოგვცემს:

$$dH \leq TdS + VdP. \quad (6.3)$$

(6.3) თანაფარდობა ცხადყოფს, რომ **ენტროპია და წნევა ბუნებრივი ცვლადებია ენთალპისათვის**.

- (5.19) ტოლობის თანახმად, $F=U-TS$. სრული დიფერენციალის აღება გვაძლევს:

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (6.4)$$

მიღებულ ტოლობაში (6.1) გამოსახულების გათვალისწინებით მივიღებთ:

$$dF \leq -SdT - PdV. \quad (6.5)$$

ამრიგად, **ჰელმჰოლცის ენერჯისათვის ბუნებრივი ცვლადებია ტემპერატურა და მოცულობა**.

- (5.22) თანაფარდობის მიხედვით, $G=U+PV-TS$. სრული დიფერენციალის აღებით მივიღებთ:

$$(105) \quad dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (6.6)$$

(106) ტოლობაში (100) გამოსახულების გათვალისწინება მოგვცემს:

$$(107) \quad dG \leq -SdT + VdP. \quad (6.7)$$

ამრიგად, **ტემპერატურა და წნევა ბუნებრივი ცვლადებია გიბსის ენერჯისათვის**: როდესაც $T, P = \text{const}$, მაშინ თავისთავადი შეუქცევადი პროცესის მიმდინარეობისას

ნარეობისას G ფუნქცია მცირდება, ხოლო შექცევადი პროცესის მიმდინარეობისას ან წონასწორობის პირობებში $(\partial G)_{T,P} = 0$.

- ამრიგად, თერმოდინამიკურ პოტენციალთა სრული დიფერენციალები შექცევადი პროცესების მიმდინარეობისას შემდეგნაირად გამოისახება:

$$dU = TdS - PdV, \quad (6.8)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (6.9)$$

$$dF = -SdT - PdV; \quad (6.10)$$

$$dG = -SdT + VdP. \quad (6.11)$$

- აღნიშნული თერმოდინამიკური პოტენციალები, ამავე დროს, **სისტემის მახასიათებელი ფუნქციებიცაა**, რადგან ამ ფუნქციებისა და მათი კერძო წარმოებულების დახმარებით შესაძლებელია, ცალსახად გამოისახოს მდგომარეობის განმსაზღვრელი პარამეტრები: ტემპერატურა, წნევა, მოცულობა, ენტროპია, შეკუმშვის კოეფიციენტი და სხვ. კერძო წარმოებულთა დადგენის წესის შესაბამისად, (6.8)+(6.11) გამოსახულებებიდან შეიძლება ჩავწეროთ:

$$T = \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = \left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_P \quad (6.12)$$

$$P = - \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S = - \left[\frac{\partial F}{\partial V} \right]_T \quad (6.13)$$

$$V = \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_S = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \quad (6.14)$$

$$S = - \left[\frac{\partial F}{\partial T} \right]_V = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P \quad (6.15)$$

- მახასიათებელ ფუნქციად განიხილება ენტროპიაც. მაგალითად, (6.1) გამოსახულება შეიძლება, გარდავქმნათ შემდეგნაირად:

$$dS \geq \left[\frac{1}{T} \right] dU + \left[\frac{P}{T} \right] dV \quad (6.16)$$

ჩანს, რომ ენტროპიისათვის ბუნებრივი ცვლადებია სისტემის შინაგანი ენერგია და მოცულობა. თუ სისტემა იზოლირებულია, მაშინ $U, V = const.$ და ვიღებთ: $(\partial S)_{U,V} \geq 0$. როგორც ვხედავთ, იზოლირებულ სისტემაში ენტროპია არ მცირდება. გარდა ამისა, (6.16) თანაფარდობიდან ტემპერატურა შეიძლება გამოვსახოთ ენტროპიის კერძო წარმოებულის სახით შექცევადი პროცესების დროს:

$$\frac{1}{T} = \left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_V \quad (6.17)$$

გიბსი-ჰელმჰოლცის განტოლება

ქიმიური რეაქციები ხშირად მიმდინარეობს იზოთერმულ – იზობარულ პირობებში; სისტემის მახასიათებელ ფუნქციას ამ შემთხვევაში წარმოადგენს გიბსის იზოთერმულ-იზობარული G პოტენციალი. (93) გამოსახულების თანახმად, $G = H - TS$. ჩავწეროთ G ფუნქციის სასრულო ცვლილება $T, P = const$. პირობებისათვის:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.18)$$

აქ “ Δ ” სიმბოლო აღნიშნავს სისტემის მდგომარეობის ფუნქციების ცვლილებას ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას.

(6.15) გამოსახულების მიხედვით, $S = -(\partial G/\partial T)_P$. რეაქციის მიმდინარეობისას ენტროპიის ცვლილება შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\Delta S = -\Delta \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = - \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P \quad (6.19)$$

(აქ ვისარგებლეთ მათემატიკაში ცნობილი წესით, რომლის მიხედვითაც, Δ ოპერატორსა და დიფერენცირების ნიშანს შეიძლება, ადგილები შევუნაცვლოთ).

ამრიგად, ენტროპიის ცვლილება მოცემულ ტემპერატურაზე განისაზღვრება გიბსის პოტენციალის ცვლილების ტემპერატურული დამოკიდებულებით. (6.19) ტოლობის გათვალისწინება (6.18) ფორმულაში გვაძლევს ე.წ. გიბს-ჰელმჰოლცის განტოლებას:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (6.20)$$

მიღებული განტოლება ხშირად გამოიყენება ქიმიურ თერმოდინამიკაში; კერძოდ, ქიმიური წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულების აღწერისათვის.

ქიმიური პოტენციალი

ქიმიურ პოტენციალთა მეთოდი შემუშავდა ამერიკელი მეცნიერის – ჯ. გიბსის მიერ და იგი ფართოდ გამოიყენება მრავალკომპონენტური სისტემებში წონასწორული მდგომარეობების (მათ შორის ქიმიური წონასწორობის) აღწერისათვის.

განვიხილოთ თერმოდინამიკური სისტემა, რომელიც შედგება ℓ კომპონენტისაგან (კომპონენტი წარმოადგენს სისტემის შემადგენელ ქიმიურად ინდივიდუალურ ნივთიერებას). სისტემის თერმოდინამიკური პოტენციალი ამ შემთხვევაში დამოკიდებული იქნება როგორც შესაბამის ბუნებრივ ცვლადებზე, ისე კომპონენტთა მოლების n_i რიცხვებზეც. თუ განვიხილავთ გიბსის პოტენციალს, მაშინ შეგვიძლია, ჩავწეროთ:

$$G = f(T, P, n_1, n_2 \dots n_i, \dots n_\ell). \quad (6.21)$$

G – ფუნქციის სრული დიფერენციალი გამოვსახოთ კერძო წარმოებულების სახით, მათემატიკაში ცნობილი წესის მიხედვით:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n-nl} dT + \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n1-nl} dP + \sum_{i=1}^l \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,Ln} dn_i$$

აქ Ln სიმბოლო აღნიშნავს ყველა კომპონენტის მოლების რიცხვის დაფიქსირებას, გარდა i -ური კომპონენტისა.

შექცევადი პროცესის შემთხვევაში (6.14) და (6.15) ტოლობების გათვალისწინებით გვექნება:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^l \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,Ln} dn_i. \quad (6.22)$$

თერმოდინამიკური პოტენციალის კერძო წარმოებული სისტემის შემადგენელი კომპონენტის მოლების რიცხვის მიმართ, როდესაც დაფიქსირებულია ამ პოტენციალის ბუნებრივი ცვლადები და დანარჩენ კომპონენტთა მოლების რიცხვები, წარმოადგენს ამ კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს მოცემულ სისტემაში და აღინიშნება μ სიმბოლოთი:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,Ln}, \quad i = 1, 2, \dots, l \quad (6.23)$$

ამრიგად, თუ მრავალკომპონენტიან სისტემაში მიმდინარეობს **შექცევადი პროცესი**, მაშინ შეგვიძლია, დავწეროთ:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_1^l \mu_i dn_i. \quad (6.24)$$

(აქ S და V წარმოადგენს მთლიანი სისტემის ენტროპიასა და ჯამურ მოცულობას).

- ქიმიური პოტენციალი შეიძლება, შემდგენაირადაც განიმარტოს: **იგი რიცხობრივად უტოლდება იმ ნაზრდს, რომელსაც მიიღებდა თავისუფალი ენერგია სისტემაში 1 მოლი მოცემული კომპონენტის დამატებისას ბუნებრივი ცვლადების მუდმივობის პირობებში, სისტემაში ყველა კომპონენტის მასა უსასრულოდ დიდი რომ ყოფილიყო** (უსასრულოდ დიდი მასები საჭიროა იმისთვის, რომ 1 მოლი კომპონენტის დამატებამ არ გამოიწვიოს სისტემის შედგენილობის რეალური ცვლილება).
- დავუშვათ, სისტემაში ხორციელდება ცვლილებები იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში სისტემის შედგენილობის შეუცვლელად; $T, P, \mu_1 \dots \mu_l = const.$ მაშინ (6.24) გამოსახულებიდან მივიღებთ:

$$(\partial G)_{T,P} = \sum_{i=1}^l d(n_i \mu_i) = d \left(\sum_{i=1}^l n_i \mu_i \right)$$

ანუ:

$$G_{T,P} = \sum_{i=1}^l (n_i \mu_i) + Const.$$

გასაგებია, რომ თუ ყველა $n_i=0$, მაშინ $G_{T,P}=0$ და, ამდენად, ინტეგრირების მუდმივაც $const=0$. ამრიგად, მოცემული პირობებისათვის

$$G_{T,P} = \sum_{i=1}^l n_i \mu_i \quad (6.25)$$

მიღებულ გამოსახულებაში $n_i \mu_i = G_i$ ($i=1,2, \dots, l$), სადაც G_i არის **თავისუფალი ენერჯიის პარციალური მნიშვნელობა** (ანუ თავისუფალი ენერჯიის, როგორც ადითიური სიდიდის, ის ნაწილი, რომელიც შეესაბამება სისტემის i -ურ კომპონენტს). ამრიგად:

$$G = \sum_{i=1}^l G_i \quad (6.26)$$

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ $\mu_i = G_i/n_i$, ე.ი. i -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი წარმოადგენს სისტემის თავისუფალი ენერჯიის პარციალურ მოლურ მნიშვნელობას, ანუ თავისუფალი ენერჯიის იმ ნაწილს, რომელიც შეესაბამება სისტემაში მოცემული კომპონენტის ერთ მოლს. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, μ_i არის სისტემის თავისუფალი ენერჯია, გადაანგარიშებული i -ური კომპონენტის 1 მოლის მიმართ.

(6.25)-(6.26) ფორმულებიდან ჩანს, რომ კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი ინტენსიური სიდიდეა; იგი დამოკიდებულია მრავალკომპონენტიანი სისტემის ფარდობით შედგენილობაზე, მაგრამ არა კომპონენტების აბსოლუტურ მასებზე. ქიმიური პოტენციალის ერთეული **SI** – სისტემაში არის „ჯ/მოლი“.

- ქიმიური პოტენციალი შეიძლება გამოისახოს არა მარტო გიბსის ფუნქციის, არამედ ნებისმიერი თერმოდინამიკური პოტენციალის კერძო წარმოებულის დახმარებით; იმის მიხედვით, თუ რომელი ბუნებრივი ცვლადებია დაფიქსირებული:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{S,V,Ln} = \left[\frac{\partial H}{\partial n_i} \right]_{S,P,Ln} = \left[\frac{\partial F}{\partial n_i} \right]_{T,V,Ln} = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,Ln} ; i = 1,2, \dots, l \quad (6.27)$$

გიბსი – დიუჰემის განტოლება

დავუბრუნდეთ (6.25) გამოსახულებას და ავიღოთ მისგან სრული დიფერენციალი:

$$dG = \sum_{i=1}^l n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^l \mu_i dn_i \quad (6.28)$$

(6.24) და (6.28) ტოლობათა ურთიერთშედარებით ვიღებთ:

$$-SdT + VdP = \sum_{i=1}^l n_i d\mu_i. \quad (6.29)$$

(6.29) გამოსახულება **გიბსი-დიუჰემის** ცნობილი **განტოლებაა**, რომელსაც ხშირად იყენებენ ხსნართა თერმოდინამიკური დახასიათებისას. იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში $T, P = Const$ და ვიღებთ:

$$\sum_{i=1}^l (n_i d\mu_i)_{T,P} = 0. \quad (6.30)$$

შევნიშნავთ, რომ თუ სისტემა მოიცავს რამდენიმე ფაზას (ამის შესახებ ქვემოთ გვექნება საუბარი), მაშინ თითოეული ფაზისათვის ინდივიდუალურად ჩაინერება გიბსი-დიუჰემის განტოლება (6.29), რომელიც ერთმანეთთან აკავშირებს. სისტემის ინტენსიურ პარამეტრთა ცვლილებებს ერთი ფაზის ფარგლებში (წონასწორობის პირობებში).

ქიმიური პოტენციალი იდეალური აირებისათვის

საზოგადოდ, ქიმიური პოტენციალი დამოკიდებულია როგორც მოცემული კომპონენტის, ისე მთლიანი სისტემის ქიმიურ შედგენილობაზე, ტემპერატურაზე, წნევაზე. ქიმიური პოტენციალი განსაზღვრავს კომპონენტის მდგომარეობას სისტემაში ან მის რომელიმე ნაწილში.

დავუშვათ, სისტემა შედგება 1 მოლი იდეალური აირისგან. ასეთ შემთხვევაში ქიმიური პოტენციალის მნიშვნელობა რიცხობრივად ემთხვევა თერმოდინამიკური პოტენციალის მნიშვნელობას. ამ უკანასკნელის დიფერენციალის ჩასაწერად ვისარგებლოთ (6.11) გამოსახულებით. იზოთერმული პირობებისათვის $dT=0$ და გვრჩება:

$$d\mu_T = dG_T = \nu_m dP. \quad (6.31)$$

აქ ν_m არის აირის მოლური მოცულობა.

ვისარგებლოთ (1.1) ფორმულით (გავითვალისწინოთ, რომ $\nu_m = V/n$), გვექნება:

$$d\mu_T = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P;$$

ინტეგრირებით ვიღებთ:

$$\boxed{\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln P} \quad (6.32)$$

ინტეგრირების მუდმივა μ_T^0 **სტანდარტული ქიმიური პოტენციალია** მოცემულ ტემპერატურაზე **1 ატმ**. წნევის პირობებისათვის ($\mu_T = \mu_T^0$, როდესაც $P=1$). ეს სიდიდე მოცემული აირისათვის დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, მაგრამ არაა დამოკიდებული წნევაზე. შევნიშნავთ, რომ თერმოდინამიკის II კანონის ფარგლებში

μ_T^0 სიდიდის კონკრეტული რიცხვითი მნიშვნელობა (ისევე, როგორც თერმოდინამიკური პოტენციალების აბსოლუტური მნიშვნელობანი) განუსაზღვრელი რჩება.

(6.32) გამოსახულებაში წნევის რიცხვითი მნიშვნელობა გამოსახული უნდა იყოს „ატმოსფერობით“. სხვა ერთეულებით სარგებლობისას (მაგ. „მმ. ვნ. სვ.“) მოსახერხებელია, გამოვიყენოთ უფრო ზოგადი გამოსახულება:

$$\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln \left[\frac{P}{P_{ატმ}} \right]. \quad (6.33)$$

გასაგებია, რომ P და $P_{ატმ}$ უნდა გამოისახოს ერთი და იმავე ერთეულებით.

(6.32) ან (6.33) ფორმულებით სარგებლობენ იმ შემთხვევაშიც, როდესაც აირი იდეალური აირების ნარევის ერთ-ერთი i -ური კომპონენტია. ასეთი პირობების დროს გვექნება:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, (i = 1, 2 \dots \ell). \quad (6.34)$$

(6.34) ტიპის გამოსახულებებს იყენებენ სხვადასხვა სახის წონასწორულ მდგომარეობათა თერმოდინამიკური დახასიათებისათვის.

ქიმიური პოტენციალი რეალური აირებისათვის

აქროლადობა

რეალური აირები მიახლოებით ემორჩილება ვან-დერ-ვაალსის ან ვირიალურ განტოლებებს. ამდენად, რეალური გაზის ქიმიური პოტენციალის გამოსახულების მისაღებად საჭიროა, (1.10) განტოლებიდან განისაზღვროს U_m მოლური მოცულობა, როგორც წნევის ფუნქცია, და მიღებული შედეგი გათვალისწინებული იყოს (6.31) გამოსახულებაში შემდგომი ინტეგრირებისათვის. ეს პროცედურა ძალიან რთული, შრომატევადი და არაპრაქტიკულია, რის გამოც, იგი, რეალურად, არ გამოიყენება. სამაგიეროდ, ფართო გამოყენება ჰპოვა ლუისის მეთოდმა.

- ლუისის მიხედვით, რეალური აირების შემთხვევაში (6.34) გამოსახულებაში რეალური P_i წნევის ნაცვლად უნდა გამოვიყენოთ მისი **შესწორებული მნიშვნელობა**. შესწორება უნდა განხორციელდეს ისე, რომ (6.34) ფორმულამ მოგვცეს კორექტული შედეგი.

შესწორებულ წნევას, რომლის მიმართაც შესაძლებელია იდეალური სისტემებისათვის მიღებული მარტივი თერმოდინამიკური თანაფარდობების გამოყენება და კორექტული შედეგების მიღება, ეწოდება **აქროლადობა** (ან **ფუგეტიურობა**) და აღინიშნება f_i სიმბოლოთი. ამრიგად, რეალური აირებისათვის შეიძლება, ჩავწეროთ:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, (i = 1, 2 \dots \ell) \quad (6.35)$$

აქ μ_i^0 i -ური სტანდარტულ ქიმიურ პოტენციალია მოცემულ ტემპერატურაზე.

აქროლადობის შეფარდებას აირის წნევასთან უწოდებენ **აქროლადობის კოეფიციენტს**:

$$\gamma = \frac{f}{P}. \quad (6.36)$$

დაბალი წნევების პირობებში რეალური აირის მდგომარეობა უახლოვდება იდეალური აირის მდგომარეობას, ამდენად, $\lim_{P \rightarrow 0} \gamma = 1$ და $f \rightarrow P$.

მაღალი წნევების პირობებში γ შეიძლება იყოს როგორც ნაკლები, ისე მეტი 1-ზე.

დაბალი წნევების პირობებში აქროლადობის კოეფიციენტის მიახლოებითი შეფასება შესაძლებელია, გამოისახოს მარტივი ფორმულით:

$$\gamma \approx \frac{PV_m}{RT}, \quad (6.37)$$

სადაც V_m არის აირის მოლური მოცულობა.

ზომიერი წნევების პირობებში შესაძლებელია შემდეგი თანაფარდობით სარგებლობა:

$$\ln \gamma \approx \left[\frac{Pv_m}{RT} \right] - 1. \quad (6.38)$$

გარდა აღნიშნულისა, თერმოდინამიკაში შემუშავებულია გრაფიკული მეთოდებიც γ კოეფიციენტის მიახლოებითი გამოთვლისათვის.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის სტატისტიკური ბუნება

ენერჯიის მუდმივობის კანონი, რომელსაც ეფუძნება თერმოდინამიკის პირველი კანონი, უნივერსალური ხასიათისაა; იგი სამართლიანია როგორც მაკროსისტემების (დიდი რაოდენობით ნაწილაკების შემცველი ობიექტების), ისე მიკროსისტემების (მცირე რაოდენობით მიკრონაწილაკების შემცველი ობიექტების) მიმართ. გამონაკლისები ამ კანონიდან ცნობილი არ არის.

- **თერმოდინამიკის II კანონი სტატისტიკური ბუნებისაა:** იგი სამართლიანია დიდი რაოდენობით ნაწილაკების შემცველი მაკროსისტემების მიმართ. თუ სისტემა შეიცავს მიკრონაწილაკთა მცირე რაოდენობას, მაშინ, არსებითად, ქრება განსხვავება სითბოსა და მუშაობას შორის. ამასთან ერთად, შეუძლებელი ხდება კატეგორიული მსჯელობა ასეთ სისტემაში რომელიმე პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის შესახებ. ამის ნაცვლად, შეგვიძლია, ვიმსჯელოთ მხოლოდ პროცესის განხორციელების ალბათობის შესახებ.
- **ალბათობა** არის რაიმე მოვლენის განხორციელების ობიექტური შესაძლებლობის რიცხვითი საზომი. რაც მეტია ალბათობა, მით მეტადაა მოსალოდნელი მოვლენის განხორციელება.

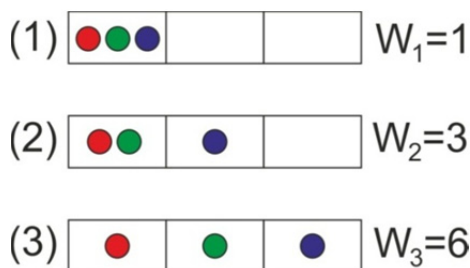
სტატისტიკური თერმოდინამიკის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი ცნებაა **თერმოდინამიკური ალბათობა W** . იგი უტოლდება იმ მიკრომდგომარეობათა რაოდენობას, რომლებიც შეესაბამება მოცემულ მკვირვებულ მდგომარეობას.

დენობას, რომელთა დახმარებითაც რეალიზდება სისტემის მოცემული მაკრომდგომარეობა.

განმარტებიდან ჩანს, რომ $W \geq 1$. ამით W განსხვავდება მათემატიკური ალბათობისაგან, რადგან ეს ალბათობა ≤ 1 .

თერმოდინამიკური ალბათობის არსში უკეთ გარკვევისათვის განვიხილოთ მარტივი სისტემა – ჭურჭელი, რომელშიც იმყოფება სამი ერთნაირი მოლეკულა; ისინი აღვნიშნოთ **a**, **b** და **c** სიმბოლოებით (იხ. № 18 ნახაზი).

ჭურჭელი პირობითად დავყოთ სამ ნაწილად (მათ ზოგჯერ ფაზურ უჯრედებსაც უწოდებენ), რომლებშიც განაწილებულია აღნიშნული მოლეკულები. ასეთ შემთხვევაში სისტემის **მაკრომდგომარეობას** განსაზღვრავს ის, თუ რამდენი მოლეკულა იმყოფება თითოეულ უჯრედში (მოლეკულების დაკონკრეტების გარეშე). რაც შეეხება **მიკრომდგომარეობას**, იგი განისაზღვრება იმით, თუ კონკრეტულად რომელი მოლეკულა რომელ უჯრედში იმყოფება.



ნახ. 18

განვიხილოთ სამი შესაძლო მაკრომდგომარეობა, რომლებიც ასახავენ აირის თანდათანობით გაფართოებას, დაწყებულს პირველი უჯრედიდან.

- (1) **სამივე მოლეკულა იმყოფება ერთ უჯრედში**, დანარჩენი ორი უჯრედი ცარიელია. გასაგებია, რომ ამ მდგომარეობას შეესაბამება ერთადერთი მიკრომდგომარეობა (**a b c**). აქ, სადაც ფრჩხილები აღნიშნავენ უჯრედს (უჯრედის შიგნით მოლეკულათა თანამიმდევრობას მნიშვნელობა არ აქვს). ამრიგად, $W_1 = 1$.
- (2) **ერთ უჯრედში იმყოფება 2 მოლეკულა, მეორე უჯრედში – 1 მოლეკულა**, მესამე უჯრედი კი ცარიელია (უჯრედის ნომერს მნიშვნელობა არ აქვს). ასეთ მაკრომდგომარეობას შეესაბამება 3 მიკრომდგომარეობა:

$$(a b) - (c), (bc) - (a), \text{ და } (ac) - (b).$$

ამრიგად, ამ შემთხვევაში $W_2 = 3$.

- (3) **სამივე უჯრედში იმყოფება თითო მოლეკულა**. ასეთ მაკრომდგომარეობას შეესაბამება 6 მიკრომდგომარეობა:

$$(a) - (b) - (c), (a) - (c) - (b)$$

$$(b) - (a) - (c), (b) - (c) - (a)$$

$$(c) - (a) - (b), (c) - (b) - (a)$$

გასაგებია, რომ აღნიშნული მაკრომდგომარეობისათვის $W_2 = 6$. როგორც ვხედავთ, ყველაზე მეტი ალბათობა შეესაბამება მოლეკულების თანაბარ განაწილებას ჭურჭელში.

- თუ ჭურჭელში მოლეკულების რაოდენობა დიდია, მაშინ აღნიშნული წესით ალბათობების გამოთვლა უკიდურესად შრომატევადი ხდება. ფაზურ უჯრედებში მოლეკულების განაწილებისას თერმოდინამიკურ ალბათობათა გამოთვლა შესაძლებელია ალბათობათა თეორიაში ცნობილი ფორმულის დახმარებით:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_l!} \quad (6.39)$$

აქ N არის სისტემაში მოლეკულათა საერთო რიცხვი, l – ფაზური უჯრედების რაოდენობა, N_i კი i -ურ უჯრედში მოლეკულების რაოდენობა; $!$ წარმოადგენს **ფაქტორიალის** ნიშანს: მაგალითად, $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (N-1) \cdot N$. ამ ფორმულით სარგებლობისას უნდა გავითვალისწინოთ, რომ მათემატიკაში მიღებული წესის თანახმად, $0! = 1! = 1$.

- აღმოჩნდა, რომ ენტროპია უშუალოდ უკავშირდება სისტემის მდგომარეობის თერმოდინამიკურ ალბათობას. ეს კავშირი აღინერება **ბოლცმანის განტოლებით**:

$$S = k \ln W, \quad (6.40)$$

სადაც k არის ბოლცმანის მუდმივა.

როგორც ადრე აღინიშნა, იზოლირებულ სისტემაში შეუქცევადი პროცესების მიმდინარეობისას ენტროპია იზრდება. (6.40) გამოსახულების საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ ასეთ შემთხვევაში სისტემა გადადის ნაკლებად სააღბათო მდგომარეობიდან უფრო მეტად სააღბათო მდგომარეობაში.

- როგორც ვნახეთ, ზემოთ განხილულ ჭურჭელში ყველაზე სააღბათო მდგომარეობა შეესაბამება მოლეკულების თანაბარ განაწილებას. ამასთან, მოლეკულების მოუნესრიგებელი სითბური მოძრაობის დროს პერიოდულად მიიღწევა ყველაზე ნაკლებად სააღბათო მდგომარეობაც – მოლეკულების თავმოყრა ერთ უჯრედში, ანუ – აირის შეკუმშვა, რაც დაკავშირებულია ენტროპიის შემცირებასთან. გამოდის, რომ იზოლირებულ სისტემაში შეიძლება განხორციელდეს თერმოდინამიკურად აკრძალული პროცესი და, თანაც, იგი პერიოდულად გამეორდება.

ჩვენ მიერ განხილულ ჭურჭელში აირის მოლეკულების თავმოყრა ერთ უჯრედში წარმოადგენს **ფლუქტუაციის** მაგალითს. ფლუქტუაცია არის სისტემის მდგომარეობის მცირე შემთხვევითი გადახრა მისი ყველაზე სააღბათო მდგომარეობიდან. ფლუქტუაციის მიზეზია ნაწილაკთა მოუნესრიგებელი სითბური მოძრაობა. სტატისტიკური ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ წონასწორულ სისტემაში ფლუქტუაციების განხორციელების სიხშირე უკუპროპორციულია სისტემაში ნაწილაკთა

რიცხვიდან აღებული კვადრატული ფესვისა: ფლუქტუაციების სიხშირე $\sim 1/\sqrt{N}$. მარტივი გაანგარიშებით დავრწმუნდებით, რომ თუ ჭურჭელში მოლეკულათა რიცხვი უახლოვდება ავოგადროს რიცხვს ($N \sim 10^{23}$),

მაშინ ასეთ სისტემაში ფლუქტუაციების განხორციელების ალბათობა დაახლოებით 10^{11} -ჯერ ნაკლები იქნება 3 მოლეკულის შემცველ სისტემასთან შედარებით (დაფიქსირებული ფიზიკური პირობებისთვის).

ფლუქტუაცია შეიძლება განვიხილოთ, როგორც გადახრა თერმოდინამიკის II კანონიდან. ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს დასკვნა: თუ სისტემაში ნაწილაკების რიცხვი საკმაოდ დიდია, მაშინ ფლუქტუაციების სიხშირე უკიდურესად დაბალია და ამ სისტემაში მოქმედებს თერმოდინამიკის II კანონი. თუკი სისტემაში ნაწილაკთა რიცხვი მცირეა, მაშინ ასეთ სისტემაში მნიშვნელოვანი ხდება გადახრები ამ კანონიდან. შემდგომ განვიხილავთ მხოლოდ ისეთ სისტემებს, რომლებიც შეიცავენ ნაწილაკთა დიდ რაოდენობას. ასეთი სისტემებისათვის თერმოდინამიკის II კანონი არა აბსოლუტურად, არამედ პრაქტიკულად ზუსტია.

