

К. А. Костанян

Об электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол

В настоящее время имеется значительное количество работ по исследованию электропроводности расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол. Однако эти работы нуждаются в специальном обсуждении для выявления особенностей движения щелочных ионов в борокислородной и в кремнекислородной средах в свете существующих взглядов на механизм электропроводности стекла.

Можно принять, что электропроводность расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол для небольшого интервала температур подчиняется экспоненциальному соотношению:

$$\chi = \exp \left(A - \frac{B}{T} \right) \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, а A и B — постоянные [1—3]. Электропроводность твердых стекол также подчиняется формуле (1), но с другими значениями постоянных A и B .

Согласно теории электропроводности стекол, разработанной Мюллером, постоянная A для твердого состояния стекла связана с концентрацией щелочного иона $[M]$ соотношением $P_3 = 0,434A - \lg [M]$, а B связана с величиной энергии диссоциации Ψ_Φ уравнением $\Psi_\Phi = 2BR$, где R — газовая постоянная [5]. Теоретическое значение P_3 — фактора подвижности — равно $3,7 \pm 1$, и его небольшое изменение при переходе стекла из твердого состояния в расплавленное, по Мюллеру, свидетельствует о неизменности механизма электропроводности стекла в его твердом и расплавленном состояниях. Величина Ψ_Φ для расплавленных стекол составляет от 22 до 26 ккал/моль и свидетельствует о низкой степени диссоциации щелочных ионов в стекле [1, 5].

В таблицах 1 и 2 приведены значения P_3 и Ψ_Φ для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол при 1000°C , рассчитанные на основании данных наших работ [2—3]*. Данные по плотности этих стекол взяты из работ Шартсиса и сотрудников [4].

Для натрий-силикатных стекол ($\text{Na}_2\text{O} > 27$ вес. %) в твердом состоянии значения P_3 , по данным Мюллера, лежат в пределах 3,0—3,4, а для натрий-боратных стекол $P_3 = 3,4 \pm 0,3$ [5].

* Значения P_3 и Ψ_Φ для этих же стекол, приведенные в нашей работе [3], неверны.

Таблица 1

Значения R_{Σ} и Ψ_{Φ} для натрий-силикатных стекол (1000°)

№ стекло	Na ₂ O вес. %	Уд. вес г/см ³	[M]×100 моль/мл	A ₁₀	R _Σ	Ψ _Φ ккал/моль
1	40,26	2,25	2,97	1,085	2,612	13,0
2	32,80	2,24	2,48	1,07	2,676	13,5
3	30,49	2,23	2,24	1,12	2,77	16,25
4	26,50	2,22	1,94	1,26	2,96	20,05
5	20,80	2,21	1,53	0,935	2,74	18,0
6	17,00	2,205	1,245	0,84	1,75	19,9

Таблица 2

Значения R_{Σ} и Ψ_{Φ} для натрий-боратных стекол (1000°)

№ стекло	Na ₂ O вес. %	Уд. вес г/см ³	[M]×100 моль/мл	A ₁₀	R _Σ	Ψ _Φ ккал/моль
1 — Na	30,26	1,994	1,95	2,38	4,09	29,6
1a — Na	27,61	1,990	1,77	2,38	4,13	31,7
2 — Na	25,20	1,984	1,61	2,38	4,17	33,8
2a — Na	22,43	1,975	1,43	2,35	4,20	34,0
4 — Na	19,97	1,956	1,26	2,36	4,25	35,9
5 — Na	15,70	1,893	0,96	2,375	4,39	38,4

Данные таблиц 1 и 2 показывают, что по своему значению факторы подвижности R_{Σ} для расплавленных и твердых стекол значительно отличаются, причем для натрий-силикатных стекол $R_{\Sigma \text{ распл.}} \approx 2,6$ вместо 3,0—3,4 для твердого состояния стекла [5], а для натрий-боратных стекол $R_{\Sigma \text{ распл.}} \approx 4,2$ вместо $R_{\Sigma \text{ тв.}} = 3,4 \pm 0,3$ [5]. Сравнение же энергетических величин Ψ_{Φ} для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол в твердом и расплавленном состояниях показывает, что Ψ_{Φ} для расплавленных натрий-силикатных стекол значительно ниже Ψ_{Φ} для твердого состояния и, с другой стороны, для расплавленного состояния $\Psi_{\Phi \text{ бор.}} > \Psi_{\Phi \text{ сил.}}$.

