

Վ. ԻՐԻՆԻՈՒՇ ՅԵՎ Լ. ԻՐԻՆԻՈՒՇ

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ՆԵՐԱԾԱԿԱՆ ԿՈՒՐՍ

ԱՌԱՋԻՆ ՄԱՍ

Վ. ՌՈՂԵԲՈՒՇ ՅԵՎ Ե. ՌՈՂԵԲՈՒՇ

541

Կ-61

ՅՈՒՆԻՎԵՐՍԻՏԵՏ 1961 թ.

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ

ՆԵՐԱԾԱԿԱՆ ԿՈՒՐՍ

ԱՌԱՋԻՆ ՄԱՍ

ԹՈՒՅԼԱՏՐՎԱԾ Ե ՌԵՍԶԷ ԼՈՒՍԺՈՂԿՈՄԱՏԻ ԿՈՂՄԻՑ
ՎՈՐՊԵՍ ԴԱՍԱԳԻՐՔ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

7967



ՊԵՏՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ

Յ Ե Ր Ե Վ Ա Ն 1938

A $\frac{\text{II}}{14931}$

В. Родебуш и Э. Родебуш

ВВЕДЕНИЕ

В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ГОСУНТА

ՌՈՒՍԵՐԵՆ ԹԱՐԳՄԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱՌԱՋԱՐԱՆԸ

Մեծ խղում գոյութիւն ունի ֆիզիկական քիմիայի արդէ վիճակի և այդ դիսցիպլինի դասագրքերի միջև. համարյա բոլոր դասագրքերը աչքի յեն ընկնում միանգամայն վորոշակի նեխվածութեամբ, նրանք բոլորն ընդորինակում են կամ, լավագոյն դեպքում, հետևում են Վ. Ոստվալդի եպոխայի դասագրքերին: Վոչ միայն բացակայում է առանձին գլուխների միասնութիւնը, այլև մի քանի գլուխներ շարադրված են միանգամայն հնացած ձևով, աչքաթող անելով գիտութեան մի շարք խոշորագոյն նվաճումները: Վորպես տիպիկ որինակ կարող է ծառայել ուսմունքը լուծույթների մասին. այստեղ վորպես կանոն տիրապետում է ուսման ճշման մեթոդը, վորն իր ժամանակին պատմական մեծ դեր և խաղացել ֆիզիկական քիմիայի դարգացման գործում, բայց այժմ արդելակում է ֆիզիկայի և քիմիայի այդ բաժնի ճիշտ ըմբռնումը: Նույն վիճակում են նաև քիմիական խնամակցութեան, ջերմոճակութեան և այլ բաժինները: Ֆիզիկական քիմիայի դասագրքերի մի այլ, չափազանց տարածված բացն էլ այն է, վոր նրանք լեցուն են ելեմենտար տեղեկութիւններով ֆիզիկայից: Դասագրքերի հեղինակներն այն կարծիքին են, վոր ֆիզքիմիայի սկսնակ ուսումնասիրողը կամ չի իմանում և կամ լիովին մոռացել և ֆիզիկայի կուրսը. բավական է հիշել ուսմունքը զագերի, մակերեսային լարվածութեան, ելեկտրական միավորների մասին և այլն, տեսնելու թե ինչքան էլ է նվիրվում դասագրքում և ինչքան ժամանակ է խըլվում ուսանողից ֆիզիկայի այլուրեք կրկնելու համար: Բայց բացի ժամանակի կորուստից պետք և նկատի ունենալ նաև, վոր տարրական գիտելիքների բեռը դասագրքում ցած է քաշում հեղինակին, հոգեբանորեն խանգարում է նրան բարձրանալու արդէ գիտութեան մակարդակին: Հիշենք, որինակ, թե ինչքան տեղ է հատկացվում անհատ զագերի սովորական ուսմունքին և վոչ մի խոսք չի ասվում գագերի լառնուրդում տեղի ունեցող յերևույթների մասին, մանավանդ կրիտիքական մարդում. առանց այս ուսումնասիրելու դժվար է հասկանալ գագերի, արդէ տեխնիկայում խոշոր դեր խաղացող, խորը ցրտացմանը ուղեկցող յերևույթները:

Ռուսերունների ֆիզիկական քիմիայի դասընթացը խղում է հին

տրագիցիաների հետ և դրանում և կայանում գրքի խոշոր դրական
կողմը: Գրքում կան մի շարք հիանալի եջեր, վերոնք ցույց են տալիս
թե ինչպես պետք է շարադրել այս կամ այն հարցը: Բայց այս դա-
սընթացը լրիվ չէ, չափազանց համառոտ է և տեղ տեղ ել վրճը պահ-
պանված չէ: Գրքի թերությունն է նաև, վոր ասումի ու մոլեկուլի հա-
մարյա արդի ուսմունքը չափազանց համառոտ է շարադրված և վոր,
ամենակարևորն է, ղետեղված է գրքի վերջում, հետևապես հավելվածի
դեբ է կատարում և վոչ թե կազմում է ամբողջ դասընթացը լուսա-
բանող, գրքի հետ որդանապես կապված մասը: Այսու հանդերձ, այն
գնահատելին, վոր տալիս են Ռոդերուշները պետք է հասցնել մեր դա-
սատուներին և ավելի առաջավոր ուսանողներին: Վորպես դասագիրք
այս գիրքը կարող է և պետք է իր դերը խաղա ֆիզիկական քիմիայի
մեր դասընթացները կազմելու:

Ա. ՌԱԿՈՎՍԿԻ

Մեկ սերունդ սրանից առաջ ֆիզիկական քիմիան ուսումնասիրում էին միմիայն մի քանի ուսանողներ, վորոնք առանձնապես հետաքրքրվում էին այս առարկայով և վորոշ հակում ունեյին դեպի այդ գիտությունը։ Չնայելով այսպիսի համեստ սկզբնավորության, քիմիայի այս ճյուղն արագորեն զարգացավ և ժողովրդականացավ քիմիկոսների շրջանում։ Վերջին տասնամյակի ընթացքում Իլլինոյսի համալսարանում ֆիզիկական քիմիայի դասընթացն անցել են ավելի քան հազար ուսանողներ։

Այս գիրքն սկզբնապես առաջ է յեկել այն ձեռագրած դասախոսություններից, վորոնցից մի շարք տարիների ընթացքում, ոգտվել են Իլլինոյսի համալսարանում։ Աստիճանաբար նրանք ընդարձակվել— դարձել են դասարանական ձեռնարկ, իսկ հետո վիժագիր են հրատարակվել։ Հետագայում այս ձեռագրերը շարունակ վերանայվել և ընդարձակվել են այնքան, վոր ստացվել է սույն դասագիրքը։ Հեղինակներն աշխատել են այս գրքում վորոշակի և պարզ վերարտադրել հիմնական սկզբունքները և այդ այնպես, վոր շարադրանքը խթանի ուսանողի հետաքրքրությունը դեպի ֆիզիկական քիմիան։ Բայց այս յերկու դիտավորությունները կարելի չէ միատեղել վոչ միշտ։ Հեշտ չէ առարկան շարադրել այնպես, վոր միաժամանակ շարադրանքը լինի և՛ խիստ ճշգրիտ, և՛ խթանի ընթերցողի հետաքրքրությունը։ Առարկան ձանձրալի չդարձնելու համար հեղինակներն առանց տատանվելու զոհել են շարադրանքի խստությունը։ Ուսանողին հետաքրքրելու համար գրքի մեջ մտցված է զգալի քանակությամբ հայեցողական մատերիալ, վորը թերևս կարիք ունենա վորոշ վերաքննման։

Այս գիրքը նախատեսված է կոլեջի ուսանողության առաջին ուսումնական տարվա համար։ Յենթադրվում է, թե ուսանողները յուրացրել են սովորական քիմիական գիտելիքները, լսել են ֆիզիկայի դասընթացը և ունեն վորոշ ունակություն դիֆերենցիալ և ինտեգրալ հաշիվներից ոգտվելու։ Հաշիվները կիրառվել են, ավելի շուտ, վորպես անհրաժեշտություն, քան թե գիրքը պճնազարդելու նպատակով։ Գիր-

քը պետք է լրացվի աշխարհի մի լաբորատորիական ձեռնարկով, ինչպես որինակ պրոֆեսոր Մակկի և պրոֆեսոր Ֆրանսի ձեռնարկն է։ Այս գրքում լաբորատորիական փորձերի նկարագրման ամենևին տեղ չի հատկացված։ Դիրքը կազմված է ֆիզիկական քիմիայի կուրսը մեկ տարում անցնելու հաշվով, համեմայն դեպ առաջին 7 կամ 8 գլուխները կտրելի յե անցնել առանձին, մեկ սեմեստրի ընթացքում՝ շաբաթական յերեք պարապմունքով։ Առաջադրած նյութը համարյա լրիվ համընկնում է ֆիզիկական քիմիայի սովորական միջին կուրսի հետ, չնայած վոր շարադրման կարգի մեջ մացված են վորոշ նորություններ։ Այսպես, որինակ, քիմիական հավասարակշռության մասին գիտելիքները տեղավորված են կուրսի համարյա սկզբում։ Շարադրման տրամաբանության տեսակետից այդ ներկայացնում է զգալի առավելություն և չի առաջացնում վորևե գծաբություն, քանի վոր ուսանողն արդեն ծանոթ է դարձելի ռեակցիաների հետ՝ անորգանական քիմիայի կուրսից։

Այս գիրքը թերմոդինամիկայի դասագիրք չի հանդիսանում, քանի վոր վերջինս լրիվ ու գեղեցիկ շարադրված է այդ առարկային վերաբերող հատուկ ձեռնարկներում։ Թերմոդինամիկայի հարցեր շարադրելիս հեղինակներն ոգտվել են պրոֆեսոր Լյուիսի և Ռենզելի ընդունած նոտացիաներից, սակայն յեղրակացություններն ունեն ավելի շուտ հոգեբանական քան թե տրամաբանական բնույթ։

Հեղինակներն հույս են տածում, վոր այսպիսով ուսանողը հեշտությամբ կյուրացնի թերմոդինամիկայի ֆորմուլները, իսկ այդ՝ լմբըման առաջին աստիճանն է։ Չնայելով, վոր մակերեսային յերևույթների քիմիային մի ամբողջ գլուխ է նվիրված, հեղինակները նպատակահարմար են գտել կոլլոիդ քիմիայի յերևույթներին կիրառելի յուրաքանչյուր սկզբունք պարզաբանել այն գլխում, վորտեղ շարադրված է այդ սկզբունքը։

Դրքի հատուկ կարևորագույն կողմն այն է, վոր յուրաքանչյուր գլխի վերջում կցված են խնդիրներ։ Այդ խնդիրները մեծ մասամբ նոր են, և վոշ վոխ առնված, և բերվում են վոշ թե գծաբության աճման կարգով, այլ ավելի շուտ նյութը համապատասխան գլուխների մեջ տեղավորելու կարգով։ Յուրաքանչյուր տխի համար գրված է միմիայն մեկ խնդիր։ Դասավանդողը հեշտությամբ կարող է ավելացնել խնդիրների թիվը պայմանների մեջ ուրիշ թվական տվյալներ դնելով։

Քանի վոր առաջադրված են միմիայն հաշվարկման խնդիրներ, նրանց թիվը նկարագրական բնույթ կրող գլուխներում մեծ չե։ Բավականաչափ թվով կարևոր սկզբունքներ և նրանց կիրառումները գրված են միայն խնդիրների ձևով։

Օմանկալի կլիններ, վոր թվական տվյալներ վերցնելիս ուսանողներն ոգտվելին տեղեկատու աղյուսականերից, սակայն բաղմանդամ լսարաններում այս հնարավորութիւնը ընականորեն չկա:

Հաշվի առնելով այս հանգամանքը, հեղինակները գրքում տվել են անհրաժեշտ մեծութիւնների մի քանի աղյուսականեր: Վերջիններս, յիթե այդ մասին առանձին ծանուցումներ արված չեն, վերցված են International Critical Tables-ից: Հատուկ ուշադրութիւն է դարձված ճիշտ և ստուգված տվյալների ընտրութեան վրա, այն նկատառումով, վոր այս գիրքը ծառայի ուսանողի համար վորպէս տեղեկատու, նաև դասընթացը վերջացնելուց հետո:

Այս ամենակարևոր ծառայութիւնն է, վորը կարող է անել մի դասագիրք:

Շատ դասատուներ հանգում են այն յեղրակացութեան, թե տարւրական դասադրքերում լայն չափով ժուռնալային գրականութիւնն նշեն անցանկալի յի: Միուս կողմից՝ կարևոր է, վոր գիրքը պարունակի ցուցումներ համապատասխան գրականութեան վերաբերյալ, վորը պիտի ուսանողին վարժեցնի գրականութիւնից ոգտվելու գործում:

Հեղինակները տեղին են համարել մատնանշել այնպիսի գրականութիւն, վորն ըստ ըովանդակութեան մատչելի լինի սկսնակ ուսանողին:

Ավելի մանրամասն տեղեկութիւն գրականութեան մասին ուսանողը կարող է գտնել այնպիսի գրքերից, ինչպէս Դր. Հուդո թելլորի „Treatise on Physical Chemistry“ ձեռնարկն է:

Մեր գրքից բաց է թողնված սովորական փիլիսոփայական ներածութիւնը, վորով լուսաբանվում են ընութեան որոնքները, «Ֆիսիկալ տերը», «տեպութիւնները», «հիպոթեզները» և այլն: Օմանկութեան դիպքում դասատուն կարող է այս բացերը լրացնել ինքն իսկ:

Հեղինակներն իրենց մանկավարժական փորձից գիտեն, վոր ուսանողները չեն տուժի այս բացից: Տարրական ձեռնարկը պետք է լինի հակիրճ, այս պատճառով էլ հնարավորութիւն չեղավ գրքի յերկրորդ մասում տալ տեղեկութիւններ թերմոդինամիկայի, էլեկտրոքիմիայի, կոլլոիդ քիմիայի, ատոմի ստրուկտուրայի (կառուցվածքի) և այլ խնդիրների մասին այն չափով, վոր չափով այդ կցանկանային մի քանի ընթերցողներ:

Հեղինակները հավատացած են, վոր ընդհանուր հավանութիւն կգտնի մեր շարադրութեան մեջ քիմիական ուսակցիաների արագութեան և մեխանիզմի խնդիրների վրա արված շնշտը:

Հեղինակներն իրենց յերախտագիտությունն են հայտնում իրենց
բարեկամներէ քննադատական գիտողություններէ համար. հատուկ յե-
րախտագիտություն են հայտնում նրանք Զեկագոյի համալսարանի
պրոֆեսորներ՝ Տ. Ֆ. Յունգլին, Տ. Ռ. Հոգնեսին ու Վ. Խ. Զաքարիա-
ղենին և Իլլինոյսի համալսարանի պրոֆեսորներ՝ Տ. Զ. Ֆիպսին և
Մ. Յ. Կոնեհին:

Ուրբանա Իլինոյս

Ապրիլ 1932 թ.

Վ. ՌՈՂԵԲՈՒՇ

Ե. ՌՈՂԵԲՈՒՇ

**ԶԱՓՄԱՆ ՄԻԱՎՈՐՆԵՐԸ ՅԵՎ ՆՐԱՆՑ ՏԱՐՉԱՓՈՒՄԸ (ԴԻՄԵՆՁԻՈՆ).
C. G. S. ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Այս գրքում $\ln$ սխեմայը գործ և ածվում ընտան լողարիթմները համար, իսկ $\log^*$ առանորդական լողարիթմները համար Նրանք կապված են միմյանց հետ հետևյալ հարաբերությամբ՝

$$\ln a = 2,303 \log a$$

Յերկարայուն (1)

Սանտիմետրը մետաղյա հատվանի վրա արված յերկու դծերի միջև գտնվող առաժույթյան $\frac{1}{100}$ մասն է։ Ստալոնը պահվում է Չափերի և Նշանների Միջադատյին Բյուրոյում։

$$1 \text{ միկրոնը } \mu = 10^{-3} \text{ մմ} = 10^{-4} \text{ սմ}$$

$$1 \text{ միլլիմիկրոնը } m\mu = 10^{-7} \text{ սմ}$$

Հետը (1³) մեկ կգ ջրի ծավալն է $+4^{\circ}$ -ում, ախինջն՝ ջրի մաքսիմալ խտության տեմպերատուրում։

$$1 \text{ lbr} = 1000,027 \text{ սմ}^3$$

Մասսա (m)

Գրամը (m) $\frac{1}{1000}$ մասն է մեկ կգ հատվանի մասսայի, վորը պահվում է Նշանների և Չափերի Միջադատյին Բյուրոյում։

Ժամանակ (t)

Վայրկյանը (t) միջին արեային որվա $\frac{1}{86400}$ մասն է։

Ուլթ (mlt⁻²)

Ուլթի միավորը դինը—այն ուլթն է, վորը մեկ գրամի մասսային հաղորդում է մեկ վայրկյանում մեկ սանտիմետր արագացում։

Եմերգիա (mi³—³)

Երգը կեներգիայի C. G. S. միավորն է։ Նա հավասար է այն աշխատանքին, վորը կատարվում է, յերբ մեկ դին ուլթի ազդմամբ ուլթի կիրառման կետը տեղափոխվում է մեկ սմ-ով ազդման ուղղությամբ։ Նա հավասար է նույնպես յերկու գրամ մասսայի կինետիկ կեներգիային, յեթև այդ մասսան շարժվում է մեկ վայրկյանում մեկ սմ արագությամբ։

$$1 \text{ Ջուլը} = 10^7 \text{ էրգի} = 4,185 \text{ կալորիայի}$$

$$1 \text{ կալորիան (C15)} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ էրգի}$$

ձեռում (ml—¹t—³)

Ձեռման C. G. S. միավորը 1 սմ³ վրա 1 դին ուլթի կատարած ճնշումն է։ Նա կապվում է նաև բարձր Նորմալ ատմոսֆերն այն ճնշումն է, վոր 760 մմ սնդիկի սյունն առում է 0° -ում։

$$1 \text{ սալ} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ դին/սմ}^2$$

$$1 \text{ սմ սնդիկի սյուն ճնշումը} = 1334 \text{ դին/սմ}^2$$

Ամպագրոյի Թիվը

1 գրամ-մոլեկուլը կամ 1 մոլը = $6,06 \cdot 10^{23}$ մոլեկուլ

1 գրամ-ատոմը = $6,06 \cdot 10^{23}$ ատոմի

1 այնշտայնը = $6,06 \cdot 10^{21}$ քվանտի

Ցեպերմասուր (T)

Մաքուր սառույցի նորմալ հալման կետը Ցելսիուսի թերմոմետրի 0° է, և Կելվինի 273,2°-ը, իսկ մաքուր ջրի յեռման կետը՝ 100° Ցելսիուսի թերմոմետրով:

Գազային մակերևութի կոնստանտը $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ էրգ/սմ

Գազային մոլար կոնստանտը $R = 8,31 \cdot 10$ էրգ/սմ = $1,99 \frac{\text{կալ.}}{\text{ատոմ}^\circ \text{C}}$

$R = 62,40$, յեթե ճշգրտեմք արտահայտված է սնդիկի սյան միլիմետրներով, իսկ ծավալը՝ լիտրներով:

$R = 0,08207$, յեթե ճշգրտեմք արտահայտված է ատմոսֆերներով և ծավալը լիտրներով:

Ելեկտրական միավորներ.