სავარჯიშო:

100 ლ მოცულობის მქონე ჭურჭელში მოთავსებულია 1 მოლი აზოტი, რომლის ტემპერატურა და წნევა შესაბამისად შეადგენს 0°C და 200 ატმ. შეაფასეთ აირის აქროლადობის კოეფიციენტი.

პასუხი: $\gamma \approx 0,899$.

თერმოდინამიკის მესამე კანონი

თერმოდინამიკის I და II კანონების საფუძველზე შესაძლებელია განისაზღვროს თერმოდინამიკური პოტენციალებისა და ენტროპიის ცვლილებანი სხვადასხვა შექცევადი პროცესების დროს. რაც შეეხება ამ სიდიდეთა **აბსოლუტურ მნიშვნელობებს**, ისინი აღნიშნული კანონების ფარგლებში განუსაზღვრელნი რჩებიან. მახასიათებელ ფუნქციათა აბსოლუტური მნიშვნელობების დადგენა შესაძლებელი ხდება თერმოდინამიკის III კანონის დახმარებით. ეს უკანასკნელი ეხება თერმოდინამიკური სისტემის თვისებებს აბსოლუტური ნულის მახლობლად.

ვ. ნერნსტის ფორმულების მიხედვით, აბსოლუტური ნულის მახლობლად მიმდინარე შექცევადი პროცესების დროს იზოქორულ ან იზობარულ პირობებში ენტროპიის ცვლილება ნულს უტოლდება:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \tag{7.1}$$

- უფრო „თამამი“ აღმოჩნდა მ. პლანკის ფორმულები, რომელთა მიხედვითაც, **აბსოლუტური ნულის მახლობლად ინდივიდუალურ ნივთიერებათა სუფთა, იდეალური კრისტალები სენტროპიანულს უტოლდება:**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{კრ.} = 0 \tag{7.2}$$

პლანკის დებულებას ამყარებს საკითხის სტატისტიკური განხილვაც: როცა $T \rightarrow 0$, მაშინ ინდივიდუალური ნივთიერების იდეალურ კრისტალში ყველა მოლეკულა იმყოფება უდაბლეს ენერგეტიკულ დონეზე, ანუ ყველა ნაწილაკი მოთავსებულია ერთფაზურ უჯრედში (იხ. წინამდებარე ნახაზი). ამრიგად, ამ შემთხვევაში $(W)_{T \rightarrow 0} = 1$ და, (6.40) ფორმულის შესაბამისად, $S_0 = 0$.

პლანკის დებულების საფუძველზე შესაძლებელია განისაზღვროს მყარი კრისტალური სხეულების ენტროპიის აბსოლუტური მნიშვნელობები: მართლაც,

$$\Delta S_{კრ.} = S_T - S_0 ; S_T = S_0 + \Delta S_{კრ.}$$

ამ გამოსახულებაში (5.13) ტოლობის გათვალისწინება მოგვცემს:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \left[\frac{C_{კრ.}}{T} \right] dT \tag{7.3}$$

თერმოდინამიკის III კანონის თანახმად, იდეალური კრისტალებისათვის $S_0 = 0$; ამდენად, ენტროპიის აბსოლუტური მნიშვნელობისათვის გვექნება:

$$(S_T)_{კრ.} = \int_0^T \left[\frac{C_{კრ.}}{T} \right] dT . \tag{7.4}$$

- პლანკის დებულება საშუალებას იძლევა, გაკეთდეს გარკვეული დასკვნები კრისტალურ სხეულთა სითბოტევადობების შესახებ აბსოლუტური ნულის მახლობლად.

თუ $T \rightarrow 0$ და ამ პირობებში $C_{კრ}$ რჩება სასრულო სიდიდე, მაშინ (7.4) გამოსახულებაში ინტეგრალის ნიშნის ქვეშ ჩანერილი გამოსახულება იქნება უსასრულოდ დიდი სიდიდე, რაც სრულიად ეწინააღმდეგება პლანკის დებულებას. ამრიგად, თერმოდინამიკის III კანონიდან გამომდინარეობს, რომ იდეალური კრისტალებისათვის

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{C_{კრ}}{T} \right] = 0. \quad (7.5)$$

(7.5) ტოლობის შესრულებისათვის საჭიროა, რომ აბსოლუტური ნულის მახლობლად კრისტალების სითბოტევადობა (C_p ან C_V) მიისწრაფოდეს ნულისკენ; ამასთან, სითბოტევადობის ნულისკენ მიისწრაფება უნდა იყოს უფრო „სწრაფი“, ვიდრე პირდაპირპროპორციული დამოკიდებულება:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{კრ} = 0. \quad (7.6)$$

აღნიშნული დებულება სავსებით შეესაბამება სითბოტევადობის კვანტურ თეორიას; კერძოდ, დეზაის ფორმულას. (3.27) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ ძლიერ დაბალ ტემპერატურებზე კრისტალური სხეულებისათვის-

$$\frac{C_{კრ}}{T} = \left[\frac{464.5}{\theta^3} \right] T^2 = Const \cdot T^2$$

ანუ $\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{C_{კრ}}{T} \right] = 0$.

მიღებული გამოსახულება სავსებით შეესაბამება (7.5) ტოლობას. ამრიგად, სითბოტევადობათა დეზაის თეორია ლოგიკურად თანხვდება თერმოდინამიკის III კანონს.

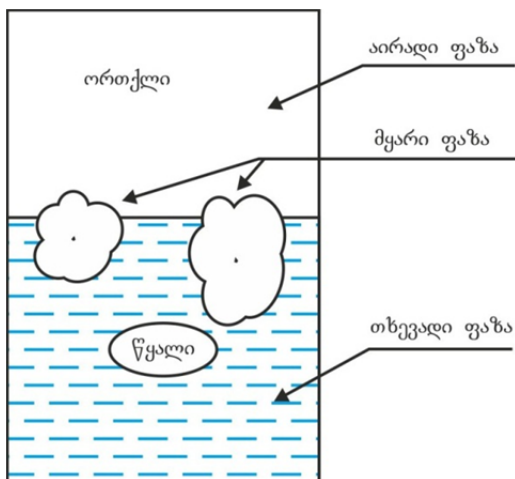
- უკიდურესად დაბალ ტემპერატურებზე სითბოტევადობის დახასიათებიდან გამომდინარეობს კიდევ ერთი საინტერესო დასკვნა. გავიხსენოთ, რომ სითბოტევადობა განსაზღვრავს ენერგიის იმ რაოდენობას, რომელიც შეიძლება, სხეულს წავართვათ მისი 1° -ით გასაცივებლად. თუკი აბსოლუტური ნულის მახლობლად $C_{კრ} \rightarrow 0$, ეს იმას ნიშნავს, რომ აღნიშნულ პირობებში შეუძლებელი ხდება სითბოგადაცემის გზით სხეულის შემდგომი გაცივება და მისი ტემპერატურის აბსოლუტურ ნულამდე დაწევა. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, შეუძლებელია ისეთი სითბური მანქანის აგება, რომელიც სასრულო რაოდენობის ციკლურ პროცესთა შესრულების გზით სხეულს ენერგიას წაართმევდა და გააცივებდა აბსოლუტურ ნულამდე. ამ დასკვნამ მიიღო **აბსოლუტური ნულის მიუღწევლობის პრინციპის** სახელწოდება და იგი განიხილება, როგორც თერმოდინამიკის III კანონის ერთ-ერთი ფორმულირება. სადღეისოდ მიღწეული ყველაზე დაბალი ტემპერატურა მიახლოებით შეადგენს $\sim 10^{-6} \text{ K}$.

ფაზური წონასწორობა

ნივთიერებები შეიძლება იმყოფებოდნენ სხვადასხვა (მყარ, თხევად, აირად) ფაზებში. ფაზური გარდაქმნები წარმოადგენენ ქიმიურ ნივთიერებათა ერთ-ერთ მნიშვნელოვან თვისებას, რის გამოც ამ გადასვლათა კანონზომიერებების შესწავლა შეადგენს ქიმიური თერმოდინამიკის კვლევის საგანს.

ფაზა ეწოდება თერმოდინამიკური სისტემის შემადგენელ ყველა ერთგვაროვანი ნაწილის ერთობლიობას, რომლებიც სისტემის დანარჩენი ნაწილებისგან გამიჯნულნი არიან გამყოფი ზედაპირით. მოცემული ფაზის შიგნით ყოველ „ნერტილში“ ქიმიური შედგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები ერთნაირია.

მაგალითად, თუ სისტემა შედგება წყალში მოტივტივე ყინულის ნაჭრებისა და მათ ზემოთ მყოფი წყლის ორთქლისაგან, მაშინ ყინულის ნაჭრების ერთობლიობა შეადგენს ერთ, მყარ ფაზას, წყალი – მეორე, თხევად ფაზას, ხოლო ორთქლი – მესამე, აირად ფაზას (იხ. № 19 ნახაზი).



ნახ. 19

ფაზა წარმოადგენს **მაკროწარმონაქმნს**, ე. ი. ის შედგება დიდი რაოდენობის ნაწილაკებისგან (მოლეკულებისგან). მხოლოდ ასეთ შემთხვევაში აქვს აზრი, ვისაუბროთ ფაზათა შორის გამყოფ ზედაპირზე. მიკროსისტემების შემთხვევაში ასეთი ზედაპირების არსებობაზე მსჯელობა შეუძლებელი ხდება და ფაზის ცნებაც აზრს კარგავს.

თუ სისტემა მოიცავს მხოლოდ ერთ ფაზას, მაშინ იგი იქნება **ჰომოგენური** (ასეთია, მაგალითად, ჭეშმარიტი ხსნარი, რომლის შესახებაც ქვემოთ გვექნება საუბარი). თუ სისტემა მრავალფაზიანია (მაგ., ნახაზზე წარმოდგენილი სისტემა), მაშინ იგი იქნება **ჰეტეროგენული**. ჰეტეროგენულ სისტემებში გვაქვს ფაზათა-შორისი გამყოფი ზედაპირები.

- სისტემის შედგენილობაში შემავალ ნივთიერებებს, რომელთაც შეუძლიათ დამოუკიდებლად არსებობა, უწოდებენ **შემადგენელ ნივთიერებებს**, ანდა **კომპონენტებს**. მაგალითად, სუფრის მარილის წყალხსნარის კომპონენტებია წყალი და ნატრიუმის ქლორიდი.

თერმოდინამიკაში განასხვავებენ შემადგენელ ნივთიერებათა საერთო რიცხვს და **დამოუკიდებელ კომპონენტთა რიცხვს – K**. თუ სისტემაში ქიმიური პროცესი არ მიმდინარეობს, მაშინ აღნიშნული ორი სიდიდე ერთმანეთს ემთხვევა. თუკი სისტემაში ხორციელდება ქიმიური რეაქცია, მაშინ წონასწორობის პირობებში – **K = შემადგენელ ნივთიერებათა რიცხვს მინუს ამ ნივთიერებათა წონასწორობის კონცენტრაციების (ან პარციალური წნევების) შემაკავშირებელ განტოლებათა რიცხვი**.

მაგალითად, თუ სისტემა შედგება სამი ნივთიერებისგან: N_2 , H_2 და NH_3 , მაშინ გარკვეული დროის შემდეგ დამყარდება წონასწორობა, რომლის დროსაც ამ ნივთიერებათა წონასწორობის კონცენტრაციები ერთმანეთთან დაკავშირებულნი იქნებიან მოქმედ მასათა კანონის შესაბამისად (აღნიშნულ კანონს მოგვიანებით გავეცნობით):

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = const . \quad (7.7)$$

ამრიგად, სისტემაში შემადგენელ ნივთიერებათა რიცხვი არის **3**, ხოლო წონასწორობის პირობებში დამოუკიდებელ კომპონენტთა რიცხვი უტოლდება:

$$K = 3 - 1 = 2 .$$

თუკი სისტემაში თავდაპირველად იმყოფებოდა მხოლოდ ამიაკი, მაშინ მისი დაშლის შედეგად დამყარებული წონასწორობის პირობებში წყალბადისა და აზოტის წონასწორობის კონცენტრაციათა თანაფარდობა ვერ იქნება ნებისმიერი: იგი უნდა დაემორჩილოს სტექიომეტრული განტოლებიდან მიღებულ შემდეგ თანაფარდობას:

$$\frac{[H_2]}{[N_2]} = \frac{3}{1} \quad (7.8)$$

ამრიგად, განსხვავებული გზით დამყარებულ წონასწორობის პირობებში შემადგენელ ნივთიერებათა კონცენტრაციების დამაკავშირებელ გამოსახულებათა რიცხვი უკვე შეადგენს **2**-ს ((7.7) და (7.8) თანაფარდობანი). ამდენად, მოცემულ შემთხვევაში **K = 3 – 2 = 1**.

- განვიხილოთ ჰეტეროგენული სისტემა, რომელიც შედგება **K** კომპონენტისაგან და მოიცავს **Φ** ფაზას. სისტემაში დამყარებული თერმოდინამიკური წონასწორობა გულისხმობს შემდეგს:

- (ა) **თერმული წონასწორობა;** ყოველი ფაზის ტემპერატურა უნდა იყოს ერთნაირი, რაც გამორიცხავს სითბური ენერგიის მიმოცვლას ფაზებს შორის.
- (ბ) ყოველი ფაზა უნდა იმყოფებოდეს **ერთნაირი წნევის ქვეშ.**
- (გ) შეწყვეტილი უნდა იყოს კომპონენტების ცალმხრივი გადასვლა ერთი ფაზიდან მეორეში.

შევნიშნავთ, რომ კომპონენტის უნარს, დატოვოს მოცემული ფაზა ფიზიკური ან ქიმიური გარდაქმნის გზით, რაოდენობრივად განსაზღვრავს ქიმიური პოტენციალი. ამრიგად ჭეშმარიტი წონასწორობისათვის აუცილებელია, რომ **თითოეული კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი ყველა ფაზაში იყოს ერთნაირი** (გასაგებია, რომ სხვადასხვა კომპონენტის ქიმიური პოტენციალები ერთმანეთისაგან განსხვავებული იქნება).

ყოველივე ზემოთქმულს შეიძლება მივცეთ მათემატიკური სახე:

$$\left. \begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(j)} = \dots = T^{(\Phi)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(j)} = \dots = p^{(\Phi)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(j)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)} \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(j)} = \dots = \mu_k^{(\Phi)} \end{aligned} \right\} \quad (7.9)$$

წარმოდგენილ ტოლობებში ქვედა ინდექსები შეესაბამება კომპონენტის ნომერს, ზედა ინდექსები კი – ფაზის ნომერს. მაგალითად, $\mu_i^{(j)}$ გამოსახულება აღნიშნავს i -ური კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს j -ურ ფაზაში.

ფაზათა წესი

ფაზათა წესი ერთმანეთთან აკავშირებს დამოუკიდებელ კომპონენტთა რიცხვს, ფაზათა რაოდენობასა და თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვს.

თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი F^* ახასიათებს იმ დამოუკიდებელ თერმოდინამიკურ პარამეტრთა რაოდენობას, რომელთა ცვლილებაც (გარკვეულ ფარგლებში) არ იწვევს წონასწორობის დარღვევას.

F^* სიდიდე შეიძლება შემდეგნაირად განვსაზღვროთ: იგი უტოლდება სისტემის მდგომარეობის განმსაზღვრელი თერმოდინამიკური პარამეტრების საერთო რიცხვს მინუს იმ მათემატიკურ განტოლებათა რიცხვი, რომლებიც ერთმანეთთან აკავშირებენ აღნიშნულ პარამეტრებს (ან მათ ცვლილებებს).

მრავალკომპონენტიან სისტემაში განმსაზღვრელ პარამეტრებად (ცვლადებად) შეიძლება მივიჩნიოთ **ტემპერატურა, წნევა და კომპონენტთა ქიმიური პოტენციალები**. თუ წონასწორულ ჰეტეროგენულ სისტემაში დამოუკიდებელ კომპონენტთა რიცხვია K , მაშინ პარამეტრების საერთო რიცხვი იქნება $(K+2)$. თითოეული ფაზის ფარგლებში T , P და μ_i პარამეტრების შექცევადი ცვლილებები ერთმანეთთან დაკავშირებულია გიბს-დიუჰემის განტოლებით:

$$-S^{(j)} dT + V^{(j)} dP = \sum_{i=1}^K n_i^{(j)} d\mu_i, \quad (7.10)$$

სადაც $j = 1, 2 \dots \Phi$.

აქ $S^{(j)}$, $V^{(j)}$ და $n_i^{(j)}$ წარმოადგენს ენტროპიას, მოცულობას და i -ური კომპონენტის მოლეკულის რიცხვს j -ური ფაზისათვის; Φ – ფაზათა რიცხვია სისტემაში. ყოველი (7.10) ტიპის განტოლება ზღუდავს თერმოდინამიკურ პარამეტრთა ცვლილებებს ნონასწორობის პირობებში, ასეთ შემზღუდავ გამოსახულებათა რაოდენობა კი უტოლდება ფაზათა Φ რიცხვს. ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, შეგვიძლია ჩავწეროთ:

$$f^* = K + 2 - \Phi. \quad (7.11)$$

მიღებული მარტივი გამოსახულება ასახავს გიბსის ცნობილ **ფაზათა წესს**, რომელიც გამოიყენება ჰეტეროგენული ნონასწორული სისტემების დასახასიათებლად. ამ წესის მიხედვით:

ნონასწორებაში მყოფ ჰეტეროგენულ თერმოდინამიკურ სისტემაში თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი უდრის დამოუკიდებელ კომპონენტთა რაოდენობას პლუს ორი და მინუს ფაზათა რიცხვი.

თუ სისტემის ნონასწორებაზე გავლენას ახდენს გარეშე ელექტრული ველი, მაშინ მისი დაძაბულობა განისაზღვრება, როგორც კიდევ ერთი დამოუკიდებელი ცვლადი; მაშინ ფაზათა წესი მიიღებს შემდეგ სახეს: $f^* = K + 3 - \Phi$.

ფაზათა წესის გამოყენებისას იგულისხმებოდა, რომ ყველა კომპონენტს შეუძლია შეუზღუდავად გადასვლა ერთი ფაზიდან მეორეში და პირიქით. წინააღმდეგ შემთხვევაში (7.11) გამოსახულება ძალას კარგავს.

- შევნიშნავთ, რომ f^* სიდიდე არ უნდა ავურიოთ მექანიკაში ცნობილ თავისუფლების ხარისხთა i რიცხვთან, რომლითაც ვისარგებლეთ სითბოტევადობათა კლასიკური თეორიის განხილვისას (იხილე ლექცია № 3).

ერთკომპონენტიანი სისტემები. წყლის მდგომარეობის დიაგრამა

ერთკომპონენტიანი სისტემის მარტივი მაგალითია ქიმიურად სუფთა ინდივიდუალური ნივთიერება, რომელიც ერთდროულად წარმოქმნის რამდენიმე ფაზას. ასეთ შემთხვევაში $K=1$ და, ფაზათა წესის მიხედვით, გვექნება :

$$f^* = 3 - \Phi. \quad (7.12)$$

ფიზიკური შინაარსის მიხედვით, თერმოდინამიკური თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი არ არის უარყოფითი სიდიდე: $f^* \geq 0$. ამის გათვალისწინებით, (7.12) ტოლობიდან ვიღებთ:

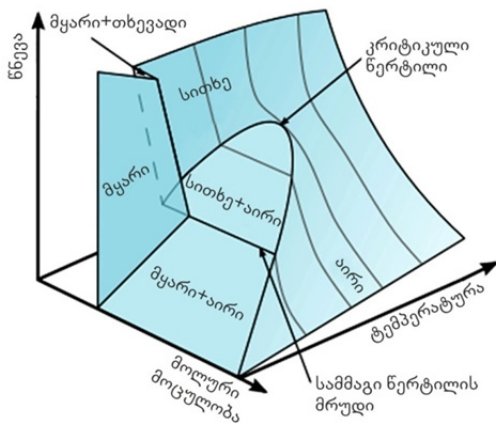
$$3 - \Phi \geq 0; \text{ ანუ: } \Phi \leq 3.$$

ეს იმას ნიშნავს, რომ შეუძლებელია, ნონასწორებაში მყოფ ერთკომპონენტიან სისტემაში ერთდროულად იმყოფებოდეს 3-ზე მეტი ფაზა. მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტული მასალა ადასტურებს ამ დებულებას.

- ნონასწორებაში მყოფ მრავალფაზიან თერმოდინამიკურ სისტემაში ფაზათა თანაარსებობის პირობები შეიძლება გრაფიკულად გამოსახოს სპეციალური **ფაზური** (ან მდგომარეობის) **დიაგრამების** სახით. ეს უკანასკნელნი სისტემის

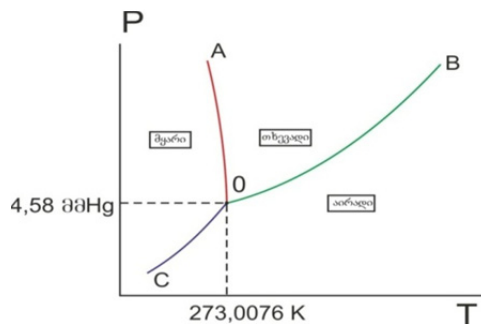
წონასწორულ მდგომარეობათა გეომეტრიული ასახვაა ამ მდგომარეობათა განმსაზღვრელი პარამეტრების (ტემპერატურა, წნევა, მოლური მოცულობა, კომპონენტთა კონცენტრაციები, გარეშე ველის დაძაბულობა) სხვადასხვა მნიშვნელობის პირობებში. ამრიგად, მდგომარეობის დიაგრამა იძლევა ინფორმაციას სისტემის ფაზური შედგენილობის შესახებ მდგომარეობის განმსაზღვრელი პარამეტრების სხვადასხვა მნიშვნელობის დროს.

- ერთკომპონენტიანი სისტემებისათვის ასეთი დიაგრამა წარმოადგენს სამგანზომილებიან სივრცით ფიგურას, რომელიც აგებულია მართკუთხა კოორდინატებში „ტემპერატურა-წნევა-მოლური მოცულობა“. №20 ნახაზზე ნაჩვენებია მდგომარეობის სამგანზომილებიანი დიაგრამა წყლისთვის.



ნახ. 20-ა

ხშირად განიხილება ამ ფიგურის პროექცია საკოორდინატო სიბრტყეზე „ $T - P$ “ კოორდინატებში. ქვემოთ № 20-ბ ნახაზზე წარმოდგენილია წყლის მდგომარეობის ბრტყელი დიაგრამა.



ნახ. 20-ბ

დიაგრამაზე აღებულ ნებისმიერ წერტილს, რომლის კოორდინატებიც განსაზღვრავს სისტემის წონასწორულ მდგომარეობას, უწოდებენ ფიგურატიულ წერტილს.

ყურადღებას იპყრობს ე.წ. **სამმაგი O – წერტილი**, საიდანაც გამოდის სამი მრუდი: **OA** – მრუდს ეწოდება **ლობის მრუდი**; მასზე აღებული ნებისმიერი წერტილი შეესაბამება ცინულსა და წყალს შორის წონასწორულ მდგომარეობას. **OB** მრუდს ეწოდება **აორთქლების მრუდი**; მასზე აღებული ნებისმიერი წერტილი შეესაბამება წონასწორულ მდგომარეობას წყალსა და ორთქლს შორის. დაბოლოს, **OC** მრუდს უწოდებენ **აქროლების** (სუბლიმაციის) **მრუდს**; მასზე აღებული ნებისმიერი წერტილი შეესაბამება წონასწორულ მდგომარეობას ცინულსა და ორთქლს შორის.

O წერტილი, რომელშიც თავს იყრის სამივე მრუდი, ასახავს წონასწორულ მდგომარეობას სამივე ფაზას შორის; აქედანვე მომდინარეობს მისი სახელწოდებაც.

OC მრუდი აღწერს ცინულის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. რაც შეეხება **OB** მრუდს, იგი აღწერს წყლის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. ეს მრუდი იწყება სამმაგ წერტილში (კოორდინატებით $t_0 = 0,0076^{\circ}\text{C}$, $P_0 = 4,58 \text{ მმ.ვწ. სვ.}$) და მთავრდება ე.წ. **კრიტიკულ წერტილში** (კოორდინატებით $t_{კრ} = 374^{\circ}\text{C}$, $P_{კრ} = 218 \text{ ატმ.}$). კრიტიკული მდგომარეობა ხასიათდება იმით, რომ აქ აღარ არის განსხვავება თხევად და აირად ფაზებს შორის, ხოლო სითხის ზედაპირული დაჭიმულობა ნულს უტოლდება.

აღნიშნული სამი მრუდი საკოორდინატო სიბრტყეს ყოფს სამ ნაწილად, რომლებიც შეესაბამებიან მყარ, თხევად და აირად მდგომარეობებს. თითოეული ამ უბნის შიგნით აღებული ნებისმიერი წერტილი შეესაბამება სისტემის ისეთ მდგომარეობას, როდესაც თერმოდინამიკურად მდგრადია მხოლოდ ერთი ფაზა. ასეთ შემთხვევაში $\Phi = 1$ და (7.12) გამოსახულებიდან ვიღებთ: $f^* = 3 - 1 = 2$. ეს იმას ნიშნავს, რომ თითოეული ამ უბნის ფარგლებში შესაძლებელია წნევისა და ტემპერატურის, როგორც ორი დამოუკიდებელი პარამეტრის, მნიშვნელობათა ერთდროული ცვლილება ისე, რომ წონასწორობა არ დაირღვეს, ანუ -შესაბამისი ფაზა არ გაქრეს.

- როგორც აღნიშნა, **OA**, **OB** და **OC** მრუდების წერტილები ასახავს ორი მოსაზღვრე ფაზის ერთდროულ და წონასწორულ თანაარსებობას. აქედან გამომდინარე, ამ მრუდებისათვის $\Phi = 2$ და $f^* = 3 - 2 = 1$. ეს იმას ნიშნავს, რომ მრუდების გასწვრივ შეგვიძლია, ნებისმიერად ვცვალოთ მხოლოდ ერთი პარამეტრის (წნევის ან ტემპერატურის) მნიშვნელობა. მეორე პარამეტრის ნებისმიერად ცვლილება აღარ შეიძლება: იგი უნდა იცვლებოდეს მრუდის შესაბამისად, მხოლოდ ამ პირობებშია შესაძლებელი ორ ფაზას შორის წონასწორობის შენარჩუნება. წინააღმდეგ შემთხვევაში ფაზათა შორის წონასწორობა დაირღვევა და ერთ-ერთი ფაზა აუცილებლად გაქრება.

რაც შეეხება სამმაგ **O**-წერტილს, აქ ერთმანეთს ესაზღვრება სამივე ფაზის შესაბამისი უბნები, ე.ი. შესაბამის მდგომარეობაში სამივე ფაზა ერთმანეთთან თერმოდინამიკურ წონასწორობაშია. ეს იმას ნიშნავს, რომ ამ შემთხვევაში $\Phi = 3$ და $f^* = 3 - 3 = 0$. ასეთი შედეგი მიუთითებს იმაზე, რომ **სამივე ფაზის წონასწორული თანაარსებობა შესაძლებელია მხოლოდ ერთადერთ მდგომარეობაში**; საკმარისია, შევცვალოთ წნევა ან ტემპერატურა (ან ორივე ერთად), რომ ეს წონასწორობა დაირღვევა და ერთი ან ორი ფაზა აუცილებლად გაქრება.

- თერმოდინამიკური სისტემის ისეთ წონასწორულ მდგომარეობას, რომელსაც შეესაბამება თავისუფლების **2** ხარისხი, უწოდებენ **ბივარიანტულ** მდგომარეობას. თუ მას შეესაბამება თავისუფლების **1** ხარისხი, მაშინ **მონოვარიანტულს**. თუ წონასწორულ მდგომარეობას თავისუფლების ხარისხები არ გააჩნია, მაშინ იგი იქნება **ინვარიანტული**. გასაგებია, რომ ფაზურ დიაგრამაზე მყარი, თხევადი და აირადი მდგომარეობები ბივარიანტულია, მათი შესაბამისი უბნების გამყოფი მრუდები – მონოვარიანტული, ხოლო სამმაგი წერტილი შეესაბამება ინვარიანტულ მდგომარეობას.