Последнее неравенство может быть обусловлено сравнительно более высокой степенью диссоциации ионов натрия в расплавленном натрий-силикатном стекле. Известно, что в твердом состоянии, при одинаковой объемной концентрации ионов натрия, электропроводность натрий-силикатных стекол на 1—1,5 порядка выше, чем электропроводность натрий-боратных стекол. Однако сравнение электропроводности натрий-силикатных и натрий-боратных стекол в расплавленном состоянии показывает обратную картину—при одинаковой объемной концентрации иона натрия электропроводность натрий-боратных стекол выше, чем натрий-силикатных, что видно из рисунка 1.

Отмеченная высокая проводимость расплавленных натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными не является случайной или характерной только для натриевых стекол. Сравнение проводимости щелочных силикатов и щелочных боратов в области температур 900—1200° показывает, более высокую проводимость боратных стекол. На рисунке 2 приведена зависимость удельного

сопротивления щелочных силикатов и боратов от концентрации щелочного иона при 1150° . Для построения кривых рисунка 2 были использованы данные работ [1—4], причем многие значения электропроводностей были найдены экстраполяцией. Как видно из рисунка 2, проводимость щелочных боратов при одинаковой объемной концентрации щелочного иона выше, чем проводимость щелочных силикатов.

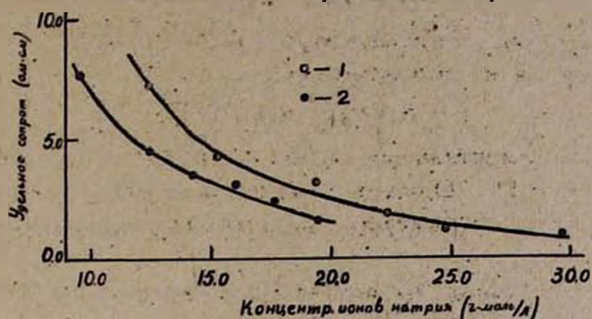


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления натрий-силикатных (1) и натрий-боратных (2) стекол от концентрации щелочного иона при 1000° .

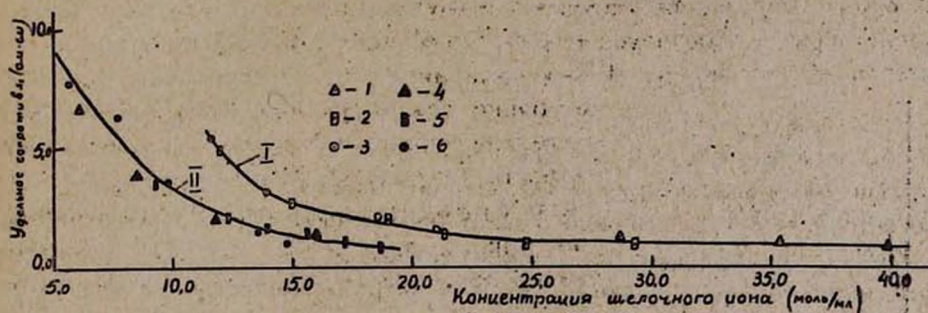


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления щелочно-силикатных (I) и щелочно-боратных (II) стекол от концентрации щелочного иона при 1150° . I — литиевые силикаты, 2 — натриевые силикаты, 3 — калиевые силикаты, 4 — литиевые бораты, 5 — натриевые бораты, 6 — калиевые бораты.

Вместе с тем, расчет энергетических величин $R_{Э}$ и $\Psi_{Ф}$ показывает, что для щелочно-силикатных стекол $R_{Этв.} > R_{Эрасп.}$, а для щелочно-боратных стекол, наоборот, $R_{Этв.} < R_{Эрасп.}$.