Վոլտ (e—v—3)

Վոլտ ստեղծվող հասկանում ենք միջազգային վոլտ, յեթե հասունվ զերոպոնումները չեն արված: Վոլտի մեծությունը հիմնվում է Ուեեստների նորմալ էլեմենտի ելեկտրաշարժ ուժի վրա, վորը 20° -ում հավասար է $1,01830$:

1 էլեկտրոստատիկ վոլտը = $309,8$ միջազգային վոլտ:

Կուլոն (e) Կուլոն տերմինը վերաբերում է միջազգային կուլոնին: Կուլոնը հավասար է էլեկտրականության այն քանակին, վորով վորոշ պայմաններում կարող է պարզել կաթոդի վրա $0,0011180$ գրամ արծաթ:

Ամպեր (a—) Ամպերը հոսանքի միավորն է: 1 ամպեր հոսանքը փոխադրում է 1 վայրկյանում մեկ կուլոն էլեկտրականության: 1 ամպեր հոսանքը, անցնելով 1 սմ դիամետրի պայմանի միջով, արտածում է 1 ջոուլ ջերմության: 1 վայրկյանում 1 վատտ.):

Ելեկտրոնի լիցքը $e = 1,59 \cdot 10^{-19}$ կուլոնի,

$e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ էլեկտրոստատիկ միավորի:

Դիէլեկտրիկ կոնստանտը կուլոնի որեւոր k կոնստանտն է,

$$f = \frac{e_1 e_2}{k l^2},$$

վորակող f արտահայտված է դիներով e_1 և e_2 էլեկտրոստատիկ միավորներով, իսկ անալիմետրներով:

Ելեկտրականության 1 էլեկտրական = $90,490$ կուլոն:

1 վոլտ-կուլոնը = 1 ջոուլի,

1 վոլտ-էլեկտրական = 23000 էրգ,

1 վոլտ-էլեկտրոնը = $1,59 \cdot 10^{-13}$ էրգ:

Ելեկտրոնի մասսան = $9,0 \cdot 10^{-31}$ գրամ,

Պլանկի կոնստանտը, $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ էրգ/վայրկյան:

Լույսի արագությունը, $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ սմ վայրկյան—1:

Հաճախությունը և ալիքի յերկարությունը կապված են միմյանց հետ այսպես

$$c = \lambda \nu; \quad \nu = \frac{c}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

այստեղ c , ν , λ արտահայտված են C. G. S. միավորներով:

1 Անգստրոմ ($\text{\AA}$) = 10^{-8} սմ

1. Ելեկտրոնի անդրանցման հետևանքով՝ կատարված առումի եներգիայի փոփոխման և նրա համապատասխան սպեկտրալ դժի ալիքի յերկարության միջև յեղած կապն արտահայտվում և հետևյալ հավասարմամբ

$$V(e) = \frac{13340}{\lambda},$$

փորտեղ $V(e)$ ներկայացնում և եներգիայի փոփոխումը՝ արտահայտված վոլտ-եյեկտրոններով, իսկ ալիքի յերկարությունը (λ) անգստրյոմներով։ Վոլտ-եյեկտրոնի նշանակութունն երգերով տված և վերևում։

Յեթե λ արտահայտենք սմ—ով

$$V(e) = \frac{\lambda}{8106}.$$

Յեթե ալիքի յերկարության փոխարեն գործածենք հաճախություն,

$$V(e) = \frac{\nu}{2,43 \cdot 10^{14}},$$

Ստեֆանի կոնստանտը սև մարմինների ճառագայթման համար հավասար և՝
 $\sigma = 5,73 \cdot 10^{-8}$ երգ սմ⁻² աստիճան վրկ⁻²,

Վերը բերած հիմնական կոնստանտների նշանակությունները հանված են Birge-ի տվյալներից, [See Review of Moderne Physics-ը (1929)]։ Նշանների թիվը ցույց և տալիս նրանց ճշտության աստիճանը։ Հավանական ռիտլի մեծության վերաբերյալ ցուցմունքները բաց են թողնված։

ԱՏՈՄ ՅԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼ

Այն միտքը, թե մատերիան կազմված է սկզբնական փոքրագույն մասնիկներից, շատ հին է։ Այդ միտքը մանրամասնորեն զարգացրել են հունական փիլիսոփաներից մի քանիսը, առանձնապես Դեմոկրիտը և Եպիկուրը։ Նրանց հայացքները շարադրել է հռոմեական գրող Լուկրեցիոսն իր «Իրերի բնության մասին» փիլիսոփայական պոեմում։

Այդ պոեմը, վոր գրված է մեր թվագրությունից մեկ դար առաջ, նշանավոր է վոչ միայն իր վոճի գեղեցկությամբ և բնությունից վերցված շատ պատկերներով, այլ ավելի ևս նրանով, վոր գաղափարներն աստմի մասին ամստեղ շարադրված են շատ մանրամասնորեն և շատ մոտ են արդի գիտական հայացքներին։

Լուկրեցիոսը, խոսելով մատերիայի ատոմիստիկ բնույթի մասին նախագուշակել է մասսայի և հնեբազիայի պահպանման որոնքները, գաղերի կինետիկ թեորիան, թերմոդինամիկայի յերկրորդ որոնքը և մինչև անգամ Հայդենբերգի անորոշության սկզբունքը։

Լուկրեցիոսի այդ պոեմն ղգալի աղղեցություն է գործել Ռ. Բոյլի, Ի. Նյուտոնի, Զ. Դալտոնի և արդի գիտության բազմաթիվ այլ հիմնադիրներին մասժողության վրա։

Հունական փիլիսոփաները եքսպերիմենտատուներ չեյին, այլ իրենց հիպոթեզներն ստուգելու համար՝ սահմանափակվում եյին բնության գիտողությամբ։ Այդ պիտք է բացատրել նրանով, վոր այդ ժամանակվա տեխնիկայի բազան բավական զարգացած չի յեղել, վորպեսզի հնարավոր լիներ փորձեր կատարելու համար համապատասխան ապարատուր կառուցել։

Այդ պատճառով ատոմիստիկայի քանակական կողմը, վորը հիմնական նշանակություն ունի արդի քիմիայի համար, հույներին ուշադրությունը չի գրավել, Բայց և այնպես մեծազույն շփոթություն կլինի պնդել, թե հույների գաղափարներն ատոմի մասին վոչ մի հետաքրքրություն և նշանակություն չունեն արդի գիտության համար։ Կարելի չի ասել, վոր արդի ատոմական թեորիան, վորը հիմ-

նված և քիմիայի քանակական որոնքների վրա, իր սկիզբն է առել Դալտոնի (1808 թիվ) աշխատություններով: Բազադրության մեայնության և բազմապատիկ հարաբերությունների որոնքներն անմիջականորեն առումների գոյությունը չեն ապացուցում, բայց այդ որոնքների բացատրման համար առումական թեորիան միակ ամբողջական դյուրըմբռնելի թեորիան և: Ֆիզիկան ուսուցանում է, վոր զանազան պատճառների հետևանքներով առումը տեսնել անհնարին է. այդ պատճառներից մեկն այն է, վոր առումի տրամագիծն անհամեմատ ավելի փոքր է, քան տեսանելի լույսի արեքի յերկարությունը: Չնայելով, վոր հնարավոր չէ մի միկրոսկոպ կառուցել, վորով կարելի լինի առումը տեսնել, սակայն, որինակ, դրական ճառագայթներով և սպեկտակտիվ նյութերի ա-ճառագայթներով կատարված փորձերը և նույնպես բյուրեղներից ստացված ռեֆրակցիայի ճառագայթների դիֆֆրակցիայի պատկերները մոտենցում են մեզ առումը տեսնելու կարելիությանը:

Առումական կեիտ տերմինը զանազան իմաստներով է գործածվում քիմիայի մեջ: Սկզբում նա հարաբերության իմաստ է ունեցել: Այսպես, յեթե ասում ենք, թթվածնի առումական կշիռը 16 է, իսկ ջրածնինը՝ 1,008, մենք հասկանում ենք, վոր այդ յերկու ելեմենտների առումների կշիռները հարաբերում են այնպես, ինչպես 16:1,008, Բազմաթիվ փորձերի հիման վրա գիտենք, վոր թթվածնի մեկ առումի իրական կշիռը 2,04.10⁻²³ գրամ է. այդ մեծությունը կարելի չէ անվանել թթվածնի առումի բացարձակ (արտոյուտ) կշիռ: Սակայն հարմար գործածության համար նա չափազանց փոքր է: Այդ պատճառով մենք գործ ենք ածում մի ուրիշ մեծություն, վորը կարելի չէ բնորոշել վորպես գործնական առումական կշիռ կամ գրամ-ատոմ, թթվածնի գրամ-առումը հավասար է 16 գրամի: Այսպես Օ սիմբոլը քիմիական հավասարությունների մեջ նշանակում է վոր միայն թթվածին ելեմենտը, այլև թթվածնի գրամ-առումը, այսինքն՝ 16 գրամ թթվածին:

Յերբեմն առումը մոլեկուլից չի տարբերվում, սակայն ընդհանրապես մոլեկուլն ավելի բարդ է և ներկայացնում է յերկու կամ ավելի առումների միացություն: Այսպես, որինակ, գազային թթվածնի բոլոր առումները 25⁰-ում ճշին բացառությամբ, միացած են միմյանց հետ զույգ-զույգ, գոյացնելով յերկատոմյա մոլեկուլներ. այդ պատճառով գազային թթվածինը քիմիական հավասարությունների մեջ նշանակվում է Օ₂ Ֆորմուլով: Ընդհանրապես ֆորմուլը ցույց է տալիս մոլեկուլի բազադրությունը, այսինքն թե վորքան և ինչպիսի առումներից է բաղկացած մոլեկուլը: Յեթե մոլեկուլի բազադրությունը հայտնի չէ, կամ յեթե նա կարող է փոփոխվել, գրում են

հասարակ և հնարավոր ամենապարզ ֆորմուլը և ընդունում են, վոր
այդ տվյալ մոլեկուլի ֆորմուլն է: Վորպես մոլեկուլար կշիռների գործ-
նական միավոր՝ մենք ունենք զբառ-միեկալը, կամ ալկիլի կարճ՝ մօլը,
վորը, որինակ, թթվածնի համար նշանակում ենք O_2 սիմբոլով: Նա
ներկայացնում է 32 գրամ թթվածին:

Վորովհետև ջրածինն ամենափոքր ատոմական կշիռ ունեցող
էլեմենտն է, սկզբում բնական և յերևացել ընդունել ջրածնի ատոմա-
կան կշիռը վորպես ատոմական կշիռների միավոր: Դրա հիման վրա
թթվածնի ատոմական կշիռը փորձի սխալանքի սահմաններում համար-
ված է յեղել ուղիղ 16: Անցած դարի վերջին տարիներում պարզվել է,
վոր թթվածնի ատոմական կշիռի փորձնական վորոշման մեջ սխալ է
սպրդել: Այժմ թթվածնի ճիշտ ատոմական կշիռը ջրածնի համեմա-
տությամբ ընդունվում է հավասար 15,875: Բայց այս վերջնական
նշանակություն համարել չի կարելի, այլ պետք է ճշտվի ժամանակի
ընթացքում, վորովհետև նրա վորոշումը նշանակալի դժվարություն-
ներ է ներկայացնում: Վորովհետև էլեմենտների մեծ մասի ատոմական
կշիռները հաշված են նրանց որսիղների բաղադրություն հիման վրա,
այդ պատճառով ատոմական կշիռների աղյուսակում անհրաժեշտ պիտի
լիներ կատարել մեծ թվով փոփոխություններ ամեն անգամ, յերբ ջրի
բաղադրություն համար ստացվի նոր նշանակություն: Այդպիսի մեծ
աշխատանք պահանջող դժվարին հաշիվներից խուսափելու համար վո-
րոշվել է թթվածնի ատոմական կշիռն ընդունել 16 և դրանով ջրածնի
հանդեպ թթվածնին առավելություն տալ վորպես ստանդարտ նյութի:
Բացի դրանից, ժամանակի ընթացքում միշտ ալկիլի ու ալկիլի ճշտու-
թյամբ կատարված վորոշումների տվյալներից հետևում է, վոր բնորոշ-
ությունն ունի ուրիշ առավելություն ևս, այդ ալն է, վոր էլեմենտներից
մեծ մասի ատոմական կշիռները մոտենում են ամբողջ թվերի:

Այդ ֆակտն ստիպում է մեզ առանձին ուշադրություն դարձ-
նել Պրոուտի (1815) հետաքրքրական հիպոթեզի վրա, վորի համաձայն
բոլոր էլեմենտների ատոմները կազմված են ջրածնի ատոմներից՝ ամբող-
ջական թվերով: Սկզբում թվում էր, թե Պրոուտի հիպոթեզը կանգնած
է մի անհաղթահարելի դժվարություն առաջ այնպիսի էլեմենտների
դեպքում, ինչպես, որինակ, քլորն է, վորի ատոմական կշիռը 35,46 է:
Սակայն Աստոնը վերացրեց այդ դժվարությունը, ցույց տալով (1920),
վոր քլորը ներկայացնում է յերկու տեսակի ատոմների խառնուրդ,
վորոնց ատոմական կշիռները համապատասխանում են 37-ի և 35-ի:
Պրոուտի հիպոթեզի համար ամենալուրջ դժվարությունն այն ֆակտն
է, վոր ջրածինն ունի կոտորակային ատոմական կշիռ: Յեթե թթվա-
ծինն ընդունենք վորպես ստանդարտ նյութ, վորի ատոմական կշիռը
16 է, այդ դեպքում ջրածնի ատոմական կշիռն ստացվում է ուղիղ

1,0078, իսկ հետևյալ ելեմենտի՝ հելիումի (He) ատոմական կշիռը 4,002 է:

Միակ յեղքն այս դժվարություններից Այնշտայնի (1905) առաջադրած բացատրությունն է, վորի համաձայն մասսան և եներգիան միևնույն էյուլթյան տարրեր յեղանակներով չափված արտահայտություններն են, և 1 գրամ մասսան եքվիվալենտ է $9 \cdot 10^{20}$ երգ եներգիայի: Այդ թիվը ($9 \cdot 10^{20}$) լույսի արագության (c) քառակուսին է, արտահայտված սանտիմետրներով 1 վայրկյանում: Ուրեմն մասսայի և եներգիայի եքվիվալենտությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.

$$E = c^2 m \quad (1)$$

Այդպիսով արդեն կարելի չէ հասկանալ, վոր յերբ ջրածնի 4 ատոմից գոյանում է մեկ ատոմ հելիում, 0,031 գրամ մասսա փոխվում է եներգիայի ամեն մի գրամ-ատոմ հելիումին հաղված:

Նորերս դաղերի մոլեկուլների զուգվոր սպեկտրների անալիզը յերևան բերեց ելեմենտների մեջ իզոտոպներ, այնքան փոքր քանակություններով, վոր նրանց հայտարարումը դրական ճառագայթների մեթոդի ոգնությունը անհնար եր յեղել: Այսպես, որինակ, գտնվեց, վոր թթվածինը պարունակում է O^{17} և O^{18} -ի հետքեր¹:

Այդ իզոտոպները գտնվում են այնքան փոքր քանակությամբ, վոր վոչ մի անհրաժեշտություն չկա վորեւ ուղղում մտցնել ատոմական կշիռների աղյուսակում, վորի հիմքում դրված է թթվածնի ատոմական կշիռը:

1 աղյուսակում բերված է ելեմենտների բաղադրությունն ըստ իզոտոպների պարունակության:

Ատոմական կշիռների ճիշտ վորոշումը շատ կարևոր նշանակություն ունի քիմիայում. դրա համար ել 19-րդ դարում քանակական անալիզը քիմիայի ամենակարևոր և ամենահետաքրքիր ճյուղերից մեկն է յեղել: Ատոմական կշիռների վորոշումը խիստ դժվարացավ նրանով, վոր վոչ բոլոր ելեմենտները միևնույն վայրնցն ունեն, և այդ դժվարությունը հաղթահարելու համար պահանջվեց յերկարատե ժամանակ ու համառ հետազոտություն: Իրավ, բավական չէ վորոշել ելեմենտի տոկոսային պարունակությունն ոքսիդների մեջ: Մենք պետք է իմանանք նույնպես յերկու ելեմենտների վայրնցը՝ այսինքն այն հարաբերությունը, վորով միանում են միմյանց հետ տվյալ ելեմենտների ատոմները, բայց միևնույն ժամանակ վայրնցը չի կարելի վորոշել, յերբ դեռ հայտնի չէ ատոմական կշիռը: Այդ հար-

¹ Giauque and Jonston, J. Am. Chem. Soc., 51, 3528 (1929).

1 Աղյուսակ ԾԼԵՄԵՆՆԵՐԻ ՄԱՌՄԱԿԱՆ ԿՂԻՆՆԵՐԸ

Ելեմենտ	Կարգաթիվ	Ատոմական շիջ	Բացառականների մատմական կշիռների դասավորությունն էլեմենտներում պարունակվելու կարգով
H	1	1,0078	1,2
He	2	4,002	
Li	3	6,940	7,6
Be	4	9,02	
B	5	10,82	11,10
C	6	12,000	
N	7	14,008	
O	8	16,0000	16, 18, 17
F	9	19,00	
Ne	10	20,183	20, 22, 21
Na	11	22,997	
Mg	12	24,32	24, 25, 26-
Al	13	26,97	
Si	14	28,06	28, 29, 30
P	15	31,02	
S	16	32,06	32, 33, 34
Cl	17	35,457	35, 37
A	18	39,94	40, 36
K	19	39,10	39, 41
Ca	20	40,07	40, 44
Sc	21	45,10	
Ti	22	47,90	
V	23	50,96	
Cr	24	52,01	
Mn	25	54,98	
Fe	26	55,84	56, 54
Co	27	58,94	
Ni	28	58,69	58, 60
Cu	29	63,57	63, 65
Zn	30	65,38	64, 66, 68, 67, 65, 70
Ga	31	69,72	69, 71
Ge	32	72,60	74, 72, 70, 73, 75, 76, 71, 77
As	33	74,96	
Se	34	79,2	80, 78, 76, 82, 77, 74
Br	35	79,916	79, 81
Kr	36	82,0	84, 86, 82, 83, 80, 78
Rb	37	85,44	85, 87
Sr	38	87,63	88, 86
Y	39	88,92	
Zr	40	91,22	90, 94, 92
Nb	41	93,1	
Mo	42	96,0	
Ma	43	98?	
Ru	44	101,7	
Rh	45	102,91	
Pd	46	106,7	
Ag	47	107,880	107, 109
Cd	48	112,41	114, 112, 110, 113, 111, 116
In	49	114,8	
Sn	50	118,70	120, 118, 116, 124, 119, 117
			122, 121, 112, 114, 115
Sb	51	121,77	121, 123,

A II 14931

Երևան	Կարգաթիվ	Ատոմական կշիռ	Իզոտոպների ատոմական կշիռների դասավորությունն ելեմենտներում պարունակվելու կարգով
Te	52	127,5	128, 130, 126
J	53	126,932	
Xe	54	130,2	
Cs	55	132,81	129, 132, 131, 134, 136, 128 130, 126, 124
Ba	56	137,36	
La	57	138,90	
Ce	58	140,13	140, 142
Pr	59	140,92	
Nd	60	144,27	
Il	61		142, 144, 146
Sm	62	150,13	
Eu	63	152,0	
Gd	64	157,26	
Tb	65	159,2	
Dy	66	162,46	
Ho	67	163,5	
Er	68	167,64	
Tm	69	169,4	
Yb	70	173,6	
Lu	71	175,0	
Hf	72	178,8	
Ta	73	181,5	
W	74	184,0	
Re	75	186,31	
Os	76	190,8	
Ir	77	193,1	
Pt	78	195,23	
Au	79	197,2	
Hg	80	200,61	202, 200, 199, 198, 201, 204
Tl	81	204,39	
Pb	82	207,22	
Bi	83	209,00	208, 207, 206
Rn	86	222	
Ra	88	225,97	
Th	90	232,12	
U	92	238,14	

ցում դեկավարող սկզբունքը, վորի վրա հենվեցին Դալտոնը, Բերցելիուսը և ուրիշ հետազոտողներ, ամենամեծ պարզության սկզբունքն էր: Այսպես, որինակ, յեթե հիմք չի յեղել մի վորեւե ուրիշ յենթադրութիւն անելու, նրանք ընդունել են, վոր յերկու ելեմենտներից գոյացած մոլեկուլում յուրաքանչյուր ելեմենտներից միմյանց հետ կապված են մեկական ատոմ: Այդ կանոնը լրիվ կերպով արդարացած շատ դեպքերում, բայց նա անընդունելի դուրս յեկավ, որինակ, ազոտի ատոմական կշիւը նրա ոքսիդների բաղադրության հիման վրա վորոշելու համար: Այդ կանոնի համաձայն նատրիումի ոքսիդի բաղադրութիւնից վորոշված նատրիումի ատոմական կշիւը հավա-

սար ե 40-ի Մի քանի ելեմենտների ատոմական կշիռների անորոշությունն անվստահություն առաջացրեց ելեմենտների ատոմական կշիռների ամբողջ աղյուսակի ճշտության վերաբերմամբ։ Այդ դրությունը շարունակվեց մինչև 1858 թիվը, յերբ իտալացի քիմիկոս Կաննիցարոն առաջարկեց մի գործնական կանոն, վորի ոգնությամբ ելեմենտները ատոմական կշիռները կարելի յեր սահմանել ամենայն վորոշությամբ։ Ընդհան ասած, այդ հարցը լուծված եր արդեն 1811 թ. իտալական ֆիզիկոս Ավոգադրոյի կողմից, բայց նրա աշխատությունն այս խնդրի մասին չգրավեց քիմիկոսների ուշադրությունը։ Այդ ժամանակ Ավոգադրոն հրապարակել եր իր սկզբունքը, այն ե, թե՛ զանազան գազերի հավասար ծավալները միևնույն պայմաններում պարունակում են մոլեկուլների միևնույն թիվը և նշել եր նույնպես, վոր սոսկ վորական գազերի մոլեկուլները բաղկացած են յերկուական ատոմներից։ Այսպես թթվածինը և ազոտի գոտիքը պարունակում են մեկ մոլեկուլի մեջ ատոմների միևնույն թիվը։