№ 20-ბ დიაგრამაზე ლღობის **0A** მრუდი ოდნავ გადახრილია მარცხნივ. ეს იმას ნიშნავს, რომ წნევის გადიდებით ყინულის ლღობის ტემპერატურა მცირდება. ასეთი დამოკიდებულება წარმოადგენს **წყლის ანომალიას** და იგი აიხსნება ყინულის კრისტალური მესრის სტრუქტურის თავისებურებებით (მსგავსი თვისება ახასიათებს ბისმუტსაც). ნივთიერებათა აბსოლუტური უმრავლესობისათვის წნევის გადიდებით ლღობის ტემპერატურაც იზრდება, რაც იმას ნიშნავს, რომ ლღობის მრუდი ასეთ შემთხვევებში გადახრილია მარჯვნივ.

სავარჯიშოები:

- (1) ერთი მოლი ვერცხლის იოდიდის აბსოლუტური ენტროპია **15K** ტემპერატურაზე შეადგენს **1,5კალ / (K · მოლი)**. დებაის თეორიის საფუძველზე შეაფასეთ ამ მარილის მოლური ენტროპია **20K** ტემპერატურაზე.

ამოხსნა: (3.27) და (7.4) ფორმულების საფუძველზე შეგვიძლია, დავწეროთ:

$$S(20 K) = S(15K) \left(\frac{20}{15}\right)^3 = 1,5 \left(\frac{20}{15}\right)^3 = 3,555 \left(\frac{\text{კალ}}{K \cdot \text{მოლი}}\right) = 14,874 \text{ჯ} / (K \cdot \text{მოლი})$$

- (2) განსაზღვრეთ იმ ფაზათა მაქსიმალური რიცხვი, რომლებიც შესაძლებელია, ერთმანეთთან თერმოდინამიკურ წონასწორობაში იმყოფებოდნენ მუდმივი წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ერთ-, ორ- და სამკომპონენტიან სისტემებში.

პასუხი: (ა) $\Phi = 3$; (ბ) $\Phi = 4$; (გ) $\Phi = 5$.

- (3) დაადგინეთ თავისუფლების ხარისხთა რიცხვი შემდეგი წონასწორული თერმოდინამიკური სისტემებისათვის:

- (ა) S (რომბული) $\rightleftharpoons S$ (მონოკლინური) $\rightleftharpoons S$ (ორთქლი)
- (ბ) S (თხევადი) $\rightleftharpoons S$ (ორთქლი)
- (გ) S (რომბული)

პასუხი: (ა) $f^* = 0$ (ინვარიანტული სისტემა)

(ბ) $f^* = 1$ (მონოვარიანტული სისტემა)

(გ) $f^* = 2$ (ბივარიანტული სისტემა)

ლექცია № 8

კლაპეირონ-კლაუზიუსის განტოლება პირველი გვარის ფაზური გარდაქმნებისათვის

ფაზური გარდაქმნა წარმოადგენს ნივთიერების გადასვლას ერთი ფაზიდან მეორეში, გარეშე პირობების (წნევა, ტემპერატურა) შეცვლის დროს. წნევის ან ტემპერატურის იმ მნიშვნელობას, რომელზედაც ხდება ფაზური გარდაქმნა, უწოდებენ **გადასვლის წერტილს**. მაგალითად, თუ ერთკომპონენტიანი სისტემის მდგომარეობის დიაგრამაზე დავაფიქსირებთ წნევას $P=1$ ატმ., მაშინ ადვილად განისაზღვრება ნივთიერების ლღობისა და დუღილის წერტილები (ანუ ტემპერატურები), როგორც ეს ნაჩვენებია № 21 ნახაზზე.

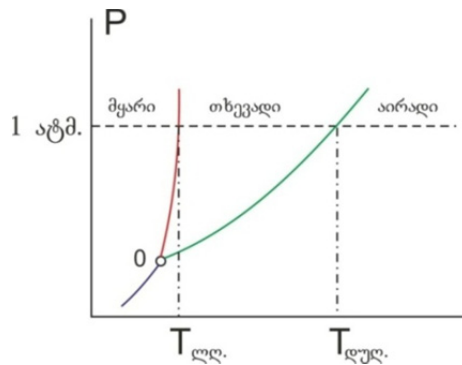
განასხვავებენ I და II გვარის ფაზურ გარდაქმნებს. **I გვარის წონასწორული ფაზური გარდაქმნისას** გიბსის პოტენციალი უცვლელი რჩება (იზობარული გადასვლის პირობებში); სამაგიეროდ, ნახტომისებურად იცვლება ენტროპიისა და ნივთიერების მოლური მოცულობის მნიშვნელობანი. ამრიგად, I გვარის წონასწორული ფაზური გარდაქმნის პირობებია:

$$\Delta G = 0; \Delta S \neq 0; \Delta V_m \neq 0 \quad (8.1)$$

წონასწორული (შექცევადი) ფაზური გარდაქმნა გულისხმობს იმას, რომ ორივე ფაზა ერთმანეთთან იმყოფება თერმოდინამიკურ წონასწორობაში და ერთსა და იმავე პირობებში ერთდროულად ხორციელდება ორმხრივი გადასვლები:

$$(ფაზა-A) \Leftrightarrow (ფაზა-B)$$

მაგალითად, ლღობის წერტილში წონასწორობის დროს ერთდროულად მიმდინარეობს როგორც კრისტალის ლღობა, ისე სითხის გამოკრისტალება.



ნახ. 21

განვიხილოთ 1 მოლი ნივთიერების შექცევადი გადასვლა **A** და **B** ფაზებს შორის, როდესაც სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება. გადასვლა ხორციელდება ტემ-

პერატურისა და წნევის უსასრულოდ მცირე ინტერვალებში ($T, T+dT$) და ($P, P+dP$). ჩვენერთ (6.11) ტიპის გამოსახულებანი ორივე ფაზისათვის:

$$dG_A = -S_A dT + V_A dP$$

$$dG_B = -S_B dT + V_B dP$$

აქ S და V წარმოადგენს ენტროპიისა და მოლური მოცულობის მნიშვნელობებს თითოეული ფაზისათვის. მეორე ტოლობას გამოვაკლოთ პირველი ტოლობა:

$$dG_B - dG_A = d(\Delta G) = -\Delta S dT + \Delta V dP \quad (8.2)$$

(8.1) პირობის მიხედვით, $d(\Delta G)=0$, საიდანაც ვიღებთ:

$$-\Delta S dT + \Delta V dP = 0,$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}} \quad (8.3)$$

ΔS ახასიათებს ნივთიერების მოლური ენტროპიის ცვლილებას ფაზური გარდაქმნის დროს. რადგან წნევისა და ტემპერატურის ცვლილებანი მოცემულ შემთხვევაში უსასრულოდ მცირეა, შეგვიძლია ვისარგებლოთ (5.12) გამოსახულებით, რის შემდეგაც (8.3) ტოლობა მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V}} \quad (8.4)$$

(8.3) და (8.4) გამოსახულებანი წარმოადგენს **კლაპეირონის განტოლებებს I გვარის შექცევადი ფაზური გარდაქმნებისათვის**. ისინი აღწერენ გადასვლის ნონანსორული წნევის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე (ანდა პირიქით) და მათ ხშირად იყენებენ ნივთიერებათა აგრეგატული მდგომარეობების ცვლილების რაოდენობრივი დახასიათებისათვის. აქ λ წარმოადგენს ფაზური გარდაქმნის „**ფარულ**“ სითბოს, ხოლო ΔV – ნივთიერების მოლური მოცულობის ცვლილებას ფაზური გარდაქმნისას:

$$\Delta V = V_B - V_A.$$

- თუ განიხილება სითხის დუღილი, მაშინ კლაპეირონ-კლაუზიუსის განტოლებით შეიძლება აღინეროს დუღილის ტემპერატურის დამოკიდებულება გარე წნევაზე. ამ შემთხვევაში λ იქნება სითხის აორთქლების მოლური სითბო დუღილის წერტილში, ხოლო $\Delta V = V(\text{ორთქლი}) - V(\text{სითხე})$.

დუღილის შემთხვევაში $\Delta V > 0$. ასევე დადებითია სითხის მიერ შთანთქმული სითბოც ($\lambda > 0$). ამდენად, $(dP/dT)_{\text{დუღ}} > 0$. ეს იმას ნიშნავს, რომ რაც მეტია გარე წნევა, მით მაღალ ტემპერატურაზე დუღს სითხე. შესაბამისად, რაც უფრო დაბალია წნევა, მით დაბალ ტემპერატურაზე ადუღდება სითხე. ეს მოვლენა კარგად ცნობილია მთამსვლელებისათვის.

- თუ განიხილება კრისტალური სხეულის ღლიობა, მაშინ λ იქნება კრისტალის ღლიობის მოლური სითბო, ხოლო $\Delta V = V(\text{სითხე}) - V(\text{კრისტალი})$.

ნივთიერებათა აბსოლუტური უმრავლესობისათვის $\Delta V > 0$, რადგან მყარ ფაზაში მათი სიმკვრივე უფრო მეტია თხევად ფაზასთან შედარებით და, ამდენად, თხევადი ფაზის მოლური მოცულობა აღემატება შესაბამისი მყარი ფაზის მოლურ მოცულობას. მეორე მხრივ, $\lambda > 0$, რაც იმას ნიშნავს, რომ ნივთიერებათა უმრავლესობისათვის $(dP/dT)_{\text{ლობ}} > 0$. აქედან გამომდინარეობს, რომ ფაზურ დიაგრამაზე ლლობის მრუდი უმეტეს შემთხვევაში დახრილია მარჯვნივ: რაც მეტია გარე წნევა, მით უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ლღვება კრისტალი. წყალი, ბისმუტი და ზოგიერთი სხვა ნივთიერება, ამ მხრივ, წარმოადგენს გამონაკლისებს: მათთვის მყარი ფაზის სიმკვრივე ნაკლებია თხევად ფაზასთან შედარებით, რის გამოც $\Delta V < 0$. მეორე მხრივ, $\lambda > 0$, საიდანაც გამოდის, რომ ასეთ შემთხვევაში $(dP/dT)_{\text{ლობ}} < 0$. ამის შედეგად აღნიშნული ნივთიერებებისათვის მდგომარეობის დიაგრამაზე ლლობის მრუდი გადახრილია მარცხნივ: რაც მეტია გარე წნევა, მით უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ლღვება ყინული და ბისმუტი. აღსანიშნავია, რომ ასეთი ანომალია უდევს საფუძვლად ყინულზე ციგურებით იოლ სრიალს.

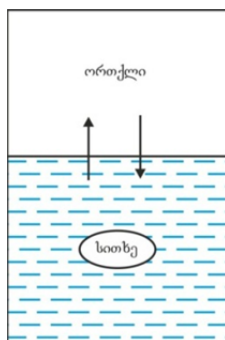
- რაც შეეხება II გვარის ფაზურ გარდაქმნებს, ისინი აკმაყოფილებს შემდეგ პირობებს:

$$\Delta G = 0, \Delta S = 0, \Delta V_m = 0.$$

II გვარის ფაზურ გარდაქმნებზე მიუთითებს თხევადი ჰელიუმისა და კრისტალური შაბიამნის სიტბოტევადობათა ანომალური ტემპერატურული დამოკიდებულებანი, ზოგიერთი მეტალის გადასვლა ზეგამტარ მდგომარეობაში დაბალ ტემპერატურებზე ... და სხვ.

სითხის ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურული დამოკიდებულება

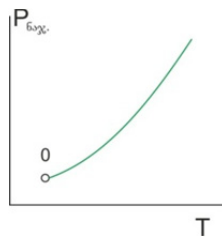
განვიხილოთ დახშული ჭურჭელი, რომელშიც იმყოფება სითხე (ან მყარი სხეული), ხოლო მის ზემოთ – იმავე ქიმიური შედგენილობის ორთქლი, როგორც ეს ნაჩვენებია №22 ნახაზზე. გარკვეული დროის შემდეგ ასეთ სისტემაში დამყარდება წონასწორული მდგომარეობა: დროის ერთეულში რამდენი მოლეკულაც გადავა თხევადიდან აირად ფაზაში, იმდენივე დაბრუნდება უკან.



ნახ. 22

ნაჯერი ენოდება ისეთ ორთქლს, რომელიც თერმოდინამიკურ წონასწორობაშია იმავე ქიმიური შედგენილობის მქონე სითხესთან (ან მყარ ფაზასთან).

ასეთი თერმოდინამიკური წონასწორობა შეიძლება მიღწეული იყოს სითხის არსებობის მთელს ტემპერატურულ ინტერვალში – სამმაგი წერტილიდან კრიტიკულ წერტილამდე. ნაჯერი ორთქლის წნევა დამოკიდებულია ნივთიერების ქიმიურ შედგენილობაზე, აგრეთვე ტემპერატურაზე. ტემპერატურის გადიდებით ნაჯერი ორთქლის წნევა მკვეთრად იზრდება, როგორც ეს ნაჩვენებია № 23 ნახაზზე.



ნახ. 23

სითხის აორთქლება (ან მყარი სხეულის აქროლება) მიეკუთვნება I გვარის ფაზურ გარდაქმნებს; ამდენად, ამ პროცესის აღწერისათვის შეიძლება ვისარგებლოთ კლაპეირონის (8.4) განტოლებით. მასში უნდა გავითვალისწინოთ, რომ $\Delta V = V_{\text{ორთქლ}} - V_{\text{სითხ}}$ ვინაიდან $V_{\text{ორთქლ}} \gg V_{\text{სითხ}}$ (ან $V_{\text{ორთქლ}} \gg V_{\text{მყ}}$), ამდენად, კონდენსირებული ფაზის მოლური მოცულობა შეგვიძლია, საკმარისი სიზუსტით უგულებელვყოთ ორთქლის მოლურ მოცულობასთან შედარებით. ამის შემდეგ გვრჩება:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot V_{\text{ორთქლ}}} \quad (8.5)$$

აქ P არის ნაჯერი ორთქლის წნევა T ტემპერატურაზე, ხოლო λ – აორთქლების მოლური სითბო იმავე ტემპერატურაზე. სიმარტივისათვის ჩავთვალოთ, რომ ორთქლი ემორჩილება იდეალური აირის კანონებს, მაშინ ორთქლის მოლური მოცულობა ეიძლება გამოისახოს (1.1) განტოლების დახმარებით:

$$V_{\text{ორთქლ}} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

ამ ტოლობის ჩასმა (8.5) განტოლებაში მოგვცემს:

$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}} \quad (8.6)$$

მიღებული გამოსახულება წარმოადგენს **კლაპეირონ-კლაუზიუსის განტოლებას**. იგი დიფერენციალური ფორმით აღწერს ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. როგორც ვხედავთ, ამ დამოკიდებულების „მგრძნობიარობას“ განსაზღვრავს აორთქლების მოლური სითბო: რაც მეტია λ , მით უფრო სწრაფად იზრდება ნაჯერი ორთქლის წნევა ტემპერატურის მომატებისას.

(8.6) გამოსახულება შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი ფორმითაც:

$$d \ln P = \frac{\lambda}{RT^2} dT$$

საიდანაც ინტეგრირებით გვექნება:

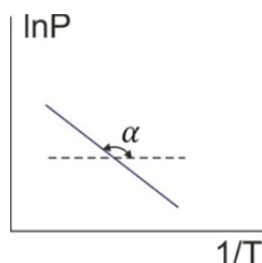
$$\ln P = \frac{1}{R} \int \frac{\lambda}{T^2} dT + const. \quad (8.7)$$

აქ შეგვიძლია, განვიხილოთ ორი შემთხვევა:

- (ა) ტემპერატურათა მცირე ინტერვალში აორთქლების მოლური სითბო მიახლოებით შეგვიძლია, მუდმივად მივიჩნიოთ, ე.ი. λ შეიძლება გავიტანოთ ინტეგრალის ნიშნის გარეთ:

$$\ln P \approx \frac{\lambda}{R} \int \frac{dT}{T^2} + const = -\frac{\lambda}{RT} + const. \quad (8.8)$$

როგორც ვხედავთ, აღნიშნულ პირობებში ნაჯერი ორთქლის წნევის ლოგარითმი წარმოადგენს აბსოლუტური ტემპერატურის შებრუნებული სიდიდის დაღმავალ წრფივ ფუნქციას (ექსპერიმენტული მონაცემები ხშირად ადასტურებს ამ დასკვნას). ცდისეული მონაცემების მიხედვით აგებული წრფის დახრილობიდან ადვილად შეფასდება აორთქლების მოლური სითბო (იხ. ნახაზი № 24).



$$\boxed{\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\lambda}{R}}$$

ნახ. 24

λ სიდიდის მიახლოებითი შეფასებისათვის საკმარისია, ვიცოდეთ ნაჯერი ორთქლის წნევის მნიშვნელობები ორ ტემპერატურაზე: T_1 და T_2 . ჩავწეროთ (8.8) ტიპის გამოსახულებები აღნიშნული ტემპერატურებისათვის:

$$\ln P_1 = \frac{\lambda}{RT_1} + const., \ln P_2 = \frac{\lambda}{RT_2} + const.$$

თუ მეორე გამოსახულებას გამოვაკლებთ პირველს, მარტივი მათემატიკური გარდაქმნების შემდეგ გვექნება:

$$\ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right] = \frac{\lambda}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right].$$

აქედან მარტივად განისაზღვრება აორთქლების მოლური სითბო:

$$\lambda = R \left[\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right]. \quad (8.9)$$

მეორე მხრივ, თუ ცნობილია აორთქლების მოლური სითბო და ნაჯერი ორთქლის წნევა რომელიმე ერთ ტემპერატურაზე, მაშინ (8.9) გამოსახულების მიხედვით შეიძლება, შეფასდეს P წნევის მნიშვნელობა სხვა ტემპერატურაზეც.

(ბ) ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში ზუსტი გამოთვლების ჩასატარებლად საჭიროა აორთქლების მოლური სითბოს ტემპერატურული დამოკიდებულების გათვალისწინება. ამ მიზნით, ვისარგებლოთ კირხჰოფის (4.13) ფორმულის ანალოგიური გამოსახულებით, რომელშიც ინტეგრირების ქვედა ზღვარია აბსოლუტური ნული:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T \Delta C_p dT. \quad (8.10)$$

აქ λ_0 არის აორთქლების სითბოს ექსტრაპოლირებული მნიშვნელობა, როდესაც $T \rightarrow 0$. რაც შეეხება ΔC_p სიდიდეს, იგი წარმოადგენს ნაჯერი ორთქლისა და იმავე შედგენილობის სითხის მოლურ სითბოტევადობათა სხვაობას T ტემპერატურაზე: $\Delta C_p = C_p$ (ორთქლი) - C_p (სითხე). (8.11) (8.10) და (8.11) გამოსახულებათა გათვალისწინება (8.7) ტოლობაში გვაძლევს:

$$\ln P = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + const. \quad (8.12)$$

ხშირად ნატურალური ლოგარითმიდან გადადიან ათობით ლოგარითმზე. ამ მიზნით, (8.12) ტოლობის ორივე მხარე უნდა გაიყოს გადამყვან კოეფიციენტზე **2,3**; შედეგად ვიღებთ:

$$\lg P = -\frac{\lambda_0}{2,3 RT} + \frac{1}{2,3 R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + J. \quad (8.13)$$

მიღებულ გამოსახულებაში $J = const/2,303$ და მას უწოდებენ **ქიმიურ მუდმივას**. $\lg P = f(T)$ ფუნქციის საბოლოო სახე დამოკიდებულია იმაზე, თუ რომელი კონკრეტული ფორმულით აღინერება ΔC_p სიდიდის ტემპერატურული დამოკიდებულება. ხშირად, ამ მიზნით, გამოიყენება (3.29) ტიპის ემპირიული მრავალწევრები.

სავარჯიშოები:

(1) ატმოსფერულ წნევაზე ბენზოლის ლღობის ტემპერატურაა **5,49 °C**. თხევადი და მყარი ბენზოლის მოლურ მოცულობებს შორის სხვაობა შეადგენს **10,28 სმ³/მოლი**. რომელ ტემპერატურაზე გალღვება ბენზოლი **100** ატმოსფერო წნევის პირობებში? ბენზოლის ლღობის ხვედრითი სითბო უტოლდება **125,7 ჯ/გ**.

ამოხსნა: $M(C_6H_6) = 78$ გ / მოლი. დანარჩენი ფიზიკური სიდიდეები გამოვსახოთ SI – სისტემის ერთეულებით:

$$T(\text{ლობა}) = 273 + 5,49 = 278,49 \text{ K}; \Delta V = 10,28 \text{ სმ}^3 / \text{მოლი} \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,028 \cdot 10^{-5} (\text{მ}^3 / \text{მოლი});$$

$$\text{ლობის მოლური სითბო } \lambda = 125,7 \cdot 78 = 9804,6 \text{ (ჯ / მოლი)} .$$

$$\Delta P = 100 - 1 = 99 \text{ (ატმ)} = 99 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,0029 \cdot 10^7 \text{ (ნ / მ}^2\text{)}.$$

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\lambda}{T \cdot \Delta V}; \Delta T = \frac{T \cdot \Delta P \cdot \Delta V}{\lambda} = 2,93 \text{ (K)};$$

$$\text{აქედან, ბენზოლის ლობის სითბო } 100 \text{ ატმოსფერო წნევაზე } T^* = 278,49 + 2,93 = 281,42 \text{ (K)} = 8,42 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

(2) ნორმალური ატმოსფერული წნევის პირობებში (760 მმ.ვწ.სვ.) წყლის დუღილისას (100 °C) მისი აორთქლების ხვედრითი სითბო შეადგენს 2 258,4ჯ/გ. განსაზღვრეთ წყლის ნაჯერი ორთქლის წნევა, თუ ტემპერატურა დაინევს 1°C -ით.

პასუხი: $P = 733,7$ მმ. ვწ. სვ.

ხსნარების ზოგადი დახასიათება

კარგად არის ცნობილი ხსნარების როლი მეცნიერულ გამოკვლევებში, ქიმიურ მრეწველობასა თუ ყოფაცხოვრებაში. ეს გარემოება განაპირობებს ხსნართა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის დიდ მნიშვნელობას. ჩვენ განვიხილავთ ხსნარების ზოგიერთ თვისებურებას ქიმიური თერმოდინამიკის თვალსაზრისით.

შევისწავლით ე.წ. **ჭეშმარიტ ხსნარებს**, რომლებიც წარმოადგენს ერთფაზიან ჰომოგენურ სისტემებს. რაც შეეხება კოლოიდურ ხსნარებს, ისინი მიეკუთვნება მიკროჰეტეროგენულ სისტემებს და მათი თვისებურებანი განიხილება კოლოიდური ქიმიის კურსში.

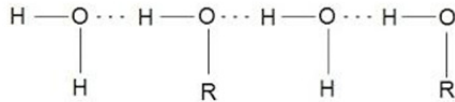
ჭეშმარიტი ხსნარი (შემდგომში – უბრალოდ ხსნარი) წარმოადგენს ორი ან მეტი კომპონენტისაგან წარმოქმნილ ცვლადი შედგენილობის მქონე თერმოდინამიკურად მდგრად ერთფაზიან სისტემას, რომელიც შედგება გამხსნელისაგან, გახსნილი ნივთიერებისაგან (ან ნივთიერებებისგან) და მათი შესაძლო ურთიერთქმედების პროდუქტებისაგან.

არსებობს აირადი, თხევადი და მყარი ხსნარები. აირადი ხსნარის კარგი მაგალითია ჰაერი, რომელიც არ შეიცავს მტვრის ნაწილაკებსა და წყლის წვეთებს. თხევადი ხსნარია საქაროზის წყალხსნარი, ხოლო მყარ ხსნარებს მიეკუთვნება მეტალთა ერთფაზიანი შენადნობები (მაგალითად, სპილენძ-ნიკელის შენადნობი). ჩვენ ძირითადად განვიხილავთ თხევად ხსნარებს.

ხსნარებს უჭირავთ შუალედური მდგომარეობა მექანიკურ ნარევებსა და ქიმიურ ნაერთებს შორის. ნარევებთან ხსნარების მსგავსება გამოიხატება იმით, რომ ხშირად შესაძლებელი ხდება ხსნარის შემადგენელი კომპონენტების ერთმანეთისაგან დაცილება. მეორე მხრივ, ხსნარის წარმოქმნას შეიძლება ახლდეს სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა; გარდა ამისა, ხსნარებისათვის დამახასიათებელია ნაჯერობის წერტილის არსებობა. ყოველივე ამით ხსნარები ემსგავსება ქიმიურ ნაერთებს.

- ხსნარის შემადგენელი კომპონენტებიდან ერთ-ერთია **გამხსნელი**, ხოლო დანარჩენი **გახსნილი ნივთიერებებია**. თუ ყველა კომპონენტი იმყოფება ერთსა და იმავე ფაზაში, მაშინ გამხსნელად მიიჩნევენ იმ კომპონენტს, რომელიც ყველაზე მეტი რაოდენობითაა სისტემაში (ჰაერში გამხსნელად მიიჩნევა აზოტი). თუკი კომპონენტები იმყოფებიან სხვადასხვა ფაზებში, მაშინ გამხსნელად მიიჩნევა ის კომპონენტი, რომელიც ხსნარის წარმოქმნისას აგრეგატულ მდგომარეობას არ იცვლის (მაგალითად, შაქრის წყალხსნარში გამხსნელია წყალი, რადგან იგი იმავე აგრეგატულ მდგომარეობაშია, რომელშიც თხევადი ხსნარი).
- ხსნარში გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერებების ნაწილაკებს შორის შეიძლება აღიძრას გარკვეული სახის ურთიერთქმედება. ამ პროცესს ეწოდება **სოლვატაცია** (წყალხსნარების შემთხვევაში – **ჰიდრატაცია**). სოლვატაციის

შედეგად ხსნარში წარმოქმნილ ცვლადი შედგენილობის მქონე მოლეკულურ დაჯგუფებებს უწოდებენ სოლვატებს. სოლვატებში მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედება, საზოგადოდ, საკმაოდ მრავალფეროვანია, დაწყებული ვან-დერ-ვაალსისეული ურთიერთქმედებებით და დამთავრებული წყალბადური ბმებითა და სავალენტო ურთიერთქმედებებით. მაგალითად, ეთილის სპირტის წყალხსნარში სპირტისა და წყლის მოლეკულებს შორის მყარდება წყალბადური ბმები:



სოლვატაცია ეგზოთერმული პროცესია, მას ახლავს სითბოს გამოყოფა **Q(სოლვ)**. თუ სოლვატაციას არ განაპირობებს ძლიერი ქიმიური ურთიერთქმედება, მაშინ **Q(სოლვ)** მნიშვნელოვნად ნაკლებია რეაქციათა სითბური ეფექტების მნიშვნელობებზე.

ნაჯერი და უჯერი ხსნარები

აირადი ნივთიერებები ერთმანეთში იხსნება განუსაზღვრელი რაოდენობით (გამონაკლისია ხსნადობის შეზღუდვა მაღალი წნევის პირობებში). ზოგიერთი სითხეც ერთმანეთს ერევა ნებისმიერი თანაფარდობით (მაგალითად, წყალი და ეთილის სპირტი), თუმცა ბევრი სითხის ურთიერთხსნადობა საკმაოდ შეზღუდულია (მაგალითად, ბენზოლის ხსნადობა წყალში).

ასევე შეზღუდულია მყარი სხეულების ხსნადობა სითხეებში: მოცემული რაოდენობის გამხსნელში შეიძლება გაიხსნას კონკრეტული მყარი ნივთიერების მხოლოდ განსაზღვრული რაოდენობა, რაც დამოკიდებულია გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერებების ქიმიურ შედგენილობასა და გახსნის პირობებზე. ჩანს, ბევრი ხსნარისათვის დამახასიათებელია ნაჯერობის მდგომარეობა.

- თუ სასრულო რაოდენობის ხსნარში აღებული ნივთიერება მოცემულ ტემპერატურასა და წნევაზე მეტი რაოდენობით აღარ იხსნება, მაშინ ასეთ ხსნარს უწოდებენ **ნაჯერს**. წინააღმდეგ შემთხვევაში ხსნარი იქნება **უჯერი**.

ნაჯერი ხსნარი იმყოფება თერმოდინამიკურ წონასწორობაში გახსნილი ნივთიერების ჭარბ რაოდენობასთან; ამდენად, მასზე ვრცელდება წონასწორობის ზოგადი თავისებურებანი. მაგალითად, თუ გახსნა მიმდინარეობს იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში, მაშინ ნაჯერობის მდგომარეობას შეესაბამება გიბსის პოტენციალის მინიმუმი.