Вышеотмеченное противоречие между энергетическими величинами $\Psi_{Ф}$ и проводимостью щелочных боратов и силикатов, а также аномальные величины факторов подвижности для расплавленных боратов обусловлены наличием энтропийного члена, входящего в постоянное А уравнения (1). О возникновении энтропийного множителя при переходе стекла в расплавленное состояние указывалось ранее Мюллером [6]; однако впоследствии при обсуждении значений энергетических величин $R_{Э}$ и $\Psi_{Ф}$ для расплавленных стекол [5] он не учитывал возникновения энтропийного члена.

Учет энтропийного фактора при электропроводности расплавленных стекол производится в работах Бокриса и сотрудников [1].

которые исходили из теории переходного состояния [7]. Теория переходного состояния констатирует, что энергия активации процесса определяется не изменением теплосодержания (теплота активации) ΔH^* , а изменением свободной энергии активации ΔZ^* , которая связана с изменением теплосодержания известным уравнением:

$$\Delta Z^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (2)$$

где T — абсолютная температура, а ΔS^* — прирост энтропии. ΔH^* легко определяется из соотношения:

$$\chi = A_z \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (3)$$

исходя из экспериментальных данных. В твердом состоянии стекла $\Delta S^* = 0$ и $\Delta Z^* = \Delta H^*$. Однако в расплавленных стеклах в силу локальных изменений структуры происходит изменение энтропии, и $\Delta S^* \neq 0$.

Ниже дается вывод уравнения эквивалентной электропроводности для расплавленных стекол на базе теории переходного состояния, который приводят в своей работе Бокрис и сотрудники [1]. Движение катиона в расплавленном стекле можно представить как его переход из одного положения равновесия в другое, причем этот переход происходит через особое неустойчивое состояние катиона, называемое переходным состоянием. В термодинамическом отношении переходное

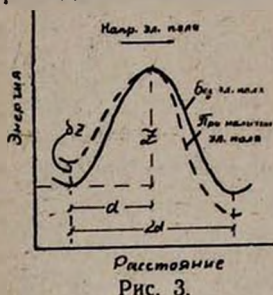
состояние можно рассматривать как обычное состояние частицы (катиона) [7, 8]. Удельная скорость (константа скорости) перехода частицы из положения равновесия в переходное состояние, согласно основному уравнению теории переходного состояния, будет:

$$K^* = q \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta Z^*}{RT}\right) \quad (4)$$

где q — трансмиссионный коэффициент, в нашем случае может быть принят равным единице, а ΔZ^* — свободная энергия активации. Изменение последней на рисунке 3 при переходе катиона из одного положения равновесия в другое на расстоянии $2d$ обозначено сплошной кривой. Предположим теперь, что наложено электрическое поле, которое в данный момент имеет градиент потенциала, способствующий движению иона слева направо. При этом „эффективным“ градиентом потенциала для данного катиона будет χ , благодаря чему свободная энергия активации иона уменьшится на величину $\delta Z = \chi z e d \cos \Psi$, где Ψ — угол между направлением движения иона и направлением поля, а ze — заряд иона на z -ион. Таким образом, вместо уравнения (4) будем иметь:

$$K^* = \frac{kT}{h} \exp\{-(\Delta Z^* - \delta Z)/RT\} \quad (5)$$

или, подставляя значение δZ ,



$$K^* = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \exp(a \cos \Psi) \quad (6)$$

Здесь $a = xdzF/RT$.