Այդ հանգամանքը աննկատելի յեր մնացել քիմիկոսների կողմից, դրա համար ել անհասկանալի յեր մնացել ծավալների պարզ հարաբերության որինքը՝ դազերի ռեակցիաների մեջ։ Կաննիցարոն Ավոգադրոյի աշխատությունը «գտավ» և նրա ոգնությամբ լուծեց ատոմական կշիռների վորոշման հետ կապված բոլոր դժվարությունները։ Յեթե վորեւ ելեմենտ առաջացնում ե մի շարք ցնդող միացություններ (վորոնց մոլեկուլար կշիռներն այսպեսով կարելի յն վորոշել), ապա շատ հավանական ե, վոր այդ միացություններեց մեկը կամ մի քանիսն իրենց մոլեկուլում ունենան մեկ ատոմ տվյալ ելեմենտից, Հետևապես ելեմենտի ատոմական կշիռը կլինի այդ ելեմենտի գրամները ամենամոքը քանակը, վորը մտնում ե նրա կազմած միացությունների գրամ-մոլեկուլի մեջ։ Այնչափ, վորչափ վոր մոլեկուլար կշիռի վորոշումները, վորպես կանոն, շատ ճիշտ չեն լինում, Կաննիցարոյի մեթոդը տալիս ե միայն ատոմական կշիռների մոտավոր նշանակությունը։ Բայց յերբ վոր ատոմական կշիռների մոտավոր նշանակությունը հայտնի յն, ավելի ճիշտ հաշվումը կարելի յն կատարել ելեմենտի միացության հիման վրա՝ յեկնելով նրա տոկոսային պարունակությանից միացության մեջ։

Վերև շարադրված կանոնը, ի հարկե, թույլ չի տալիս բացարձակորեն ստույգ յեղրակացություն անելու։ Չե՛ վոր ելեմենտի ցնդող միացությունների մեջ կարող ե չգտնվել մեկը, վորը պարունակի իր մոլեկուլում այդ ելեմենտի միայն մեկ ատոմը։ Ինչպես հետազոտում կտեսնենք, այնպիսի հատկությունների զուտ ֆիզիկական հետազոտությունը ինչպես մոլեկուլար ջերմունակությունն ե, նույնպես և

վերջերս ատոմի ստրուկտուրի մասին ստացած տեղեկությունները վերացնում են այդ անորոշությունը:

Մի ուրիշ կանոն, վորն ատոմական կշիռները վորոշման համար ոգտակար չեղավ, Միչերլիխի որենքն եր, վորի համաձայն միանման մոլեկուլային ստրուկտուր ունեցող միացություններն առաջացնում են իզամերֆ քլուեդմեր: Այդ կանոնը միայն սահմանափակ կիրառություն ունի, բայց նա մի քանի դեպքերի համար բավական ոգտակար և հանդիսացելը Այստես մի կողմից իմանալով ֆոսֆորի ատոմական կշիռը և մյուս կողմից իմանալով, վոր նատրիումի ֆոսֆատը և արդենատը միասին գոյացնում են իզոմորֆ բյուրեղներ, հնարավոր չեղավ դուրս բերել արդենի ատոմական կշիռն արդենատի տոկոսային պարունակությունից, յիշելով այն յենթադրությունից, թե այդ յերկու միացություններն իրարից տարբերվում են միայն այն բանով, վոր արդենատի մեջ ֆոսֆորի ատոմի փոխարեն գտնվում և արդենի ատոմը:

Ելեմենտների պարբերական սխեմայը գտնվելուց հետո վերջինս ավելի զգալի ոգնություն մատուցեց ատոմական կշիռների հաստատման գործին, վորովհետև ելեմենտը կարելի յեր ղետեղել համապատասխան խմբի մեջ, հիմք ընդունելով նրանց մի շարք ուրիշ հատկությունները, իսկ դրանից հետո արդեն զգալի չե սահմանել ելեմենտի վալենցը:

Հարկավոր և նշել, վոր թեև ատոմական կշիռների աղյուսակը կազմելիս հիմք և ընդունվել թթվածնի ատոմական կշիռը, բայց վաինցը վորոշելու համար ջրածինը մնում և վորպես ստանդարտ նյութ: Ելեմենտի երկվալենտեակում կշիռ և համարվում նրա գրամների այն քանակը, վորը միացությունների գոյացման մեջ փոխարինում կամ միացնում և 1,008 գրամ ջրածին: Ելեմենտի եքվիվալենտական կշիռը հավասար և նրա ատոմական կշռին՝ բաժանած նրա վալենցի միավորների թվով աված միացության մեջ:

Նախորդ եջերում ասվածը շարադրելիս՝ հեղինակը յենթադրել և, վոր ընթերցողը բավականաչափ ծանոթ և այնպիսի գաղափարներին, ինչպիսին են, ելեմենտը, միացությունը, և մաքուր նյութը, վորպեսզի վերը բերած նյութը հասկանա¹:

Այդ գաղափարները ավելի ճշգրիտ սահմանումները կտրվեն հետագայում:

Ք Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

1. Անհայտ ելեմենտի քգիղը պարունակում և 18,1% թթվածին: Հաշվել նրա ատոմական կշիռը վորը համապատասխան լինի X_2O , XO , X_2O_3 ֆորմուլներին:

¹ Ուսանողը պետք և աչքի անցկացնի ֆիզիկայի վարեն լավ դասագիրքը, Հանձնարարվում և նույնպես կրկնել անորգանական քիմիան:

2. Մի ելեմենտը գոյացնում է մի շարք ցնդող միացություններ, վարոնց մոլեկուլար կշիւը և ատկոսային ըովանդակութունը տված և հետեյալ աղյուսակում.

մոլ կեիւր	կիմիմի 9/0-այիմ
1) 230	պարունակ.
2) 184	26,0
3) 168	17,4
	19,0

Ոքսիդը պարունակում է 43,6% թթվածին: Վարունք սքսիդի ֆարմուլը և հաշվել ելեմենտի հիշտ տառմական կշիւը:

3. Հաշվել Cl^{35} և Cl^{37} ատկոսային պարունակութունը քլորի մեջ:

4. Հաշվել Cl^{35} , Cl^{36} , Cl^{35} , Cl^{37} և Cl^{37} Cl^{37} մոլեկուլներէ ատկոսային պարունակութունը գազային քլորում, ընդունելով, Վոր պատահականութուն և, թե քլորի տառմը կմիանամ նման տառմի հետ, թե իրենից տարբեր (էզոտոպի) տառմի հետ մոլեկուլ կազմելու համար:

9 տ տ ո խ ա ն: Համապատասխանաբար՝ 59,8, 35,4 և 5,3%

Հաշվել, թե ինչքան ջերմութուն կգոյանա հետեյալ սեակցիայում.



Ինչքան անիւածին հաիկավոր կլիներ այրել մինչև CO_2 այդ քանակությամբ ջերմութուն ստանալու համար:

ՄԱՏԵՐԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿ ՅԵՈՐԻԱՆ. ԳԱԶԵՐԸ

Նյութի հատկութիւնները, վորոնք շատ խճճված են թվում նրա կրած բարդ փոփոխութիւնների հետեանքով, ավելի պարզութիւն են ստանում, յեթե Ֆիզիկական և քիմիական պրոցեսները ճշնվում են, վորպես յերկու հակադիր ուղղութեամբ գործող ֆակտորների (ազդակների) հետեանք։ Նրանցից առաջինը՝ ատոմների միջև գործող ձգողական ուժերն են։ Այդպիս ատոմները միանալով կազմում են մոլեկուլ, մոլեկուլները կոնդենսվելով, դառնում են կարծր կամ հեղուկ մասսաներ, ավելի լայն մասշտաբով՝ նյութական մեծ մասսաները ձգողական կոչվող ուժով փոխազդում են անհամեմատ ավելի մեծ (տիեզերական) տարածութեան վրայով, պլանիտներ և արեգակնային սիստեմ գոյացնելով։ Տարածութեան մեջ մեկուսացած յերկու նյութական մասնիկների միջև գոյութիւն ունեցող ձգողական ուժերի դադափարը բերում է պոտենցիալ եներգիայի գադափարին, վորը խոշոր նշանակութիւն ունի Ֆիզիկական գիտութիւնների համար։

Մյուս կողմից, կիմսեիկ եմետգլամ պայմանավորում է յերկրորդ ֆակտորը, վորը մենք հիմնական ենք համարում նյութի վարքի համար։ Ջերմութիւնն անհրաժեշտ է նյութի վիճակի փոփոխման համար։ Բացարձակ զերոյում կարող են ընթանալ միայն շատ քիչ քիմիական ռեակցիաներ, յեթե առհասարակ նրանք հնարավոր են այդ տեմպերատուրում։ Առաջ յենթադրել են, թե ջերմութիւնը (վորը կալորիկ է կոչվել), մի անկշիռ հեղուկ է, վորը կարող է մի մարմնից մյուսին անցնել։ Ներկայումս հայտնի յե, վոր ջերմութիւնը վոչ այլ ինչ է, յեթե վոչ նյութը կազմող ատոմների և մոլեկուլների անկարգ շարժման կինետիկ եներգիան։ Այդ շարժման հետեանքով ատոմները և մոլեկուլները ձգտում են իրարից հեռանալ և քանդել ստրուկտուրները և ազրեգատները, վորոնց մեջ ատոմները պահվում են փոխադարձ ձգողութեան շնորհիվ։ Այսպես՝ կարծր և հեղուկ մարմինները գոլորշիանում են, իսկ մթնոլորտի գազերի ատոմները և մոլեկուլները ձգտում են ցրվել տիեզերական տարածութեան մեջ, վորպիսի մոլորակը կարողանա պահել իր մթնոլորտը, անհրաժեշտ է, վոր

Նրա ձգողական ուժը նրա մակերեսի վրա մի վորոշ կրիտիկական մեծությունից գերազանց լինի Այդ կրիտիկական նշանակությունը կախված է գազի մոլեկուլար կշռից և մոլորակի մակերեսում գոյություն ունեցող տեմպերատուրից՝ Որինակ, շատ հավանական է, վոր մերկուրը և լուսինը հենց այդ յեղանակով են կոպրցել իրենց մթնոլորտից սովորական դազերը և գոլորշիները՝ Բարձր տեմպերատուրներում մոլեկուլները դիսոցվում են ատոմներ, իսկ ավելի բարձր տեմպերատուրներում, ինչպես, որինակ, արեգակի վրա, ատոմները կորցնում են իրենց ելեկտրոնները՝ Մատերիայի այդ հատկությունը Լյուիսը հաջող կերպով անվանել է «ցրվելու ռեֆլեքս» («escaping tendency»)

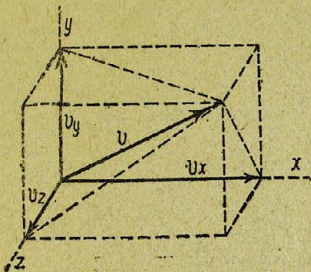
Քանի վոր մենք անկարող ենք դիտել առանձին ատոմի շարժումները և չենք կարող հուսալ, վոր հնարավորություն կունենանք հետևելու ամենազգայուն կշիռքով կշռած նրա նուսխիսկ ամենափոքր քանակության մեջ պարունակվող աներևակայելի թվով ատոմների շարժումները, ստիպված ենք կիրառել ստատիստիկական մեթոդը, յեթե ուզում ենք ուսումնասիրել նյութը ատոմիստիկ տեսակետից՝

Ստատիստիկ մեթոդով ստացված արդյունքները կազմում են ճյուղի կիմետիկ քետիայի ըսվանդակությունը՝ Կինետիկ թեորիայի կիրառության համար նյութի ամենապարզ վիճակը փոքր խտություն ունեցող գազի վիճակն է՝ Մոլեկուլը կարելի է ընտրոշել վորպես մի մասնիկ, վորը կազմված է մեկ կամ ավելի ատոմներից և պահպանում է գազի մեջ իր ինքնուրույն դոյությունը՝ Այն հարցը, թե մենք ինչ ենք հասկանում «ինքնուրույն գոյություն» ասելով, կարող է դժվարություններ առաջացնել և հետագայում ավելի մանրամասն վերլուծություն կպահանջի, բայց այնպիսի գազերի դեպքում, ինչպես թթվածինն և սովորական տեմպերատուրներում, այդ հարցին պատասխանելը վոչ մի դժվարություն չի ներկայացնում։ Թթվածինը կազմված է այնպիսի մոլեկուլներից, վորոնցից յուրաքանչյուրը բաղկացած է յերկու ատոմից, Այդ մոլեկուլները շարժվում են իրարից անկախ և մնում են անփոփոխ՝ յերկար ժամանակամիջոցում, վորի ընթացքում նրանք յենթարկվում են անհամար հարվածների՝ իրենց նման մոլեկուլների կողմից։

Քանի վոր մոլեկուլների միջև գործող ձգողական ուժերը նվազում են, վորչափ մեծանում է նրանց միջև յեղած տարածությունը, փոքր խտություն ունեցող գազերի մեջ մոլեկուլային ուժերը կարելի է արհամարհել, և մենք պետք է գործ ունենանք միայն գազերի կինետիկ եներդիայի հետ։ Գազը վոչ միայն ընդունում է այն անոթի ձևը, վորի մեջ նա գտնվում է, այլև լեփլցնում է անոթը և վորոշ ճնշում անում նրա պատերի վրա։ Մեզ համար դժ-

վար կլինեն բացատրել նյութի անսահման ընդարձակվելու ընդունա-
կությունը, յեթե չընդունեյինք, վոր նա կազմված է մոլեկուլներից,
վորոնք այնքան ավելի յեն հեռանում միմյանցից, վորքան նա ավելի
յե ընդարձակվում: Այդ մոլեկուլներն ունին տեղաշարժման կինետիկ
էներգիա: Այդ նշանակում է, վոր նրանք շարժվում են ուղղագիծ, քանի
դեռ չեն բաղկվել միմյանց և անոթի պատերին:

Այն դեպքում, վորը մենք հիմա քննարկում ենք, այսինքն՝ յերբ
քիմիական ռեակցիա կամ ասոցիացիայի ասոցիացիայի փոփոխում չկա, բաղ-
ադրված միանգամայն առաձգական են. այդ նշանակում է, վոր մե-
լիկուլի կինետիկ էներգիան յաւաքացիաբար բաղադրվից հետո մնայն է,
իմչ վոր բաղադրվից առաջ: Այնպես, վոր քանի դեռ դադր վորպես
մի մոլեկուլություն իր էներգիան չի տալիս արտաքին միջավայ-
րին, նրա մոլեկուլների քառասային շարժումը չի նվազում: Ավելի ես՝
այդ պրոցեսի ժամանակ առանձին մոլեկուլները չեն ճմաշվում, կամ
ծերանում, այլ մնում են անփոփոխ, նույնիսկ բազմաթիվ բաղադրու-
ններից հետո:



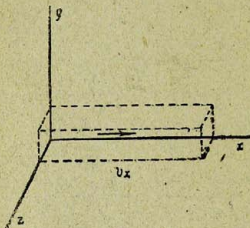
Նկ. 1 Արագության կոմպոնենտները:

Գազային մոլեկուլների շարժումը նկարագրելու համար հարմար
է ոգտագործել անալիտիկ մեքանիկայի գրաֆիկ մեթոդը և ներկայա-
ցնել յուրաքանչյուր մոլեկուլի արագությունը մի վեկտորով, տանե-
լով վերջինս տարածական ուղղանկյան սխտեմի կոորդինատների
սկզբնակետից (Նկ. 1):

Վեկտորի ուղղութիւնը համընկնում է մոլեկուլների շարժման ուղղութիւն հետ, իսկ նրա յերկարութիւնը վորոշ մասշտաբով արտահայտում է մոլեկուլի արագութիւն մեծութիւնը: Այդ վեկտորի պրոեկցիաները X , Y , Z առանցքների վրա ներկայացնում են մոլեկուլների արագութիւն կոմպոնենսները, յերեք համապատասխան առանցքների ուղղութիւնով:

Յեթն մոլեկուլի արագութիւնը նշանակենք V -ով, ապա նրա կիսնատիկ եներգիան կարտահայտվի $\frac{mv^2}{2}$, իսկ այդ նշանակում է, վոր կարելի յե խոսել նույնպէս մոլեկուլի կինետիկ եներգիայի այն մեծութիւնների մասին, վորոնք համապատասխանում են V_x , V_y , V_z , առանձին կոմպոնենտներին: Համապատասխան կինետիկ եներգիաները կարտահայտվեն $\frac{mv_x^2}{2}$, $\frac{mv_y^2}{2}$, $\frac{mv_z^2}{2}$ մեծութիւններով:

Կորդինատների առանցքների ուղղութիւնը միանշանակա՞ն կա-



Նկ. 2. Մեկ վայրկյանում արագութիւն V_x կոմպոնենտով պատի ջրառակուսի սահմանները հարվածող մոլեկուլների թիվը համապատասխանում է նրանց այն թվին, վորը պարունակվում է մի ծավալի մեջ, վորի յերկարութիւնը համապատասխանում է V_x -ի, իսկ ընդլայնական հատվածը՝ մեկ ջրառ. սահմանների:

մայտկան է, և արագութիւն առանձին կոմպոնենտների համապատասխան կինետիկ եներգիայի մեծութիւնները կախված են կորդինատային սխեմի որիենտացիայից, բայց այդ կիներթիկ եներգիաների գումարը ճշգրտաւր և մոլեկուլի լինի կիներթիկ եներգիային:

Դադի դործ գրած ճնշման հատվածը Դադի ամենից ակնհայտ ֆիզիկական հատկութիւնը ճնշումն է, վոր նա անում է անոթի պատերի վրա, վորի մեջ նա գտնվում է:

Այդ ճնշման գոյութիւնը կախված է գազի մոլեկուլների կինետիկ եներգիայից, և շատ ընդհանուր յենթադրութիւն անելով գազի ընդլայնութի մասին, կարելի յե արտածել մի պարզ հարաբերութիւն, վորով այդ յերկու մեծութիւնները կապված են միմյանց հետ:

Յենթադրենք, թե գաղի մոլեկուլներն ունեն անվերջ փոքր տրամագծեր. այդ նշանակում է, վոր նրանք հանդիսանում են կետեր, վորոնց միակ ֆիզիկական հատկությունը մասսա ունենան է. Այս յենթադրությունից հետևում է, վոր մոլեկուլները միմյանց չեն հարվածում, այլ զարկվում են միմիայն անոթի պատերին: Ընտրենք X առանցքն այնպես, վոր նա ուղղահայաց լինի գաղ պարունակող անոթի պատին (նկ. 2):

Ծնշումն այդ պատի վրա կախված է պատը հարվածող մոլեկուլների մոմենտի X կոմպոնենտից: Յեղակի հարվածը հաղորդում է պատին միայն մի ակնթարթային իմպուլս, բայց անթիվ մոլեկուլների մի կարկուտ շարունակ հարվածում է պատը, և մեկը մյուսին հաջորդող հարվածներն ստեղծում են վորոշ մնայուն ուժ, Համաձայն մեքանիկայի որոշումների, այն ուժը, վորը գործադրվում է պատի վրա, տրվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$f = \frac{d(mv_x)}{dt}$$

Այստեղ mv_x մոլեկուլի մոմենտն է X առանցքի ուղղությամբ:

Հավասարությունը ցույց է տալիս, վոր ուժը հավասար է մոմենտի (շարժման քանակի) փոփոխությանն ըստ ժամանակի: Յեթե այդ ուժը հաստատուն է, ապա նա հավասար է մոմենտի մեկ վայրկյանում կրած փոփոխությանը: Յեթե վորև թվով մոլեկուլներ, վորոնց մասսան m է և արագության կոմպոնենտն X առանցքի ուղղությամբ՝ v_x զարկվում են պատին, ապա անդրադառնալով պատից՝ նրանք կունենան արագության կոմպոնենտի միջին մեծությունը՝ $-v_x$, յեթե պատի տեմպերատուրը հավասար է նրանց տեմպերատուրին:

Ելինեն յեղակի մոլեկուլներ, վորոնք կանդրադառնան ավելի կամ պակաս արագությամբ, բայց ճնշումը հաշվելիս մենք կարող ենք նկատի ունենալ միայն արագության միջին մեծությունը: Շարժման քանակի նշանակություն փոփոխման միջին մեծությունը մի հարվածի ընթացքում հավասար է

$$2mv_x$$

Պատի մեկ քառ. սանտիմետրին մեկ վայրկյանում զարկվող մոլեկուլների թիվը հաշվելու համար կարող ենք մոլեկուլները բաժանել առանձին խմբերի ըստ նրանց արագության X կոմպոնենտի մեծության: Դրանով մենք վոչ մի կամայականություն չենք մտցնի, վորովհետև կարող ենք մոլեկուլները բաժանել խմբերի, վորքան անհրաժեշտ է նրանց շարժումները ճիշտ նկարագրելու համար: Յենթադրենք, մեկ խոր. սանտիմետրում n_1 մոլեկուլներ կան, վորոնք ունեն X կոմպոնենտային արագություն v_1 : Յենթադրենք, թե գաղի խոռոչյունն