- კრისტალური ნივთიერებები ზოგჯერ წარმოქმნიან **ზენაჯერ** ხსნარებს. ასეთი ხსნარი შეიცავს იმაზე მეტ გახსნილ ნივთიერებას, ვიდრე შესაბამისი ნაჯერი ხსნარი იმავე ფიზიკურ პირობებში. ზენაჯერი ხსნარი თერმოდინამიკურად უმდ-

გრადი სისტემა და, თუ მასში გაჩნდება კრისტალიზაციის ცენტრები, მაშინვე მოხდება ქარიზი გახსნილი ნივთიერების გამოკრისტალეზა და ხსნარიც გახდება ნაჯერი (ამ მხრივ, ზენაჯერი ხსნარი მოგვავგონებს გადაცივებულ ორთქლს).

ნაჯერ ხსნარში გახსნილი ნივთიერების შემცველობის მიხედვით, შესაძლებელია ვიმსჯელოთ ამ ნივთიერების ხსნადობაზე მოცემულ გამხსნელში.

- **ხსნადობა** ნივთიერების უნარია, გაიხსნას რომელიმე გამხსნელში და წარმოქმნას ხსნარი.

მყარ და თხევად ნივთიერებათა ხსნადობის რაოდენობრივ საზომად მიღებულია **ხსნადობის კოეფიციენტი**. იგი გვიჩვენებს ნივთიერების იმ გრამების რიცხვს, რომელიც **100** გრამ გამხსნელთან მოცემულ ტემპერატურასა და წნევაზე წარმოქმნის ნაჯერ ხსნარს. (ზოგჯერ ხსნადობის კოეფიციენტი იანგარიშება **1 ლიტრი** გამხსნელის მიმართ მოცემულ ფიზიკურ პირობებში).

ბევრი მყარი ნივთიერების წყალში ხსნადობის კოეფიციენტი იზრდება ტემპერატურის მატებასთან ერთად.

ხსნადობასთან დაკავშირებით უნდა აღინიშნოს, რომ აბსოლუტურად უხსნადი ნივთიერებები არ არსებობს. სამაგიეროდ, არსებობს მოცემულ გამხსნელში პრაქტიკულად უხსნადი ნაერთები.

გახსნის სითბო

ნივთიერებათა გახსნის პროცესს ხშირად თან ახლავს სითბოს გამოყოფა ან შთანთქმა. მათი ექსპერიმენტული განსაზღვრა შესაძლებელია მაღალმგრძობიარე კალორიმეტრების დახმარებით.

განასხვავებენ გახსნის ინტეგრალურ და დიფერენციალურ სითბოებს.

- **გახსნის ინტეგრალური სითბო Q_n** წარმოადგენს სითბური ენერგიის იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება **1** მოლი ნივთიერების იზოთერმული გახსნისას **n** -მოდ გამხსნელში (**n** -სასრულო სიდიდეა). ინტეგრალური სითბო დამოკიდებულია როგორც გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების ქიმიურ შემადგენლობაზე, ასევე, გამხსნელის მოლების **n** -რიცხვსა და ტემპერატურაზე.

გახსნის დიფერენციალურ სითბოებს მიეკუთვნებიან ე.წ. გახსნის „პირველი სითბო“ და „უკანასკნელი სითბო“.

- **გახსნის პირველი სითბო Q_1** არის სითბოს ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება **1** მოლი ნივთიერების იზოთერმული გახსნისას უსასრულოდ დიდი რაოდენობის სუფთა გამხსნელში:

$$Q = \lim_{n \rightarrow \infty} Q_n.$$

გასაგებია, რომ **Q_1** დამოკიდებულია გახსნილი ნივთიერებისა და გამხსნელის ქიმიურ შედგენილობაზე, აგრეთვე, ტემპერატურაზე.

კრისტალური ნივთიერებებისათვის გახსნის პირველი სიტბო შეიძლება გამოვსახოთ ორი სიდიდის ალგებრული ჯამის სახით:

$$Q_1 = -E(\text{მესერი}) + Q(\text{სოლვ.}).$$

აქ $E(\text{მესერი})$ წარმოადგენს კრისტალური მესრის ენერგიას. ეს არის ენერგიის ის რაოდენობა რომელიც უნდა მივანოდოთ 1 მოლ კრისტალს იმისათვის, რომ მისი მესერი მთლიანად დაიშალოს და მის კვანძებში მყოფი ნაწილაკები ერთმანეთს დაშორდნენ უსასრულოდ დიდ მანძილებზე. $Q(\text{სოლვ})$ არის სოლვატაციის სიტბო. იმის გამო, რომ კრისტალური მესრის დაშლა დაკავშირებულია ენერგიის დახარჯვასთან, სოლვატაცია კი – ენერგიის გამოყოფასთან, ზემოაღნიშნულ გამოსახულებაში $E(\text{მესერი})$ შედის „-“ ნიშნით, სოლვატაციის სიტბო კი „+“ ნიშნით. ამ სიდიდეთა რიცხვითი მნიშვნელობის მიხედვით Q_1 შეიძლება იყოს დადებითი ან უარყოფითი სიდიდე, ან დაახლოებით ნულის ტოლი.

- **გახსნის „უკანასკნელი“ სიტბო** არის სიტბური ენერგიის ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა ან შთაინთქმება 1 მოლი ნივთიერების იზოთერმული გახსნისას უსასრულოდ დიდი რაოდენობის **ნაჯერ ხსნარში**. ამ განმარტებაში ყურადღება უნდა მიექცეს იმ გარემოებას, რომ საუბარია არა სასრულო რაოდენობის ნაჯერ ხსნარზე (რომელშიც ალბებული ნივთიერება მეტი რაოდენობით აღარ იხსნება), არამედ უსასრულოდ დიდი რაოდენობის ხსნარზე, რომელშიც შეიძლება გაიხსნას ალბებული ნივთიერების სასრულო რაოდენობა.

იდეალური და არაიდეალური ხსნარები

თუ ხსნარი წარმოქმნილია თხევადი კომპონენტებისაგან, მაშინ იგი იქნება **იდეალური**, თუ ამ კომპონენტების შერევისას სიტბო არც გამოიყოფა და არც შთაინთქმება, ხოლო ხსნარის მოცულობა გაუტოლდება შემადგენელ კომპონენტთა მოცულობების ჯამს. როგორც ვხედავთ, იდეალური ხსნარის წარმოქმნის პირობებია:

$$\Delta H = 0 \tag{9.1}$$

$$V_{\text{ხსნ.}} = \sum_{i=1}^l V_i. \tag{9.2}$$

აქ V_i წარმოადგენს ხსნარის წარმოქმნელი i -ური თხევადი კომპონენტის მოცულობას, ხოლო l - კომპონენტების რიცხვს (გამხსნელის ჩათვლით).

თუ მკაცრად ვიმსჯელებთ, იდეალური ხსნარი, ისევე, როგორც იდეალური აირი, არ არსებობს. თითქმის იდეალურ ხსნარს წარმოქმნიან ისეთი ნივთიერებები, რომლებიც ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით ძლიერ ახლოს არიან ერთმანეთთან, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ მათი ნაწილაკების გარშემო მოქმედებენ ერთნაირი ინტენსიურობის მოლეკულური ძალები. პირველ ყოვლისა, ეს ისეთი ნაერთებია, რომლებიც ერთმანეთისგან განსხვავდება მხოლოდ იზოტოპური შედგენილობით.

თუ ხსნარი წარმოქმნილია მყარი ნივთიერების თხევად გამხსნელში გახსნით, მაშინ იგი იქნება იდეალური, თუ მკაცრად დაემორჩილება რაულის კანონს (ამ საკითხს მოგვიანებით განვიხილავთ).

- იდეალური ხსნარი ერთდროულად უნდა აკმაყოფილებდეს როგორც (9.1), ისე (9.2) პირობებს. თუ კმაყოფილდება მხოლოდ (9.1) პირობა, მაშინ ხსნარი იქნება არაიდეალური და ათერმული. თუკი კმაყოფილდება მხოლოდ (9.2) პირობა, მაშინ ხსნარი იქნება არაიდეალური და რეგულარული.

ხსნარის შედგენილობის გამოსახვა

მოცემული კომპონენტებისგან შეიძლება მომზადდეს სხვადასხვა შედგენილობის ხსნარები, რომელთა თვისებებიც დამოკიდებული იქნება კომპონენტების რაოდენობათა თანაფარდობაზე. აქედან გამომდინარე, მნიშვნელოვანია ხსნარის შედგენილობის ზუსტი გამოსახვის საშუალებათა შერჩევა.

- კომპონენტის კონცენტრაცია განსაზღვრავს მის ფარდობით შემცველობას მოცემულ ხსნარში.

თუ გახსნილი ნივთიერების მოლეზის რიცხვი გაცილებით ნაკლებია გამხსნელის მოლეზის რიცხვზე, მაშინ ხსნარს უწოდებენ განზავებულს. თუკი გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერებების მოლეზის რიცხვები ურთიერთშესაბამისი სიდიდეებია, მაშინ ასეთ ხსნარს უწოდებენ კონცენტრირებულს.

კომპონენტის კონცენტრაციის ზუსტი რაოდენობრივი გამოსახვისათვის მიმართავენ სხვადასხვა საშუალებასა და ერთეულს.

i-ური კომპონენტის მასური წილი ხსნარში ω_i არის ამ კომპონენტის მასის შეფარდება ხსნარის საერთო მასასთან:

$$\omega_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^l g_i}; \quad i = 1, 2, \dots \quad (9.3)$$

აქ g_i არის *i*-ური კომპონენტის მასა ხსნარში, ხოლო l - კომპონენტების საერთო რიცხვი (გამხსნელის ჩათვლით). მასური წილი უგანზომილებო სიდიდეა; ამასთან,

$$0 < \omega_i < 1, \sum_{i=1}^l \omega_i = 1.$$

ადვილი მისახვედრია, რომ ხსნარის ტემპერატურის შეცვლით კომპონენტის მასური წილი უცვლელი რჩება.

ω_i სიდიდის ნამრავლს 100 – ზე უწოდებენ *i*-ური კომპონენტის პროცენტულ კონცენტრაციას ხსნარში.

i-ური კომპონენტის მოლური წილი ხსნარში x_i არის ამ კომპონენტის მოლეზის რიცხვის შეფარდება ხსნარის კომპონენტთა მოლეზის ჯამურ რიცხვთან:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^l n_i}; \quad i = 1, 2, \dots, l. \quad (9.4)$$

აქ n_i არის *i*-ური კომპონენტის მოლეზის რიცხვი ხსნარში. მოლური წილიც უგანზომილებო სიდიდეა; ამასთან,

$$0 < x_i < 1, \sum_{i=1}^l x_i = 1.$$

ხსნარის ტემპერატურის შეცვლით კომპონენტის მოლური წილიც უცვლელი რჩება. ეს სიდიდე ძალიან ხშირად გამოიყენება ხსნარების თერმოდინამიკური დახასიათებისას.

***i*-ური კომპონენტის მოლური კონცენტრაცია ხსნარში C_i** არის ამ კომპონენტის მოლების რიცხვი, რომელსაც შეიცავს 1 ლიტრი ხსნარი მოცემულ ტემპერატურაზე:

$$C_i = \frac{n_i}{V_{(ხსნარი)}}; i = 1, 2, \dots, l. \quad (9.5)$$

აქ $V_{(ხსნარი)}$ არის ხსნარის საერთო მოცულობა, გამოსახული ლიტრებით. მოლური კონცენტრაციის ერთეულია „მოლი/ლ“ (ანუ „მოლი/დმ³“). იზობარულ პირობებში ხსნარის ტემპერატურის მომატება ზრდის ხსნარის მოცულობას და ამცირებს კომპონენტთა მოლურ კონცენტრაციებს.

***i*-ური კომპონენტის მოლალობა ხსნარში m_i** არის ამ კომპონენტის მოლების რიცხვი, რომელსაც შეიცავს 1 კგ გამხსნელი. შესაბამისი ერთეულია „მოლი/კგ“. კომპონენტის მოლალობა არ არის დამოკიდებული ხსნარის ტემპერატურაზე. კონცენტრაციის გამოსახვის ამ საშუალებას ხშირად მიმართავენ ებულისკოპური და კრიოსკოპული გაზომვების ჩატარებისას, რასაც მოგვიანებით გავეცნობით.

- ძლიერ განზავებული ხსნარების შემთხვევაში ყველა ზემოაღნიშნულ სიდიდეს (ω_i , x_i , C_i და m_i) ერთმანეთის მიმართ პირდაპირპროპორციული დამოკიდებულება აქვთ. ზომიერი და მაღალი კონცენტრაციების პირობებში ასეთი პროპორციული დამოკიდებულება შენარჩუნებული აღარ არის.

კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი იდეალური აირების ნარევიში

განვიხილოთ აირადი ხსნარი, რომელიც შედგება l - კომპონენტისაგან. თუ i -ური კომპონენტის პარციალური წნევაა P_i , მაშინ ნარევის ჯამური წნევა შეადგენს:

$$P = \sum_{i=1}^l P_i. \quad (9.6)$$

i -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი გამოისახება (6.34) ფორმულის შესაბამისად:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i; (i = 1, 2, \dots, l) \quad (6.34)$$

აქ μ_i^0 წარმოადგენს i -ური კომპონენტის სტანდარტულ ქიმიურ პოტენციალს მოცემულ იდეალურ სისტემაში, ხოლო P_i წნევა გამოისახება ატმოსფეროებით.

(1.9) და (9.4) ტოლობებიდან გამომდინარეობს, რომ

$$P_i = x_i \cdot P, \quad (9.7)$$

სადაც x_i არის i -ური კომპონენტის მოლური წილი აირად ნარევიში. (9.7) გამოსახულების გათვალისწინება (6.34) ტოლობაში გვაძლევს:

$$\mu_i = (\mu_i^0 + RT \ln P) + RT \ln x_i; (i = 1, 2, \dots, l) \quad (9.8)$$

ფრჩხილებში ჩანერილი გამოსახულება დამოკიდებულია კომპონენტის ქიმიურ შედგენილობაზე, ტემპერატურასა და ჯამურ წნევაზე, მაგრამ არა ამ კომპონენტის შემცველობაზე სისტემაში. ეს გამოსახულება აღვნიშნოთ μ_i^* სიმბოლოთი; საბოლოოდ მივიღებთ:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P; (i = 1, 2, \dots, l)$$

საიდანაც:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i; (i = 1, 2, \dots, l) \quad (9.9)$$

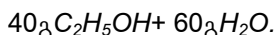
მიღებული გამოსახულებიდან ჩანს, რომ, თუ სისტემა შედგება მხოლოდ i -ური კომპონენტისაგან, ანუ $x_i = 1$, მაშინ $\mu_i = \mu_i^*$. ეს იმას ნიშნავს, რომ ფიზიკური შინაარსის მიხედვით, μ_i^* წარმოადგენს სუფთა i -ური კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს მოცემულ აირად სისტემაში მოცემულ ტემპერატურაზე. (9.9) ტიპის ფორმულებს ხშირად იყენებენ იდეალური აირადი ხსნარების თვისებების შესასწავლად.

როგორც ქვემოთ ვნახავთ, (9.9) გამოსახულების ანალოგიური ფორმულა მიიღება იდეალური თხევადი ხსნარის შემადგენელი კომპონენტების შემთხვევაშიც.

სავარჯიშოები:

(1) მოცემულია ეთილის სპირტის 40 % -იანი წყალხსნარი (მასის მიხედვით). განსაზღვრეთ სპირტისა და წყლის მოლური წილები ამ ხსნარში.

ამოხსნა: ყოველ 100გრამ წყალხსნარში გვაქვს :



$$M(C_2H_5OH) = 46(\text{გ/მოლი}); \quad M(H_2O) = 18(\text{გ/მოლი}).$$

ამდენად, კომპონენტთა მოლელების რიცხვები შეადგენს:

$$n(C_2H_5OH) = \frac{40\text{გ}}{46\text{გ/მოლი}} = 0,87(\text{მოლი}), \quad n(H_2O) = \frac{60\text{გ}}{18\text{გ/მოლი}} = 3,33(\text{მოლი}).$$

$$n(C_2H_5OH) + n(H_2O) = 4,20 (\text{მოლი}).$$

კომპონენტთა მოლური წილები შეადგენს:

$$x(C_2H_5OH) = \frac{0,87 \text{ მოლი}}{4,20 \text{ მოლი}} = 0,207; \quad x(H_2O) = \frac{3,33 \text{ მოლი}}{4,20 \text{ მოლი}} = 0,793.$$

(2) 2 გრამი მარილი 65 გრამ წყალთან წარმოქმნის ნაჯერ ხსნარს 20°C ტემპერატურაზე. განსაზღვრეთ მარილის ხსნადობის კოეფიციენტი და მისი კონცენტრაცია ნაჯერ ხსნარში.

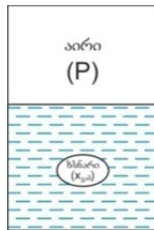
პასუხი: მარილის ხსნადობის კოეფიციენტი 20°C ტემპერატურაზე შეადგენს 3,08 გრამს 100 გრამ წყალზე გადაანგარიშებით, ხოლო მისი პროცენტული კონცენტრაცია ნაჯერ ხსნარში უტოლდება 2,985 %.

ლექცია № 10

ჰენრის კანონი აირების ხსნადობისათვის

განვიხილოთ დახშული სისტემა, რომელიც მოიცავს თხევად გამხსნელსა და მის ზემოთ აირს, რომელიც ნაწილობრივ გახსნილია თხევად ფაზაში (იხ. №25 ნახაზი). სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, აირი, როგორც კომპონენტი, განაწილებულია ორ ფაზას შორის. თერმოდინამიკური წონასწორობის დროს დროის ერთეულში აირადი ფაზიდან სითხეში გადასული მოლეკულების რიცხვი უტოლდება იმავე ერთეულში სითხიდან აირად ფაზაში დაბრუნებულ მოლეკულათა რიცხვს. ასეთ პირობებში აირის ხსნარი იქნება ნაჯერი სისტემის T ტემპერატურისა და ხსნარის ზემოთ აირის P წნევისათვის. ნაჯერ ხსნარში აირის მოლური წილი აღვნიშნოთ x_{gaz} სიმბოლოთი.

$$T = const.$$



ნახ. 25

მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტის საფუძველზე, ჰენრიმ აჩვენა, რომ **მოცემული აირისა და გამხსნელისათვის დაფიქსირებული ტემპერატურის პირობებში ხსნარის ზემოთა ირის წონასწორობი წნევა პირდაპირპროპორციულია ხსნარში აირის მოლური წილისა:**

$$P = k \cdot x_{gaz}. \tag{10.1}$$

(10.1) გამოსახულება ასახავს **ჰენრის კანონს**

წარმოდგენილი ფორმით აღნიშნული კანონი სამართლიანია დაბალი წნევებისა და, შესაბამისად, განზავებული ხსნარებისათვის. პროპორციულობის k კოეფიციენტს უწოდებენ **ჰენრის კოეფიციენტს**. იგი დამოკიდებულია სისტემის ქიმიურ შედგენილობასა და ტემპერატურაზე. **ტემპერატურის გაზრდით k სიდიდეც იზრდება.**

K კოეფიციენტის შეზღუდებული სიდიდე ახასიათებს აირის ხსნადობას მოცემულ გამხსნელში. ამ სიდიდის ტემპერატურული დამოკიდებულებიდან გამომდინარე, შეიძლება ითქვას, რომ **ტემპერატურის გადიდებით გამოძევდება გაზი მისი ხსნარიდან.**

- დაბალი წონასწორობი კონცენტრაციების პირობებში ჰენრის კანონს შეიძლება, მივცეთ შემდეგი სახეც:

$$P = k' \cdot C_{gaz}. \tag{10.2}$$

აქ C_{gaz} არის სითხეში გახსნილი აირის წონასწორული მოლური კონცენტრაცია, ხოლო k' – შესაბამისი პროპორციულობის კოეფიციენტი. (9.5) გამოსახულების გათვალისწინებით მივიღებთ:

$$P = k' \frac{n_{gaz}}{V_{(ხსნარი)}}$$

სადაც n_{gaz} არის სითხეში გადასული აირის მოლების რიცხვი, ხოლო V (ხსნარი) – ხსნარის მოცულობა.

გავითვალისწინოთ, რომ განზავებული ხსნარებისათვის მათი მოცულობა თითქმის არ განსხვავდება სუფთა თხევადი გამხსნელის მოცულობისაგან, ე.ი. $V(ხსნარი) \approx V(გამხსნელი)$; შედეგად მივიღებთ:

$$P = k' \frac{n_{gaz}}{V_{(გამხსნ.)}} \quad (10.3)$$

(1.1) განტოლების დახმარებით n_{gaz} შეიძლება დაფუკავშიროთ თხევად ფაზაში გადასულ აირის მოცულობას $V(აირი)$; მივიღებთ:

$$P = \frac{k'}{RT} \cdot \frac{V_{(აირი)}}{V_{(გამხსნ.)}} \cdot P$$

შეკვეცისა და მარტივი ალგებრული ოპერაციების შემდეგ გვრჩება:

$$\frac{V_{(აირი)}}{V_{(გამხსნ.)}} = \frac{RT}{k'} \quad (10.4)$$

სითხეში გადასული აირის მოცულობის ფარდობას გამხსნელის მოცულობასთან ეწოდება აირის შთანთქმის კოეფიციენტი – α :

$$\alpha = \frac{V_{(აირი)}}{V_{(გამხსნ.)}} \quad (10.5)$$

შთანთქმის კოეფიციენტი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც **აირის ხსნადობის რაოდენობრივი საზომი**. იგი დამოკიდებულია აირისა და გამხსნელის ქიმიურ შედგენილობასა და ტემპერატურაზე, ხოლო იდეალური აირის შემთხვევაში იგი **არ არის დამოკიდებული ხსნარის ზემოთ აირის წნევაზე**.

ქვემოთ ცხრილში წარმოდგენილია წყალში სხვადასხვა აირების შთანთქმის კოეფიციენტის მნიშვნელობები 20°C ტემპერატურის პირობებში. ჩანს, რომ, რაც მეტია გამხსნელთან აირის ქიმიური ურთიერთქმედების ინტენსიურობა, მით უფრო მეტია α -კოეფიციენტის რიცხვითი მნიშვნელობა.

ცხრილი

აირი	H_2	O_2	CO_2	Cl_2	NH_3
α (20°C , წყალხსნარი)	0,018	0,031	0,88	2,36	≈ 700

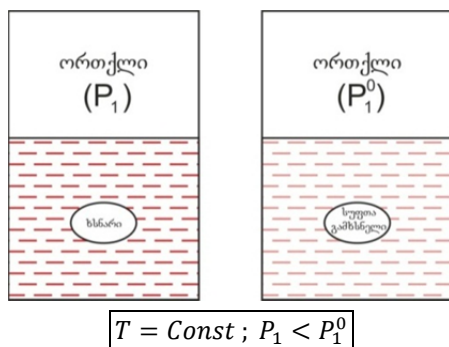
თუ ხსნარის ზემოთ აირი არ არის იდეალური, მაშინ ჰენრის კანონის გამოსახულებაში წნევა უნდა შეიცვალოს აირის აქროლადობით:

$$f = k \cdot x_{gaz}.$$

რაულის კანონი

რაულის კანონი ეხება ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულებას ხსნარში გამხსნელის ან გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციაზე.

განვიხილოთ დახშული სისტემა, რომელშიც იმყოფება თხევად გამხსნელში გახსნილი **პრაქტიკულად არააქროლადი ნივთიერება** (მაგალითად, საქაროზის წყალხსნარი). ხსნარის ზემოთ მასთან კონტაქტშია გამხსნელის ორთქლი. ჩავთვალოთ, რომ სისტემაში დამყარებულია თერმოდინამიკური წონასწორობა: დროის ერთეულში სითხიდან აირად ფაზაში გადასული გამხსნელის მოლეკულების რიცხვი უტოლდება თხევად ფაზაში დაბრუნებულ მოლეკულების რიცხვს (იხ. № 26 ნახაზი).



ნახ. 26

ხსნარში გამხსნელის მოლური წილი აღვნიშნოთ x_1 -ით, ხოლო არააქროლადი გახსნილი ნივთიერებისა – x_2 -ით. როგორც ადრე აღინიშნა,

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (10.6)$$

ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა აღვნიშნოთ P_1 -ით. ჩავთვალოთ, რომ ორთქლი ემორჩილება იდეალური აირის კანონებს.

წონასწორობის პირობებში გამხსნელის ქიმიური პოტენციალი თხევად და აირად ფაზებში ერთნაირია. ამ პოტენციალის გამოსახულების ჩასანერად ვისარგებლოთ (6.32) ფორმულით:

$$\mu_{(გამხსნ)} = \mu^0 + RT \ln P_1. \quad (10.7)$$

აქ μ^0 არის გამხსნელის სტანდარტული ქიმიური პოტენციალი მოცემულ ტემპერატურაზე; იგი არ არის დამოკიდებული P_1 წნევაზე.

აღნიშნულ დახშულ ჭურჭელში ხსნარის ნაცვლად რომ გვექონდეს სუფთა გამხსნელი იმავე ტემპერატურაზე, მაშინ მის ზემოთ გვექნებოდა გამხსნელის ნაჯერი

ორთქლი წნევით P_1^0 , რომელიც, ცდისეული მონაცემების მიხედვით, აღემატება P_1 -ს: $P_1^0 > P_1$. ჩავწეროთ გამხსნელის ქიმიური პოტენციალის გამოსახულება სუფთა გამხსნელის შემცველი სისტემისათვის:

$$\mu^* = \mu^0 + RT \ln P_1^0; \quad (10.8)$$

(10.7) ტოლობას გამოვაკლოთ (10.8) გამოსახულება; მივიღებთ:

$$\mu_{(გამხსნ.)} = \mu^* + RT \ln(P_1/P_1^0); \quad (10.9)$$

ექსპერიმენტულ მონაცემებზე დაყრდნობით, რაულმა აჩვენა, რომ (P_1/P_1^0) ფარდობა უტოლდება გამხსნელის მოლურ წილს ხსნარში x_1 ; ამრიგად:

$$\boxed{P_1 = P_1^0 \cdot x_1} \quad (10.10)$$

(10.10) ტოლობის გათვალისწინებით, (10.9) გამოსახულება იღებს შემდეგ სახეს:

$$\mu_{(გამხსნ.)} = \mu^* + RT \ln x_1; \quad (10.11)$$

აქ $\mu_{(გამხსნ.)}$ გამხსნელის ქიმიური პოტენციალია ხსნარში, μ^* – სუფთა გამხსნელის ქიმიური პოტენციალი, ხოლო x_1 – გამხსნელის მოლური წილი ხსნარში. ეს ფორმულა ანალოგიურია (9.9) გამოსახულებსა, რომელიც მიღებული იყო იდეალური აირადი ხსნარის მიმართ.

ამრიგად, (10.10) ტოლობაზე დაყრდნობით, რაულის კანონი შემდეგნაირად ჩამოყალიბდება: **ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა უტოლდება იმავე ტემპერატურაზე სუფთა გამხსნელის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევსა და ხსნარში გამხსნელის მოლური წილის ნამრავლს.**

თხევად ხსნარს, რომელიც მკაცრად ემორჩილება რაულის კანონს (10.10) ფორმით კონცენტრაციის მთელ ინტერვალზე, უწოდებენ **იდეალურ ხსნარს**. ასეთ ხსნარში გამხსნელის ქიმიური პოტენციალი გამოისახება (10.11) ტოლობით. აქ μ^* სიდიდე დამოკიდებულია გამხსნელის ბუნებაზე, ტემპერატურაზე, მაგრამ არა კონცენტრაციაზე. აირადი ფაზისგან განსხვავებით, თხევადი გამხსნელის μ^* ძლიერ სუსტად არის დამოკიდებული წნევაზე (ეს დამოკიდებულება რეალურად თავს იჩენს მხოლოდ მაშინ, როცა $P > 100$ ატმ.).

- ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა შეიძლება გამოვსახოთ, როგორც არააქროლადი გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციის ფუნქცია. ამისათვის (10.6) გამოსახულებიდან განვსაზღვროთ x_2 სიდიდე და ჩავსვათ (10.10) ტოლობაში; გვექნება:

$$\boxed{\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2} \quad (10.12)$$

მიღებული ტოლობის მარცხენა მხარეს მყოფ გამოსახულებას უწოდებენ ხსნარის ზემოთ **გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ფარდობით დანევას**. ამრიგად, რაულის კანონს შეიძლება მივცეთ სხვაგვარი ფორმულირებაც: **ხსნარის ზე-**

მთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ფარდობითი დაწევა უტოლდება გახსნილი ნივთიერების მოლურ წილს ხსნარში.