При перемещении в сторону поля ион проходит расстояние $2d \cos \Psi$, и так как K^* является удельной скоростью, то скорость иона V_I будет:

$$V_I = 2 \cos \Psi \cdot \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \exp(a \cos \Psi) \text{ см/сек} \quad (7)$$

Уравнение (7) дает скорость движения ионов в направлении поля, а для получения суммарной скорости $\bar{V}_I$ необходимо исходить из следующего уравнения:

$$\bar{V}_I = 2d \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \frac{\int_0^\pi \exp(a \cos \Psi) \cdot \cos \Psi \cdot \sin \Psi \cdot d\Psi}{\int_0^\pi \sin \Psi \cdot d\Psi} \quad (8)$$

Решение интеграла уравнения (8) дает:

$$\bar{V}_I = 2d \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \frac{1}{a^2} (a \operatorname{cha} - \operatorname{sha}) \quad (9)$$

так как a в нашем случае может принимать небольшие значения, то, разложив гиперболический косинус и синус в ряд, можно ограничиться первыми членами:

$$\bar{V}_I = 2d \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \frac{a}{3} \quad (10)$$

Эквивалентная электропроводность $\Lambda = \bar{V}_I \cdot F$ или

$$\Lambda = \frac{2}{3} dFa \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT) \quad (11)$$

Подставляя значение a в уравнение (11), мы получим:

$$\Lambda = \frac{2}{3} X \frac{zF^2 d^2 k}{Rh} \exp(-\Delta Z^*/RT) \quad (12)$$

Принимая, что X — градиент потенциала в жидкости — эквивалентен $\frac{(D+2)}{3}$ при градиенте потенциалов 1 в/см и, что диэлектрическая постоянная D для силикатных расплавов равна 5 [1, 7], для X мы будем иметь значение $7/3 \text{ в/см}$. Выражая d в см, F в кулонах, R в кал/моль. $^\circ\text{C}$, мы будем иметь:

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{10} z d^2 \exp(-\Delta Z^*/RT) \quad (13)$$

или

$$\Lambda = 3,62 \times 10^{10} z d^2 \exp(-\Delta H^*/RT) \exp(\Delta S^*/R) \quad (14)$$

Здесь z — валентность катиона, d — половина расстояния между центрами соседних тетраэдров SiO_4 , равная $1,5\text{\AA}$ [1].

Таблица 3

Значения ΔH^* , ΔS^* и ΔZ^* для натрий-силикатных стекол при 1000 и 1150°

№ стекло	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔH^* кал/моль	ΔS^* кал/моль °С	ΔZ^* кал/моль
1000°С					
1	0,952	32,1	6500	—5,86	14000
2	0,834	33,6	6770	—5,65	14000
3	0,540	24,1	8140	—5,23	14800
4	0,318	16,4	10250	—4,34	15800
5	0,235	15,35	9030	—5,42	15950
6	0,138	11,1	9950	—5,35	16800
1150°С					
1	1,25	42,8	6500	—6,00	15000
2	1,05	44,5	6700	—5,9	14900
3	0,77	35,15	8100	—5,25	15600
4	0,50	26,5	10000	—4,6	16500
5	0,364	24,7	9000	—5,4	16600
6	0,20	16,65	9950	—5,5	17750

В таблицах 3 и 4 представлены рассчитанные с помощью формул (3), (14) и (2) значения ΔH^* , ΔS^* и ΔZ^* для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол при 1000° и 1150°. При расчете ΔZ^* для боратных стекол значение d в формуле (14), так же как и для силикатных стекол, принято $1,5\text{\AA}$. Коэффициент $3,62 \times 10^{10}$ оставлен без изменения, т. е. значение диэлектрической постоянной D для боратных расплавов также принято равным 5. Эти допущения на величины ΔS^* и ΔZ^* могут влиять незначительно, в особенности на знак ΔS^* .

Полученные значения свободной энергии активации ΔZ^* (табл. 3 и 4) для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол дают возможность объяснить причину более высокой проводимости натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными. Из данных ΔZ^* , приведенных в таблицах 3 и 4, видно, что для стекол с одинаковой концентрацией ионов натрия (сравним, например, стекло 4 из натрий-силикатных стекол со стеклом 1—Na из натрий-боратных стекол) свободная энергия активации ΔZ^* у боратных стекол меньше, чем у силикатных. Это говорит о том, что электропроводность расплавленных стекол определяется изменением свободной энергии активации ΔZ^* , а не энергетической величиной Ψ_Φ , заключающей в себе теплоту активации* $\Psi_\Phi = 2\Delta H^*$. Совершенно так же в химической кинетике скорость химической реакции определяется изменением свободной энергии активации, а не теплотой активации [7, 8].