այնքան փոքր ե, վոր հարվածները մոլեկուլների միջև կարելի չե արհամարհել: Նկար 2-ըդի քննությունից յերևում ե, վոր 1 խմբում այն մոլեկուլների թիվը, վորոնք հարվածում են պատի 1 քառ. սանտիմետրը մեկ վայրկյանում, հավասար ե մեկ խմբի մոլեկուլների թվին մի յերևակայական գլանում, վորի յերկարութունը հավասար ե V_1 -ի, իսկ լայնական հատվածը՝ մեկ քառ. սանտիմետրի, և այդ թիվը հավասար ե $\Pi_1 V_1$: Ընդհանրապես, մի քանի մոլեկուլներ γ և z կոմպոնենտների առկայության պարզապես գլանի սահմաններից դուրս կենտոն, բայց նույն պատճառով մի քանի մոլեկուլներ ել դրսից կրնան գլանի մեջ: Այնպես, վոր վոչ մի անհրաժեշտություն չկա արագության γ և z կոմպոնենտները հաշվի առնելու: Առաջին խմբի մոլեկուլների հարվածներից դուրս գալով, վոր ներգործում ե պատի 1 քառ. սանտիմետրի վրա, հավասար ե մեկ վայրկյանում կատարվող հարվածների թվին, այսինքն $\Pi_1 V_1$ — բազմապատկած մի հարվածի շարժման քանակի միջին փոփոխմամբ՝ $\Pi_1 V_1 \cdot 2mV_1$ կամ $2\Pi_1 mV_1^2 = 4\Pi_1 \left(\frac{mV_1^2}{2} \right)$:

Ուրեմն, 1 խմբի մոլեկուլների հարվածների հետևանքով ազդող ուժի իր թվական նշանակությամբ հավասար ե 1 սմ-ում պարունակվող 1 խմբի մոլեկուլների կինետիկ եներգիայի քառապատկին: Քանի վոր դադը բաշխված ե ամբողջ օմոթում համաչափ կերպով, Π_1 թիվը կարելի չե մնայուն համարել գազի ամբողջ մասսայի համար: Անոթի պատի մեկ քառ. սանտիմետրի վրա ներգործող ամբողջ ուժը հավասար ե բոլոր ուժերի գումարին, վորոնք ստացվում են բոլոր խմբերի մոլեկուլների հարվածներից: Գումարելով, մենք ստանում կնք, վոր մակերեսի միավորի վրա ներգործող լրիվ ուժը հավասար ե 1 սմ-ում գտնվող բոլոր մոլեկուլների կինետիկ եներգիայի քառապատկին:

Այստեղ գազի մոլեկուլների կինետիկ եներգիայի մասին խոսելիս՝ մենք նկատի ունենք վոչ թե նրա լրիվ կինետիկ եներգիան, այլ նրա այն մասը, վորը կապված ե X առանցքի դրական ուղղությամբ կատարված շարժման հետ: Վորովհետև գազի մոլեկուլների շարժումն անկարգ ե (քաոսային), մենք արդարև կարող ենք սպասել, վոր միջին հաշվով նույն քանակով կինետիկ եներգիա չե կապված նույնպես շարժման X առանցքի բացասական ուղղության հետ, և հավասարապես նույն քանակությունը կապված ե յերկու մյուս, γ և z , առանցքների յուրաքանչյուր ուղղության հետ: Դրա համար ել կինետիկ եներգիայի այն քանակը, վորի մասին խոսեցինք վերևում, ներկայացնում ե 1 սմ գազի լրիվ կինետիկ եներգիայի $1/3$ մասը, և հետևաբար այն ուժը, վորը ներգործում ե 1 սմ մակերեսի վրա, հավասար ե 1 սմ գազի ամբողջ կինետիկ եներգիայի $1/3$ մասին կամ $1/3$ -ին: Ըստ սահմանման այդ ճշույնը 1 սմ մակերեսի վրա ներգործող ուժն ե. ու-

բեմն մենք կարող ենք ասել, վոր գազի ճնշումը հավասար է նրա միավոր ծավալի ամբողջ կիներտիկ եներգիայի ² 3 մասին: Այդ հարաբերությունը մաթեմատիկական ձևով կարելի յե արտահայտել հետևյալ հավասարմամբ՝

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{mv^2}{2} \right) \quad (2)$$

Այստեղ n 1 սմ³-ում գտնվող մոլեկուլների թիվն է, իսկ $\left(\frac{mv^2}{2} \right)$

մոլեկուլների միջին կինետիկ եներգիան է: Յեթե կինետիկ եներգիան արտահայտենք երգերով, ապա (2) հավասարություն մեջ ճնշման մեծությունը կարտահայտվի դիներով սմ³ վրա:

Տեմպերատուրի վերաբերյալ Կելվինի սեմպերատուրային սկալան յիվ եներգիայի հավասար բախուման արեմքը: Ընթերցողը յերևի ընտելացել է սնդիկի թերմոմետրով տեմպերատուր չափելուն: Նրա տեմպերատուրային սկալան վորոշվում է սնդիկի թերմիկ լայնացման գործակցով: Յեթե մենք գործածենք մի ուրիշ հեղուկ, որինակ, ալիոհոլը, կստանանք մի ուրիշ տեմպերատուրային սկալա: Իդեալական տեմպերատուրային սկալան պետք է անկախ լինի թերմոմետրի համար գործածվող նյութի բնույթից: Քանի վոր ջերմությունը մոլեկուլների կինետիկ եներգիան է, տեմպերատուրը կարելի յե սահմանել վորպես գազի մոլեկուլների միջին կինետիկ եներգիա: Կարելի յե ընդունել, վոր տեմպերատուրն իր մեծությունը հավասար է միջին կինետիկ եներգիային, բայց սանտիգրադ աստիճանի նշանակությունն անփոփոխ պահելու համար անհրաժեշտ է հավասարման մեջ մտցնել մի գործակից: Տեմպերատուրը ըստ այնմ սահմանվում է հետևյալ հավասարումով.

$$\frac{3}{2} kT = \frac{mv^2}{2} \quad (3)$$

$\left(\frac{mv^2}{2} \right)$ արտահայտությունը ներկայացնում է մոլեկուլների մի-

ջին կինետիկ եներգիան (2) հավասարման մեջ: (3) հավասարումից չի յերևում, վոր այդ յեղանակով վորոշված տեմպերատուրը անկախ է գազի բնույթից: Կարելի յե սպասել, վոր գազի միջին կինետիկ եներգիան կախում ունի մոլեկուլի մասսայից: Տեմպերատուրը պետք է սահմանվի ախպես, վոր պնդվի, թե յերբ յերկու գազ սերտ դիպման մեջ են լինում, նրա նշանակությունն այդ յերկու գազի համար պետք է միևնույնը լինի: Այդ նշանակում է այն, ինչ վոր իրոք տեղի յե ունենում, յերբ յերկու գազ դիպման մեջ են լինում կամ անջատված են լինում միմյանցից ջերմատար պատով, նրանցից յուրաքանչյուրի

միջին մոլեկուլար կինետիկ եներգիան ստանում է միևնույն մեծու-
թյունը: Ուստի մենք կարող ենք գրել՝

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad (4)$$

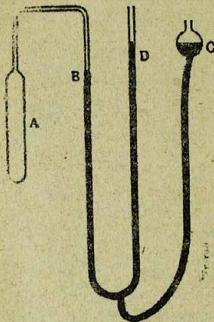
Այս հավասարումը մաթեմատիկական արտահայտությունն է շատ
կարևոր քիմիական միջոցառումների, վորդհանգիսի կոչում են են երգի տյի
հավասար բաշխման որոնք: Այդ որոնքի էքսպերիմենտալ ապա-
ցույցը կտրվի քիչ հետո: Յեթե եներգիայի հավասար բաշխման որոնքը
հիշա են, ապա միանգամայն ակնհայտ են, վոր տեմպերատուրի մեր տված
սահմանումն անկախ են դադի բնույթից: Այդպես սահմանված տեմպերա-
տուրային սկալան նույնանում են տեմպերատուրների իդեալական թեր-
մոդինամիկ սկալային, վորը տվել են լորդ Կելվինը և սովորաբար կոչ-
վում են բացարձակ տեմպերատուրի Կելվինի սկալա:

Գազային արեմքի Յեթե
(2) և (3) հավասարումները
միացնենք, կստանանք գա-
զերի որոնքի հավասա-
րումը՝

$$p = nkT$$

(3) հավասարման ձախ մա-
սում գործակիցը $\frac{3}{2}$ մըտ-
ցվել են՝ (5) հավասարու-
թյանը վարդ տեսք տալու
համար: Յեթե p արտա-
հայտենք դիներով 1 ում
վրա ապա k -ի թվա-
կան նշանակությունը կլինի
 $1,37 \cdot 10^{-16}$ վորը կոչվում են
գազային մոլեկուլար կոնս-
տանտ: Տեմպերատուրի Կել-
վինի սկալան գործնակա-
նում հաստատվում են գա-
զային թերմոմետրի միջո-
ցով:

Նրա մեջ մենք չափում
ենք գադի վորոշ քանակու-
թյան ճնշումը, յերը նրա
ծավալը պահվում են ան-
փոփոխ 100-աստիճանյա
(սանտիգրադ) սկալա հաս-

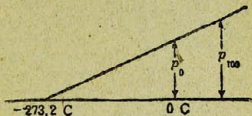


Նկ. 3. Մնայուն ծավալով գազային թեր-
մոմետրի A անոթը խորասուզվում են հաստա-
տուն տեմպերատուր ունեցող բաղնիքի մեջ
հետո ասնձառն C հովաստորիչով անդիկը
հասցվում են մինչև B նշանը: Այնուհետե
ճնշումը կարգացվում են D մանոմետրի վրա:

տատելու համար անհրաժեշտ է թերմոմետրի գնդում գտնվող զազի ճնշումը չափել զերո աստիճանում և 100 աստիճանում (Այդ կետերի վորոշման մասին նայել 4-րդ գլուխը): Յենթադրենք, թե P_0 և P_{100} համապատասխան ճնշումներն են: Այդ դեպքում 100-աստիճանյա սկալայի աստիճանը վորոշվում է վորպես տեմպերատուրի այն փոփոխությունը, վորն անհրաժեշտ է թերմոմետրի տված ճնշումը $\frac{P_{100}-P_0}{100}$ -ով փոփոխելու համար:

Նկար 4 ցույց է տալիս ակնբախ կերպով զազե թերմոմետրով վորոշված տեմպերատուրի կախումը ճնշումից: Ենթադրալուծվով զերոյական ճնշումն ստանալու համար՝ գտնում ենք, վոր տեմպերատուրի բացարձակ դերոն գտնվում է—273,2°-ում: Այն յեղրակացությունը, վորի համաձայն ճնշումը բացարձակ դերո տեմպերատուրում պետք է հավասարվի դերոյի, միանգամայն համընկնում է բացարձակ տեմպերատուրի մեր սահմանման հետ, վորի համաձայն նա համեմատական է կլինեալիկ ներգիային: Իրոք, բոլոր զազերը դեռ դերոյի չհասած թտանում են (կոնդենսվում են) հեղուկ կամ պինդ մարմնների:

Կելվինի և 100-աստիճանյա սկալայի հարաբերությունը տրվում է հետևյալ հավասարմամբ $T^{\circ}(K) = t^{\circ}C + 273,2$: T է սիմվոլները սույն գրքի բոլոր ֆորմուլներում նշանակում են տեմպերատուրներ ըստ Կելվինի սկալայի և համապատասխան կերպով ըստ 100-աստիճանյա սկալայի:



Նկ. 4. Բացարձակ տեմպերատուր

Կելվինի սկալայի և համապատասխան կերպով ըստ 100-աստիճանյա սկալայի:

Գազային որեմֆի հավասարման գործնական ձևվր: Յենթե (5) հավասարումը գրենք $n = \frac{P}{kT}$ ձևով, կանսնենք, վոր զազի մոլեկուլների թիվը միավոր ծավալում կախված է միայն ճնշումից ու տեմպերատուրից և անկախ է զազի բնույթից: Սա Ավոգադրոյի (1811) որենքն է: Նրա ոգնությամբ կարելի յե տալ գրամ-մոլեկուլի (մոլի) վորոշումը: Գազային թթվածնի գրամ-մոլեկուլը հավասար է 32 գրամ թթվածնի: Ավոգադրոյի թիվը, այսինքն՝ մեկ գրամ-մոլեկուլի մեջ յեղած մոլեկուլների թիվը փորձնական վորոշումների համաձայն՝ $6,06 \cdot 10^{23}$ է:

Մահմանենք դադային մոլար կոնստանտը՝ R , վորպես $6,06 \cdot 10^{23} \text{կ} \cdot \text{մ}$ և մեծությունը վորոշենք

$$n = \frac{N}{V} \quad (6)$$

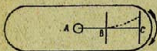
հավասարումից, վորտեղ N ընդհանուր մոլեկուլների թիվն է, իսկ V նրանց զբաղած ընդհանուր ծավալը։ Դրա հետ միասին N' մոլերի թիվը արտահայտվում է՝

$$N' = \frac{N}{6,06 \cdot 10^{23}} = \frac{w}{M}, \quad (7)$$

վորտեղ w գազի կշիռն է՝ զբաղեցրած, իսկ M մոլեկուլար կշիռը։ Տեղագրելով այս հարաբերությունը (5) հավասարման մեջ, ստանում ենք գադային որենքի գործնական ձևը՝

$$pV = \frac{w}{M} RT = N' RT \quad (8)$$

Յեթե գործածենք C , G , S , միավորներ, ապա R -ի նշանակությունը կլինի $8,31 \cdot 10^7$ էրգ։ Յեթե ճնշումն արտահայտենք սնդիկի սյան միլլիմետրներով, իսկ ծավալը լիտրերով, ապա $R = 62,4$ ։



Նկ. 5. Շտերնի ապարատի սխեմա մոլեկուլար արագությունների վորոշելու համար, մոլեկուլար ճառագայթների խոտորման (թեղման) միջոցով։

Արագությամբ քառալուսնաձև գազի մոլեկուլների միջով։ Դադի մոլեկուլներն անընդհատ հարվածում են իրար և գազ պարունակող անոթի պատերին։ Ամեն մի հարվածով փոխվում է մոլեկուլի արագության մեծությունը կամ նրա ուղղությունը։ Անհնար է նկարագրել տառնձին մոլեկուլների

շարժումը, բայց կարելի չէ մեծ ճշտությամբ վորոշել, թե մոլեկուլների ընդհանուր թվի վոր բաժինը տված մոմենտում ունի տված սահմաններով հատկորոշված արագություն։ Արագությունների բաշխման որենքը կարելի չէ արտածել տեսական կշիռադաշտումների հիման վրա, ոգտագործելով դրա համար ստատիստիկ մեթոդը։ Նման արտածումները սույն գրքի սահմաններից դուրս լինելով, մենք կարող ենք միայն ցույց տալ, թե փորձական ձևով, ինչպես են վորոշում արագությունների բաշխման կորի տեսքը և այդ կորի ֆիզիկական իմաստը։

Արագությունների բաշխումն ուսումնասիրել է փորձով Շտերնը (1920) մոլեկուլար ճառագայթների վրա։ Լույսը, անցնելով ճեղքերի մի սխառնի միջով, գոյացնում է ճառագայթի Միանգամայն նույն ձևով գազի մոլեկուլները ցածր ճնշման տակ, անցնելով յերկու մեկը մյուսի հետևից դրված ճեղքերով, տալիս են ճառագայթի ծածր ճնշ-

ման տակ, յերբ դադի մոլեկուլների փոխադարձ հարվածները սովա-
վաթիվ են դառնում, մոլեկուլները լույսի ճառագայթների նման սկը-
սում են շարժվել ուղիղ դժեբողմ: Մոլեկուլների այդպիսի փնջերը կոչ-
վում են մոլեկուլար ճառագայթներ:

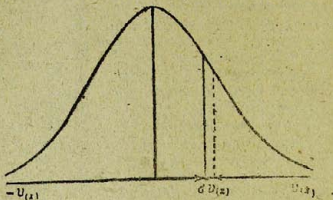
A խուցը (նկ. 5) գազ է պարունակում ցած ճնշման տակ:

Մոլեկուլները A խուցում, ճեղքից դուրս
պրծնելով, ընկնում են յերկրորդ ճեղքի դի-
մացի տարածությունը: Պատշաճ ուղղու-
թյամբ շարժվող մոլեկուլները, անցնելով B
ճեղքը, նրա մյուս կողմում կազմում են մո-
լեկուլային ճառագայթ: Ճեղքերի միջև և B
ճեղքի հետևում յեղած տարածությունը
միշտ պահվում է, վորքան կարելի չէ ցածր
ճնշման տակ, ճառագայթների փնջի զրույթը
կանխելու համար՝ կողմնական մոլեկուլների
հետ ընդհարվելու հետևանքով: A-ից յեկնող
մոլեկուլները և անոթի պատերի վրա ընկ-
նող մոլեկուլները դուրս են մղվում անո-
թից վակուում-պոմպի միջոցով: Իր փորձե-
րում Շտերնն ոգտագործել էր արծաթի
գոլորշիները, վորովհետև արծաթի առում-
ները, հարվածելով անոթի ցուրտ մակե-
րույթին (C), կոնդենսվում են նրա վրա,
և նրանց հեռացնելու համար վակուում-պոմպ
գործածելու պեսք չկա: A խուցում ելեկ-
տրական հոսանքով տաքացվող շիկացրած
արծաթի լարը գոլորշիանում է, և գոլոր-
շին խտանում է ցուրտ C պատի վրա, գոյացնելով մի բարակ գոլ,
վորը ներկայացնում է B ճեղքի պատկերը: Յեթե այժմ ամբողջ ապա-
րատը հաստատենք մի պտտվող սեղանի վրա, այնպես, վոր նա տե-
ղավորված լինի սեղանի կենտրոնում, և սեղանը պտտել տանք սլաքի
ուղղությամբ արագ կերպով, ապա մոլեկուլները, շարունակելով շարժ-
վել ուղիղ դժով, յետ կմնան ապարատի պտույտից (նկար 6): Իրա
հետևանքով ճեղքի նկարը C եկրանի վրա կտրոհվի՝ փնջում գոյու-
թյուն ունեցող տարբեր արագություններով շարժվող մոլեկուլների
առկայության շնորհիվ: Ամենից դանդաղ մոլեկուլներն ավելի հե-
ռու կընկնեն ճեղքի պատկերից, վորը գոյանում է, յերբ ապարատն
անշարժ դրության մեջ է դառնվում: Վորոշելով արծաթի շերտի խու-
թյունը պատկերի դանդաղան կետերում, կարելի չէ վորոշել արագու-
թյունների բաշխման կորը:



Նկ. 6. Անցքի կրկնակի
պատկերը, վորն ստացել է
Շտերնը՝ ապարատը պը-
տեացնելով (նկ. 5) նախ
դեպի մեկ կողմը և հետո՝
դեպի մյուսը:

Մաքսուելի որոնքը Նկ. 7-ում գծված բաշխման կորը ցույց է տալիս վոլթի մոլեկուլների իրական արագությունների բաշխումը, այլ միայն արագության կոմպոնենտներից մեկի բաշխումը մի առանցքով, վորի ուղղությունն ընդունված է կամայաբար Մենք ներկայացնում ենք բաշխումը արագության միայն մեկ կոմպոնենտի համար, վորովհետև նա այս դեպքում ունի ավելի պարզ ձև, և այդ ձևով նա հարմար է այն հաշիվների համար, վորոնցով մենք կզբաղվենք հետագայում: Մաթեմատիկային ծանոթ ընթերցողը դիտելով կորը՝ իսկույն կհասկանա, վոր այդ կորը հավանականության տեսության



Նկ. 7. Մաքսուելի որոնքը x կոմպոնենտի արագությունների բաշխումը:

կամ սխալների սովորական կորն է: Նրա ֆիզիկական իմաստն այս երկու մոլեկուլների թիվը, վորոնց արագությունների մեծությունը գտնվում է v_x և $v_x + dv_x$ ինտերվալում, ուղիղ համեմատական է այն մակերեսին, վորը սահմանափակված է կորով և յերկու որդինատներով, սրանք կանգնեցրած են այն կետերից, վորոնք համապատասխանում են տվյալ ինտերվալում սահմանափակվող արագություններին:

Բաշխման կորն անալիտիկորեն արտահայտվում է e^{-x^2} հավասարությամբ: Բաշխման որոնքի ճիշտ մաթեմատիկական ձևակերպումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ

$$dn = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{1/2 m v_x^2}{kT}} \cdot dv_x \quad (9)$$