(10.12) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ წნევის აღნიშნული ფარდობითი დაწევა არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების ქიმიურ ბუნებაზე (არაელექტროლიტებისათვის) ან ტემპერატურაზე; იგი დამოკიდებულია მხოლოდ გახსნილი ნივთიერების მოლურ წილზე ხსნარში.

- როგორც აღინიშნა, ჰენრისა და რაულის კანონებს მკაცრად ემორჩილებიან იდეალური ხსნარები. რეალური ხსნარები ამჟღავნებენ გადახრებს ამ კანონებიდან. ამასთან აღმოჩნდა, რომ ძლიერ დაბალი კონცენტრაციის ხსნარები საკმაოდ ზუსტად ემორჩილებიან ამ კანონებს, თუმცა ისინი არ არიან იდეალურნი.

უკიდურესად დაბალი კონცენტრაციის არაიდეალურ ხსნარებს, რომლებიც ემორჩილებიან ჰენრისა და რაულის კანონებს, უწოდებენ **ზღვრულად განზავებულ ხსნარებს**. მათი თვისებები საკმაოდ ახლოსაა იდეალური ხსნარების თვისებებთან.

- რაულის კანონის განხილვისას მივიჩნევდით, რომ გახსნილი ნივთიერება იყო არააქროლადი. იმ შემთხვევაში, თუ იდეალური ხსნარის წარმომქმნელი ყველა კომპონენტი აქროლადია, მაშინ ყოველი მათგანისათვის შეიძლება დაინეროს (10.10) გამოსახულების ანალოგიური ტოლობა:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i; (i = 1, 2, \dots, l) \tag{10.13}$$

აქ P_i არის ხსნარის i -ური კომპონენტის პარციალური ნაჯერი ორთქლის წნევა ხსნარის ზემოთ, P_i^0 – ნაჯერი ორთქლის წნევა სუფთა i -ური კომპონენტის ზემოთ (მისი მოძებნა მოცემული ტემპერატურისათვის შესაძლებელია სათანადო თერმოდინამიკურ ცხრილებში), x_i – კომპონენტის მოლური წილია ხსნარში; l არის სისტემის შემადგენელი კომპონენტების რიცხვი. ხსნარის ზემოთ ორთქლის საერთო წნევა შეადგენს:

$$P_{\text{საბ}} = \sum_{i=1}^l P_i$$

რაც შეეხება i -ური კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს, იგი წონასწორობის დროს ორივე ფაზაში ერთნაირია და შეადგენს :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i; (i = 1, 2, \dots, l), \tag{10.14}$$

სადაც μ_i^* არის სუფთა კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი, ხოლო x_i – მისი მოლური წილი ხსნარში.

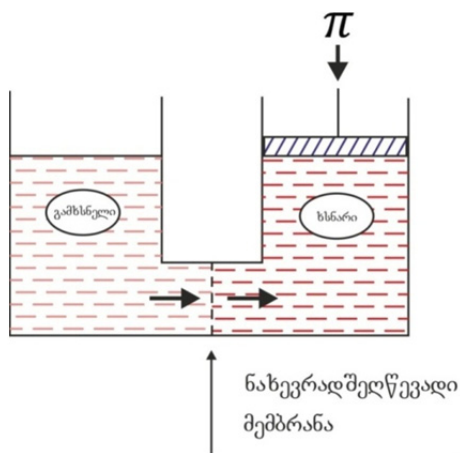
- თუ ხსნარი არის იდეალური, ხოლო მის ზემოთ ორთქლი არ ემორჩილება იდეალური აირის კანონებს, მაშინ (10.7)+(10.10) და (10.13) გამოსახულებებში რეალური წნევა უნდა შეიცვალოს შესაბამისი აქროლადობებით; მაგალითად :

$$f_i = f_i^o \cdot x_i; (i = 1, 2, \dots, l)$$

ოსმოსური წნევა

განვიხილოთ № 27 ნახაზზე წარმოდგენილი ხელსაწყო, „**ს**“-ს მაგვარი მილი, რომლის მარცხენა მუხლში იმყოფება რაიმე სუფთა თხევადი გამხსნელი, მარჯვენა მუხლში კი – ხსნარი. ჩავთვალოთ, რომ გახსნილი მყარი ნივთიერების მოლეკულების დიამეტრი მნიშვნელოვნად აღემატება გამხსნელის მოლეკულების დიამეტრს. ხსნარი და გამხსნელი ერთმანეთისგან გამიჯნულია ნახევრად შეღწევადი მემბრანით (ანუ ტიხრით), რომელიც შეღწევადაა გამხსნელის მცირე ზომის მოლეკულებსათვის, მაგრამ შეუღწევადი გახსნილი ნივთიერების დიდი ზომის მოლეკულებსათვის.

გასაგებია, რომ გამხსნელის მოლური წილი სუფთა გამხსნელში შეადგენს 1-ს, ხსნარში კი იგი ნაკლებია 1-ზე. აქედან გამომდინარე, მემბრანის მარცხენა მხარეს გამხსნელის ქიმიური პოტენციალი უფრო მეტია მარჯვენა მხარესთან შედარებით. ეს განაპირობებს გამხსნელის მოლეკულების შეღწევას ხსნარში მემბრანის გავლით, რის შედეგადაც სითხის დონე მარჯვენა მუხლში მაღლა აიწევს.

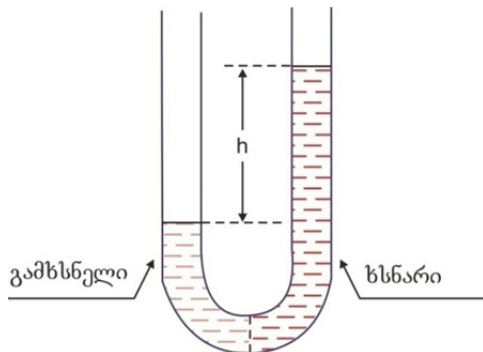


ნახ. 27

ნახევრად შეღწევადი მემბრანის გავლით გამხსნელის მოლეკულებისთვის თავად შეღწევას ხსნარში ეწოდება ოსმოსი. ეს მოვლენა, არსებითად, წარმოადგენს ცალმხრივ დიფუზიას და ასახავს სისტემის მისწრაფებას – შეამციროს გამხსნელის ქიმიურ პოტენციალთა სხვაობა მემბრანის მარცხენა და მარჯვენა მხარეთა შორის.

მინიმალურ ჭარბ წნევას, რომელთაც უნდა ვიმოქმედოთ ხსნარზე ოსმოსის შესაჩერებლად, ეწოდება ოსმოსური წნევა Π . აღნიშნული ჭარბი წნევა შეიძლება შევექმნათ ხსნარზე დგუშის მოქმედებით. გარდა ამისა, ჭარბი წნევის ფუნქცია შეიძლება შეასრულოს ჰიდროსტატიკურმა წნევამ, რომელიც აღიძვრება მილის მარცხენა და მარჯვენა მუხლებში სითხეთა დონეების სხვაობის შედეგად, თუკი მარჯვენა მუხლში ხსნარის დონეს აქვს თავისუფალი აწევის საშუალება, როგორც ეს ნაჩვენებია №28 ნახაზზე (აქ $\rho_{\text{ხსნ}}$ არის ხსნარის სიმკვრივე, h_{max} – მაქსიმალური

ლური სხვაობა სითხეთა დონეებს შორის მარცხენა და მარჯვენა მუხლებში, g – თავისუფალი ვარდნის აჩქარება).



$$\pi = \rho(\text{ხსნ.}) \cdot g \cdot h(\text{max.})$$

$\rho_{\text{ხსნ.}}$ – ხსნარის სიმკვრივე,
 g – თავისუფალი ვარდნის აჩქარება

ნახ. 28

აღნიშნული მოვლენის თერმოდინამიკური ანალიზი (რაულის კანონის გამოყენებით) აჩვენებს, რომ თუ მყარი ნივთიერება გახსნისას არ იშლება იონებად, მაშინ მისი განზავებული იდეალური ხსნარისათვის ოსმოსური წნევა შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\Pi = RT C_2 \left[1 + \frac{\chi_2}{2} + \frac{\chi_2^2}{3} + \dots \right] \quad (10.15)$$

აქ χ_2 არის გახსნილი ნივთიერების მოლური წილი ხსნარში, ხოლო C_2 მისივე მოლური კონცენტრაცია. თუ ხსნარი საკმაოდ განზავებულია, მაშინ $\chi_2 \ll 1$ და ფრჩხილებში მყოფი გამოსახულება პრაქტიკულად 1-ს უტოლდება; შედეგად ვიღებთ **ვანტ-ჰოფის ფორმულას ოსმოსური წნევისათვის:**

$$\Pi \cong RT C_2 \quad (10.16)$$

(10.16) ტოლობა ანალოგიურია იდეალური აირის წნევის გამოსახულებისა, რომელიც მიიღება (1.1) და (9.5) ფორმულებიდან:

$$P = RT \left[\frac{n}{V} \right] = RTC .$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ **ოსმოსური წნევა რიცხობრივად უტოლდება იმ წნევას, რომელიც ექნებოდა გახსნილ ნივთიერებას, მოცემულ ტემპერატურაზე იგი რომ ყოფილიყო იდეალური აირი და დაეკავებინა ხსნარის მოცულობის ტოლი მოცულობა.**

ვანტ-ჰოფის ფორმულაში სათანადო რიცხვითი მნიშვნელობების ჩასმით ვიღებთ, რომ, მაგალითად, 0,1 მოლური ხსნარის ოსმოსური წნევა შეადგენს 2,5 ატმო-

სფეროს. ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ ოსმოსური წნევა თავს იჩენს მხოლოდ ისეთ სისტემაში, რომელშიც ხსნარი და გამხსნელი (ან ორი სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარი) ერთმანეთისგან გამიჯნულია ნახევრად შეღწევადი მემბრანით.

- ოსმოსური წნევის გაზომვისათვის გამოიყენება სპეციალური **ოსმომეტრები**. ნახევრად შეღწევად მემბრანას ამზადებენ პერგამენტისაგან ან თხელი პოლიმერული მასალებისგან.
- ოსმოსი უმნიშვნელოვანესია ცოცხალი ორგანიზმების ფუნქციონირებისათვის. იგი უზრუნველყოფს ნიადაგის სითხის შეწოვას მცენარის ფესვების საშუალებით (ნახევრად შეღწევადი მემბრანის როლს აქ ასრულებს ფესვის ზედაპირული ფენა). ეს მოვლენა განაპირობებს ორგანიზმების უჯრედებისა და უჯრედთაშორის სტრუქტურებში სითხის არსებობასაც.
- ხსნარებს, რომლებიც ხასიათდებიან ოსმოსური წნევის ერთი და იმავე მნიშვნელობით, უწოდებენ **იზოტონურ ხსნარებს**.

სავარჯიშოები:

(1) ჰენრის კანონი შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახითაც: $P = A \cdot m$, სადაც m არის სითხეში გახსნილი აირის მოლალობა, ხოლო პროპორციულობის A კოეფიციენტის ერთეულია „ატმოსფერო·კგ(გამხსნელი)/მოლი“. აზოტის წყალხსნარისათვის 25°C ტემპერატურაზე $A=1610$ ატმ·კგ (გამხსნელი)/მოლი. რას უდრის ატმოსფერული ჰაერიდან წყალში გადასული აზოტის კონცენტრაცია, თუ ჰაერის წნევა 1 ატმოსფეროა?

ამოხსნა: ჰაერში აზოტის შემცველობა შეადგენს 0,78 მოცულობით წილს, ე.ი. აზოტის პარციალური წნევა წყლის ზემოთ $P = 0,78$ ატმ. აქედან ვიღებთ:

$$m = \frac{P}{A} = \frac{0,78}{1610} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{მოლი/კგ (წყალი)}.$$

(2) გამოთვალეთ საქაროზის ($C_{12}H_{22}O_{11}$) წყალხსნარის ოსმოსური წნევა, თუ 30°C ტემპერატურაზე ამ ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევაა 31,207მმ.ვწ.სვ. იმავე ტემპერატურაზე სუფთა წყლის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევა უტოლდება 31,824მმ.ვწ.სვ. ხსნარის სიმკვრივე მიახლოებით შეადგენს 1 გ/სმ³.

პასუხი: 20, 3 ატმ.

(3) დედამიწაზე ერთ-ერთ ყველაზე მაღალი ხეების რიცხვს მიეკუთვნება სეკვოია. შეაფასეთ ოსმოსური წნევის სიდიდე, რომელიც საჭიროა ფესვებიდან წვერომდე წყლის მიწოდებისათვის, თუ ხის სიმაღლეა 105,4 მეტრი.

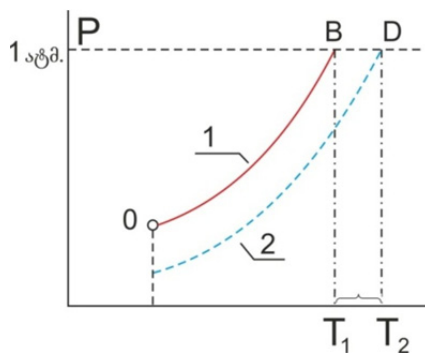
პასუხი: $\Pi = 10,2$ ატმ.

ხსნარის დუღილის ტემპერატურის წანაცვლება

კლაპეირონ-კლაუზიუსის განტოლების განხილვისას ჩვენ ვნახეთ, რომ სითხის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევა მნიშვნელოვნად იზრდება ტემპერატურის მომატებისას. როდესაც ღია ჭურჭელში ჩასხმული სითხისათვის ეს წნევა გაუტოლდება გარე ატმოსფერულ წნევას, იწყება სითხის დუღილი. ასეთ პირობებში ორთქლნარმოქმნა (I გვარის ფაზური გარდაქმნა) ინტენსიურად მიმდინარეობს როგორც სითხის ზედაპირზე, ისე სითხის მოცულობაშიც მცირე ზომის ორთქლის ბუშტულების გამოყოფით. დუღილის პროცესი მიმდინარეობს იზოთერმულად; T_1 – ტემპერატურას, რომელზედაც ხორციელდება დუღილი, უწოდებენ **დუღილის წერტილს**. ინტენსიური ორთქლად ქცევის მიმდინარეობისთვის აუცილებელია სითხისთვის სითბური ენერგიის უწყვეტი მიწოდება, რომელიც ხმარდება სითხეში მოლექულათა შორის ურთიერთქმედების დაძლევას და გარე ატმოსფერული წნევის საწინააღმდეგოდ ორთქლის გაფართოების მუშაობის შესრულებას.

რაულის კანონიდან გამომდინარეობს, რომ **არააქროლადი მყარი ნივთიერების ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა ყოველთვის ნაკლებია ნაჯერი ორთქლის წნევაზე სუფთა გამხსნელის ზემოთ**. ეს გარემოება განაპირობებს ასეთი ხსნარის დუღილის ტემპერატურის მომატებას სუფთა თხევადი გამხსნელის შესაბამის ტემპერატურასთან შედარებით (იმავე წნევის პირობებში).

- განვიხილოთ რომელიმე თხევადი გამხსნელი, რომლის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურული დამოკიდებულება აღინერება 29-ე ნახაზზე წარმოდგენილი №1 მრუდის სახით (ეს ნახაზი, არსებითად, წარმოადგენს გამხსნელის მდგომარეობის დიაგრამის ფრაგმენტს). როგორც ნახაზიდან ჩანს, T_1 ტემპერატურაზე გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევა უტოლდება გარე ატმოსფერულს, ე. ი. T_1 სუფთა გამხსნელის დუღილის ტემპერატურაა (დუღილის წერტილი).



ნახ. 29

როდესაც თხევად გამხსნელში ვხსნით არააქროლად მყარ ნივთიერებას, მაშინ სითხის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევა მცირდება. ამ წნევის ტემპერატურული დამოკიდებულება ნახაზზე ნაჩვენებია №2 მრუდის სახით, რომელიც მდებარეობს №1 მრუდის ქვემოთ. ნახაზიდან ჩანს, რომ T_1 ტემპერატურაზე ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევა ნაკლებია ატმოსფერულ წნევაზე, რის გამოც ხსნარის ასადუღებლად საჭიროა მისი ტემპერატურის გაზრდა ΔT_1 სიდიდით T_2 ტემპერატურამდე ($T_2 = T_1 + \Delta T_1$), რათა ორთქლის წნევა კვლავ გაუტოლდეს ატმოსფერულს. ამრიგად, **არააქროლადი მყარი ნივთიერების ხსნარი დულს უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ვიდრე სუფთა თხევადი გამხსნელი.**

როგორც არააქროლადი ნივთიერების ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის დანევა დამოკიდებულია გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციაზე, ისე ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევაც (ΔT_1) დამოკიდებული უნდა იყოს ამ კონცენტრაციაზე. ასეთი დამოკიდებულების გასარკვევად შეიძლება ვისარგებლოთ რაულის (10.10) კანონითა და კლაპეირონ-კლაუზიუსის (8.6) გამოსახულებით. სათანადო მსჯელობისა და მათემატიკური გარდაქმნების საფუძველზე, ძლიერ განზავებული ხსნარებისათვის მივიღებთ შემდეგ გამოსახულებას:

$$\Delta T_1 = \frac{RT_1^2}{\lambda_{(აორთქლ)}} x_2. \quad (11.1)$$

აქ $\lambda_{(აორთქლ)}$ არის გამხსნელის ორთქლად ქცევის მოლური სითბო დუღილის ტემპერატურის მახლობლად, ხოლო x_2 – გახსნილი არააქროლადი ნივთიერების მოლური წილი ხსნარში.

ძალიან ხშირად (11.1) ტოლობაში მოლური წილიდან გადადიან მოლალობაზე m_2 . სათანადო გარდაქმნების შემდეგ ვიღებთ:

$$\Delta T_1 = \left[\frac{RT_1^2}{\lambda_{(აორთქლ)}} \cdot \frac{M}{1000} \right] m_2. \quad (11.2)$$

აქ M გამხსნელის მოლური მასაა (ერთეულით „გ/მოლი“), m_2 კი გამოისახება ერთეულით „მოლი/კგ“; „1000“ წარმოადგენს კილოგრამიდან გრამზე გადაყვან კოეფიციენტს.

კვადრატულ ფრჩხილებში ჩანერილი გამოსახულების რიცხვითი მნიშვნელობა დამოკიდებულია მხოლოდ თხევადი გამხსნელის ქიმიურ შედგენილობაზე და არა გახსნილი ნივთიერების ქიმიურ ბუნებაზე ან მის კონცენტრაციაზე. ეს გამოსახულება შეიძლება აღვნიშნოთ \vec{E} სიმბოლოთი, მას უწოდებენ **გამხსნელის ებულის-კოპიურ მუდმივას**:

$$\vec{E} = \frac{RT_1^2}{\lambda_{(აორთქლ)}} \cdot \frac{M}{1000}. \quad (11.3)$$

ამდენად:

$$\Delta T_1 \approx \vec{E} \cdot m_2. \quad (11.4)$$

ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდს, რომელიც ემყარება ხსნართა დუღილის ტემპერატურების წანაცვლების ექსპერიმენტულ განსაზღვრას, ეწოდება **ეზული-ოსკოპია**. მისი გამოყენება წარმატებით შეიძლება გამხსნელის მოლური მასის დადგენისათვის.

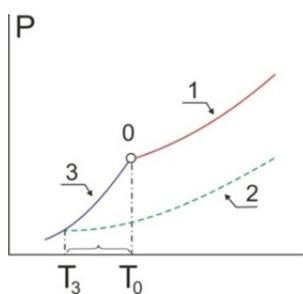
ქვემოთ, ცხრილში, წარმოდგენილია ეზულიოსკოპიური მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობანი ზოგიერთი გამხსნელისათვის (ცხრილში, ტრადიციულად, არ არის მითითებული ამ მუდმივას ერთეული).

გამხსნელი	H_2O	C_2H_5OH	$CH_3(CO)CH_3$	C_6H_6	CCl_4
\bar{E}	0,513	1,21	1,76	2,62	5,64

ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწვევა

არააქროლადი მყარი ნივთიერების ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის დაწვევა განაპირობებს აგრეთვე ამ ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწვევას სუფთა გამხსნელის შესაბამის ტემპერატურასთან შედარებით იმავე წნევის პირობებში.

საზოგადოდ, გაყინვის წერტილში თხევადი და მყარი ფაზები ერთმანეთთან თერმოდინამიკურ წონასწორობაში იმყოფება. ეს იმას ნიშნავს, რომ ასეთ პირობებში სითხის გაყინვა მიმდინარეობს შექცევადად: დროის ერთეულში თხევადიდან მყარ ფაზაში გადასული ნივთიერების რაოდენობა უტოლდება მყარიდან ისევ თხევად ფაზაში დაბრუნებული ნივთიერების მოლების რიცხვს. აღნიშნულ პირობებში **მყარი და თხევადი ფაზების ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევები** (მაგალითად, წნევები წყლისა და მასთან წონასწორობაში მყოფი ყინულის ზემოთ) **ერთმანეთის ტოლია**.



ნახ. 30

30-ე ნახაზზე №3 მრუდი ასახავს მყარი გამხსნელის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. 0-წერტილში ეს მრუდი გადაკვეთს №1 მრუდს, რომელიც აღწერს თხევადი გამხსნელის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე (შევნიშნავთ, რომ ეს ნახაზიც წარმოადგენს გამხსნელის მდგომარეობის დიაგრამის ფრაგმენტს). ამ მრუდების დახრილობას

განსაზღვრავს შესაბამისი ფაზური გარდაქმნის სითბო. იმის გამო, რომ მყარი ფაზის აქროლება მოითხოვს უფრო მეტი სითბური ენერგიის დახარჯვას, ვიდრე თხევადი ფაზის აორთქლება (მყარ ფაზაში ნაწილაკთაშორისი ურთიერთქმედების ენერგიის უფრო მაღალი მნიშვნელობის შედეგად), ამდენად №3 მრუდის დახრილობა მნიშვნელოვნად აღემატება №1 მრუდის დახრილობას.

0-ნერტილი საერთოა ორივე მრუდისათვის. ეს იმას ნიშნავს, რომ ამ ნერტილში მყარი და თხევადი გამხსნელის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევები ერთნაირია. სხვა სიტყვებით, შესაბამისი T_0 ტემპერატურა წარმოადგენს სუფთა თხევადი გამხსნელის გაყინვის ტემპერატურას (ანუ – სუფთა მყარი გამხსნელის ლლობის ნერტილს).

თუ სუფთა გამხსნელის ნაცვლად გვაქვს არააქროლადი მყარი ნივთიერების განზავებული ხსნარი, მაშინ მის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას აღწერს №2 მრუდი, რომელიც, რაულის კანონის შესაბამისად, იმყოფება №1 მრუდის ქვემოთ. ამის შემდეგ №2 მრუდი გადაკვეთს №3 მრუდს ისეთ ნერტილში, რომელიც მდებარეობს **0** ნერტილის ქვემოთ და მარცხნივ. ეს იმას ნიშნავს, რომ მყარი გამხსნელისა და თხევადი ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევები ერთმანეთს გაუტოლდება T_0 -ზე უფრო დაბალ, T_3 – ტემპერატურაზე. როგორც ვხედავთ, თხევად ხსნარსა და მყარ გამხსნელს შორის წონასწორობის დამყარება მოითხოვს ხსნარის გაცივებას T_0 -ზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე.

ამრიგად, ხსნარი იყინება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე სუფთა თხევადი გამხსნელი.

ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დაწვევა $|\Delta T_0|$ (აქ $\Delta T_0 = T_3 - T_0$) დამოკიდებულია ხსნარის კონცენტრაციაზე. თეორიული ანალიზი აჩვენებს, რომ იდეალური ხსნარის შემთხვევაში ეს დაწვევა შეადგენს:

$$\Delta T_0 \approx \tilde{K} \cdot m_2 \tag{11.5}$$

სადაც

$$\tilde{K} = \left[\frac{RT_0^2}{\lambda_0} \right] \left[\frac{M}{1000} \right]. \tag{11.6}$$

აქ λ_0 არის მყარი გამხსნელის ლლობის მოლური სითბო T_0 ტემპერატურაზე, M – გამხსნელის მოლური მასა, ხოლო m_2 – გახსნილი ნივთიერების მოლალობა ხსნარში. როგორც ვხედავთ, \tilde{K} კოეფიციენტი დამოკიდებულია მხოლოდ გამხსნელის თვისებებზე და არ არის დამოკიდებული გამხსნელი ნივთიერების ქიმიურ ბუნებაზე ან მის კონცენტრაციაზე (იგულისხმება, რომ გახსნილი ნივთიერება არაელექტროლიტია). ამ კოეფიციენტს უწოდებენ გამხსნელის კრიოსკოპიულ მუდმივას.

- ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდს, რომელიც ემყარება ხსნართა გაყინვის ტემპერატურების დაწვევის ექსპერიმენტულ განსაზღვრას, ეწოდება **კრიოსკოპია**. ამ მეთოდსაც მიმართავენ გამხსნელის მოლური მასის დადგენისათვის. ΔT_0 სიდიდის გაზომვისათვის ხშირად იყენებენ ბეკმანის მგრძნობიარე თერმომეტრს. გაყინვის ნერტილად მიიჩნევა ის ტემპერატურა, როდესაც სისტემაში ჩნდება გამხსნელის პირველი კრისტალები.

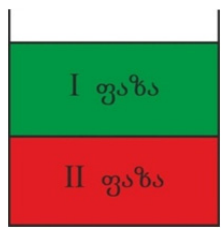
ქვემოთ, ცხრილში, წარმოდგენილია კრიოსკოპიული მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობანი ზოგიერთი გამხსნელისათვის (ამ შემთხვევაშიც მითითებული არ არის \bar{K} -ს ერთეული: იგულისხმება, რომ ΔT_o გამოისახება გრადუსებით, ხოლო მოლალობა – „მოლი/კგ(გამხსნელი)“ ერთეულით).

გამხსნელი	H_2O	C_6H_6	$C_6H_5NO_2$	ქაფური
\bar{K}	1,856	5,146	6,83	37,70

როგორც (10.12), (10.15), (11.1) და (11.5) გამოსახულებებიდან გამომდინარეობს, ძლიერ განზავებული ხსნარების შემთხვევაში მათ ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის ფარდობითი დანევა, ოსმოსური წნევა, დუღილის ტემპერატურის ანევა და გაყინვის ტემპერატურის დანევა პროპორციულია გახსნილი ნივთიერების მოლექულების რიცხვისა ხსნარში და არ არის დამოკიდებული ამ ნივთიერების ქიმიურ შედგენილობაზე (თუ ეს ნივთიერება არაელექტროლიტია). ძლიერ განზავებული ხსნარების აღნიშნულ თვისებებს უწოდებენ **კოლიგატიურ თვისებებს**. შესაბამისი რაოდენობრივი მახასიათებლები ერთმანეთის პროპორციული სიდიდეებია და მათი დახმარებით შესაძლებელია, შეფასდეს გახსნილი ნივთიერების ფარდობითი მოლექულური მასა.

კომპონენტის განაწილება ორ შეურევად გამხსნელში

განვიხილოთ ჰეტეროგენული სისტემა, რომელიც შედგება ერთმანეთთან შეხებაში მყოფი და ერთმანეთში შეურევადი ორი თხევადი გამხსნელისაგან (იხ. №31 ნახაზი). ამ სისტემას დავუმატოთ მესამე კომპონენტი, რომელიც ნაწილდება ორივე გამხსნელში (ჩავთვალოთ, რომ ეს კომპონენტი არ არის ელექტროლიტი). წონასწორობის დამყარებისას ამ კომპონენტის მოლური კონცენტრაციები I და II გამხსნელებში აღვნიშნოთ შესაბამისად $C(I)$ და $C(II)$ სიმბოლოებით.



ნახ. 31

ჰეტეროგენული წონასწორობის აუცილებელი (7.9) პირობების შესაბამისად, მესამე კომპონენტის ქიმიური პოტენციალები I და II ფაზებში ერთმანეთის ტოლი უნდა იყოს:

$$\mu(I) = \mu(II).$$

მივიღოთ, რომ ორივე ხსნარი საკმაოდ განზავებულია, ე.ი. ხსნარის კონცენტრაციის მნიშვნელობები, გამოსახულნი სხვადასხვა ერთეულებით, ერთმანეთის პროპორციული სიდიდეებია. აქედან გამომდინარე, მესამე კომპონენტის ქიმიური პოტენციალები შეგვიძლია გამოვსახოთ მოლური კონცენტრაციებით (10.11) გამოსახულების ანალოგიურად (გავიხსენოთ, რომ განზავებულ ხსნარებში სხვადასხვა ერთეულით გამოსახული კონცენტრაციები ერთმანეთის პროპორციული სიდიდეებია):

$$\mu(I) = \mu'(I) + RT \ln C(I), \quad (11.7)$$

$$\mu(II) = \mu'(II) + RT \ln C(II). \quad (11.8)$$

აქ $\mu'(I)$ და $\mu'(II)$ გარკვეული მუდმივებია, რომლებიც განისაზღვრება მესამე კომპონენტისა და შესაბამისი გამხსნელების ქიმიური ბუნებითა და ტემპერატურით, თუმცა განზავებული ხსნარების შემთხვევაში ისინი არ არიან დამოკიდებულნი $C(I)$ და $C(II)$ კონცენტრაციებზე.