* Теплоту активации ΔH^* часто называют просто энергией активации.

Таблица 4

Значения ΔH^* , ΔS^* и ΔZ^* для натрий-боратных стекол
при 1000 и 1150°

№ стекло	η $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Λ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	ΔH^* кал/моль	ΔS^* кал/моль С	ΔZ^* кал/моль
1000° С					
1 — Na	0,625	32,1	14480	0,33	14100
1a — Na	0,417	23,5	15800	0,74	14900
2 — Na	0,323	20,1	16500	0,97	15300
2a — Na	0,286	20,0	16900	1,30	15300
4 — Na	0,222	17,6	17900	1,80	16500
5 — Na	0,130	13,5	19200	2,30	16300
1150° С					
1 — Na	1,30	69,4	14480	0,8	13700
1a — Na	0,92	53,7	15800	1,0	14400
2 — Na	0,72	46,0	16500	1,4	14800
2a — Na	0,58	41,1	16900	1,3	15200
4 — Na	0,45	35,9	17900	1,7	15600
5 — Na	0,22	30,2	19200	2,2	16000

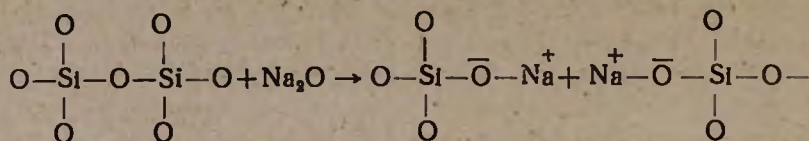
Более низкие значения ΔZ^* у натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными являются следствием положительных значений ΔS^* у натрий-боратных стекол и отрицательных — у натрий-силикатных (см. табл. 3 и 4). Согласно уравнению (2), при положительных значениях ΔS^* свободная энергия активации $\Delta Z^* < \Delta H^*$, а при отрицательных значениях ΔS^* , наоборот, $\Delta Z^* > \Delta H^*$.

Аналогичные примеры можно привести из химической кинетики, когда реакции с довольно большим значением энергии активации протекают со значительной скоростью (например, реакция денатурирования протеинов) благодаря тому, что процесс сопровождается большим увеличением энтропии, приводящим в конечном счете к снижению свободной энергии активации.

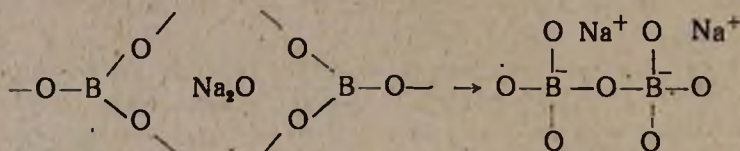
Следует отметить, что увеличение энтропии в процессе проводимости характерно также и для других щелочно-боратных стекол. Как показали наши расчеты, в интервале температур 800—1150° для литий-боратных стекол ΔS^* всегда положителен. Для расплавленных литий-силикатных и калий-силикатных стекол, наоборот, характерны отрицательные значения ΔS^* как при сравнительно более низких температурах (1150—1200°), так и при более высоких температурах 1750° [1]. Именно различными значениями ΔS^* для натрий-боратных и натрий-силикатных стекол следует объяснять высокие значения фактора подвижности P_3 в расплавленном состоянии для первых и низкие значения P_3 для вторых (см. табл. 1 и 2).