Այստեղ dn 1 սմ³-ում գտնվող այն մոլեկուլների քանակն է, վորոնց արագության կոմպոնենտներն x առանցքի ուղղությամբ գտնվում են v_x և $v_x + dv_x$ ինտերվալի մեջ: n -ը նշանակում է 1 սմ³-ում գտնվող բոլոր մոլեկուլների թիվը, իսկ $\frac{mv_x^2}{2}$ ներկայացնում է արագության x

կոմպոնենտի կլինետիկ ենթադրանք, և kT վորոշվում է (3) հավասարության թյունից (9) հավասարումն արտահայտում է Մ ա ճ ս ու ե լ լ ի ա ռ ա-
գ ու թ յ ու լ ն ն եր ի բ ա շ խ մ ա ն նշանավոր ո բ ե ն ք ը¹:

Վորոշման և կորով և արագիմների յերկու՝ վորեւ նշանակություն-
ներով սահմանափակված մակերեսը ներկայացնում է այն մոլեկուլնե-
րի միջին թիվը 1 սմ²-ում, վորոնց արագությունները գտնվում են
ընտրված սահմաններում, ապա այդ մակերեսը չափ է հանդիսանում
այն հավանականությունը, վոր առանձին մոլեկուլը աված սահմաններում
գտնվող արագությունն ունի Քանի վոր զծի մակերեսը զերոյն, խոսք
չի կարող լինել մոլեկուլի մեկ առանձին արագություն ունենալու հավա-
նականության մասին, այլ մոլեկուլի արագության վորոշ, կամայա-
կանորեն ընտրված նեղ սահմաններում գտնվելու հավանականության
մասին:

Ընթերցողի համար կարող է դժվար լինել հաշտվել, վոր dn նը-
կատվում է վորպես դիֆերենցիալ և միևնույն ժամանակ ներկայաց-
նում է բազմաթիվ մոլեկուլներ: Սակայն պետք է նկատել ունենալ, վոր
 dn նշանակում է բոլոր մոլեկուլների մի աննշան փոքր բաժին: Կարող
է թվալ նույնպես, թե մոլեկուլների մի վեբ ջնական թվի բաշխումն
ըստ արագությունների տնընդհատ կորով ներկայացնելը վորոշ
չափով կամայական կլինի: սակայն պետք է նկատել ունենալ, վոր մո-
լեկուլների թիվն աներևակայելի մեծ է և վոր կորն ավելի շուտ ներ-
կայացնում է մի միջին բաշխում ըստ ժամանակի, քան արագություն-
ների խնկական բաշխումը վորեւ հատուկ մոմենտում: Պետք է նկատել,
վոր ըստ 7 նկարի փոքր արագություն ունեցող մոլեկուլների գոյու-
թյան հավանականությունն ավելի մեծ է, քան ավելի մեծ արագու-
թյան ունեցողներինը: Այդ կորը, սակայն ներկայացնում է արագու-
թյան կոմպոնենտներից միայն մեկի բաշխումը: Յեթե հաշվի առ-
նենք արագության մյուս կոմպոնենտները, ապա մոլեկուլների ճա-
մենահավանական արագությունը կարտահայտվի հետևյալ

$$\Phi \text{ օրմուլով } \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Մոլեկուլների հարվածների թիվն ամբի պատերին՝ Վերևում արդեն

¹ (9) հավասարության աջ մասում մի քանի կոնստանտներ մացնելն անհրա-
ժեշտ է, վորպեսզի ինտեգրելով այդ մասը բալոր $\sqrt{x}$ նշանակությունների սահմաննե-
րում, այսինքն՝ $-\infty$ -ից մինչև $+\infty$, ստացվի Π , այսինքն՝ մոլեկուլների լիով թի-

վը 1 սմ²-ում: Խոտեղբալի հաշվի կուրորում կարելի չի գտնել, վոր $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$ էն-

տեղբալը հավասար է $\sqrt{\pi}$.

մենք արտածեցինք մի արտահայտություն դադի այն մոլեկուլների թվի համար, վորոնք մեկ վայրկյանում հարվածում են 1 սմ³ մակերեսը Այդ թիվը հավասար է Σn_i , վորտեղ գումարումը տարածվում է բոլոր տեսակի մոլեկուլների խմբերի վրա: Սակայն բաշխման որոնքը (9 հավասարումը) արտահայտվում է անընդհատ ֆունկցիայի ձևով: Այդ պատճառով մենք հարվածների թիվը հաշվելու համար գումարման փոխարեն պետք է կատարենք ինտեգրում: Այդ դործողությունը նման է ըստ ամենայնի անալիդի ձեռնարկներում նկարագրած դործողության, վորտեղ վորոշակի ինտեգրալի դադափարը բացատրվում է վորպես մակերեսի անվերջ փոքր ելմանների անվերջ մեծ քանակության գումարի սահման: Փոխարինելով n_i -ին dn -ով և v_i անընդհատ փոփոխվող v_x մեծությամբ ստանում ենք՝

$$\int_0^{\infty} v dn = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}} v \cdot dv \quad (10)$$

Յեթե դնենք

$$\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT} = x^2,$$

ապա

$$x = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{m}{kT}} v \quad \& \quad dx = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{m}{kT}} dv$$

Այսպիսով 1 սմ³ մակերեսին մեկ վայրկյանում դարձվող մոլեկուլների թվի $\bar{n}$ -ի համար ստանում ենք

$$\bar{n} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} 2x dx: \quad (11)$$

Բայց վորովհետև

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} 2x dx = 1,$$

ստանում ենք

$$\bar{n} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, \quad (12)$$

վորտեղ R ներկայացնում է գազային կոնստանտը, արտահայտված C. G. S. միավորներով, իսկ M —մոլեկուլար կշիռը: Հետագայում մենք այս արտահայտությունից ոգտվելու դեպք ենք ունենալու:

Մոլեկուլների մի քանի միջին հասկալայուններ (3) հավասարու-
թյունը լուծելով V-ի վերաբերմամբ կստանանք՝

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (13)$$

վորտեղ v և R արտահայտվում են C. G. S. միավորներով, ինչպես (12)
հավասարման մեջ: $\bar{v}$ արագությունը ներկայացնում է միջին քվա-
դրատիկ արագությունը և տարբերվում է մոլեկուլի միջին թվա-
բանական արագությունից միայն մի քանի տոկոսով¹: Գործնա-
կան հաշվումների համար կարելի չե այդ հավասար համարել միջին
արագության: Այսպիսով կարելի չե ընդունել, վոր միջին արագու-
թյունը հակադարձ համեմատական է մոլեկուլար կշռի քառակուսի
արմատին [հավասարում (13)]: Քանի վոր զաղի դիֆֆուզիայի և
եֆֆուզիայի (արտահոսման) արագությունը ծակառակ կախ-
ված է միջին արագությունից, ապա տարբեր գազերի համար այդ
յերկու հատկությունները պետք է փոփոխվեն հակառակ համեմատու-
թյամբ նրանց մոլեկուլար կշիռների քառակուսի արմատներին: Ձա-
յնի արագությունը զաղի մեջ հավասար է մոտավորապես զաղի
մոլեկուլների միջին արագության: Սովորական գազերի մոլեկուլների
«առերևութական» տրամագծերը գտնվում են $2 \cdot 10^{-8}$ և $1 \cdot 10^{-8}$
սմ սահմաններում: Այն միջին տարածությունը, վորն անցնում են
մոլեկուլները յերկու իրար հետևող հարվածների ժամանակամիջոցում
կոչվում է ազատ վազքի միջին յերկարություն, և նրա մե-
ծության կարգը ցած ճնշումների տակ $0,1/p$ սմ է, վորտեղ p ճնշումն
արտահայտվում է սնդիկի սյան միլիմետրներով: Յեթե զաղի ճնշումը
բավականաչափ փոքր է, այնպես վոր մոլեկուլների ազատ վազքի միջին
յերկարությունը՝ զաղը պարունակող անոթի տրամագծից ավելի մեծ է,
մոլեկուլները գրեթե չեն հարվածում միմյանց, այլ զարկվում են մի-
միայն անոթի պատերին: Գաղի հոսումն այդ պայմաններում կոչվում
է «մոլեկուլար հոսանք» (փունջ), և նրա վիզկոզությունն ու հոսման
արագությունը կարելի չե հաշվել կինետիկ թեորիայի հիման վրա:
Սովորական պայմաններում զաղի մոլեկուլներն անդրադառնում են
անոթի պատերից դիֆֆուզ կերպով: Այն անկյունը, վորով նրանք
յետ են մղվում պատից, և նրանց անկման անկյունը կախված չեն
միմյանց հետ վորոշ հարաբերությամբ: Այդ ել իսկապես մենք պետք
է սպասենք, յեթե մակերեսն անողորկ (МАТОВЫЙ) է, ինչպիսին է
մակերեսների մեծագույն մասը նրանց վրա ընկնող այնպիսի փոքր
մասնիկների համար, ինչպիսիք մոլեկուլներն են:

¹ Իրապես միջին թվաբանական արագությունը հավասար է $0,928 \bar{v}$:

Գազի ճնշումը չափելու Գնուգոսենի մեթոդը հիմնած է (13) հավասարության հիշատակման վրա: Յեթե բաժանատյափ նվազեցրած ճնշումով գազ պարունակող անոթի բարակ պատի մեջ փոքր անցք բանաճ, վարպետի գազի արտահոսումն ունենա մոլեկուլար փնջի հատկություն, ապա այդ անցքից մեկ վայրկյանում արտահոսող գազի մոլեկուլները թիվը կստացվի հետևյալ ֆորմուլով՝ $\alpha n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$, զորս α անցքի, մակերեսն է: Մի վայրկյանում արտահոսած գազի մասսան հավասար է

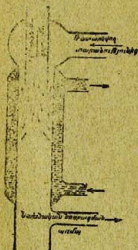
$$w = \alpha m n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (14)$$

Շաղկապելով այս արտահայտությունը (5) հավասարության հետ է նկատի ունենալով, վոր $\frac{m}{k} = \frac{M}{R}$, մենք ստանում ենք

$$w = p \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (15)$$

Չափելով անցքից արտահոսող գազի քանակությունը վորոշ ժամանակամիջոցում, կարելի չի հաշվել այն ճնշումը, վորն առաջանում է անցքի նակատում:

Մնդիկի դիֆֆուզիայի բարձր վակուում—պոմպի մեջ ոգտա-

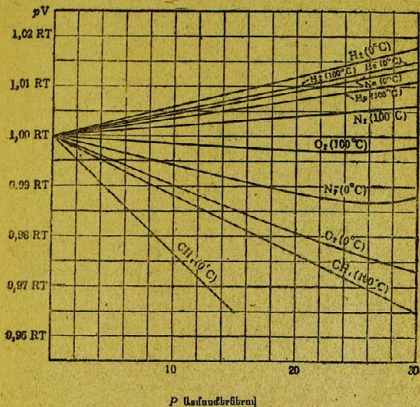


Նկ. 8. Մնդիկի դիֆֆուզիայի պոմպի

գործում են ցած ճնշման տակ գտնվող գազերի դիֆֆուզիայի արագությունը: Մնդիկի գոլորշին դուրս է յեղնում պոմպի քթից և ընկնում խողովակի պատերի վրա, ինչպես ցույց է տված (8) նկարում սլաքներով: Խողովակի պատերը ցրտացվում են ջրային շապկի (վատերժակետի) միջոցով աֆնպես, վոր սնդիկի պտոմները խտանում են պատերի վրա: Դատարկվող տարածությունից գազը պետք է դիֆֆուզվի մնդիկի գոլորշու հանդես, մինչև վոր հասնի քթի անցքին, վորից հետո գրավվելով մնդիկի հոսանքով, դուրս է մղվում նախնական նոսրացման պոմպով: Այդպիսի պոմպում տեղի ունեն հոսման բոլոր աեսակի պայմանները՝ հեղուկի հոսումից սկսած մինչև մոլեկուլար շիթը: Նկատենք, վոր վակուում—պոմպը ցած ճնշման տակ չի ձեռում գազն անոթից: Մոլեկուլներն անոթից դուրս յեղնելու ճանապարհ են գտնում՝ պատերը մերթ ընդ մերթ

հարվածելու հետևանքով Այստեղից պարզ է, վոր միացնող խողովակների բավականաչափ լայնությունն ունի կարևոր նշանակություն մոլեկուլների ալդպիսի հոսման համար, վորը կախված է պատահականությունից:

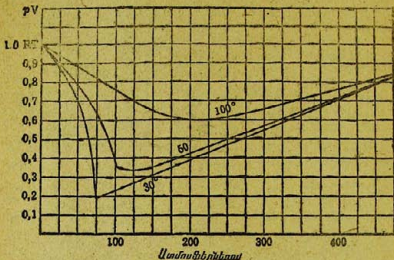
Պազվեց ավելի մեծ ձևումների հակա Այս դիտում մինչ ալթմ կինետիկ թեորիան կիրառվեց զաղերին այն յենթադրություններ, թե մոլեկուլները տարածություն չեն բռնում (տարածական չեն): Այդ յեն-



Նկ. 9. Տարբեր զաղերի համար pV նշանակված է RT -ի բաժիններով, վազես որդե-
նառներ: pV հավասար է RT ՝ բազմապատկած մի վորոշ գործակցով, վազը հավասար
է մեկի՝ զերո հնդման համար: Նկատենք, վոր ցած ճնշումների տակ կախում ալ-
տառայություն է ուղիղ գծով, և բարձր ճնշումների տակ գիծը կորածնում է թթված-
նի և ազոտի դեպքում:

Թաղրությունն արդարացի յե միայն, յերը զաղի խտությունը փոքր
է, այսինքն՝ բարձր տեմպերատուրներում և փոքր ճնշումների տակ:
Այդ պայմաններում մոլեկուլների սեփական ծավալը կազմում է զաղի

ընդհանուր ծավալի չնչին բաժինը: Ավելի բարձր խտությունների համար մեր յենթադրությունն այլևս չի արդարանում, և պետք է սպասել, վոր (8) հավասարությունն այլևս չի տալու ճշտությամբ իրականում դիտված ճնշումը: Ուստի անհրաժեշտ է պարզել, թե վճրոնք են այն շեղումները, վոր պետք է սպասել այն դեպքերում, յերբ մեր յենթադրությունը չի արդարանում: Այն փաստը, վոր սովորական պայմաններում գազի մոլեկուլների միջև հարվածները նույնքան հաճախ են լինում, վորքան անոթի պատերի հետ, ինքնին չի բացատրում այն դատողությունը, վորը հիմք է ծառայել (8) հավասարությունը արտածելու համար: Դրությունը միանգամայն փոխվում է, յեթե հաշվի յենք առնում մոլեկուլների փոխազդե-



Նկ. 10. pV արտադրյալի կախումը՝ արտահայտված է RT -ով ածխածնի դիօքսիդի համար:

ցությունները միմյանց վրա: Հետագայում մենք կտեսնենք, վոր մոլեկուլների իրական տրամագծերն անկարելի չի վորոշել Նույնիսկ գուցե հնարավոր չե ճշտությամբ սահմանել մոլեկուլի տրամագծի գաղափարը: Բայց և այնպես մենք գիտենք, վոր յերբ յերկու մոլեկուլ բավականաչափ մոտենում են իրար, նրանց միջև սկսում են գործել վանման զորեղ ուժեր: Ե՛լ ավելի մեծ նշանակություն ունեն միջմոլեկուլար ձգողական ուժերը, քանի վոր նրանք գործում են բավականաչափ մեծ տարածության վրա: Այդպիսի փոխազդեցությունների հետևանքով տեղի յեն ունենում խոտորումներ գազային որենքից՝ գա-

զերի համար սովորական տեմպերատուրներում և մեկ ատոմֆեր ճնշման տակ, և խոտորումներն ավելի մեծ են դառնում ավելի բարձր ճնշումների տակ 9 և 10 նկարները ցույց են տալիս խոտորման մեծությունը դադային որենքից սովորական գազերի համար: Նրանցում ցույց է տված pV և p միջև յեղած ֆունկցիոնալ կապը: 9 նկարից յերևում է, Վոր չափավոր ճնշումների համար pV հանդիսանում է p -ի գծային ֆունկցիան, Վորը կարելի յե արտահայտել հետևյալ հավասարումով՝

$$pV = RT + \alpha p \quad (16)$$

α -ի նշանակութունը դանազան գազերի համար տված է 2-րդ աղյուսակում (16) հավասարումը կարելի յե կիրառել միայն հաստատուն տեմպերատուրի համար: α կոնստանտը տեմպերատուրի ֆունկցիա յե և մի Վորոշ տեմպերատուրում նույնիսկ փոխում է իր նշանը, այնպես Վոր (16) հավասարումը չի կարելի գործածել հաշվարկումների մեջ, յեթի տեմպերատուրը փոփոխական է:

2. Աղյուսակ: Խոտորումներ գազային որենքից:

α -ի նշանակութունը $pV = RT + \alpha p$ հավասարման մեջ մի քանի սովորական գազերի համար: Մտվածները պետք է արտահայտել լիտրերով: Ժնշումը կարելի յե արտահայտել ցանկացած միավորներով այն պայմանով, Վոր R -ի համար գործածվեն համապատասխան նշանակութունները:

Գազեր	0°	20°	50°	100°
H ₂ . . .	0,01398	0,01445	0,01514	0,01556
He . . .	0,01185		0,01174	0,01130
Ne . . .	0,01187			0,01308
A . . .	-0,02200		-0,01102	-0,00430
O ₂ . . .	-0,02227		-0,01100	-0,00358
N ₂ . . .	-0,02179	-0,01686		0,00777

Գազային որենքը (8. հավասարում) յերբեմն կոչում են իդեալական գազերի որենք, իսկ գազերի վաքըն ավելի բարձր ճնշումների տակ բնորոշվում է Վորպես «իրական գազերի» վաքը: Սակայն տերմինոլոգիան կարող է շփոթություն առաջացնել, քանի Վոր բոլոր գազերը, Վորոնց հետ մենք գործ ունենք, իրական գազեր են, իսկ (8) հավասարումը կատարյալ կերպով նկարագրում է գազերի վաքը, յեթի ճնշումները այնքան ցած են, Վոր բավարարվում է նրա արաածման համար արված յենթադրությունը: Բավական է, Վոր ըն-

թերցողը մի հայացք գցի 9 նկարի վրա, վորպեսզի նա գաղափար կազմի սխալի տոկոսի մասին՝ (8) հավասարումը սովորական տեսակետաբանական էրաբանական զանազան ճնշումների տակ դառնում սովորական գաղափարն էրաբանական դեղերում:

Վանդեր-Վալսը (1873) ցույց է տվել, վոր գաղափար որոնք պետք է փոխել յերկու ուղղությամբ՝ բարձր ճնշումների հետևանքով առաջացած խտությունները շտեղծում համար Անոթի պատերի վրա գաղի ճնշումն արտաքին (8 հավասարում) մենք յենթադրեցինք, թե մոլեկուլները տարածական չեն Այժմ յեթե հաշվի առնենք, վոր ներքինք վերջավոր չափեր ունեն, մենք կտեսնենք, վոր հարվածների թիվն ավելի մեծ պետք է լինի, քան ախ, վոր մենք հաշվել էինք, վորովհետև մոլեկուլն ավելի կարճ ուղի պետք է անցնի, նախքան անոթի պատը հարվածելու Վանդեր-Վալսը ցույց է տվել, վոր այդ եֆֆեկտը կարելի չէ հաշվի առնել, յեթե գաղափար որոնք արտահայտող հավասարության մեջ V-ի փոխարենն՝ դնենք V—b, վորտեղ b մի մեծություն է, վորը հավասար է մոլեկուլների սեփական ծավալի քառապատկերն: Յերկրորդ ուղղումը, վոր Վանդեր-Վալսն առաջարկել է անել, դա մոլեկուլների միջև գործող ձգողական ուժն է, վորի մեծությունը պետք է ավելացնել ճնշման մեծության: Առաջ քննելու, թե ինչ որոնքով է փոխվում ձգողական ուժը յերկու մոլեկուլների միջև, յերբ փոխվում է սրանց հեռավորությունը միմյանցից, տեսնում ենք ակնհայտորեն, վոր ձգողական ուժը մոլեկուլների միջև ծավալի յերկու մերձակից ելեմենտների մեջ պետք է ուղիղ համեմատական լինի մոլեկուլների թվին՝ ծավալի այդ ելեմենտներում, այդ նշանակում է՝ ուղիղ համեմատական խտության քառակուսուն: Յեթե ուժը ուղիղ համեմատական է խտության քառակուսուն, ապա նա հակադարձ համեմատական է մոլեկուլար ծավալի քառակուսուն: Դրա համար Վանդեր-Վալսը ճնշմանն ավելացնում է

$\frac{a}{V^2}$ տերմը, վորի մեջ a համեմատականության գործակից է Բայց այդ չափք է մեկնաբանել այնպես, վոր իբր ձգողական ուժը հակադարձ համեմատական է միջմոլեկուլար տարածության: Այսպիսով միջմոլեկուլային ձգողական ուժերն առաջացնում են նեք ին ճնշում:

Հիշյալ ուղղումները մոտենելուց՝ գաղափար որոնք մեկ մոլի համար կնդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (17)$$

Այս հավասարումը տալիս է այնպիսի արդյունքներ, վորոնք քանակապես համաձայնվում են եքսպերիմենտալ տվյալների հետ չափավոր խտությունների համար, և վորակապես ճիշտ նկարագրում է գազերի

վարքն ավելի բարձր խոտությունների համար: Խոտորումները Վան-
դեր-Վաալսի այս հավասարումից, վորոնք նկատելի յեն դառնում
ավելի բարձր խոտությունների համար, բացատրվում են նրանով,
վոր գազի մոլեկուլներն այդ պայմաններում այլևս բիրտ իդեալ
գնդիկներ չեն, և բացի այդ, հնարավոր է $\frac{a}{V^2}$ հասարակ տերմով ճշ-
տությամբ ներկայացնել միջմոլեկուլային ձգողական ուժերի մեծու-
թյունը: Բնական է, վոր հավասարումը գործնականում վորեն գազի վե-
րաբերմամբ կիրառելիս, a և b նկատվում են վորպես այդ գազի յու-
րահատուկ կոնստանտներ և նրանց սկզբնական իմաստի մասին վոչ
մի հիշատակություն չի արվում: Ամեն մի հավասարում, վորը տալիս է
ճշման, ծավալի և տեմպերատուրի հարաբերությունը նյութի տվյալ
մասսայի համար, կոչվում է վիճակի հավասարում:

Ի հարկե, միամոտություն կլինի յենթադրել, թե բնության բարդ
յերևութների մի կոմպլեքս հնարավոր և ճշտությամբ նկարագրել հա-
սարակ մաթեմատիկական ֆորմուլի միջոցով:

Վան-դեր-Վաալսից հետո առաջարկված են յեղել բառիս բուն
իմաստով հարյուրավոր վիճակի հավասարումներ:

Նրանցից մի քանիսն ողտակար են հատուկ դեպքերի համար
բայց ընդհանրապես նրանք ամենքն եմպիրիկ ֆորմուլներ են, վորոնք
այնքան ավելի լավ են նկարագրում փորձնական տվյալները, վորքան
ավելի հարմարեցրած կոնստանտներ են պարունակում:

Ջոուլ-Թոմսոնի եճեկիզը: Յեթե մեծ ճշման տակ գտնվող գազի
ծավալը աճում է՝ առանց գազի լրիվ եներգիայի փոփոխման, նրա մո-
լեկուլների միջին կինետիկ եներգիան, ընդհանուր առմամբ, փոփոխվում
է յերկու, միմյանց հակառակ ուղղությամբ գործող, ֆակտորների ազդե-
ցության տակ: Ծավալն աճելիս՝ մոլեկուլներն իրարից հեռանում են,
վորովհետեւ նրանք շարժվում են: Սակայն ձգողական ուժերը դիմա-
դրում են նրանց իրարից հեռանալուն և դանդաղեցնում են նրանց
արագությունը այնպես, ինչպես վոր արձակած գնդակը դանդաղեց-
նում է իր շարժումը ծանրության ուժի ազեցության տակ: Մյուս
կողմից, իրարից հեռանալու ընթացքում վանող ուժերն աճեցնում են
նրանց արագությունը: Չուտ արդյունքը (անկախ այն բանից, թե
կինետիկ եներգիան աճում է, թե նվազում) կախում ունի նրանից,
թե այդ ուժերից վո՞րն է գերակշռում: Կինետիկ եներգիայի փոփո-
խումը կարող է հայտնաբերվել տեմպերատուրի փոփոխումով: Այդ
պատճառով «ազատ ընդարձակման» յենթակա գազի մեջ տեղի չե ունե-
նում տեմպերատուրի փոփոխում: Այդ յերևութը հայտնի չե «Ջոուլ-
Թոմսոնի» եֆֆեկտ անունով: Վորպես «ազատ ընդարձակման» որինակ,
կարելի չե վերցնել կոմպրիմած (սեղմված) գազի ցնդումը ցիլինդրից

դեպի մթնոլորտը, յերբ վենտիլը բացվում և Զոուլ-Թոմսոնի գործա-
կիցը՝ $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ ներկայացնում է տեմպերատուրի փոփոխումն ըստ ճնշման
փոփոխման, յերբ գազը դուրս է հոսում բացվածքից: Քանի վոր ճնշ-
ման փոփոխումը այս դեպքում միշտ բացասական է, Զոուլ-Թոմսոնի
դրական գործակիցը ցույց է տալիս, վոր գազը ցրտանում է: Մի քանի
գազերի դեպքում հաստատված է, վոր ճնշումների վորոշ ինտերվալում
գոյություն ունի մի տեմպերատուր, վորում լայնացման դեպքում գոր-
ծող յերկու ֆակտորները միանգամայն իրար կոմպենսում են: Այդ տեմ-
պերատուրը կոչվում է տեմպերատուրի ինվերսիա: Զոուլ-
Թոմսոնի գործակցի մեծությունները մի քանի գազերի համար ընդլուծ-
են 7 աղյուսակում (եջ 62):

Գազերի մոլեկուլար կոնուր: Մտցնելով (8) համասարման մեջ ճնշ-
ումը, ծավալը և տեմպերատուրը գազի տված կշռի համար, կարելի չե
հաշվել նրա մոլեկուլար կշիռը: Գազային օրենքի անճշտության պատ-
ճառով ստացվող արդյունքները չեն կարող ըստ ամենայնի եքզակտ
լինել, բայց շատ դեպքերում բավական է իմանալ միայն մոտավոր
նշանակությունը:

Այսպես, ատոմական կշիռը վորոշելիս, վորտեղ պահանջվում է
վորոշել ելեմենտի ամենափոքր շտնակությունը, վորը պարունակվում
է նրա միացության մեկ գրամ-մոլեկուլի մեջ, բավական է դանել
այդ միացության մոտավոր մոլեկուլար կշիռը, վորովհետև եքզակտ
(ճշգրիտ) ատոմական կշիռը հաշվում են միացության մեջ կապ-
ված ելեմենտների տոկոսային բաղադրության հիման վրա (տես խն-
դիր 2, I գլխում): Նույն կերպ ել մոլեկուլի ֆորմուլը վորոշելիս,
վորտեղ պահանջվում է վճռել, թե, որինակ, CH_2 և C_2H_4 ֆորմուլ-
ներից վճռը պետք է ընտրել, բավական է կատարել մոլեկուլային
կշռի միայն մոտավոր վորոշում:

Մյուս կողմից այնպիսի գազերի դեպքում, ինչպես հելիումն է,
վորի մոլեկուլար կշիռը ճշտորեն հաշվում են միայն նրա խտությու-
նից, անհրաժեշտ է եքզակտ վորոշում: Նրա համար եքստրապոլում են
դերո ճնշման համար pV արտադրյալը, ոգտվելով (16) համասարու-
մով: Հարկավոր է հաշվի առնել, վոր այս դիտում ըերած R -ի եքզակտ
նշանակությունը 82 գրամ թթվածնի համար հաշված է հենց այդ
եքստրապոլման մեթոդով՝ pV -ի նշանակությունից:

Այդ ձևով հաշվելու համար կարիք չկա փոքր ճնշումների տակ
չափումներ կատարել, վորովհետև փորձից ստացվող սխալները բավ-
կանին մեծ են լինում: Վորպես մի օրինակ, թե ինչպես են կատա-
րում այդպիսի հաշիվները, ֆննարկենք հետևյալ եքսպերիմենտալ
տվյալները, վորոնք վերաբերում են հելիումին 25° -ում: Մեկ գրամի

ծավալը մոտավորապես 3500 մմ ճնշման տակ հալմամբ և 1,334 լիտրի և 7000 մմ ճնշման տակ՝ 0,6685 լիտրի pV -ի համապատասխան նշանակությունները հետևյալն են՝

$$p_2 V_2 = 4680$$

$$p_1 V_1 = 4670$$

Երևադարձի միջոցով ստացած $p_0 V_0$ -ի նշանակությունը հավասար և 4660-ի:

Մտնելով այդ նշանակությունը (8) հավասարության մեջ և լուծելով մոլեկուլար կշռի համար, մենք գտնում ենք՝

$$M = 3,99$$

Հելիումի համար երգակա մոլեկուլար կշիռը կարելի չէ վորոշել, վորովհետև հելիումի մոլեկուլար կշիռը կարելի չէ երգակաությամբ սահմանել: Մյուս կողմից, յեթե մենք վորոշեյնք յողի մոլեկուլար կշիռը բարձր տեմպերատուրներում, մենք կստանայինք 127-ի և 254-ի միջև տատանվող նշանակություններ: Դրա պատճառն այն է, վոր յողի գոլորշիները բաղկացած են յողի մոլեկուլներից՝ J_2 և ատոմներից՝ J : Այդ յերկու տեսակի մասնիկները «կանգն» տեղությունը կարճ է, վորովհետև բարձր տեմպերատուրներում J_2 մոլեկուլները շարունակ դիսոցվում են ատոմների, իսկ ատոմները նորից միանալով միմյանց հետ՝ կազմում են մոլեկուլներ: Յողի ատոմները գոլորշույն ունեն ազատ վիճակում և իրենց կինետիկ ենթագիայի տեսակետից պահում են իրենց ճիշտ անպես, ինչպես յողի յերկատոմյա մոլեկուլները: Այսպիսի դեպքերում մենք կարող ենք խոսել միայն «առերևութա-կան» մոլեկուլար կշռի մասին:

Մի ուրիշ դեպք, վորտեղ հարկավոր է գազի վարձն երգակաությամբ իմանալ, ներկայացնում է գազի թերմոմետրի գործադրու-թյունը: Այս դեպքում, սակայն, մեջ են գալիս տեմպերատուրների փոփոխություններ, վորոնց պատճառով հաշվումներն այնքան բարդա-նում են, վոր նրանց ղնումն այստեղ անտեղի չէ դառնում:

Պատճառի պարզիալ ճնշումների առեմբա ներգրիայի հավասար բաշխման սկզբունքը պնդում է, վոր գազերի խառնուրդում կենստիկ ենթերիան բաշխվում է առանձին մոլեկուլների միջև հավասարապես, անկախ նրանց ընդթից: Կինետիկ թերիան կարելի չէ կիրառել մոլեկուլի ամեն մի տեսակին անշատ կերպով և հաշվել թե ընդհանուր ճնշման վոր մասն է պայմանավորված յուրաքանչյուր գազով: Լրիվ ճնշումը պարզիալ ճնշումների գումարն է.

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (18)$$

Այս է Դալտոնի պարզիալ ճնշումների որենքը Եռ-

բաժանչյուր դադ պահում և իրեն ամբողջ ծավալի մեջ այնպես, ինչպես նա կպահեր, յեթե միայն ինքը լիներ այդ ծավալում: Այդ պընդումը լիովին ճիշտ և միայն իդեալական գաղի համար, փոքր խտություններում: Ավելի բարձր ճնշումների և ցած տեմպերատուրաների համար այդ որոնքը դառնում և վոչ ճիշտ:

Գազերի ջերմունակությունը Լ'նդհանրապես նյութի տեսակարար ջերմությունը սահմանում են վորպես ջերմության քանակություն, վորն անհրաժեշտ և 1 գրամ նյութի տեմպերատուրը 1 աստիճանով բարձրացնելու համար: Գազի մոլար ջերմունակությունը հավասար և նրա տեսակարար ջերմության՝ բազմապատկած մոլեկուլար կշռով: Յեթե նա չափվում և հաստատուն ծավալում, նշանակում են C_v սխմվողով:

Մտիվ ասած՝ տեսակարար ջերմությունը պետք եր սահմանել վորպես 1 գրամ նյութի կլանած ջերմության քանակի հարաբերությունը տեմպերատուրի բարձրացմանը, յերբ տեմպերատուրի աճը ձգտում և գերոյի՝ վորպես սահմանի: Այս սահմանումը նման և կորի թեքման սահմանման՝ մաթեմատիկական անալիզում:

Յեթե տեսակարար ջերմությունը տեմպերատուրի հետ արագորեն չի փոփոխվում, ապա այդ յերկու սահմանումները ընդում են, նույն հետևանքին:

Գազերի ջերմունակության փորձնական վորոտումը: Գազերի ջերմունակության չափման հասարակ յեղանակներինց մեկը հոսման մեթոդն և, ըստ վորի գաղը հոսում և հաստատուն արագությամբ՝ ելեկտրական հոսանքով տաքացվող դիմադրությունը վորողելով: Իմանալով գազի հոսանքի արագությունը, նրա տեմպերատուրի բարձրացումը և ջերմացող դիմադրության վրա գործադրած ելեկտրական եներգիտյի քանակությունը, կարելի յե հաշվել գազի ջերմունակությունը: Դժբախտաբար այդ մեթոդը բարձր տեմպերատուրներում ըավարար արդյունք չի տալիս, վորովհետև դժվար և գնահատել ջերմության այն քանակությունները, վորոնք հաղորդվում են միջավայրին՝ ճառագայթման և ջերմատարության շնորհիվ: Այդ գեպքերում ուրիշ ավելի բարդ մեթոդ պետք և գործադրել: Թերևս ամենահարմար մեթոդը ձայնի արագության չափումն և գազի մեջ: Ջերմունակության և ձայնի արագության միջև յեղած հարաբերությունը կարելի յե արտածել տեսական ճանապարհով:

Ջերմունակությունը հաստատուն ծավալում: Համաձայն (3) հավասարման 1 մոլեկուլի կինետիկ եներգիան հավասար և $\frac{3}{2} kT$, իսկ 1 գրամ-մոլեկուլինը՝ $\frac{3}{2} RT$: R -ի նշանակությունը կալորիաներով՝ 1 աստիճանի համար 1,99 և: Մեկ գրամ-մոլեկուլ գազի կինետիկ եներգիան պետք և աճի $\frac{3}{2} R$ -ով տեմպերատուրի մեկ աստիճան աճման

համար: Սա փորձով ըստ ամենայնի ապացուցված է միատոմյա գազերի համար, վորոնց համար ստացված C_v -ի նշանակությունը իրող $\frac{3}{2} R$ է: Այդ փաստը հենց հանդիսանում է եներգիայի հավասար բաշխման որոնքի եքսպերիմենտալ ապացույցը, վոր մենք այս գլխի սկզբում խոստացանք տալ:

Յերկատոմյա գազերի համար հարաբերությունն ավելի բարդ է: C_v -ի նշանակությունն ավելի յե, քան $\frac{3}{2} R$, և անկախ չէ տեմպերատուրից: Վերջին փաստի բացատրությունը տվել են մեզ ժամանակակից ֆիզիկայի թեորիաները: Դուքս ե գալիս, վոր մեխանիկայի սովորական որոնքները, վորոնք կիրառվում են նյութի մեծ մասաների նկատմամբ, առանց արմատական փոփոխությունների չի կարելի կիրառել ատոմների և մոլեկուլների համար: Ատոմի և մոլեկուլի այդ մեխանիկական թեորիան, վորը կատարելագործվել է միայն վերջին տարիներում, սովորաբար անվանում են քվանտային մեխանիկա: Այս գլխում անհնար է մանրամասնորեն շարադրել այս թեորիան, բայց այստեղ կարելի յե կանգ առնել տեսակարար ջերմություն վերաբերյալ նրա տված արդյունքների վրա:

Վորչափ վոր հարցը վերաբերում է յերկատոմյա գազի մոլեկուլի տեղաշարժման եներգիային, եներգիայի հավասար բաշխման որոնքը հաստատվում է ըստ ամենայնի, և C_v նշանակությունը հավասար է $\frac{3}{2} R$: Սակայն բացի այդ եներգիայից, յերկատոմյա մոլեկուլներն ունեն պտույտի եներգիա, վոր միատոմյա գազերը չունեն: Յերկատոմյա մոլեկուլը կարելի յե նմանեցնել գանտեյների, վորովհետև ատոմները կարելի յե նկատել վորպես փոքրիկ գնդիկներ, վորոնք մոլեկուլի մեջ միացած են միմյանց հետ կոշտ կապով:

Այս է մոլեկուլի կոպիտ մեխանիկական մոդելը, սակայն նրա ուղեությունը հեշտությունը վորոշվում է, թե ինչպես պետք է պտտվեն այդպիսի միջխառնուր (փոքրիկ) գանտեյները բաղխման հետևանքով: Յուրաքանչյուր մոմենտում մոլեկուլները վորոշ մասը պտտվում է մեծ արագությամբ, մյուս մոլեկուլները պտտվում են շատ դանդաղ կամ ամենևին չեն պտտվում: Պետիտի կիմեթիկ օմեքգիտմ փափախվում է վոչ ամբողջաբ կերպով, այլ ստացվում է կամ սրվում է դիսկրետ քանակությամբ մոմենտով կամ բլամենտով:

Քվանտային մեխանիկան ցույց է տալիս, վոր յերկատոմյա մոլեկուլի պտույտի եներգիան տրվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$E_r = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (19)$$

Այստեղ h Պլանկի կոնստանտն է՝ $6,55 \cdot 10^{-27}$ երգ 1 վարկյանում, I մոլեկուլի իներցիայի մոմենտն է, իսկ n ընդունում է $0, 1, 2, 3, 4, \dots$

նշանակություններ: Այսպիսով մոլեկուլի պտուտային կինետիկ եներգիան քվանտային 0 վիճակում հավասար է 0-ի, իսկ առաջին քվանտային վիճակում հավասար է $\frac{2h^2}{8\pi^2 I}$, յերկրորդում՝ $\frac{6h^2}{8\pi^2 I}$ և այլն:

3. Աղյուսակ: Յերկատմյա գազերի մոլեկուլների իներցիայի մոմենտները

Ջրածին	0,48	$\cdot 10^{-40}$	Բրոմալըածին	3,303	$\cdot 10^{-40}$
Թթվածին	19,2	$\cdot 10^{-40}$	Յոդալըածին	4,1346	$\cdot 10^{-40}$
Յոդ	742,6	$\cdot 10^{-40}$	Ածխածնի մոնօքսիդ	14,9	$\cdot 10^{-40}$
Քլորալըածին	2,645	$\cdot 10^{-40}$			

Յերկատմյա գազերի մեծ մասը Յելիսիուսի սկալայի 0°-ում ունի RT պտուտային եներգիա մեկ գրամ-մոլեկուլի համար: Քանի վոր տեմպերատուրի յուրաքանչյուր աստիճան բարձրացմամբ գաղի կինետիկ եներգիան աճում է R կալորիայով, լրիվ ջերմունակությունը մնայուն ծավալում մեկ գրամ-մոլեկուլի համար հավասար է

$$\frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R.$$

Դաղի մոլեկուլները սովորական տեմպերատուրներում գտնվում են պտույտի տարբեր վիճակներում: Ուի միջին նշանակությունը տեմպերատուրի ֆունկցիա յե և նա մեծանում է այնքան ավելի, վորքան ավելի յե բարձրանում տեմպերատուրը:

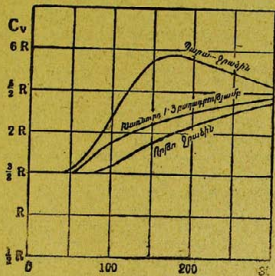
Յենթագրենք, գաղն սկզբում գտնվում է K 0°-ում: Յերբ տեմպերատուրը հետզհետե բարձրանում է, գաղի մոլեկուլները ձեռք են բերում տեղափոխման շարժում: Պտուտային շարժումը պետք է առաջանա տեղափոխման շարժումից, սակայն 2 իրար հարվածող մոլեկուլների լրիվ կինետիկ եներգիան այդ տեմպերատուրում դեռ այնքան մեծ չէ, վոր հավասար լինի պտուտային եներգիայի մեկ քվանտի, և այդ պատճառով պտուտային շարժում չի կարող առաջանալ:

Հետևաբար, բացարձակ 0-ից բարձր պետք է գոյություն ունենա տեմպերատուրների մեկ ինտերվալ, վորտեղ պտուտային շարժման համապատասխանող ջերմունակությունը՝ C_{rot} հավասար է 0-ի:

C_{rot} -ի նշանակությունը ջրածնի համար նվազում է մինչև 0 այնպիսի տեմպերատուրներում, վորոնք ջրածնի յիւման կետից շատ բարձր են: Այդ պատճառով ջրածինն իր յիւման կետից անմիջապես բարձր տեմպերատուրային ինտերվալում իր տեսակարար ջերմությամբ վարվում է վորպես միատոմյա գաղ¹:

¹ Cornish and Eastman, J. Am. Chem. Soc. 50, 627 (1928):