წონასწორობის ზემოაღნიშნული პირობიდან გამომდინარე, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\mu'(I) + RT \ln C(I) = \mu'(II) + RT \ln C(II) .$$

აქედან გვექნება:

$$\frac{C(II)}{C(I)} = \exp \left[\frac{\mu'(I) - \mu'(II)}{RT} \right]. \quad (11.9)$$

ამ ტოლობის მარჯვენა მხარე არ არის დამოკიდებული კონცენტრაციებზე; იგი განისაზღვრება გახსნილი ნივთიერებისა და გამხსნელების ქიმიური ბუნებით და ტემპერატურით. ამდენად, იგი შეიძლება აღვნიშნოთ K სიმბოლოთი; ეს სიდიდე ტემპერატურის ფუნქციას წარმოადგენს:

$$\boxed{\frac{C(II)}{C(I)} = K} \quad (11.10)$$

მიღებული გამოსახულება ასახავს **ვ.ნერნსტის განაწილების კანონს**: თუ რომელიმე ნივთიერება (არაელექტროლიტი!) განაწილებულია ერთმანეთში შეურევად ორ გამხსნელში, მაშინ ამ ნივთიერების წონასწორულ კონცენტრაციათა ფარდობა მოცემულ ტემპერატურაზე განისაზღვრება სამივე კომპონენტის ქიმიური ბუნებით და არ არის დამოკიდებული გახსნილი ნივთიერების საერთო რაოდენობაზე. K სიდიდეს უწოდებენ ორ შეურევად გამხსნელში მესამე კომპონენტის **განაწილების კოეფიციენტს** (იგულისხმება, რომ $K > 1$).

K სიდიდის მუდმივობიდან გამომდინარეობს, რომ, თუ სისტემაში მესამე კომპონენტის დამატებით I გამხსნელში მიიღწევა ნაჯერობა, მაშინ, იმავდროულად, II გამხსნელშიც უნდა მივიღოთ ნაჯერი ხსნარი. წინააღმდეგ შემთხვევაში, თუ გავგრძელებთ მესამე კომპონენტის დამატებას, მაშინ $C(I)$ უცვლელი დარჩება, $C(II)$ კი გაიზრდება, რაც გამოიწვევს მათი ფარდობის გაზრდასაც, ეს კი ეწინააღმდე-

გება K კოეფიციენტის მუდმივობას მოცემული სისტემისათვის მოცემულ ტემპერატურაზე.

- განაწილების კანონი საფუძვლად უდევს ხსნარიდან გახსნილი ნივთიერების გამოწვლილვას, ანუ **ექსტრაგირებას**. ამ მიზნით, მოცემულ ხსნარს უმატებენ მასში შეურევად მეორე გამხსნელს და ინტენსიურად შეანჯღრევენ (იგულისხმება, რომ მეორე გამხსნელში ნივთიერება გაცილებით უკეთ იხსნება, ვიდრე პირველში). ამის შედეგად გახსნილი ნივთიერების მნიშვნელოვანი ნაწილი გადავა მეორე გამხსნელში. ამ პროცედურის მრავალჯერადი განმეორების შემდეგ შესაძლებელი ხდება ნივთიერების თითქმის მთლიანი გამოწვლილვა პირველი ხსნარიდან.

განვიხილოთ ეს პროცედურა უფრო დეტალურად. დაუშვათ, ორივე გამხსნელის მოცულობა ერთნაირია; განაწილების კანონის საფუძველზე, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\frac{C(II)}{C(I)} = \frac{g_2}{g_1} = K \tag{11.11}$$

სადაც g_1 და g_2 წარმოადგენს მესამე კომპონენტის მასებს შესაბამისად პირველ და მეორე ხსნარებში. ორივე ხსნარში კომპონენტის ჯამური მასა აღვნიშნოთ g სიმბოლოთი. ამრიგად, ერთჯერადი გამოწვლილვის შემთხვევისათვის გვექნება ორუცნობიან განტოლებათა სისტემა:

$$\begin{cases} \frac{g_2}{g_1} = K \\ g_1 + g_2 = g \end{cases} .$$

(იგულისხმება, რომ კომპონენტის საწყისი g მასა და განაწილების K კოეფიციენტი ცნობილი სიდიდეებია). აღნიშნული სისტემის ამოხსნით ვიღებთ:

$$g_1 = g \left[\frac{1}{K + 1} \right] \tag{11.12}$$

აღწერილი პროცედურა შეიძლება, მრავალჯერ გავიმეოროთ ისე, რომ ყოველ ეტაპზე საწყისი ხსნარი კონტაქტში იყოს იმავე მოცულობის მეორე სუფთა გამხსნელთან (ანუ – ექსტრაგენტთან). თუ ექსტრაგირების ჯერადობა შეადგენს n -ს, მაშინ საბოლოოდ მივიღებთ (11.11) გამოსახულების ანალოგიურ ფორმულას:

$$\boxed{g_1^{(n)} = g \left(\frac{1}{K + 1} \right)^n} \tag{11.13}$$

აქ $g_1^{(n)}$ საწყის ხსნარში დარჩენილი კომპონენტის მასაა n ჯერადობის გამონვლილვის შემდეგ.

(11.13) გამოსახულებიდან ჩანს, რაც მეტია K კოეფიციენტი და გამონვლილვის n ჯერადობა, მით ნაკლები იქნება საწყის ხსნარში დარჩენილი ნივთიერების მასა, ანუ – მით უფრო ეფექტური იქნება ექსტრაგირება.

მაგალითად, ოთხქლორიან ნახშირბადასა (CCl_4) და წყალში მყარი იოდის განაწილების კოეფიციენტი მიახლოებით შეადგენს $K \approx 85$. ეს იმას ნიშნავს, რომ იოდის ნაწილი წყლიდან იოდის ეფექტური გამოწვლილვა შესაძლებელია ამ ორგანული გამხსნელით. თუ ექსტრაგირების ზემოაღწერილ პროცედურას ჩავატარებთ 3-ჯერ, მაშინ წყალხსნარში დარჩება იოდის საწყისი რაოდენობის უმნიშვნელო ნაწილი; მართლაც :

$$\frac{g_1^{(3)}}{g} = \left[\frac{1}{85 + 1} \right]^3 \approx 1,57 \cdot 10^{-6}$$

- ექსტრაგირების სპეციფიკურ შემთხვევას წარმოადგენს ე.წ. „ზონური ლობა“, რომელსაც მიმართავენ განსაკუთრებით სუფთა სილიციუმისა და გერმანიუმის მისაღებად (მათგან ნახევარგამტარების დამზადების მიზნით).

სავარჯიშოები:

- (1) რძის მჟავა გაცილებით უკეთ იხსნება წყალში, ვიდრე ქლოროფორმში. ოთახის ტემპერატურაზე ამ ორ გამხსნელს შორის მჟავას განაწილების კოეფიციენტი $K = 49,26$. (ა) რამდენი მმოლი რძემჟავა გამოიწვლილება 100 მლ ქლოროფორმიანი ხსნარიდან, რომელიც შეიცავს რძემჟავას 0,8 მოლი/ლ კონცენტრაციით, თუ მას შევანჯღრევთ 100 მლ წყალთან?
- (ბ) რამდენი მმოლი რძემჟავა გამოიწვლილება ახალ ულუფა 100 მლ წყალში, თუ მას შევანჯღრევთ 100 მლ დარჩენილ ქლოროფორმიან ხსნართან?

ამოხსნა: (ა) 100 მლ ქლოროფორმიან საწყის ხსნარში მჟავას რაოდენობა შეადგენს 0,8 (მოლი/ლ) \cdot 0,1(ლ) \cdot 1000 = 80 (მმოლი). ერთჯერადი გამოწვლილისას შეგვიძლია ვისარგებლოთ (11.12) ფორმულით, რომელშიც g სიდიდეების ნაცვლად უნდა ჩავსვათ შესაბამისი მილიმოლების რიცხვები; გვექნება:

$$n_1 = 80 \frac{1}{49,26 + 1} = 1,59 \text{ (მმოლი)}.$$

წყლით ექსტრაგირებული მჟავას რაოდენობა იქნება

$$n_2 = 80 - 1,59 = 78,41 \text{ (მმოლი)}.$$

- (ბ) მეორე ექსტრაგირების შედეგად საწყის ხსნარში დარჩენილი მჟავას რაოდენობა შეადგენს $n_1^{(2)} = 1,59 \frac{1}{49,26+1} = 0,0316$ (მმოლი). ამრიგად, ახალ ულუფა წყალში გამოიწვლილება $n_2^{(2)} = 1,59 - 0,0316 = 1,558$ მმოლი რძემჟავა.
- (2) ავტომანქანების რადიატორებში ზამთარში წყლის გაყინვის საწინააღმდეგოდ გამოიყენება სპეციალური სითხეები – ანტიფრიზები. ხშირად ისინი შეიცავს ეთილენგლიკოლს $CH_2(OH)-CH_2(OH)$. რა მასის ეთილენგლიკოლი უნდა დაემატოს რადიატორში ჩასასხმელ ყოველ ერთ ლიტრ წყალს იმიტომ, რომ ხსნარი არ გაიყინოს $-20^\circ C$ ტემპერატურაზეც კი (ჩათვალეთ, რომ წყლის სიმკვრივე შეადგენს 1 გ/სმ³)?

პასუხი: 666,7 გრამი გლიკოლი ყოველ ერთ ლიტრ წყალში.

ლექსია № 12

რაულის კანონი აქროლადი კომპონენტებისაგან წარმოქმნილი ხსნარებისათვის

თუ იდეალური ხსნარი წარმოქმნილია l რაოდენობის აქროლადი კომპონენტებისაგან, მაშინ ხსნარის ზემოთ ნაჯერ ორთქლში თითოეული i -ური კომპონენტის პარციალური P_i წნევა გამოისახება (10.13) გამოსახულებით:

$$P_i = P_i^0 x_i; \quad (i = 1, 2, \dots, l) \quad (10.13)$$

აქ P_i^0 არის სუფთა i -ური კომპონენტის ნაჯერი ორთქლის წნევა იმავე ტემპერატურაზე, ხოლო x_i – ამ კომპონენტის მოლური წილი ხსნარში.

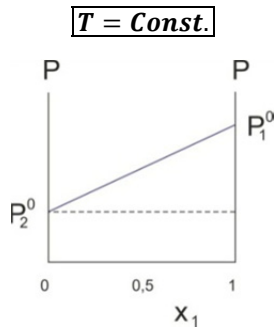
განვიხილოთ 2 კომპონენტისაგან წარმოქმნილი იდეალური ხსნარი (თითქმის იდეალურ ხსნარებს წარმოქმნიან შემდეგი წყვილები: „ჰექსანი+ოქტანი“, ბენზოლი+ტოლუოლი“). ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის ჯამური წნევა შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2. \quad (12.1)$$

გავითვალისწინოთ, რომ $x_1 + x_2 = 1$. აქედან გამომდინარე, ბინარული (ანუ ორკომპონენტიანი) ხსნარის შედგენილობა შეიძლება გამოვსახოთ ერთი დამოუკიდებელი ცვლადით x_1 :

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1) = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1 \quad (12.2)$$

მოცემულ ტემპერატურაზე $P_1^0, P_2^0 = \text{const}$; ამდენად, ჯამური წნევა წარმოადგენს ხსნარის შედგენილობის **წრფივ ფუნქციას**, როგორც ეს ნაჩვენებია №32 ნახაზზე. გასაგებია, რომ თუ $x_1 = 0$, მაშინ $P = P_2^0$, ხოლო როდესაც $x_1 = 1$, მაშინ $P = P_1^0$.



ნახ. 32

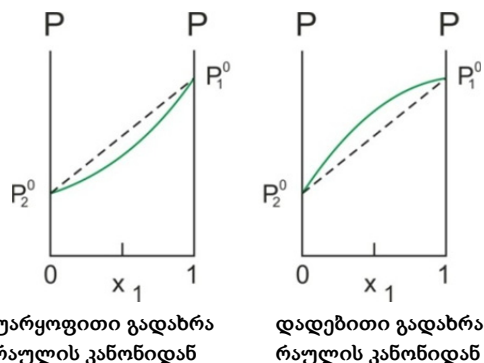
არაიდეალური ხსნარები

არაიდეალური ხსნარებისათვის არ სრულდება (9.1) და (9.2) პირობები. ისინი არ ემორჩილებიან რაულის კანონს და მათთვის აღარ არის სამართლიანი (10.13) ან (12.1) გამოსახულებები. გარდა ამისა, ხსნარის შემადგენელი კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი აღარ გამოისახება (10.14) ტოლობით.

არაიდეალური ხსნარები ამჟღავნებენ ე.წ. დადებით და უარყოფით გადახრებს რაულის კანონიდან. უარყოფითი გადახრების დროს თხევადი ხსნარის ზემოთ i -ური კომპონენტის ნაჯერი ორთქლის წნევა ნაკლებია რაულის კანონით გათვალისწინებულ სიდიდეზე, ანუ $P_i < P_i^0 x_i$. ეს მიუთითებს იმ გარემოებაზე, რომ სხვადასხვა კომპონენტის მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება ხსნარში უფრო ძლიერია, ვიდრე ერთი და იმავე კომპონენტის მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედება, რაც აფერხებს მოლეკულების გადასვლას თხევადიდან აირად ფაზაში.

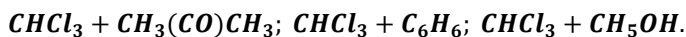
დადებითი გადახრების დროს ვითარება შებრუნებულია: $P_i > P_i^0 x_i$. აქედან გამომდინარეობს, რომ ხსნარში სხვადასხვა ტიპის მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება უფრო სუსტია, ვიდრე ერთი და იმავე ტიპის მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედება. ეს გარემოება ხელს უწყობს კომპონენტების ურთიერთდაცილებას და მათ გადასვლას აირად ფაზაში.

- არაიდეალური ხსნარების შემთხვევაში მათ ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევა აღარ წარმოადგენს ხსნარის შედგენილობის წრფივ ფუნქციას. ქვემოთ, №33 ნახაზზე, წარმოდგენილია $P = f(x)$ ფუნქციის გრაფიკები ბინარული ხსნარის შემთხვევაში რაულის კანონიდან უარყოფითი და დადებითი გადახრების შემთხვევაში მუდმივი ტემპერატურის პირობებში:



ნახ. 33

უარყოფითი გადახრა ახასიათებს შემდეგ ხსნარებს:



დადებითი გადახრებით ხასიათდება შემდეგი ხსნარები:



კომპონენტის აქტიურობა ხსნარში

განვიხილოთ არაიდეალური თხევადი ხსნარი, რომლის ზემოთ ნაჯერი ორთქლი წარმოადგენს იდეალურ აირს. ჩავწეროთ i -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი აირადი ფაზისათვის, რომელიც წონასწორობის პირობებში უტოლდება იმავე კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს თხევად ფაზაში:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i; (i = 1, 2, \dots, l) \quad (12.3)$$

ჩვენერთ აგრეთვე სუფთა i -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი იმავე ტემპერატურისათვის:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0; (i = 1, 2, \dots, l) \quad (12.4)$$

აღნიშნული გამოსახულებებიდან μ_i^0 – სიდიდის გამორიცხვით მივიღებთ:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(P_i/P_i^0); (i = 1, 2, \dots, l) \quad (12.5)$$

მიღებული ტოლობის შედარება (10.14) ფორმულასთან გვარწმუნებს, რომ არა-იდეალური ხსნარებისათვის (P_i/P_i^0) ფარდობა ასრულებს ისეთივე ფუნქციას, როგორსაც მოლური წილი x_i იდეალურ ხსნარებში. ამ ფარდობას უწოდებენ i -ური **კომპონენტის აქტიურობას** და აღნიშნავენ a_i სიმბოლოთი (ეს ცნებაც, აქროლადობის მსგავსად, თერმოდინამიკაში შემოიტანა ლუისმა):

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} (i = 1, 2, \dots, l) \quad (12.6)$$

ამრიგად, არაიდეალური ხსნარის i -ური კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი გამოისახება ხსნარში ამ კომპონენტის აქტიურობით:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i; (i = 1, 2, \dots, l). \quad (12.7)$$

(12.7) გამოსახულებაში μ_i^* წარმოადგენს სუფთა კომპონენტის ქიმიურ პოტენციალს; იგი არის i – კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი, როდესაც ამ კომპონენტის აქტიურობა 1-ის ტოლია ($a_i=1$). ხსნართა თეორიაში ამ მდგომარეობას ზოგჯერ **სტანდარტულსაც** უწოდებენ.

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ აქტიურობა არის თერმოდინამიკური სიდიდე, რომელიც კონცენტრაციის ნაცვლად უნდა გამოვიყენოთ იდეალური ხსნარის კომპონენტის ქიმიური პოტენციალის გამოსახულებაში იმიტომ, რომ მივიღოთ ეს გამოსახულება არაიდეალური ხსნარის კომპონენტისათვის. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, **აქტიურობა შესწორებული კონცენტრაციაა, რომლის გამოყენება საშუალებას იძლევა, შევინარჩუნოთ იდეალური სისტემებისათვის მიღებული მარტივი თერმოდინამიკური თანაფარდობანი არაიდეალური სისტემების მიმართაც.**

მაგალითად, რაულის კანონი არაიდეალური ხსნარებისათვის შემდეგნაირად გამოისახება:

$$P_i = P_i^0 \cdot a_i, (i = 1, 2, \dots, l). \quad (12.8)$$

თუკი ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლიც არ წარმოადგენს იდეალურ აირს, მაშინ ეს კანონი მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$f_i = f_i^0 a_i, (i = 1, 2, \dots, l). \quad (12.9)$$

აქ f_i^0 არის i -ური კომპონენტის აქროლადობა ერთეულოვანი აქტიურობის პირობებში.

აქტიურობის შეფარდებას ხსნარში კომპონენტის კონცენტრაციასთან უწოდებენ აქტიურობის კოეფიციენტს – γ . იგი წარმოადგენს იდეალური ხსნარის თვისებებიდან იმავე კონცენტრაციის არაიდეალური ხსნარის თვისებების გადახრის რიცხვით საზომს. γ კოეფიციენტი უგანზომილებო სიდიდეა.

იმისდა მიხედვით, რა ერთეულებით არის გამოსახული კონცენტრაცია, განასხვავებენ სამი სახის აქტიურობის კოეფიციენტს:

(ა) აქტიურობის რაციონალური კოეფიციენტი:

$$\gamma_x = \frac{a_i}{x_i}. \quad (12.10)$$

(ბ) აქტიურობის მოლური კოეფიციენტი:

$$\gamma_c = \frac{a_i}{C_i}. \quad (12.11)$$

(გ) აქტიურობის მოლალური (პრაქტიკული) კოეფიციენტი :

$$\gamma_m = \frac{a_i}{m_i}. \quad (12.12)$$

საზოგადოდ, აღნიშნულ კოეფიციენტთა რიცხვითი მნიშვნელობები ერთმანეთისაგან განსხვავდება.

(12.10) გამოსახულებაში (12.8) ტოლობის გათვალისწინება გვაძლევს:

$$\gamma_x = \frac{p_i}{p_i^0 \cdot x_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, l). \quad (12.13)$$

ამ ფორმულის საფუძველზე შესაძლებელია შეფასდეს კომპონენტის აქტიურობის კოეფიციენტი ხსნარში, თუ ცნობილია მისი კონცენტრაცია და ნაჯერი ორთქლის წნევები ხსნარისა და სუფთა კომპონენტის ზემოთ.

იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარის ზემოთ ორთქლი არ არის იდეალური აირი, მაშინ (12.13) გამოსახულებაში წნევები უნდა შეიცვალოს აქროლადობებით:

$$\gamma_x = \frac{f_i}{f_i^0 \cdot x_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, l). \quad (12.14)$$

- აქროლადობათა კოეფიციენტები ასახავენ **ცალკეული კომპონენტების** მდგომარეობას არაიდეალურ ხსნარში. რაც შეეხება მთლიანად ხსნარს, მისი თვისებების გადახრას იდეალურისაგან ასახავს კიდეც ერთი სიდიდე, ე.წ. **ოსმოსური კოეფიციენტი – Φ .** იგი განიმარტება, როგორც **რეალური ხსნარის ოსმოსური წნევის შეფარდება იმავე კონცენტრაციის იდეალური ხსნარის ოსმოსურ წნევასთან:**

$$\Phi = \Pi (\text{რეალური}) / \Pi (\text{იდეალური}).$$

(იდეალური ხსნარის ოსმოსური წნევა განისაზღვრება (10.15) ან (10.16) ტოლობებით).

ოსმოსური კოეფიციენტი, საზოგადოდ, არ უტოლდება ხსნარში ცალკეული კომპონენტების აქტიურობის კოეფიციენტებს, თუმცა იგი უშუალოდაა დაკავშირებული ამ სიდიდეებთან.

თუ ოსმოსურ კოეფიციენტს გავითვალისწინებთ (11.4) ან (11.5) ფორმულებში, მივიღებთ გამოსახულებებს, რომლებიც აღწერს რეალური ხსნარის დუღილისა და გაყინვის ტემპერატურათა წანაცვლებებს სუფთა გამხსნელთან შედარებით:

$$\begin{aligned}\Delta T_1(\text{რეალური}) &= \phi \cdot \Delta T_1(\text{იდეალური}) \\ \Delta T_0(\text{რეალური}) &= \phi \cdot \Delta T_0(\text{იდეალური})\end{aligned}$$

კონოვალოვი – გიბსის პირველი კანონი

ხსნარის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის შედგენილობა, საზოგადოდ, განსხვავდება ხსნარის შედგენილობისაგან: კომპონენტი, რომელსაც თხევადი ხსნარი ჭარბი კონცენტრაციით შეიცავს, შესაძლებელია, აირად ფაზაში დაბალი კონცენტრაციით აღმოჩნდეს.

განვიხილოთ ბინარული იდეალური ხსნარი, რომელიც შეიცავს ორ აქროლად კომპონენტს მოლური წილებით x_1 და x_2 . ხსნარის ზემოთ ნაჯერ ორთქლში ამ კომპონენტთა მოლური წილები აღვნიშნოთ შესაბამისად y_1 და y_2 სიმბოლოებით (გასაგებია, რომ $x_1+x_2=y_1+y_2=1$). ორთქლის ჯამური P წნევა გამოისახება (12.1) ფორმულით:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2. \quad (12.15)$$

(1.9) ფორმულის მიხედვით, ადვილად ჩაინერება პირველი კომპონენტის მოლური წილის გამოსახულება **აირადი ფაზისათვის**:

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^0 x_1}{P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2}. \quad (12.16)$$

მიღებული ფორმულიდან ჩანს, რომ y_1 მაშინ უტოლდება x_1 -ს, როდესაც $P_1^0 = P_2^0$ (ე.ი. როდესაც ორივე კომპონენტის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევები ერთნაირია). სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ორივე კომპონენტს უნდა გააჩნდეს ერთნაირი აორთქლების უნარი. თუ $P_1^0 \neq P_2^0$, მაშინ $y_1 \neq x_1$.

დავუშვათ, თხევადი ბინარული ხსნარი ორივე კომპონენტს შეიცავს ერთნაირი რაოდენობით, ე.ი. $x_1 = x_2$. მაშინ ხსნარის ზემოთ ნაჯერ ორთქლში ამ კომპონენტების მოლური წილების ფარდობა ტოლი აღმოჩნდება მათი აორთქლების უნართა ფარდობისა:

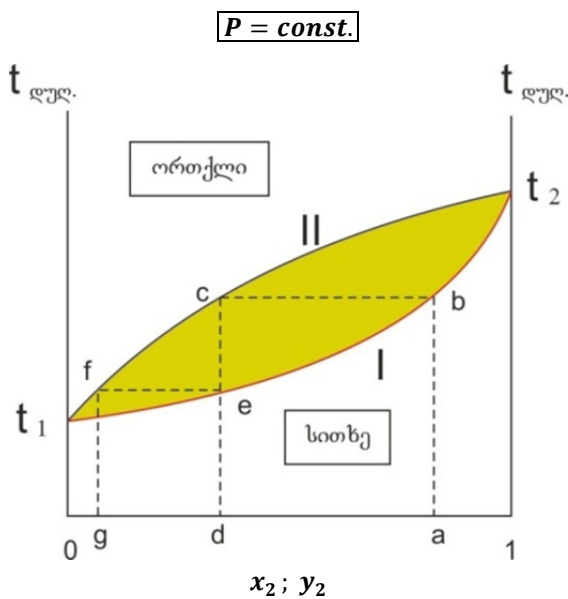
$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^0 x_1}{P_2^0 x_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0}. \quad (12.17)$$

ამრიგად, თუ $P_1^0 > P_2^0$, მაშინ $y_1 > y_2$, ე.ი. **თხევად ფაზასთან შედარებით, ნაჯერი ორთქლი უფრო მდიდარია იმ კომპონენტით, რომლის აორთქლების უნარიც** (ე.ი. სუფთა კომპონენტის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის წნევა) **უფრო მაღალია**. ესაა კონოვალოვი-გიბსის პირველი კანონის არსი.

კონოვალოვი-გიბსის პირველი კანონი საფუძვლად უდევს დისტილაციის თეორიას.

დისტილაცია

დისტილაცია (ანუ გამოხდა) არის თხევადი ნარევების დაყოფა, რომელიც ეფუძნება სითხისა და მის ზემოთ ნაჯერი ორთქლის შედგენილობათა განსხვავებას. ეს პროცესი გულისხმობს სითხის ნაწილობრივ აორთქლებას და ამ ორთქლის შემდგომ კონდენსაციას (გათხევადებას). მიღებული კონდენსატი გამდიდრებულია უფრო აქროლადი (დაბალმდულარე) კომპონენტებით.



ნახ. 34

გამოხდის არსში უკეთ გარკვევისათვის განვიხილოთ №34 ნახაზზე წარმოდგენილი ორგანოზომილებიანი დიაგრამა, რომელიც აგებულია ორი თხევადი კომპონენტისაგან შედგენილი სითხისათვის. აბსცისთა ღერძზე გადაზომილია სითხისა და ნაჯერი ორთქლის შედგენილობები (კონკრეტულად, მეორე კომპონენტის მოლური წილი სითხეში x_2 და მისი მოლური წილი ორთქლში y_2). ორდინატთა ღერძებზე გადაზომილია სითხის დუღილის ტემპერატურა იზობარული პირობებისათვის. გასაგებია, რომ t_1 და t_2 წარმოადგენს, შესაბამისად, სუფთა პირველი და მეორე კომპონენტების დუღილის წერტილებს მოცემულ წნევაზე. დიაგრამაზე I მრუდი ასახავს თხევადი ნარევის დუღილის ტემპერატურის დამოკიდებულებას სითხის შედგენილობაზე; კონკრეტულად x_2 -ზე. II მრუდი ასახავს ნარევის დუღილის ტემპერატურის დამოკიდებულებას ორთქლის შედგენილობაზე; კონკრეტულად y_2 -ზე. შეიძლება ითქვას, რომ II მრუდი ასახავს ორთქლის წონასწორული კონდენსაციის ტემპერატურის დამოკიდებულებას ორთქლის შედგენილობაზე.

II მრუდის ზემოთ მდებარე არე შეესაბამება მხოლოდ ორთქლის მდგომარეობას (სითხე მთლიანად აორთქლებულია), I მრუდის ქვემოთ მდებარე არე კი – მხოლოდ სითხეს. დიაგრამაზე მდებარე ნებისმიერ წერტილს, რომლის კოორდინატებიც განსაზღვრავს სისტემის შედგენილობასა და მის ტემპერატურას მოცემულ წნევაზე, უწოდებენ ფიგურატიულ წერტილს.

ნახაზის მიხედვით, $t_1 < t_2$, ე.ი. პირველი კომპონენტი უფრო დაბალმდულარე და აქროლადია მეორე კომპონენტთან შედარებით.