Отрицательные значения ΔS^* объясняются „маловероятностью“ нахождения иона в переходном состоянии $\Delta S^* = S'' - S'$, где S'' — энтропия переходного состояния, а S' — равновесного [1]. С этой точки зрения, разные значения ΔS^* в натрий-силикатных и натрий-боратных стеклах, приведенные в таблицах 3 и 4, по-видимому, следует объяс-

нить структурными особенностями этих стекол. Полярные структурные узлы в натрий-силикатных стеклах образуются по следующей схеме [6]:



При этом разрывается цепь и возникает электростатическая связь между отрицательно заряженным кислородом и положительным ионом натрия. В борных стеклах полярные структурные узлы образуются по следующей схеме:



где бор оказывается отрицательно ионизированным и приобретает более устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию. Положительные значения ΔS^* для натрий-боратных стекол означают, что $S'' < S'$, т. е. процесс электропроводности этих стекол сопровождается увеличением энтропии. Это обстоятельство, по-видимому, связано с ослаблением связи между отрицательно заряженным бором и ионом натрия из-за экранизации бора ионами кислорода. Оценка изменения энтропии в процессе проводимости в расплавленных натрий-боратных и натрий-силикатных стеклах, исходя из структурных моделей, в настоящее время не представляется возможной.

Полученные в настоящей работе различные по своему знаку значения энтропии для расплавленных щелочно-боратных и щелочно-силикатных стекол (табл. 3 и 4) указывают на структурные особенности этих расплавов, обусловленные характером стеклообразующего катиона.

В ы в о д ы

1. Применение теории электропроводности стекол Мюллера к расплавленным натрий-силикатным и натрий-боратным стеклам показывает, что в первом случае фактор подвижности R_3 имеет пониженные значения— $1,75 \div 2,6$, в то время как для натрий-боратных стекол значение R_3 колеблется от 4,0 до 4,4.

2. Сравнение энергетических величин Ψ_Φ для исследованных стекол показывает, что при одинаковой объемной концентрации щелочного иона Ψ_Φ натрий-силикатных стекол меньше, чем Ψ_Φ натрий-боратных стекол, в то время как при тех же условиях электропроводность натрий-боратных стекол меньше электропроводности натрий-силикатных стекол. По сравнению со щелочными силикатами щелоч-

ные бораты в расплавленном состоянии вообще имеют повышенную электропроводность.

3. Отмеченные выше особенности величин P_3 и Ψ_Φ для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол обусловлены наличием энтропийного члена в уравнении экспоненты.

4. Учет энтропийного фактора при электропроводности расплавленных стекол, произведенный на основании теории переходного состояния, показывает, что свободная энергия активации ΔZ^* для натрий-боратных стекол меньше, чем ΔZ^* для натрий-силикатных (при одинаковой объемной концентрации щелочного иона). Таким образом, энергетическим фактором, обуславливающим электропроводность стекол в расплавленном состоянии, следует считать не Ψ_Φ , а свободную энергию активации — ΔZ^* .

5. Более низкие значения свободной энергии активации натрий-боратных стекол по сравнению с натрий-силикатными обусловлены положительными значениями ΔS^* для них, в то время как для натрий-силикатных стекол ΔS^* отрицательно. Положительные значения ΔS^* характерны также и для других щелочно-боратных стекол, в интервале температур 800—1150°, а отрицательные — для щелочно-силикатных стекол при температурах 1150° и выше.

6. Указанное выше различие в знаках ΔS^* для натрий-силикатных и натрий-боратных стекол объяснено структурными особенностями основных стеклообразующих окислов — кремнезема и окиси бора.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 7 IX 1962

Լ. Ա. Կոստանյան

ՀԱՎԱԾ ՀԻՄՆԱ-ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԵՎ ՀԻՄՆԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԴՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հալված նատրիում-բորատային և նատրիում-սիլիկատային ապակիների համար ապակիների էլիկտրահաղորդականության Մյուլլերի տեսության օգտագործումը ցույց է տալիս, որ առաջին ապակիների դեպքում շարժունակության ֆակտորը P_3 , որը կապված է էքսպոնենցիալ (1) բանաձևի A հաստատունի հետ հետևյալ առնչությամբ $P_3 = 0,434A - \lg[M]$, ունի բավականին բարձր արժեք՝ 4,0—4,4, մինչդեռ նատրիում-սիլիկատային ապակիների համար այդ մեծության արժեքը տատանվում է 1,75-ից մինչև 2,6-ի սահմաններում (աղյուսակ 1 և 2): Միևնույն ժամանակ Ψ_Φ էներգետիկ մեծությունների համադրումը երկու ապակիների համար ցույց է տալիս, որ նատրիումի իոնի միևնույն ծավալային կոնցենտրացիայի դեպքում նատրիում-սիլիկատային ապակիների Ψ_Φ -ը փոքր է նատրիում-բորատայիններին: Միևնույն ժամանակ, ինչպես երևում է 1 նկարից, նատրիում-բորատային