Ջրածնի դեպքն ավելի բարդ է 2 տեսակի մոլեկուլների առկայության պատճառով, վորոնք սովորական ջրածնի մեջ գտնվում են 3:1 հարաբերությամբ և կոչվում են, քիչ կամայաբար, որթո—և պարաջրածին: Դործնական տեսակետից նրանց միջև յեղած միակ տարբերությունն այն է, վոր որթոջրածինը գոյություն ունի միայն կենս քվանտային վիճակներում ($n = 1, 3, 5...$), իսկ պարաջրածինը՝ միայն դույզ քվանտային վիճակներում ($n = 2, 4, 6...$),



Նկ. 11. C_v -ն որթո-և պարաջրածնի և նրանց 3:1 խառնուրդի համար:

Այդ տարբերությունների պատճառը կըացատրվի 16-րդ գլխում: C_v -ի տեմպերատուրային կախման կորը որթո—և պարաջրածնի և նույնպես նրանց 3:1 հարաբերությամբ խառնուրդի համար տված է 11 նկարում: Հետաքրքիր է նշել, վոր որթոջրածնի մոլեկուլը պետք է պահպանի պտուտային կինետիկ եներգիա $\frac{2h^2}{8\pi^2 I}$, անկախ այն բանից, թե վորքան ցած է տեմպերատուրը:

Ջրածնի մի տեսակից մյուսին փոխարկվելը հեշտությամբ չի կատարվում, այլ բացառապես այն ժամանակ, յերբ մոլեկուլը դիսոցվում է ատոմների և ատոմները նորից միանում են (ռեկոմբինվում են), ծած տեմպերատուրներում կատալիզատորները, ինչպես փայտածուխն է, արագացնում են փոխարկումը: Հավասարակշռական խառնուրդների բաղադրությունը որթոջրածնի մաքսիմալ՝ 75%-ից, բարձր տեմպե-

բառուրներում, ընկնում և մինչև, $0^{\circ}/_{10}$ K 0° -ում, ինչպես ցույց և տալիս ստորև բերված 4 աղյուսակը¹:

Աղյուսակ. Հավասարակշռական խառնուրդի սեկստային բաղադրությունը

$^{\circ}\text{K}$	Պարալրա- ձին	Որթալրա- ձին	$^{\circ}\text{K}$	Պարա-լրա- ձին	Որթո-լրա ձին
0	100	0	60,0	65,2	34,8
21,2	99,7	0,3	85,0	48,0	52,0
28,3	97,8	2,2	170,0	25,3	74,7
42,6	85,8	14,2	∞	25,0	75,0

Ավելի բարձր տեմպերատուրներում յերկատոմյա մոլեկուլների ատոմներն սկսում են տատանվել իրենց կենտրոնները միացնող գծով, և C_v -ի նշանակությունը բարձրանում և $\frac{5}{2} R$ -ից ի հաշիվ տատանման եներգիայի աճման:

C_v -ի նշանակությունը յերկատոմյա մոլեկուլի համար կարելի յի հաշիվել մոլեկուլի զուգվոր սպեկտրի հաճախությունից ավելի ճիշտ կերպով, քան ուղղակի չափումներից: Բաղմատոմ մոլեկուլների ջերմունակությունն ընդհանուր առմամբ ավելի յի, քան յերկատոմյա մոլեկուլինը՝ ի հաշիվ պտտման և տատանման լրացուցիչ եներգիաների, բայց այստեղ ճիշտ ավյալները բացակայում են:

Ջերմունակությունը մեայում ձմուման աակի, Յերբ զազը տաքացվում և մնայում ճնշման տակ, նա աշխատանք և կատարում արտաքին ճնշման դեմ: Այդ աշխատանքը կատարելու համար լրացուցիչ ջերմություն պետք և կլանվի, վորի իրական քանակությունը տեմպերատուրի 1 աստիճան բարձրացման հետևանքով 1 գրամ-մոլեկուլի համար հավասար և, ինչպես ցույց կտանք ստորև, RT կալորիայի: Այդ պատճառով՝

$$C_p = C_v + R \quad (20)$$

Ընթերցողը պետք և նկատի ունենա, վոր բոլոր նախորդ յեզրակացությունները, վորոնք ստացվել են կինետիկ թեորիայից, խստիվ արգարացվում են միայն ցած խտությունների դեպքում:

C_v -ի և C_p -ի մոտավոր նշանակությունները 25° -ում միատոմյա և յերկատոմյա գազերի համար արտահայտված են ստորև աղյուսակում:

Աղյուսակ 5.

Միատոմյա գազ			Յերկատոմյա գազ			} Ավելի քան յերկատոմյա գազերի համար
C_v	$\frac{5}{2}R$		$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$		
C_p	$\frac{7}{2}R$		$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$		

¹ Bonhoeffer & Harteck. Zeit. für phys. Chem. 4B, 113 (1929) & Eücken & Adler' Zeit. für phys. Chem. 4B, 142 (1929):

Գազի լայնացման առիթահամբը Այժմ յենթադրենք, թե գազը փակված է շարժական մխոցով ուղղված մի գլանի մեջ (նկ. 12)։ Յեթե գազը լայնանում է անվերջ փոքր չափով, ապա կատարած աշխատանքը, համաձայն մեխանիկայի որոնքների, հավասար է մխոցի վրա գործող ուժի և մխոցի անցած տարածության արտադրյալին, այսինքն՝

$$dW = f ds \quad (21)$$

Մխոցի վրա գործող ուժը հավասար է մխոցի վրա ազդող ճնշման և մխոցի մակերեսի արտադրյալին, իսկ մխոցի մակերեսի և ds տարածության արտադրյալը ներկայացնում է ծավալի աճումը՝ dv ։

$$dW = p ds = p dV \quad (22)$$

Ծավալի վերջավոր փոփոխման համար այդ արտահայտությունը պետք է ինտեգրել V_1 -ից V_2 -ի սահմաններում, վերոնկ V_1 սկզբնական ծավալն է, իսկ V_2 վերջնական ծավալը՝

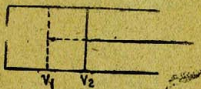
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (23)$$

Յեթե ճնշումը մնայուն է, ապա գազի գրամ-մոլեկուլի համար այդ հավասարությունն ընդունում է հետևյալ ձևը՝

$$W = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) \quad (24)$$

Յեթե $T_2 - T_1 = 1$, ապա մենք ստանում ենք վերև տված 20 հավասարմանը համարժեք մի արտահայտություն։

Յեթե մնայուն ճնշման տակ գոյանում է կամ անհետանում է մեկ մոլ գազ, (որինով, հեղուկ Նկ. 12. Գազի լայնացումը գլանի մեջ։



Նկ. 12. Գազի լայնացումը գլանի մեջ։

վիճակից գոլորշիանալով, կամ գոլորշուց հեղուկի անցնելով), ապա ծավալի կրած փոփոխությունը գործնականորեն հավասար է մեկ մոլի ծավալին՝

$$V = \frac{RT}{p}$$

Ուստի այդպիսի պրոցեսում կատարված աշխատանքն ըստ (24) հավասարման հավասար է՝

$$p(V_2 - V_1) = pV = p \frac{RT}{p} = RT \quad (25)$$

Իզոթերմիկ լայնացման ասիմոտամբը Յենթագրենը, թե զադ պարունակող գլանը տեղափոխված է թերմոստատում ախպես, վոր նրա տեմպերատուրը միշտ մնում է կոնստանտ: Այս դեպքում ճնշումը պիտի նվազի ծավալի աճման հետ: Լայնացման աշխատանքը, ինչպես առաջ, արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (26)$$

զազային որենքից՝

$$p = \frac{nRT}{V}$$

Տեղադրելով վերջինս (26) հավասարման մեջ և մնայուն մեծություններն ինտեգրալի նշանի տակից դուրս բերելով ստանում ենք՝

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT [\ln V_2 - \ln V_1] = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (27)$$

Վերստից հետևելու համար տեմպերատուրներում $p_1 V_1 = p_2 V_2$, ապա (27) հավասարությունը կարող ենք գրել այսպես՝

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

վորտեղ p_1 և p_2 սկզբնական և վերջնական ճնշումներն են:

Խ Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

(8) Հավասարման մեջ մտնում են 5 փոփոխականներ՝ p , T , V , w ու M և R կոնստանտը: Մեղիքներից մեծ մասում, վորենք պահանջում են զազային որենքների կիրառումը, այդ մեծություններից 4-ը արվում է, իսկ 5-րդը պետք է դանել՝ տեղադրելով դրանց նշանակությունները (8) հավասարման մեջ:

Մենք 22,4-ը՝ մոլի ծավալը նորմալ պայմաններում, դործագրելու տեղի չենք ունենալ: Լաբորատորիայի պայմաններում 1 գրամ մոլեկուլ գազի ծավալը հավասար է մոտավորապես 24,5 լիտրի:

1. Հաշվել 2 գ արգոնի ծավալը 750 մմ ճնշման տակ 25°-ում:
2. Մինչև վճի տեմպերատուրը պետք է առաջացնել սրվակը՝ նրա միջից 35°-ում յեղած ոգի $\frac{1}{3}$ մասը հեռացնելու համար:
3. 1 լիտրանոց սրվակը լցված է ազոտի՝ և հելիումի խառնուրդով: Ընդհանուր ճնշումն է 740 մմ, տեմպերատուրը՝ C 30°: Հաշվել հելիումի կշիռը, յեթե սրվակում գտնվում է 1 գրամ ազոտ:
4. Հաշվել գազի մոտավոր մոլեկուլար կշիռը, յեթե նրա 1 լիտրը կշռում է 2,350 գ C 20°-ում և 758 մմ ճնշման տակ:

5. Հետևյալ աղյուսակում բերված և դադի մոլեկուլների կամայական մի բազ-
իում ըստ արագությունների:

Մոլեկուլնե- րի Բեիլը	Արագութ. սմ/վայրկ.	Մոլեկուլնե- րի Բեիլը	Արագութ. սմ/վայրկ.
1000	100	50	500
800	150	6	1000
500	200	2	1500
250	300		

Հաշվել՝ a) միջին Թվաբանական արագությունը, b) միջին քվադրատիկ արա-
գությունը:

6 Հաշվել ջրածնի միջին քվադրատիկ արագությունը C 20°-ում:

7. Յեթե մասնիկը, վարը գտնվում է յերկրագնդի մթնալարի վերին սահմա-
նում, ըստական արագությունն ստանա գեղի վեր, ապա նա յերկրագնդից կհեռանա
ընդմիջաւ: Հեռացման կրիտիկ արագությունը կարելի յի հաշվել հետևյալ ձևով: Մաս-
նիկի կինետիկ եներգիան պետք է հավասար լինի
այն աշխատանքին, վարը պետք է կատարել ծան-
րության ուժի դեմ: Այդ աշխատանքը կարելի յի
ստանալ՝ ինտեգրելով ծանրության ուժի՝ և այն
առաժնության արտադրյալը, վար կա յերկրի շա-
ռավղի և անվերջության միջև: Յերկրագնդի շառ-
վղը կարելի յի ընդունել 6430 կմ.: Պետք է ապա-
ցուցել, վար կրիտիկական արագության մեծու-
թյունը հավասար է մոտավորապես 10 կմ-ի 1
վայրկյանում:

8. Լուսնի շառավղիդը 1740 կմ է, իսկ լուսնի մա-
կերեսի վրա ձգողական ուժը կազմում է յերկրա-
գնդի մակերեսի վրա ախրող ձգողական ուժի 0,165
մասը: Հաշվել կրիտիկ արագության մեծությունը,
վարն անհրաժեշտ է լուսնից ըտրոսվին անջատվե-
լու համար:

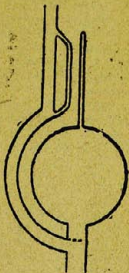
9. Հաշվել այն տեմպերատուրը, վարում Թթվածնի
մոլեկուլի միջին Թվաբանական արագությունը հա-
վասար կլինի կրիտիկ արագության՝ լուսնի վրա:

10. C 261°-ում մեկ ժամում մի բացվածքից, վարի
լայնական հասվածքը հավասար է 0,75 մմ-ի դեֆ-
ֆուզում է 0,00093. գր նաաբիում: Հաշվել նաա-
բիումի դարբնա ճնշումն այդ տեմպերատուրում:

11. Հաշվել C 25°-ում մեկ վայրկյանում 1 սմ-ը
հաբվածող ջրածնի մասսան, յեթե նրա (ջրածնի)
ճնշումը հավասար է 750 մմ-ի:

12. Գազի 1 սմ-ում գտնվում է 10¹⁷ մոլեկուլ: վարնց միջին կինետիկ եներ-
գիան հավասար է 10—¹⁸ երգի: վարքմն ճնշում են գարծ դնում այդ մոլեկուլներն
առնթի պատերի վրա:

13. վարքմն է սղում սովառնող փոշու մասնիկի միջին արագությունը, յեթե
C 25°-ում նա կընում է 10—⁹ միլիգրամ:



Նկ. 13. Մակ-Լևադի
մասնամորթը

14. Վերջան է աղտա ժողովի միջին մեծությունը մի դադի մեջ, վորի հնչումը հաճախար է 0,001 մմ-ի:

15. Հաշվել մոլեկուլների թիվը 1 սմ³-ի մեջ, յեթե հնչումը 10⁻⁶ մմ է C 25⁰-ում:

16. Հաշվել դորըշու մոլեկուլար կշիռը՝ Դյուամայի մեթոդով ստացած հետևյալ աղյուսներից: Սըվակի կշիռը + ողը = 11,081 գ-ի, սըվակի կշիռը + ջուրը = 75,023 գ-ի, սըվակը լի դուրիում՝ C 100⁰-ում = 11,263 գ-ի: Պատ. 123:

17. Չոր ողը պարունակում է 31⁰/₁₀₀ թթվածին, 78⁰/₁₀₀ ազոտ և 0,9⁰/₁₀₀ արգոն: Մնացած բոլոր գազերի քանակները Հաշվել ողի տոկոսային բաղադրությունն ըստ կշիռի ծույց տալ, վոր ողի առերևութական մոլեկուլար կշիռը 38,9 է: Սովորական հաշիվների համար կարելի չե ողն ընդունել վորպես անհատական դադ, վորի մոլեկուլար կշիռը հաճախար է 28,9:

18. Հաշվել 1 լիտր չոր ողի կշիռը 30 աստիճանում յեթե բարոմետրը ցույց է տալիս 760 մմ:

19. Հաշվել 1 լիտր խմնով ողի կշիռը, իմանալով, վոր ջրի դորըշու պարցիալ հնչումն առջ ողի մեջ 30 մմ է, իսկ տեմպերատուրը է բարոմետրական հնչումը նույն էն, ինչ վոր նախորդ խնդրում:

20. Վերջան է ջրածնի բարձրացնող ուժը է համապատասխանորեն հելիումին՝ կիրադրամներով 1 մ-ին C 25⁰-ում է 760 մմ հնչման տակ:

21. Գազերի քանակը հաճախ արտահայտում են ծավալով 0⁰-ում է 760 մմ հնչման տակ: Այդ տեմպերատուրը է հնչումը հաճախ կոչում են նորմալ տեմպերատուր է հնչում: Գազի քանակության չափման ավելի ապրիոնով միավորը զբաղ-մութեկուլն է: Ցիդդարելով $pV = nRT$ հաճախարման մեջ համապատասխան նշանակությունները, գանել, թե նորմալ պայմաններում 500 սմ³-ը զբաղ-մութեկուլի վեր մասն է կազմում:

22. Վերջան է Ջուլ-Թոմսոնի գործակցի մեծությունը մի դադի համար՝ ցած հնչման տակ, յեթե (8) հաճախարումը կիրադում է առջ դադին ամենայն հշու-թյամբ:

23. Հաշվել դադի ճիշտ մոլեկուլար կշիռը հետևյալ աղյուսներից.

1 լիտրի կշիռը C 25 ⁰ -ում	հնչումը
1,08 գ	760 մմ
4,07 գ	1520 մմ

24. Վերջան է 1 գրամ թթվածնի իսկական ծավալը C 25⁰-ում է 760 մմ հնչման տակ (Տես 2 աղյուսակ):

25. Վերջան ջերմություն է հարկավոր 1 գ ջրածնի տեմպերատուրը միայուն ծավալում C 25⁰-ից 35⁰-ի բարձրացնելու համար: Կրկնել նույն հաշիվը միայուն հնչման համար:

26. Հաշվել երգերով ջրածնի 1 մոլեկուլի պոտուսային կինետիկ էներգիան, առաջին քվանտային վիճակում:

27. Ինչքան աշխատանք է հարկավոր ծախել՝ կալորիաներով հաշված, դադի 1 գրամ-մոլեկուլը 10 լիտրից 1 լիտրի սեղմելու համար C 30⁰-ում:

28. Ձայնի արագությունը դադի մեջ արվում է հետևյալ ֆորմուլով $\sqrt{C_p p/C_v d}$ վորտեղ C_p և C_v ջերմունակություններն են, p —հնչումը է d —խտությունը: Հաշվել ձայնի արագությունը մետրերով մեկ վայրկյանում, թթվածնի է համապատասխան կերպով հելիումի մեջ C 30⁰-ում (p և d պետք է արտահայտել հիշված պայմաններին հարմարեցրած միավորներով):

29. Վերջին ալիատանք է կատարվում, կալորիաներով հաշված, մթնոլորտային ճնշման դեմ, յերբ ԲՔՎ-ի ազդեցության տակ CaCO_3 -ից գոյանում է $1/3$ գրամ-մուկուլ CO_2 C 25° -ում: Պատասխան 296 կալ:

30. Մակ-Լեոգի մանոմետրի (18 Նկար) ընդհանուր ծավալը հավասար է 100 սմ³-ի: Կապիլարի տրամագիծը 0,1 մմ է: Հաշվել մանոմետրի ցույց տված ճնշումը, յեթև սնդիկի հեռավորությունը կապիլարի ծայրից 20 մմ է և սնդիկը կողքի խողովակի մեջ 1 մմ-ով ավելի բարձր է, քան կապիլարի մեջ:

ՆՅՈՒԹԻ ԿԻՆԵՏԻԿ ԹԵՈՐԻԱՆ: ՀԵՂՈՒԿՆԵՐ

Գաղափարն վիճակի կինետիկ թեորիան կարելի չե ներկայացնել հասարակ ձևով, վորովհետև միջմոլեկուլային ձգողական ուժերը կարելի չե արհամարել և նկատի ունենալ միայն մոլեկուլների կինետիկ ենթադրանք: Հեղուկ վիճակում մոլեկուլների փոխադարձ ձգողությունը սահմանող ֆակտոր ե դառնում, վորչափ վոր խոսքը հեղուկի բնորոշ հատկությունների մասին ե, թեև այստեղ ևս յերևան ե գալիս ցրվելու տենդենցը գոլորշիների ճնշման առկայությամբ: Ավելին՝ մոլեկուլի զաղափարն այստեղ կորցնում ե իր վորոշությունը՝ քիչ թե շատ ուժեղ ասոցիացիան կամ պոլիմերացիան հեմականքով:

Հեղուկ վիճակի խտանալու ձգտումը յերևան ե գալիս, յերբ խտությունը բավական մեծանում ե, վորպես մոլեկուլային ձգողության անխուսափելի հետևանք:

Գաղի այդ խտացումը կարելի չե իրագործել կամ տեմպերատուրի ցածրացումով կամ ճնշման բարձրացմամբ:

Բոլոր գազերը թանձրանում են հեղուկի, յեթե բավականաչափ իջեցնենք նրա տեմպերատուրը, թեև հեղուկը պահպանում ե իր գաղափարն վիճակը նույնիսկ բացարձակ զերոյի մոտ տեմպերատուրներում: Լաբորատորիայում բացարձակ զերոյի համեմատելի յե, թեև Լեյդենի համալսարանում աշխատող հոլանդական ֆիզիկոսները հասել են մի տեմպերատուրի, վորը մի քիչ ցած ե K -ի 1աստիճանից¹: Տեմպերատուրի բնորոշումն արդեն ցույց ե տալիս, վոր յերբ տեմպերատուրը մոտենում ե բացարձակ զերոյի, գազի մոլեկուլների միջին կինետիկ ենթադրանքն ունի պես մոտենում ե զերոյի²:

Թեև հեղուկ և կարծր վիճակներում տեղի ունեցող մոլեկուլար շարժումների բնույթի մասին մենք շատ քիչ տեղեկություն ունենք,

¹ Գոլորշիացնելով հեղուկ հելիումը վակուումում, Կամերլինդ Ուննոն ստացել ե $0,82^\circ K$, իսկ Դը-Հապոն (1933 թ.) ապամոզնիքացնելով յեռացող հեղուկ հելիումով ցեբիումի եթիլալֆատը, հասել ե մինչև $0,085^\circ K$ տեմպերատուրի: (Մանսթ. ուսու. թուղմ. խմբագրի):

² Այդ կանոնից բացառություն ե կազմում որթո—ջրածինը (տես 2-րդ գլուխ):