დავუშვათ, საწყის თხევად ნარევეში მეორე კომპონენტის მოლური წილია a , ე.ი. $x_2 = a$. გავაცხელოთ ეს სითხე ადულებამდე; ამ პროცესს შეესაბამება ფიგურატიული წერტილის გადაადგილება a წერტილიდან აბსცისთა ღერძის მიმართ აღმართული პერპენდიკულარის გასწვრივ. ამ პერპენდიკულარისა და I მრუდის ურთიერთგადაკვეთის b -წერტილში სითხე იწყებს დუღილს. წარმოქმნილ ნაჯერ ორთქლს აქვს იგივე ტემპერატურა, მაგრამ განსხვავებული შედგენილობა. ამ ორთქლის მდგომარეობას შეესაბამება II მრუდზე მდებარე C წერტილი.

გავათხევადოთ ეს ორთქლი; წარმოქმნილ კონდენსატში შენარჩუნებული იქნება ორთქლის შედგენილობა და იგი განისაზღვრება აბსცისთა ღერძზე მდებარე d წერტილით. ჩანს, რომ $d < a$, ე.ი. კონდენსატი გაღარიბებულია მაღალმდულარე (ნაკლებად აქროლადი) მეორე კომპონენტით და გამდიდრებულია დაბალმდულარე (მეტად აქროლადი) პირველი კომპონენტით.

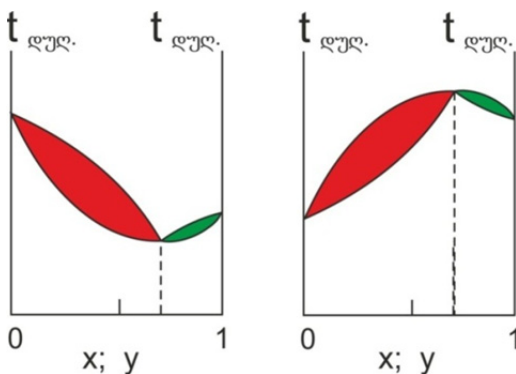
თუ გამოყოფილ კონდენსატს გავაცხელებთ ადულებამდე, იგი დუღილს დაიწყებს I მრუდზე მდებარე e წერტილში. წარმოქმნილი ორთქლის მდგომარეობას შეესაბამება II მრუდზე მდებარე f წერტილი. ამ ორთქლის გათხევადებით მიიღება მეორე კონდენსატი, რომლის შედგენილობასაც განსაზღვრავს აბსცისთა ღერძზე მდებარე g წერტილი. რადგან $g < d$, ეს იმას ნიშნავს, რომ მეორე კონდენსატი კიდევ უფრო გამდიდრებულია პირველი კომპონენტით.

ზემოთქმულიდან გასაგებია, რომ თუ აღწერილ პროცედურას (სითხის ადულებასა და წარმოქმნილი ორთქლის მოცილებას – კონდენსაციას) მრავალჯერადად გავიმეორებთ, მივიღებთ კონდენსატების სერიას, რომლებშიც თანდათანობით იზრდება დაბალმდულარე პირველი კომპონენტის შემცველობა. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, მრავალჯერადი გამოხდით შესაძლებელი ხდება დაბალმდულარე კომპონენტის თანდათანობითი გასუფთავება მაღალმდულარე კომპონენტისაგან.

კონვალოვი – გიბსის მეორე კანონი

როდესაც თხევადი ხსნარის თვისებები ძლიერაა დაშორებული იდეალური ხსნარის თვისებებს, მაშინ შესაძლებელია თხევად ფაზაში მეტად სპეციფიკური ურთიერთქმედებების აღძვრა სხვადასხვა სახის მოლეკულებს შორის. ასეთ პირობებში ზოგიერთი ნარევის შემთხვევაში დიაგრამებზე „შედგენილობა-დუღილის ტემპერატურა“ ჩნდება ექსტრემუმის (მინიმუმის ან მაქსიმუმის) შემცველი მრუდები, როგორც ეს ნაჩვენებია ქვემოთ, №35 ნახაზზე.

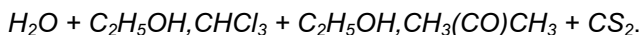
$$P = \text{const.}$$



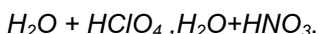
ნახ. 35

კონოვალოვი-გიბსის მეორე კანონის თანახმად, **ხსნარის დუღილის ტემპერატურების (ან ნაჯერი ორთქლის საერთო წნევის) მრუდებზე არსებული ექსტრემუმები შეესაბამება ხსნარსა და მის ნაჯერ ორთქლს შორის ისეთ წონასწორობას, როდესაც ორივე ფაზის შედგენილობები ერთნაირია.**

დუღილის ტემპერატურის მინიმუმები დამახასიათებელია შემდეგი ხსნარებისათვის:



დუღილის ტემპერატურათა მაქსიმუმები დადგენილია ხსნარებისათვის:



დუღილის წერტილში ხსნარისა და მისი ნაჯერი ორთქლის შედგენილობათა თანხვედრა მიუთითებს იმაზე, რომ ჩვენ მიერ განხილულ დიაგრამებზე I და II მრუდები ერთმანეთს უნდა ეხებოდეს ექსტრემუმის წერტილში. აქედანვე გამომდინარეობს ისიც, რომ, თუ ხსნარის საწყისი შედგენილობა შეესაბამება აღნიშნულ მრუდებზე ექსტრემუმის წერტილს, მაშინ მისი გამოხდით ხსნარის შედგენილობა აღარ შეიცვლება და კომპონენტების ერთმანეთისაგან დაცილება შეუძლებელი გახდება. ასეთ ხსნარებს **აზეოტროპულ ნარევებს** (ან აზეოტროპებს) უწოდებენ.

აზეოტროპის შემადგენელ კომპონენტთა ურთიერთდაცილება ზოგჯერ ხერხდება სათანადოდ შერჩეული მესამე კომპონენტის დამატებით, რასაც შეუძლია ექსტრემუმის მოცილება აღნიშნული მრუდებიდან. რიგ შემთხვევებში ეფექტურია ქიმიური მეთოდების გამოყენება (ერთ-ერთი კომპონენტის ქიმიური გარდაქმნა და მისი შემდგომი დაცილება მეორე კომპონენტისაგან).

სავარჯიშოები:

- (1) მეთანოლი და ეთანოლი ურთიერთშერევისას წარმოქმნიან პრაქტიკულად იდეალურ ხსნარს. 20°C ტემპერატურაზე მეთანოლის ნაჯერი ორთქლის წნევა შეადგენს 88,7 მმ.ვწ.სვ., ხოლო – 44.5 მმ.ვწ.სვ. განსაზღვრეთ:

- (ა) 100 გრამი მეთანოლისა და 100 გრამი ეთანოლის შერევით წარმოქმნილ თხევად ხსნარში მათი მოლური წილები.
- (ბ) ამ ნივთიერებათა მოლური წილები აღნიშნული ხსნარის ზემოთ წონასწორულ ორთქლში 20°C ტემპერატურაზე.

ამოხსნა:

- (ა) $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$ გ/მოლი; $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46$ გ/მოლი; 100 გრამ კომპონენტებში მოლელების რიცხვები შემდეგია: $n(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{100}{32} = 3,125$ (მოლი);
 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{100}{46} = 2,174$ (მოლი). შესაბამისად, თხევად ფაზაში კომპონენტთა მოლური წილები უტოლდება: $x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{3,125 \text{ მოლი}}{3,125+2,174(\text{მოლი})} = \mathbf{0,589}$;
 $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 - 0,589 = \mathbf{0,411}$.

- (ბ) (12.1) ფორმულის თანახმად, თხევადი ხსნარის ზემოთ კომპონენტთა წონასწორული პარციალური წნევები შეადგენს:

$$P(\text{CH}_3\text{OH}) = 88,7 \cdot 0,589 = 52,244 \text{ მმ.ვნ.სვ};$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 44,5 \cdot 0,411 = 18,245 \text{ მმ.ვნ.სვ}.$$

ამდენად, (12.16) ფორმულის თანახმად, ორთქლში ნივთიერებათა მოლური წილები უტოლდება:

$$y(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{52,244}{52,244 + 18,245} = \mathbf{0,744}; \quad y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 - 0,744 = \mathbf{0,256}.$$

- (2) ატმოსფერული წნევის პირობებში ბენზოლის დუღილის ტემპერატურაა 80 °C, ხოლო ტოლუოლისა – 111°C (მონაცემები დამრგვალებულია). ამ

ორი კომპონენტისათვის დიაგრამა „შედგენილობა – დუღილის ტემპერატურა“ გამოისახება № 34 ნახაზის ანალოგიურად, რომელშიც ზედა და ქვედა მრუდები მიახლოებით შეიძლება აღინეროს შემდეგი განტოლებებით:

$$\text{კონდენსაციის (ზედა) მრუდი: } t(^{\circ}\text{C}) = \mathbf{80 + 41x - 10x^2},$$

$$\text{დუღილის (ქვედა) მრუდი: } t(^{\circ}\text{C}) = \mathbf{80 + 17x + 14x^2},$$

სადაც x შეესაბამება ნარევი ტოლუოლის მოლურ წილს ($0 \leq x \leq 1$).

ამ მონაცემების მიხედვით, ააგეთ შესაბამისი დიაგრამა ნარევისათვის „ბენზოლი – ტოლუოლი“ და განსაზღვრეთ კონდენსატების შედგენილობები (მოცულობითი პროცენტებით) აორთქლება-კონდენსაციის ორი ციკლის შესრულების შემდეგ. თხევადი ნარევის საწყისი შედგენილობა შემდეგია:

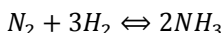
$$\mathbf{80,0\% C_7H_8 + 20,0\% C_6H_6}$$

პასუხი: პირველი კონდენსატი: $\mathbf{65,5\% C_7H_8 + 34,5\% C_6H_6}$.

მეორე კონდენსატი: $\mathbf{47,2\% C_7H_8 + 52,8\% C_6H_6}$.

ქიმიური წონასწორობის ზოგადი დახასიათება

ქიმიურ რეაქციათა უმრავლესობა შექცევადია, ე.ი. ერთსა და იმავე პირობებში ისინი ერთდროულად მიმდინარეობს ურთიერთსაპირისპირო მიმართულებებით (შეიძლება ითქვას, რომ აბსოლუტურად შეუქცევადი რეაქციები არ არსებობს, არის მხოლოდ პრაქტიკულად შეუქცევადი ქიმიური გარდაქმნები). მაგალითად, $N_2 - H_2 - NH_3$ აირად ნარევი ერთდროულად მიმდინარეობს როგორც ამიაკის სინთეზი, ისე მისი დაშლაც:



შექცევადობის ქიმიური გაგება არ არის თერმოდინამიკური გაგების იდენტური. ქიმიურად შექცევადი რეაქციები, ჩვეულებრივ, მიმდინარეობს სასრულო სიჩქარით, რაც იმას ნიშნავს, რომ დროის ყოველი მომენტისათვის მორეაგირე სისტემა სასრულო სიდიდითაა დაშორებული წონასწორული მდგომარეობიდან, ეს კი გამორიცხავს თერმოდინამიკურ წონასწორობას. მხოლოდ მაშინ, როდესაც სისტემა უსასრულოდ მცირედ იქნება დაშორებული საბოლოო წონასწორულ მდგომარეობას, ქიმიური პროცესი იქნება თერმოდინამიკურადაც შექცევადი.

თუ სარეაქციო ნარევი ქიმიური გარდაქმნა მოცემულ პირობებში მიმდინარეობს თავისთავად, მაშინ უნდა დაკმაყოფილდეს პროცესის თავისთავად მიმდინარეობის ერთ-ერთი პირობა (5.25)+(5.28) გამოსახულებებიდან (იგულისხმება, რომ ამ დროს სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება: $\delta A^* = 0$). მაგალითად, იზოთერმულიზობარულ პირობებში რეაქცია თავისთავად მიმდინარეობს გიბსის თავისუფალი ენერჯის შემცირებით. როდესაც G ენერჯია მიაღწევს მინიმალურ მნიშვნელობას, მორეაგირე სისტემაში დამყარდება ქვშმარიტი წონასწორობა, საიდანაც სისტემის გამოყვანა შესაძლებელი იქნება მხოლოდ გარეშე პირობების შეცვლით. ამრიგად, **ყველა ქიმიური გარდაქმნა თავისთავად ხორციელდება საბოლოო, წონასწორული მდგომარეობის მიღწევამდე.**

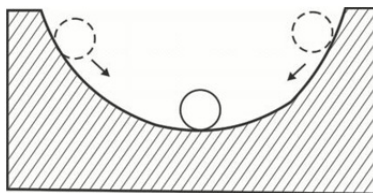
ქიმიურ წონასწორობას უწოდებენ მორეაგირე ნარევის ისეთ მდგომარეობას, როდესაც დროის ერთეულის განმავლობაში პირდაპირი რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტის მოლეკულათა რიცხვი უტოლდება საპირისპირო რეაქციის შედეგად ამავე პროდუქტის გარდაქმნილ მოლეკულათა რიცხვს. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, წონასწორობის პირობებში პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე უტოლდება საპირისპირო რეაქციის სიჩქარეს.

მაგალითად, თუ ზემოაღნიშნულ მორეაგირე სისტემაში ($N_2 - H_2 - NH_3$) პირდაპირი რეაქციის შედეგად 1 წამში წარმოიქმნება ამიაკის მილიარდი მოლეკულა, ხოლო იმავე 1 წამის განმავლობაში იშლება ამიაკის მილიარდი მოლეკულა N_2 და H_2 მოლეკულების წარმოქმნით, ეს იმას ნიშნავს, რომამ სისტემაში დამყარებულია ქვშმარიტი

რიტი წონასწორობა და მასზე გავრცელება წონასწორულ მდგომარეობათა ზოგადი თერმოდინამიკური კანონზომიერებანი.

როდესაც მორეაგირე სისტემაში შექცევადი ქიმიური გარდაქმნის შედეგად სისტემის თერმოდინამიკური პოტენციალი აღწევს მინიმუმს, მაშინ პირდაპირი რეაქცია მთლიანად განწინასწორებულია საპირისპირო პროცესით. **წონასწორულ მდგომარეობაში მყოფი სისტემა სრულად შეესაბამება გარემო პირობებს და მათ შეუცვლელად იგი ამ მდგომარეობაში დარჩება ნებისმიერად დიდი დროის განმავლობაში.**

- ქიმიური წონასწორობის მიღწევა შესაძლებელია ორი მხრიდან – გამოსავალ ნივთიერებათა შექცევადი გარდაქმნით და პროდუქტების მოლეკულათა ასევე შექცევადი დაშლით (იმავე ფიზიკურ პირობებში). ამ მხრივ, წონასწორული მდგომარეობა მოგვავიწყებს მის მექანიკურ ანალოგს-ბურთულას მდებარეობას ჩაზნექილი ზედაპირის ფსკერზე (იხ. № 36 ნახაზი).



ნახ. 36

წონასწორული მდგომარეობის მიღწევა შესაძლებელია ბურთულას დაგორებით ზედაპირის სხვადასხვა მხრიდან. მსგავსების მიუხედავად, ქიმიურ და მექანიკურ წონასწორობათა შორის არსებობს მნიშვნელოვანი განსხვავებაც, რომელსაც მოგვიანებით გავეცნობით.

რეაქციის იზოთერმის განტოლება

განვიხილოთ შექცევადი აირადფაზური რეაქციის მიმდინარეობა იზოთერმულიზობარულ პირობებში: $T, P = \text{const}$. მივიღოთ, რომ სასარგებლო მუშაობა არ სრულდება, ე.ი. $A^* = 0$. რეაქციის სტექიომეტრული განტოლება გამოვსახოთ შემდეგნაირად:

$$v_1 A_1 \rightleftharpoons v_2 A_2 \quad (13.1)$$

ჩავწეროთ A_1 და A_2 ნივთიერებათა ქიმიური პოტენციალები (ანუ – სისტემის თავისუფალი G ენერჯიის პარციალური მოლური მნიშვნელობები):

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln P_1, \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln P_2, \end{aligned}$$

აქ μ_1^0 და μ_2^0 წარმოადგენს A_1 და A_2 ნივთიერებების სტანდარტულ ქიმიურ პოტენციალებს, ხოლო P_1 და P_2 – შესაბამის პარციალურ წნევებს.

A_1 რეაგენტის ყოველი ν_1 მოლის გარდაქმნისას ნარმოიქმნება ν_2 მოლი A_2 პროდუქტი. ასეთი თანაფარდობის პირობებში სარეაქციო სისტემის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება ΔG შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\Delta G = \nu_2 \mu_2 - \nu_1 \mu_1 = (\nu_2 \mu_2^0 - \nu_1 \mu_1^0) + RT \ln \left(\frac{P_2^{\nu_2}}{P_1^{\nu_1}} \right).$$

ამ გამოსახულებაში შემოვიტანოთ აღნიშვნა:

$$\Delta G^0 \equiv \nu_2 \mu_2^0 - \nu_1 \mu_1^0. \quad (13.2)$$

ამის გათვალისწინებით შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_2^{\nu_2}}{P_1^{\nu_1}} \right). \quad (13.3)$$

მიღებული გამოსახულება წარმოადგენს **(13.1) რეაქციის იზოთერმის განტოლებას**. აქ ΔG^0 არის **რეაქციის სტანდარტული თავისუფალი ენერჯია**, რომელიც გადაანგარიშებულია ერთი ატმოსფერული წნევის პირობებისათვის მოცემულ ტემპერატურაზე. იგი არ არის დამოკიდებული პარციალური წნევების მნიშვნელობებზე (იდეალური სისტემებისათვის).

როდესაც მორეაგირე ნარევი მყარდება ქიმიური წონასწორობა (თეორიულად ეს ხდება მაშინ, როდესაც **რეაქციის დრო** $\rightarrow \infty$), მაშინ სისტემის თავისუფალი ენერჯია აღწევს მინიმუმს და $\Delta G = 0$. ასეთ შემთხვევაში მოცემული რეაქციის იზოთერმის განტოლება იღებს შემდეგ სახეს:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P_2^{\nu_2}}{P_1^{\nu_1}} \right)_\infty.$$

აქ სიმბოლო „ ∞ “ შეესაბამება საბოლოო წონასწორულ მდგომარეობას.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, იდეალური სისტემისათვის ფარდობა $\left(\frac{P_2^{\nu_2}}{P_1^{\nu_1}} \right)_\infty$ დამოკიდებულია მხოლოდ ნივთიერებათა ქიმიურ შედგენილობასა და ტემპერატურაზე. მას აღნიშნავენ K_p სიმბოლოთი და უწოდებენ **მოცემული რეაქციის წონასწორობის მუდმივას**.

ამრიგად,

$$K_p = \left(\frac{P_2^{\nu_2}}{P_1^{\nu_1}} \right)_\infty. \quad (13.4)$$

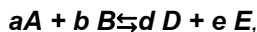
შესაბამისად,

$$\boxed{\Delta G^0 = -RT \ln K_p} \quad (13.5)$$

(13.5) განტოლება წარმოადგენს რეაქციის იზოთერმის განტოლების კომპაქტურ ვარიანტს.

სარეაქციო თანაფარდობა

დავუშვათ, შექცევადი რეაქციის სტექიომეტრული განტოლება ჩაინერება შემდეგნაირად:



სადაც a, b, d და e სტექიომეტრული კოეფიციენტებია, A და B რეაგენტები, ხოლო D და E პროდუქტები. მაშინ ასეთი რეაქციის იზოთერმის განტოლებას ექნება შემდეგი სახე:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]. \quad (13.6)$$

(13.6) განტოლებაში ლოგარითმის ნიშნის ქვეშ ჩანერილ გამოსახულებას უწოდებენ სარეაქციო თანაფარდობას და აღნიშნავენ Q_R სიმბოლოთი (არ უნდა აგვერიოს რეაქციის სითბურ ეფექტში).

ამრიგად:

$$Q_R = \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (13.7)$$

აქედან გამომდინარე,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_R. \quad (13.8)$$

სარეაქციო თანაფარდობა ასახავს მორეაგირე სისტემაში რეაქციის პროდუქტებისა და რეაგენტების პარციალური წნევების (ან კონცენტრაციების) შეფარდებას პროცესის მიმდინარეობის რომელიმე ეტაპზე. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, Q_R არის რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა ფარდობითი შემცველობების საზომი დროის რომელიმე მომენტისათვის.

(13.7) გამოსახულების მიხედვით, Q_R სიდიდე დამოკიდებულია რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა პარციალურ წნევებზე (ან კონცენტრაციებზე). იმის გამო, რომ ეს სიდიდეები რეაქციის მიმდინარეობისას იცვლება, სარეაქციო თანაფარდობა არის აგრეთვე დროის ფუნქცია და შეგვიძლია, ჩავწეროთ $Q_R(t)$ -ის სახითაც. ქიმიური პროცესის მსვლელობისას რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა შემცველობები მიისწრაფვიან მათი წონასწორული მნიშვნელობებისაკენ; ამდენად, $Q_R(t)$ ფუნქცია მიისწრაფვის წონასწორობის K_P მუდმივასკენ:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Q_R(t) = K_P,$$

სადაც

$$K_P = \left[\frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\infty}. \quad (13.9)$$

(13.9) გამოსახულებაში P სიდიდეები შეესაბამება კომპონენტთა პარციალური წნევების წონასწორულ მნიშვნელობებს.

Q_R და K სიდიდეთა ურთიერთშედარების საფუძველზე შეგვიძლია ვიმსჯელოთ იმაზე, თუ რომელი მიმართულებით წარმართება ჯამური ქიმიური პროცესი

სისტემაში – პირდაპირი (პროდუქტების წარმოქმნის) თუ საპირისპირო (პროდუქტების დაშლის) მიმართულებით:

- (ა) თუ $Q_R < K$, ეს იმას ნიშნავს, რომ სისტემაში პროდუქტების შემცველობა ნაკლებია მათ წონასწორულ მნიშვნელობებზე. ასეთ პირობებში რეაქცია თავისთავად წარიმართება პირდაპირი მიმართულებით, ე.ი. Q_R სიდიდის გაზრდის მიმართულებით.
- (ბ) თუ $Q_R > K$, ეს იმას ნიშნავს, რომ სისტემაში პროდუქტების შემცველობა აღემატება მათ წონასწორულ მნიშვნელობებს. ასეთ პირობებში პროცესი თავისთავად წარიმართება საპირისპირო, ე.ი. Q_R – სიდიდის შემცირების მიმართულებით.
- (გ) თუ $Q_R = K$, ეს იმას ნიშნავს, რომ მორეაგირე სისტემაში დამყარებულია წონასწორობა და გარეპირობების შეუცვლელად იგი ამ მდგომარეობაში დარჩება ნებისმიერად დიდი დროის განმავლობაში.

ქიმიური წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება

წონასწორობის K_p მუდმივა მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. ამ დამოკიდებულების აღწერისათვის ვისარგებლოთ გიბსი-ჰელმჰოლცის (6.20) განტოლებით და ჩავწეროთ იგი მოცემულ ტემპერატურაზე სტანდარტულ პირობებში მიმდინარე რეაქციისათვის:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left[\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T_p} \right]. \quad (13.10)$$

გავიხსენოთ, რომ ΔH^0 წარმოადგენს სტანდარტულ პირობებში რეაქციის მიმდინარეობისას ენთალპიის ცვლილებას, ანუ – რეაქციის სტანდარტული სითბური ეფექტის საპირისპირო სიდიდეს:

$$\Delta H^0 = -Q_p^0. \quad (13.11)$$

გამოვიყენოთ (13.5) გამოსახულება და გავანარმოოთ იგი ტემპერატურის მიმართ:

$$\left[\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right]_p = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (13.12)$$

მიღებული ტოლობისა და (13.5) გამოსახულების ჩასმა (13.10) განტოლებაში მოგვცემს:

$$-RT \ln K_p = \Delta H^0 - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

ანუ :

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}} \quad (13.13)$$

მიღებულ გამოსახულებას უწოდებენ ვანტ-ჰოფის იზობარის განტოლებას (ან, რეაქციის იზობარის განტოლებას). იგი დიფერენციალური ფორმით აღწერს ქიმიური წონასწორობის მუდმივას ტემპერატურულ დამოკიდებულებას.

(13.13) ტოლობის გათვალისწინებით, რეაქციის იზობარის განტოლება შემდეგნაირადაც ჩაიწერება:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p^0}{RT^2} \quad (13.14)$$

როგორც ვხედავთ, რეაქციის სტანდარტული სითბური ეფექტი განსაზღვრავს წონასწორობის მუდმივას ფარდობით ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. თუ რეაქცია ეგზოთერმულია, მაშინ $Q_p^0 > 0$ და (13.14) განტოლების მარჯვენა მხარე არის უარყოფითი სიდიდე. ეს იმას ნიშნავს, რომ $(d \ln K_p / dT) < 0$ და ტემპერატურის გადიდება იწვევს წონასწორობის მუდმივას შემცირებას. თუ რეაქცია ენდოთერმულია, მაშინ $Q_p^0 < 0$ და $(d \ln K_p / dT) > 0$. ასეთ შემთხვევაში ტემპერატურის მომატება გამოიწვევს წონასწორობის მუდმივას გაზრდას.

იმ შემთხვევაში, როდესაც ტემპერატურის ცვლილება ხდება შედარებით მცირე ინტერვალში, მაშინ რეაქციის სითბური ეფექტი შეიძლება მიახლოებით მუდმივად ჩავთვალოთ: $Q_p^0 \cong \text{const}$. ასეთ პირობებში ადვილად მოხდება (13.14) განტოლების ინტეგრირება:

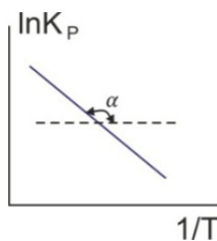
$$d \ln K_p = -\frac{Q_p^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

აქედან:

$$\ln K_p = -\frac{Q_p^0}{R} \int \frac{dT}{T^2} + \text{const} = \frac{Q_p^0}{RT} + \text{const} \quad (13.15)$$

როგორც ვხედავთ, ვინრო ტემპერატურულ ინტერვალში $\ln K_p$ წარმოადგენს ტემპერატურის შებრუნებული სიდიდის წრფივ ფუნქციას. თუ ავაგებთ გრაფიკს კოორდინატებით „ $1/T; \ln K_p$ “, მაშინ მიღებული წრფის დახრილობიდან ადვილად განისაზღვრება რეაქციის სითბური ეფექტი (იხილე ქვემოთ № 37 ნახაზი):

$$\text{tg } \alpha = \frac{Q_p^0}{R} \quad (\text{აქ } Q_p^0 < 0)$$



ნახ. 37

რეაქციის სტანდარტული სითბური ეფექტის შეფასებისათვის საჭიროა წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობების დადგენა, სულ მცირე, ორი ტემპერატურისათვის მაინც. ჩავწეროთ (13.15) გამოსახულება T_1 და T_2 ტემპერატურებისათვის და მიღებული ტოლობები გამოვაკლოთ ერთმანეთს:

$$(\ln K_p)_1 = \frac{Q_p^0}{RT_1} + const,$$

$$(\ln K_p)_2 = \frac{Q_p^0}{RT_2} + const,$$

აქედან მივიღებთ:

$$\ln \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = \frac{Q_p^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \frac{Q_p^0(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}. \quad (13.16)$$

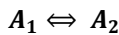
ამრიგად, თუ ცნობილია ორ ტემპურაზე წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობები $(K_p)_1$ და $(K_p)_2$, მაშინ (13.16) ტოლობიდან ადვილად შეფასდება რეაქციის სითბური ეფექტი სტანდარტული პირობებისათვის Q_p^0 .

- თხევად ფაზაში მიმდინარე რეაქციების შემთხვევაში წონასწორობის მუდმივებს ხშირად გამოსახავენ მოლური კონცენტრაციების დახმარებით. თუ ასეთ შემთხვევაში რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების სტანდარტულ მდგომარეობად მივიჩნევთ მის ჰიპოთეზურ (წარმოსახვით) მდგომარეობას იდეალურ ხსნარში კონცენტრაციით **1 მოლი/ლ**, მაშინ (13.9) ფორმულის ანალოგიურად შეგვიძლია მივიღოთ წონასწორობის K_c მუდმივას გამოსახულება, რომელიც ჩანერილია წონასწორული მოლური კონცენტრაციების საშუალებით:

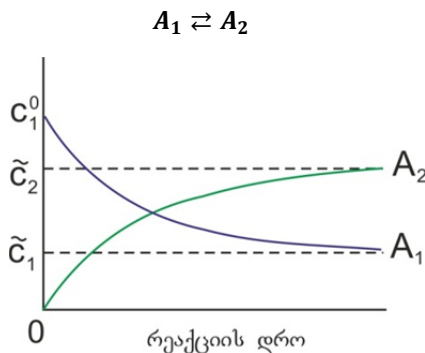
$$K_c = \left[\frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} \right]_{\infty}. \quad (13.17)$$

((13.17) ტოლობის მიღებისას კომპონენტთა ქიმიური პოტენციალების ჩასანერად გამოყენებული იყო (11.7) და (11.8) ტიპის გამოსახულებანი).

განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა – თხევად ფაზაში თავისთავად მიმდინარე იზომერიზაციის შექცევადი პროცესი:



რეაქციის მსვლელობისას A_1 და A_2 ნივთიერებათა კონცენტრაციების ცვლილებანი გრაფიკულად ნაჩვენებია ქვემოთ, № 38 ნახაზზე:



წონასწორობის დამყარებისას (როდესაც რეაქციის დრო $\rightarrow \infty$), პროდუქტისა და რეაგენტის წონასწორულ კონცენტრაციათა ფარდობა განსაზღვრავს ქიმიური წონასწორობის მუდმივას:

$$K_C = \left[\frac{C_2}{C_1} \right]_{\infty}$$

იქ K_C მუდმივა რომ არ იყოს დამოკიდებული კონცენტრაციაზე, ხსნარი უნდა იყოს საკმაოდ განზავებული, ხოლო მისი თვისებები მიახლოებული იდეალურთან.

წონასწორობის K_C მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება აღინერება რეაქციის იზოქორის განტოლებით, რომელიც ანალოგიურია ვანტ-ჰოფის იზობარის (13.13) განტოლებისა:

$$\boxed{\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}}, \quad (13.18)$$

სადაც ΔU^0 არის სტანდარტულ პირობებში რეაქციის მიმდინარეობისას სისტემის შინაგანი ენერჯიის ცვლილება.

(13.18) გამოსახულება შეიძლება შემდეგნაირადაც ჩაიწეროს:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = - \frac{Q_V^0}{RT^2} \quad (13.19)$$

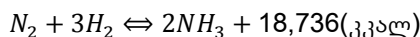
აქ Q_V^0 არის რეაქციის სტანდარტული სითბური ეფექტი იზოქორული პირობებისათვის.

- რეაქციათა წონასწორობის მუდმივებისა და მათი ტემპერატურული დამოკიდებულების ცოდნა აუცილებელია ქიმიურ რეაქციათა გამოსავლიანობის გაზრდისა და, შესაბამისად, ტექნოლოგიური რეჟიმების ოპტიმიზაციისათვის.

სავარჯიშოები:

- (1) 400 K ტემპერატურაზე ამიაკის სინთეზის წონასწორობის მუდმივა K_p შეადგენს $43,05 \text{ ატმ}^{-2}$. შეაფასეთ წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობა 600 K ტემპერატურაზე, თუ რეაქციის სტანდარტული სითბური ეფექტი უტოლდება $18,736$ კკალ/მოლი სიდიდეს.

ამოხსნა:



$$T_1 = 400 \text{ K}, T_2 = 600 \text{ K}, Q_p^0 = 18\,736 \text{ კკალ/მოლი},$$

$$(K_p)_1 = 43,05 \text{ ატმ}^{-2}, R = 1,987 \frac{\text{კკალ}}{\text{მოლი} \cdot \text{K}}$$

ვისარგებლოთ (13.16) გამოსახულებით:

$$\ln \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = \frac{18\,736}{1,987} \left[\frac{1}{600} - \frac{1}{400} \right] = -7,858.$$

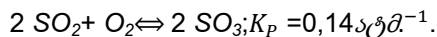
$$\frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = e^{-7,858} = 3,866 \cdot 10^{-4}.$$

აქედან მივიღებთ:

$$(K_p)_2 = 3,866 \cdot 10^{-4} \cdot (K_p)_1 = 3,866 \cdot 10^{-4} \cdot 43,05 = 1,664 \cdot 10^{-2} (\text{ატმ}^{-2}) .$$

(2) სარეაქციო ჭურჭელში მოათავსეს 900 K ტემპერატურის მქონე შემდეგი შედგენილობის აირადი ნარევი: SO_3 (პარციალური წნევით 0,1 ატმ),

$\text{SO}_2(0,2\text{ატმ})$ და $\text{O}_2(0,2\text{ატმ})$. რა მიმართულებით წარიმართება ქიმიური პროცესი ამ ჭურჭელში – გოგირდის (VI) ოქსიდის წარმოქმნის თუ მისი გარდაქმნის მხარეს? ქვემოთ წარმოდგენილია აგრეთვე შემდეგი აირადფაზური პროცესის წონასწორობის მუდმივა 900 K ტემპერატურის პირობებში:



პასუხი: მოცემულ შემთხვევაში სარეაქციო თანაფარდობა $Q_R = 1,25 > K_p$, რაც იმას ნიშნავს, რომ ქიმიური გარდაქმნა წარიმართება გოგირდის (VI) ოქსიდის დაშლის მიმართულებით.

ლექსია № 14

მოქმედ მასათა კანონი

ეს კანონი ფორმულირებული იყო 1867 წელს გულდბერგისა და ვააგეს მიერ. ამ კანონს დღემდე არ დაუკარგავს თავისი მნიშვნელობა მორეაგირე სისტემების საბოლოო წონასწორული მდგომარეობების გაანგარიშებისათვის.

კანონის თანახმად, *თუ მორეაგირე სისტემაში დამყარებულია ქიმიური წონასწორობა, მაშინ პროდუქტების წონასწორული პარციალური წნევების (ან მოლური კონცენტრაციების) ნამრავლის ფარდობა გამოსავალ ნივთიერებათა წონასწორული პარციალური წნევების (ან მოლური კონცენტრაციების) ნამრავლთან ამ სისტემისათვის მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივ სიდიდეს წარმოადგენს.* ეს სიდიდე არის ქიმიური წონასწორობის მუდმივა K_p (ან K_c).

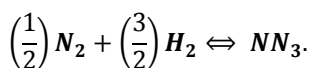
ამრიგად, მოქმედ მასათა კანონი ერთმანეთთან აკავშირებს რეაქციის გამოსავალ ნივთიერებათა და პროდუქტების წონასწორულ პარციალურ წნევებს (ან კონცენტრაციებს). ამ კანონის მათემატიკურ გამოსახულებას წარმოადგენს (13.9) ან (13.17) ტოლობები.

მაგალითად, ამიაკის სინთეზის წონასწორობის K_p მუდმივა შემდეგნაირად გამოისახება:

$$K_p = \frac{(\bar{P}_{NH_3})^2}{(\bar{P}_{N_2}) \cdot (\bar{P}_{H_2})^3} \quad (14.1)$$

(ამ გამოსახულებაში პარციალური წნევები შეესაბამება მათ წონასწორულ მნიშვნელობებს).

არცთუ იშვიათად სტექიომეტრულ კოეფიციენტებს გამოსახვენ არა მთელი რიცხვებით, არამედ წილადებით. მაგალითად, ამიაკის სინთეზის სტექიომეტრული განტოლება შეიძლება ასეც ჩაიწეროს:



ასეთ შემთხვევაში წონასწორობის მუდმივას გამოსახულება იქნება:

$$K_p^* = \frac{(P_{NH_3})}{(\bar{P}_{N_2})^{1/2} \cdot (\bar{P}_{H_2})^{3/2}}. \quad (14.2)$$

გასაგებია, რომ სტექიომეტრული კოეფიციენტის შეცვლით იცვლება წონასწორობის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობაც და ერთეულიც. (14.1) და (14.2) გამოსახულებათა შედარება გვარწმუნებს, რომ

$$K_p^* = \sqrt{K_p}.$$

როგორც ადრე აღინიშნა, წონასწორობის K_p მუდმივა დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებათა ქიმიურ ბუნებასა და ტემპერატურაზე. თუ ეს ნივთიერებანი

იდეალური გაზებია, მაშინ K_p არ არის დამოკიდებული არც პარციალურ წნევასა და არც სისტემის ჯამურ წნევაზე.

წონასწორობის სტანდარტული მუდმივა

წონასწორულ მდგომარეობათა გაანგარიშებისას, ჩვეულებრივ, პარციალურ წნევებს გამოსახავენ ერთეულით „ატმოსფერო“. თუ ასეთნაირად ჩანერილ K_p სიდიდეს ჩამოვაშორებთ ერთეულს, მაშინ დაგვრჩება მხოლოდ მისი რიცხობრივი მნიშვნელობა. ამ სიდიდეს აღნიშნავენ K_0 სიმბოლოთი და მას უწოდებენ **წონასწორობის სტანდარტულ მუდმივას**. მისი გამოყენება საკმაოდ მოხერხებული აღმოჩნდა თერმოდინამიკურ გაანგარიშებათა ჩატარებისას, რადგან მას ერთეული არ გააჩნია და გალოგარიტმების დროს არ წარმოიქმნება გაურკვეველობა ერთეულებთან დაკავშირებით.

ამრიგად, წონასწორობის სტანდარტული მუდმივა K_0 უგანზომილებო სიდიდეა, რომელიც რიცხობრივად უტოლდება „ატმოსფერო“-ებით გამოსახულ წონასწორობის K_p მუდმივას. მაგალითად, თუ $K_p=0,12$ ატმ.², მაშინ $K_0=0,12$.

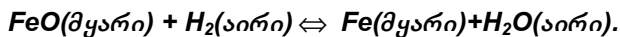
სტანდარტული მუდმივა უშუალოდ უკავშირდება რეაქციის სტანდარტულ იზობარულ პოტენციალს (13.5) განტოლების ანალოგიური გამოსახულებით:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 . \quad (14.3)$$

ქიმიური წონასწორობის მუდმივა შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მორეაგირე ნივთიერებათა ქიმიური სწრაფვის რიცხვითი საზომი: რაც მეტია წონასწორობის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა, მით მეტად ამჟღავნებენ მორეაგირე ნივთიერებები ერთმანეთთან ქიმიურ ურთიერთქმედებაში შესვლის ტენდენციას.

წონასწორობა ჰეტეროგენულ სისტემებში

განვიხილოთ რკინის (II) ოქსიდის წყალბადით აღდგენის რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს მყარ და აირად ფაზებში მყოფი ნივთიერებების მონაწილეობით:



ჩავთვალოთ, რომ **FeO** და **Fe** ერთმანეთში არ იხსნება, არამედ წარმოქმნის ორ ინდივიდუალურ მყარ ფაზას. ასეთ შემთხვევაში მყარ ნივთიერებათა ქიმიური პოტენციალები განისაზღვრებიან მხოლოდ მათი ქიმიური შედგენილობითა და ტემპერატურით და, პრაქტიკულად, არ არიან დამოკიდებულნი აირადი ფაზის შედგენილობასა და წნევაზე. ეს იმას ნიშნავს, რომ წონასწორობის მუდმივას გამოსახულების მიღებისას მყარი ფაზების მახასიათებელი პარამეტრები (მაგალითად, მათი ნაჯერი ორთქლის წნევები) შეიძლება უშუალოდ ვიგულისხმოთ წონასწორობის მუდმივას სიდიდეში. ამრიგად, მოქმედ მასათა კანონის ჩანერისას ტოლობის მარჯვენა მხარეს აღმოჩნდებიან **მხოლოდ აირად ნივთიერებათა წონასწორული პარციალური წნევები**.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, აღნიშნული რეაქციის წონასწორობის მუდმივა შემდეგნაირად გამოისახება:

$$K_P = \frac{\bar{P}(H_2O)}{\bar{P}(H_2)}$$

- კალციუმის კარბონატის თერმული დისოციაციის შემთხვევაში წონასწორობის მუდმივა განისაზღვრება მხოლოდ ნახშირბადის (IV) ოქსიდის წონასწორული პარციალური წნევით:

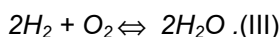
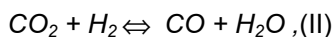
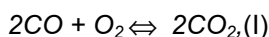


$$K_P = \bar{P}(CO_2).$$

ამრიგად, ჰეტეროგენული ქიმიური წონასწორობის შემთხვევაში წონასწორობის მუდმივები არ არიან დამოკიდებულნი მყარ ნივთიერებათა მასებზე, თუ ისინი არ წარმოქმნიან ცვლადი შედგენილობის მყარ ხსნარებს.

წონასწორობის მუდმივას არაპირდაპირი გაანგარიშება

რამდენიმე რეაქციის წონასწორობის მუდმივათა კომბინაციით ზოგჯერ შესაძლებელი ხდება სხვა ქიმიური გარდაქმნისათვის წონასწორობის მუდმივას განსაზღვრა. მაგალითისათვის განვიხილოთ აირად ფაზაში მიმდინარე შემდეგი რეაქციები:



ჩვენგან ამ გარდაქმნათა წონასწორობის K_P მუდმივები წონასწორული პარციალური წნევების დახმარებით:

$$K_I = \frac{\bar{P}(CO_2)^2}{\bar{P}(CO)^2 \bar{P}(O_2)}$$

$$K_{II} = \frac{\bar{P}(CO)\bar{P}(H_2O)}{\bar{P}(CO_2)\bar{P}(H_2)}$$

$$K_{III} = \frac{\bar{P}(H_2O)^2}{\bar{P}(H_2)^2 \bar{P}(O_2)}$$

მარტივი გარდაქმნებით ადვილად დავრწმუნდებით, რომ:

$$K_{III} = K_I \cdot K_{II}^2.$$

ამრიგად, თუ ზემოაღნიშნული რეაქციებიდან რომელიმე ორი მათგანისათვის ცნობილია წონასწორობის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობები, მაშინ მიღებული ტოლობის საფუძველზე განისაზღვრება მესამე პროცესის წონასწორობის მუდმივა იმავე ტემპერატურის პირობებში.

ქიმიური წონასწორობის გადანაცვლება

(მოძრავი წონასწორობი პრინციპი)

მექანიკური, სტატიკური წონასწორობისგან განსხვავებით, **ქიმიური წონასწორობა დინამიკურია**. ეს იმას ნიშნავს, რომ გარემო პირობების შეცვლით შესაძლებელია ქიმიური წონასწორობის გადანაცვლება, ანუ – მორეაგირე სისტემის გადასვლა ერთი წონასწორობიდან მეორეში. ასეთი გადანაცვლების საფუძველია სარეაქციო სისტემაში ორი ურთიერთსაპირისპირო გარდაქმნის ერთდროული მიმდინარეობა და წონასწორობის მდგომარეობაში მათი სრული ურთიერთკომპენსაცია.

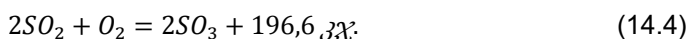
რეაქციის მიმდინარეობის პირობების შეცვლა შესაძლებელია შემდეგნაირად: **(ა)** ერთი ან რამდენიმე მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციის (ან პარციალური წნევის) შეცვლით; **(ბ)** სისტემის ჯამური წნევის შეცვლით; **(გ)** ტემპერატურის შეცვლით.

განვიხილოთ ქიმიურ წონასწორობაზე აღნიშნული ფაქტორების მოქმედება თერმოდინამიკის თვალსაზრისით.

რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების კონცენტრაციის (ან პარციალური წნევის) შეცვლა

როგორც ზემოთ აღინიშნა, იდეალურ სისტემებში ქიმიური წონასწორობის მუდმივა არ არის დამოკიდებული ნივთიერებათა პარციალურ წნევებზე. აქედან გამომდინარეობს, რომ ერთი მათგანის შეცვლით უნდა შეიცვალოს დანარჩენ ნივთიერებათა წონასწორობის პარციალური წნევებიც იმგვარად, რომ წონასწორობის K_p მუდმივა უცვლელი დარჩეს.

განვიხილოთ კონკრეტული მაგალითი – გოგირდის (IV) ოქსიდის მაღალტემპერატურული აირადფაზური დაჟანგვა. იგი ეგზოთერმული პროცესია და მისი თერმოქიმიური განტოლება შემდეგნაირად ჩაინერება:



ჩავთვალოთ, რომ რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებები იდეალური აირებია და ჩავწეროთ წონასწორობის K_p მუდმივას გამოსახულება:

$$K_p = \frac{\bar{P}(SO_3)^2}{\bar{P}(SO_2)^2 \bar{P}(O_2)} \quad (14.5)$$

დავუშვათ, წონასწორობის სისტემაში ხელოვნურად გავზარდეთ ჟანგბადის პარციალური წნევა. ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ამან უნდა გამოიწვიოს გოგირდის (IV) ოქსიდის პარციალური წნევის შემცირება და გოგირდის (VI) ოქსიდის პარციალური წნევის გაზრდა ისე, რომ K_p სიდიდე უცვლელი დარჩეს. ამრიგად, წონასწორობის სისტემაში ერთ-ერთი რეაგენტის ჭარბად დამატება გამოიწვევს ქიმიური წონასწორობის გადანაცვლებას პროდუქტის წარმოქმნის მიმართულებით.

ადვილი მისახვედრია, რომ პროდუქტის ჭარბად დამატება გამოიწვევს წონასწორობის გადაწვევას რეაგენტების წარმოქმნის მიმართულებით.

სისტემაში ჯამური წნევის შეცვლა

ეს ფაქტორი არ იმოქმედებს K_p მუდმივაზე, მაგრამ მას შეუძლია შეცვალოს ნივთიერებათა წონასწორული მოლური წილები მორეაგირე სისტემაში. სხვა სიტყვებით, წნევის შეცვლით შეიძლება შეიცვალოს აირად კომპონენტთა ფარდობითი შემცველობანი სისტემაში.

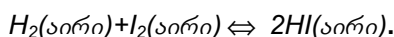
დავუბრუნდეთ (14.5) გამოსახულებას, რომელიც აღწერს გოგირდის (VI) ოქსიდის წარმოქმნის წონასწორობის მუდმივას. **ეს პროცესი მიმდინარეობს აირად ფაზაში კომპონენტთა ჯამური მოლების რიცხვის შემცირებით.** აღნიშნულ გამოსახულებაში წონასწორული პარციალური წნევები გამოვსახოთ შესაბამისი მოლური წილებით (1.9) ფორმულის დახმარებით:

$$K_p = \frac{x(SO_3)^2 \cdot P^2}{x(SO_2)^2 \cdot P^2 \cdot x(O_2) \cdot P} = \frac{x(SO_3)^2}{x(SO_2)^2 \cdot x(O_2)} \left(\frac{1}{P}\right). \quad (14.6)$$

მიღებული ფორმულა გვიჩვენებს, რომ, თუ K_p მუდმივა უცვლელია, მაშინ ჯამური P წნევის გადიდებით გაიზრდება აირად სისტემაში გოგირდის (VI) ოქსიდის მოლური წილი, ხოლო შემცირდება გოგირდის (IV) ოქსიდისა და ჟანგბადის მოლური წილები. ეს იმას ნიშნავს, რომ წონასწორობა გადაიხრება პროდუქტის წარმოქმნის მიმართულებით. გასაგებია, რომ ჯამური წნევის შემცირებით წონასწორობა გადაიხრება რეაგენტების წარმოქმნის მიმართულებით.

ზოგადად შეიძლება ითქვას, რომ **საერთო წნევის გადიდებით ქიმიური წონასწორობა გადაინაცვლებს აირად ფაზაში ნივთიერებათა მოლების რიცხვის შემცირების მიმართულებით, ხოლო ამ წნევის შემცირებით კი – მოლების რიცხვის ზრდის მიმართულებით.**

თუ რეაქცია მიმდინარეობს აირად ფაზაში ნივთიერებათა მოლების რიცხვის შეუცვლელად, მაშინ ასეთ სისტემაში დამყარებულ წონასწორობაზე ჯამური წნევის ცვლილება გავლენას ვერ მოახდენს. ასეთ შემთხვევასთან გვაქვს საქმე, მაგალითად, იოდწყალბადის მაღალტემპერატურული სინთეზის პირობებში :



ამ პროცესის მიმდინარეობის შედეგად სარეაქციო ნარევის წონასწორული შედგენილობა პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ნარევის ჯამურ წნევაზე.

ტემპერატურის ცვლილება

ამ ფაქტორის გავლენა წონასწორობის K_p ან K_c მუდმივებზე რაოდენობრივად აღინერება ვანტ-ჰოფის იზობარის (13.14) ან იზოქორის (13.19) განტოლებებით. ამ გამოსახულებებიდან გამომდინარეობს, რომ **ტემპერატურის გადიდებით იზრდება ენდოთერმული რეაქციის წონასწორობის მუდმივა, ხოლო ეგზოთერმული რეაქ-**

ციის წონასწორობის მუდმივა – მცირდება. ეს იმას ნიშნავს, რომ ტემპერატურის გადიდებით ქიმიური წონასწორობა გადაინაცვლებს სითბოს შთანთქმის მიმართულებით, ხოლო ტემპერატურის შემცირებით – სითბოს გამოყოფის მიმართულებით.

გოგირდის (IV) ოქსიდის დაჟანგვის რეაქცია ეგზოთერმული პროცესია. ეს იმას ნიშნავს, რომ ტემპერატურის გადიდებით ქიმიური წონასწორობა გადმონაცვლებს რეაგენტების წარმოქმნის მიმართულებით. ამრიგად, პროდუქტის მაღალი წონასწორობი გამოსავლიანობის მისაღებად საჭიროა, წონასწორობა დამყარდეს დაბალი ტემპერატურის პირობებში.

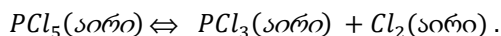
თუ შევაჯამებთ ზემოთქმულს, შეიძლება ჩამოვაცალიბოთ კარგად ცნობილი **ლე-შატელიეს (ანუ მოძრავი წონასწორობის) პრინციპი**, რომლის დახმარებითაც განისაზღვრება ქიმიური წონასწორობის გადაინაცვლების მიმართულება:

თუ მორეაგირე სისტემაში დამყარებულ წონასწორობას არღვევს რაიმე გარეშე ფაქტორი, მაშინ ქიმიური წონასწორობა გადაინაცვლებს იმ მიმართულებით, რომლითაც სისტემა ეწინააღმდეგება ამ ფაქტორის მოქმედებას.

როგორც ვხედავთ, ლე-შატელიეს პრინციპი წარმოადგენს ფიზიკის კურსიდან ცნობილი დებულების შორეულ ანალოგს: ყოველი ქმედება იწვევს მის საპირისპირო უკუქმედებას.

სავარჯიშოები:

(1) სარეაქციო სისტემაში მიმდინარეობს ფოსფორის პენტაქლორიდის დისოციაცია $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურასა მუდმივი წნევის პირობებში:



როგორი უნდა იყოს PCl_5 -ის სანყისი P_0 წნევა იმისათვის, რომ აღნიშნულ პირობებში დისოციაციის α ხარისხმა შეადგინოს 30% ? ამ რეაქციისათვის $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე $K_p=1,78$ ატმ.

ამოხსნა: პროცესი რომ ჩატარებულყო მუდმივი მოცულობის პირობებში, მაშინ წონასწორობის დროს პენტაქლორიდის პარციალური წნევა იქნებოდა $P_0(1 - \alpha)$, ხოლო ტრიქლორიდისა და ქლორის პარციალური წნევები კი $P_0\alpha$. ნარევის ჯამური წნევა გაუტოლდებოდა $P = P_0(1 - \alpha) + 2 P_0\alpha = P_0(1 + \alpha)$, ე.ი. წნევა გაიზრდებოდა $(1 + \alpha)$ -ჯერ. ვინაიდან რეაქცია მიმდინარეობს მუდმივი წნევის პირობებში, ამდენად კომპონენტთა წონასწორობი პარციალური წნევების მნიშვნელობები უნდა შევამციროთ $(1 + \alpha)$ -ჯერ, რის შედეგადაც მივიღებთ:

$$P(PCl_5) = \left[\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \right] P_0, \quad P(PCl_3) = P(Cl_2) = \left[\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right] P_0.$$

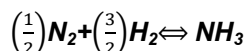
ამ გამოსახულებათა დახმარებით ჩავწეროთ რეაქციის წონასწორობის მუდმივა:

$$K_p = \frac{P(PCl_3) \cdot P(Cl_2)}{P(PCl_5)} = \left[\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \right] P_0 = 1,78 \text{ (ატმ)}.$$

აქედან გვექნება:

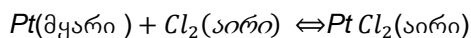
$$P_0 = 1,78 \left[\frac{1 - 0,3^2}{0,3^2} \right] \approx 18,0 \text{ (ატმ).}$$

- (2) აზოტისა და წყალბადის სტექიომეტრული ნარევი (1:3) გაატარეს კატალიზატორის ზედაპირზე 450°C ტემპერატურის პირობებში. აღმოჩნდა, რომ თუ წონასწორული ნარევის საერთო წნევა მუდმივია და შეადგენს 10 ატმოსფეროს, მაშინ ამ ნარევეში ამიაკის შემცველობა უტოლდება 2,04 % (მოცულობითი პროცენტი). გამოიანგარიშეთ წონასწორობის K_p მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა 450°C ტემპერატურაზე შემდეგი რეაქციისათვის:



პასუხი: $K_p = 6,54 \cdot 10^{-3} \text{ ატმ}^{-1}$.

- (3) როდესაც პლატინას მავთული ცხელდება ქლორის გარემოში მაღალ ტემპერატურაზე, მაშინ მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია:



1000 K ტემპერატურაზე ამ პროცესის სტანდარტული თავისუფალი ენერგია ΔG^0 შეადგენს 14 კკალ/მოლი. განსაზღვრეთ $PtCl_2$ -ის წონასწორული პარციალური წნევა, თუ ქლორის წნევა შეადგენს 1 ატმოსფეროს.

პასუხი: $8,71 \cdot 10^{-4} \text{ ატმ.}$

დანართი

ზოგიერთი უმნიშვნელოვანესი ფიზიკური მუდმივა

ავოგადროს მუდმივა	N_A	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ მოლი}^{-1}$
აირების უნივერსალური მუდმივა	R	$8,31 \text{ ჯ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{მოლი}^{-1} =$ $= 0,082 \text{ ლ} \cdot \text{ატმ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{მოლი}^{-1} =$ $= 1,987 \text{ კალ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{მოლი}^{-1}$
ბოლცმანის მუდმივა	k	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ ჯ} \cdot \text{K}^{-1}$
ელექტრონის მუხტი	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ კლ}$
პლანკის მუდმივა	h	$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ ჯ} \cdot \text{წმ}$
სიმძიმის ძალის აჩქარება	g	$9,81 \text{ მ} \cdot \text{წმ}^{-2}$
სინათლის სიჩქარე ვაკუუმში	C	$2,998 \cdot 10^8 \text{ მ} \cdot \text{წმ}^{-1}$
ფარადეის მუდმივა	F	$9,65 \cdot 10^4 \text{ კლ} \cdot \text{მოლი}^{-1}$

გამოყენებული ლიტერატურა

1. **H. Devoe.** *Thermodynamics and Chemistry: 2-th edition.*- Maryland (USA): Pearson Education Inc., 2016.- 533 p.
2. **D. Ronis.** *Introductory Physical Chemistry I.*- McGill University (Canada), 2015.- 150 p.
3. **W.Schaertl.** *Basic Physical Chemistry: A Complete Introduction on Bachelor Science Level.*-London/Copenhagen: Bookboon.com, 2014.- 166 p.
4. **В.В. Еремин, А.Я. Борщевский.** *Основы общей и физической химии.*- М.: “Интеллект” , 2012.- 848 с.
5. **L.Lue.** *Chemical Thermodynamics.* – Bookboon.com., 2009.- 90 p.
6. **Н.С. Кудряшова.** *Физическая химия: электр. учеб. пособие.*- Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2009.- 138 с.
7. **J. Folmer, S. Franzen et al.** *Physical Chemistry Lectures.*- North Carolina State University (USA), 2008.
8. **P. Atkins, J. de Paula.** *Physical Chemistry: 8-th edition.*- Oxford University Press, 2006 .-1065 p.
9. **A. Malijevsky et. al.** *Physical Chemistry in Brief .*- Prague: Institute of Chemical Technology, 2005.- 466 p.
10. **В.В. Еремин др.** *Основы физической химии: Теория и задачи.*-М.:“Экзамен”, 2005.- 480 с.
11. **ვ. კოკონაშვილი.** *ფიზიკური ქიმია: ტ. II .* – თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1972.-423 გვ.
12. **W.J. Moore.** *Physical Chemistry .*- London: Longmans Green and COLTD, 1963.- 884 p.

გამომცემლობის რედაქტორი
კომპ. უზრუნველყოფა
გარეკანის დიზაინერი

ქეთევან ქურდოვანიძე
ლალი კურდღელაშვილი
ნინო ებრალიძე

0179 თბილისი, ი. ჭავჭავაძის გამზირი 14
14, Ilia Tchavtchavadze Ave., Tbilisi 0179
Tel: 995(32) 225 14 32
www.press.tsu.edu.ge