ապակիների էլեկտրահաղորդականությունն ավելի մեծ է, քան նատրիում-սիլիկատալիններինը: Նշված հանգամանքը բնորոշ է ոչ միայն նատրիումական ապակիների, այլև հիմնա-բորատալին և հիմնա-սիլիկատալին ապակիների համար ընդհանրապես: Ինչպես երևում է նկար 2-ից հիմնալին իոնի միևնույն ծավալին կոնցենտրացիայի դեպքում բորատալին ապակիների էլեկտրահաղորդականությունն ավելի բարձր է, քան սիլիկատալիններինը: Նատրիում-բորատալին և նատրիում-սիլիկատալին ապակիների ՓՓ էներգետիկ մեծության և էլեկտրահաղորդականությունների միջև եղած վերոհիշյալ հակասությունը պայմանավորված է էքսպոնենցիալ (1) հավասարման մեջ էնտրոպիական անդամի առկայությամբ: Վերջինս հանդես է գալիս միայն հալած ապակիներում շնորհիվ այն ստրուկտուր փոփոխությունների, որոնք տեղի են ունենում հալույթում ջերմալին էներգիայի ֆլուվուացման հետևանքով:

Ելնելով ռեակցիաների արագությունների տեսության հիման վրա արտածված Բոլլիսի և աշխատակիցների (4) բանաձևից, ցույց է տրվում, որ ուսումնասիրվող ապակիների էլեկտրահաղորդականության էներգետիկ ֆակտորը ոչ թե Φ -ն է, այլ ակտիվացման ազատ էներգիան— ΔZ^* -ը: Ինչպես ցույց են տալիս ակտիվացման ազատ էներգիաների հաշվումները, որոնք կատարված են հետազոտվող ապակիների համար (աղյուսակ 3 և 4) (3), (14), և (2) բանաձևերի հիման վրա, նատրիում-բորատալին ապակիների ΔZ^* -ն ավելի փոքր է, քան նատրիում-սիլիկատալիններինը: Այդպիսով ցույց է տրված, որ էլեկտրահաղորդականության պրոցեսի էներգետիկ ֆակտորը ոչ թե Φ -ն է, այլ ΔZ^* -ը: Կարծիք ապակիներում, որտեղ ստրուկտուր փոփոխություններ տեղի չեն ունենում $\Delta S^* = 0$ և $\Delta Z^* = \Delta H^*$:

Հետազոտվող ապակիների համար նշանակալից է այն հանգամանքը, որ նատրիում-բորատալին ապակիների ΔS^* -ը դրական է, իսկ նատրիում-սիլիկատալիններինը՝ բացասական: Այդ լուրահատկությունը բնորոշ է նաև հիմնա-բորատալին և հիմնա-սիլիկատալին ապակիների համար:

Բորատալին և սիլիկատալին ապակիների էլեկտրահաղորդականության պրոցեսի էնտրոպիաների այդպիսի տարբերությունը արդյունք է հիմնական ապակի առաջացնող օքսիդների՝ բորալին անհիդրիդի և սիլիհանդի ստրուկտուրաների տարբերության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc. 48, 75 (1952).
2. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 65 (1958).
3. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 409 (1961).
4. L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, Jour. Am. Ceram. Soc. 36, 35, 319 (1953).
5. Р. Л. Мюллер, ФТТ 2, 1333 (1960).
6. Р. Л. Мюллер, ЖТФ 25, 276 (1955).
7. С. Глэстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Москва, 1948.
8. М. С. Захарьевский, Кинетика химических реакций. ЛГУ, 1959.