րայց և այնպես մենք միանգամայն համոզված ենք, վոր նյութերի մեծ մասի մոլեկուլների կենսոտիկ եներգիան 0°K -ում շատ փոքր պիտի լինի:

Յեթն մենք փորձենք հեղուկացնել գազը, բարձրացնելով նրա ճնշումը մնայուն տեմպերատուրում, մենք կհանդիպենք անսպասելի հանգամանքի, այն է՝ վոր ամեն մի գազի համար գոյություն ունի մի ընտրող տեմպերատուր, վորից բարձր գազը չի կարող թանձրանալ հեղուկի, վորքան ել մեծ լինի գործադրված ճնշումը:

Այդ տեմպերատուրը կոչվում է կրիտիկական թեմպերատուր, իսկ այն ճնշումը, վորը ճիշտ բավական է, վորպեսզի գազը կրիտիկական տեմպերատուրում հեղուկանա, կոչվում է կրիտիկական ճնշում: Համապատասխան խտությունը կոչվում է կրիտիկական խտություն, «Դոյաբե» տերմինը սովորաբար գործ են ածում գազերի վերաբերմամբ, յեթն նրանք իրենց կրիտիկական տեմպերատուրից ցած են դառնվում:

Ճ-րդ աղյուսակում բերված են մի շարք նյութերի կրիտիկական մեծությունները և մի քանի ուրիշ ֆիզիկական կոնստանտների թվական նշանակությունները:

6. Աղյուսակ. կրիտիկական մեծություններ յեվ ուրիշ կոնստանտներ

Նյութ	Համաճ կենթ K° -ով	Համաճ ճնշումը K° -ով	Յեմաճ կենթ K° -ով	Գոյութիւնացման ճնշումը K° -ով	Կրիտիկական տեմպերատուրը K° -ում	Կրիտիկական ճնշումը ստանդարտի ֆունկցիայի	Կրիտիկական խտւթյւնը $\frac{\text{գրամ}}{\text{սմ}^3}$
He . .	—	—	4,3	23,80	5,3	2,26	0,0693
H ₂ . .	14,1	26,20	20,5	215	33,3	12,8	0,0310
Ne . .	24,53	47,86	27,3	406	44,5	25,9	0,484
N ₂ . .	63,4	167,2	77,4	1 337	126,1	33,5	0,3110
CO . .	66,2	22,45	81,2	1 412	134,2	35	0,311
A . .	84,0	267,6	87,5	1 505	151,2	48	0,531
O ₂ . .	54,8	105,1	90,2	1 629	154,4	49,7	0,430
NO . .	112,2	554,0	122,1	—	179,2	65	0,52
CH ₄ . .	87,2	232,5	111,8	2 215	190,7	45,8	0,162
CO ₂ . .	216,7	1095,0	194,7	6 063	304,3	73,0	0,460
HCl . .	162,2	504,0	188,9	3 595	324,6	81,6	0,42
HBr . .	187,2	621,2	203,3	3 938	363,2	84	—
HJ . .	222,4	721,5	236,0	4 340	424,2	82	—
NH ₃ . .	105,5	1839,0	239,8	5 565	403,6	111,5	0,235
Cl ₂ . .	171,6	1624,0	238,6	4 778	417,2	76,1	0,573
SO ₂ . .	200,5	—	263,12	6 080	430,4	77,7	0,52
H ₂ O . .	273,2	1435,0	373,2	9 720	647,2	217,7	0,4
Hg . .	234,3	553,3	630,1	14 100	1823,2	200	4—5

Հեղուկների գոյացում ճնշումով: Յեթն անոթը միայն մասամբ է լցված հեղուկով, հեղուկը բռնում է անոթի ստորին մասը և նրա յե-

բնաւ ներկայացնում ե գրեթե հարթ մակարդակ Մանրութեան ուլտի շնորհիվ հեղուկը հեզոստատիկ ճնշում ե գործ դնում իր մակերեսից ցած գտնվող պատերի վրա, իսկ մակերեսից վեր գտնվող պատերի վրա նա վող մի ճնշում չի գործ դնում: Սակայն այն մոլեկուլները, վորոնք գտնվում են հեղուկի մակերեսին ե ունեն բավականին մեծ կինետիկ եներգիա, ձգտում են դուրս պրծնել հեղուկից բարձր գտնվող տարածութեան մեջ: Վորքան ավելի բարձր լինի մոլեկուլի կինետիկ եներգիան, այնքան ավելի մեծ կլինի հեղուկից դուրս թռչելու նրա տենդենցը: Հեղուկի մակերեսից դուրս թռչելու համար մոլեկուլը պետք ե շարժվի դեպի վեր, ընդդէմ հեղուկի ուրիշ մոլեկուլներէ ձգողութեան ուլտերի. այդ ձգողական ուլտերը շատ արագ նվազում են տարածութեան մեծացման հետ ե գտնում անշարժի՝ հեղուկի մակերեսից մի քանի մոլեկուլային տրամագծի չափ տարածութեան վրա, բայց այդ նեղ ինտերվալում նրանք շատ զորեղ են: Մակերեսից կարող են հեռանալ միայն այն մոլեկուլները, վորոնք կինետիկ եներգիան մի մինիմալ նշանակութեանից առավել ե: Յեթե հեղուկի մակերեսում գտնվող մի մոլեկուլ ձեռք ե բերում այնպիսի արագութեան, վորի վեր ուղղված բաղադրիչը գերազանցում ե կրիտիկ մեծութեան, նա պոկվում ե հեղուկի մակերեսից: Այդ պրոցեսն անվանվում ե դուրրշիացում: Բանի վոր մոլեկուլը շարժվում ե դեպի վեր ընդդէմ հեղուկում գտնվող ուրիշ մոլեկուլներէ ձգողական ուլտի, նա կորցնում ե իր կինետիկ եներգիայի մի մասը: Դուրրշիացող մոլեկուլն կինետիկ եներգիայի անցումը գոլորշու վիճակի պոտենցիալ եներգիայի՝ կատարվում ե ի հաշիվ գուրրշիացման ընթացքում կլանվող ջերմութեան: Պարզ ե, վոր նկարագրված գուրրշիացման պրոցեսում հեղուկից հեռանում են միայն բամենատաք մոլեկուլները, ե դրա հետեանքով հեղուկի տեմպերատուրը գուրրշիացման պրոցեսում ընկնում ե, յեթե դրսից ջերմութեան չի ներմուծվում: Այն ջերմութեանը, վորը կլանվում ե մի մոլեկուլի գուրրշիացման համար միայն տեմպերատուրում, կոչվում ե գուրրշիացման մոլեկուլային ջերմութեան:

Յենթադրենք, թե հեղուկը պարունակող անոթն ամեն կողմից փակված ե, ե նրա ըտլոր կետերում տրեում ե միևնույն տեմպերատուրը: Մոլեկուլներն անշարժելով հեղուկից՝ գուրրշիացման ընթացքում չեն կոնդենսանում, յերբ դարկվում են անոթի պատերին, այլ անդադառնում են հակառակ ուղղութեամբ ե ընկնում հեղուկից բարձր գտնվող տարածութեան մեջ, վորտեղ նրանք մնում են, մինչե վոր պատահականորեն նորից ընկնում են հեղուկի մակերեսը: Համապատասխան փորձերով ցույց ե տված, վոր յերբ մոլեկուլը հարվածում ե հեղուկի մակերեսը, նա կորցնում ե իր կինետիկ եներգիայի մեծ մասը

և մնում է հեղուկի մակերեսում¹։ Ընթերցողի համար բոլորովին պարզ կլինի, Վոր այդ հետևանքը բղխում է մեխանիկայի որոնքներից, յեթե նա վերհիշի, թե ինչ է տեղի ունենում, յերբ բիլլարդի շարժվող գունդը հարվածում է բիլլարդի մի ուրիշ՝ հանգիստ առնող գնդի։

Ակնհայտ է, Վոր հեղուկի մակերեսում միաժամանակ տեղի ունեցող գոլորշիացման և թանձրացման հետևանքով հաստատվում է մոլեկուլների վորոշակի խտություն (մոլեկուլների թիվը 1 սմ³-ի մեջ), Վորը մնում է անփոփոխ, յերբ թանձրացման արագությունը հավասարվում է գոլորշիացման արագության։

Հեղուկների վրա գտնվող գոլորշին վարվում է գազի նման և ճնշում է գործ դնում անոթի պատերի և հեղուկի մակերեսի վրա։ Այդ ճնշումը կոչվում է հեղուկի գոլորշու ճնշում։ Դա հեղուկի ցույց տված ճնշումը չէ, այլ այն ճնշումն է, Վոր ցույց է տալիս հեղուկի գոլորշին, Վորն իրեն պահում է վորպես գազ։

Յեթե յենթադրենք, Վոր Մաքսուելլի արագությունների բաշխման որոնքը (2-րդ գլուխ, (9) հավասարում) կարելի չէ կիրառել հեղուկ վիճակում գտնվող մոլեկուլներին—իսկ այդ յենթադրությունը հավանաբար հեռու չէ ճշմարտությունից—գրանից պետք է հետևի, Վոր մոլեկուլների այն մասը, Վորոնց կինետիկ եներգիան գերազանցում է կրիտիկական մեծության, պետք է շատ արագ (եքսպոնենցիալ կերպով) աճի տեմպերատուրի բարձրացման հետ։ Այդ պատճառով գոլորշիացման արագությունն աճում է ավելի արագությամբ տեմպերատուրի բարձրացումից, մինչդեռ թանձրացման արագությունը, Վորը կախված է մոլեկուլների միջին արագությունից, մեծանում է ավելի դանդաղ, այն է՝ ուղիղ համեմատական տեմպերատուրի քառակուսի արժատին (II գլուխ, (3) հավասարություն), յեթե գոլորշու խտությունը մնում է անփոփոխ։ Ուրեմն, յեթե յերկու պրոցեսների արագությունները հավասարվում են, ապա գոլորշու մոլեկուլային խտությունը և, հետևաբար, հեղուկի գոլորշու ճնշումը մեծանում է տեմպերատուրի բարձրացման հետ։ Հեղուկի գոլորշու և տեմպերատուրի փոխադարձ կախման հավասարումը կտրվի VI գլխում։

Գոլորշին, Վորն ունի այն ճնշումը, Վորնա կունենար, յեթե նույն տեմպերատուրում գիպման մեջ լիներ իր հեղուկի հետ փակ անոթում, ինչպես նկարագրված է նախորդ պարագրաֆի մեջ, կոչվում է հագեցած, նույնիսկ այն դեպքում, յեթե հեղուկը բացակայում է անոթից։ Յեթե հեղուկի բացակայության դեպքում, ճնշումն աստիճանաբար բարձրացվում է, տեմպերատուրը պահվելով անփոփոխ, ապա

¹ Դրա համար տե՛րաժեշտ է, Վոր հեղուկի մակերեսը կառաքելապես մոտուր լինի (14-րդ գլուխ)։

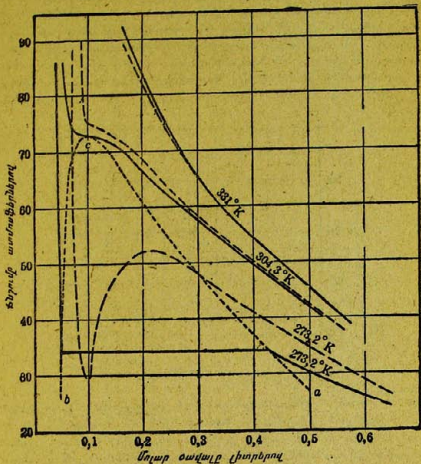
գործընդհատելու և գերհագեցնելու, սակայն այդ պրոցեսն առանձնապես
 յերկար տևել է և կարող առանց գործընդհատման ծավալում կոնդեն-
 սացում առաջանալու՝ մշուշի կամ հեղուկի մասնը կաթիլներից բաղ-
 կացած սուսպենդիայի գոյացմամբ: Այդպիսի մասնը կաթիլները ձգ-
 տում են գոյանալ փոշու կամ ելեկտրական լիցքեր կրող մասնիկների
 վրա, վորոնք գործում են վորպես թանձրացման կենտրոններ: Այդ յե-
 րևույթը կարելի է ռադիոազդեցիչ և մասնիկների ուղին տեսանելի
 դարձնելու համար, ինչպես կոնսնենք XV դիտում: Հետաքրքիր է,
 վոր գործընդհատ գերհագեցման ամենահեշտ յեղանակը յերբեմն հանդի-
 սանում է ճնշման հանկարծակի նվազեցումը: Գործընդհատ լայնանալիս
 ցրտանում է, մի պրոցես, վորտեղ ճնշման փոքր ցածրացումն առա-
 ջացնում է տեմպերատուրի նշանակալի իջեցում, և վորովհետև հագե-
 ցած գործընդհատ ճնշումը կախված է տեմպերատուրից, շատ շուտով հաս-
 նում է մի տեմպերատուր, վորում հագեցած գործընդհատ ճնշումն ավելի
 փոքր է դառնում, քան այն ճնշումը, վորի տակ գտնվում է գործընդհատ:

Գազային յեվ հեղուկ վիճակների իզոթերմները Յեթե գազը սեղ-
 մենք, պահելով տեմպերատուրն անփոփոխ, ապա քանի ճնշումը թույլ
 է, (8) հավասարման համաձայն, նա կաճի ծավալը փոքրանալիս, քայց
 ճնշման հետագա բարձրացումն առաջացնում է խոտորումներ, վորոնք
 այնքան ավելի նշանակալի յեն դառնում, վորքան ճնշումն ավելի յե
 բարձրանում: Վերջիվերջո մենք համոզում ենք հագեցած գործընդհատ
 ճնշման, և հեղուկն սկսում է յերևալ: Ծավալի հետագա փոքրացման
 ընթացքում ճնշումը մնում է անփոփոխ, մինչև վոր ամբողջ գազը
 հեղուկանում է: Հեղուկի ծավալի հետագա նվազեցումը կարելի է
 իրագործել միայն չափազանց մեծ ճնշումներ գործադրելով, վորովհետև
 հեղուկը շատ քիչ է սեղմվում: Ծավալի և ճնշման կախման կորը հաստա-
 տուն տեմպերատուրում՝ այսպես կոչված, pV—դիագրամները ցույց են
 տրված 14 նկարում: Այդպիսի կորը կոչվում է իզոթերմական կոր:

Շատ հետաքրքիր է համեմատել Վան-դեր-Վաալսի հավասարու-
 մից ստացված իզոթերմները (նկ. 14, կետագծերը) վորոնց ստացված
 կորերի հետ: Այն մարդում, վորտեղ 3 ֆազերը միաժամանակ ներկա
 յեն լինում, Վան-դեր-Վաալսի կորի ընթացքը շեղվում է վորոձնակներից,
 քայց նա տալիս է այդ մարդի յերկու կողմերի վորակական պատ-
 կերը, ինչպես գազի, նույնպես և հեղուկի համար: Յեթե մենք կիրա-
 րենք (8) հավասարումը (էջ 30) մի գազի համար, վորը սեղմված է
 մինչև հեղուկի խտությունը, համապատասխան ճնշման համար կստա-
 նանք աներևակայելի բարձր նշանակություն, մինչդեռ Վան-դեր-Վաալ-
 սի հավասարման մեջ արտաքին ճնշումն ավելի քան կոմպենսվում է

$\frac{a}{V^2}$ տերմով, վորը ներկայացնում է միջմոլեկուլային ձգողական ուժ-

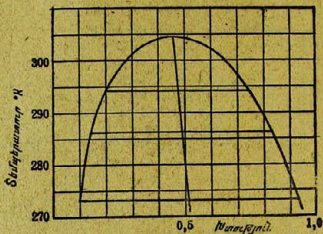
ժը: Այդ թույլ և տալիս պատկերացնել, թե վորքան ամուր են կապված մոլեկուլները միմյանց հետ հեղուկի մեջ՝ չնայած նրանց ցրվելու ձգտման:



Նկ. 14. Ածխածնի դիֆուզիոն կոեֆիցիենտի մարզում: Անընդհատ դեղը ցույց են տալիս փորձնական նշանակությունները, իսկ կետավորված գծերը Վան դեր Վալսի հավասարումով հաշված արդյունքները: ac դիմը ներկայացնում է հազեցած գոլորշու լիակատար մոլեկուլար ծավալները, իսկ bc կորը՝ հեղուկի մոլեկուլար ծավալները հեղուկի գոլորշու հնչման տակ:

Հազեցած գոլորշու հասկերայունները, Հիտաբրեյր և Նելլ, վոր գոյակից հեղուկի և գոլորշու խառնեթյունները մոտենում են միմյանց, վորչափ առնպերատուրը մոտենում է կրիտիկականին. նույնպես և այն

վոր նյութի բոլոր ֆիզիկական հատկությունները նույնանում են (իդենտիկ են դառնում) այդ յերկու վիճակներում կամ ռեֆլեկտում: Կայլլրտեն և Մաթիասը գտել են, վոր յեթե ուղղահայաց կոորդինատների ցանցի վրա, հեղուկի և գոյակից գոլորշու խտությունների միջին թվաբանականները նշանակվում են տեմպերատուրների դիմաց, ստացվում է մի ուղիղ գիծ, ինչպես այդ ցույց է տված նկարում (15. նկ.): Այդ եմպիրիկ հարաբերությունը, ինչպես ցույց են տալիս փորձերը, շատ նյութերի համար գրեթե լրիվ արդարանում է: Նա հայտնի յե ուղղագիծ ստանալի որենք անուշով, Նկարից (15. նկ.) պարզ յերևում է, վոր յեթե գաղալին որենք, ինչպես կա-

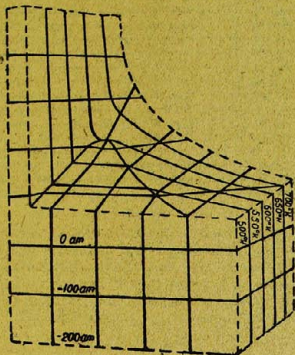


Նկ. 15. Կայլլրտի և Մաթիասի որենքը

քի յե սպասել, կիրառելի յե հագեցած գոլորշիներին՝ կրիտիկական կետից շատ ցած տեմպերատուրներում, վորտեղ հագեցած գոլորշու ճնշումը փոքր է, ապա ավելի բարձր տեմպերատուրներում յերևան են գալիս խտություններ, վորոնք ախջան նկատելի յեն դառնում, վորքան տեմպերատուրն ավելի յե մոտենում կրիտիկականին: Որի նակ, կրիտիկական տեմպերատուրում, վորում գոլորշու խտությունը հավասարվում է հեղուկի խտության, կրիտիկական ճնշման և ծավալի արտադրյալը, փոխանակ հավասար լինելու RT -ի, ինչպես պահանջում է գազերի որենքը, հավասար է միայն մոտ $0,27 RT$ -ի: Գաղալին որենքից կատարվող այդ խոշոր շեղումների հետ միասին, նկատվում են, ինչպես պետք է սպասել, հագեցման մոտիկ վիճակում գտնվող գոլորշիների տեսակարար ջերմությունների խոշոր շեղումներ կլինեալի թեորիայով նախատեսածներից: Զուգը թոմսոնի գործակցի թվա-

կան նշանակութիւնը ավելի մեծ է և միշտ դրական. այդ նշանակում է, Վոր դորըն թարձր ճնշումից լայնանալով մինչև ցած ճնշում, ցրտանում է:

Պազերի հեղուկացումը Այսպես կոչված մնայուն դադերի՝ ջրածնի, թթվածնի և այլ գազերի—կրիտիկական տեմպերատուրները սովորաբար պատահող տեմպերատուրներից շատ ավելի ցած են լինում. այդ պատճառով հեղուկացնելու համար այդ գազերը պետք է կան-



Նկ. 16. Տարածական մոդելի դեման, վորը ցույց է տալիս p, V, և T ֆունկցիոնալ կապը ջրի համար նրա կրիտիկական մարզում:

խորեն այս կամ այն ձևով ցրտացնելու ծրարացման ամենահասարակ, տեմպերատուրային բավական լայն ինտերվալի համար գործադրելի, մեթոդը Զոուլ-Թոմսոնի եֆֆեկտի հետևանքով առաջացող գազի ցրտացումն է ամենաբարձր ճնշումների տակ, վորքան վոր սրանք մեքենական կառուցման տեսակետից իրագործելի՝ նաև Հեղուկացնող ապարատի գծագիրը տված է 17. նկարում:

Ընդունելով, վոր ջերմութայն փոխանակումը բարձր և ցածր

ճնշման գազային հոսանքների միջև տեղի յն ունենում կատարյալ կերպով և վոր սխտեմը կատարելապես շերմամեկուսացած է դրսից, մենք կարող ենք հաշվել հեղուկացվող գազի քանակությունն ուղղակի Ջոուլ-Թոմսոնի եֆֆեկտից:

Յենթադրենք, թե գազը մտնում է հեղուկացման ապարատը C 25° -ում և մի այնպիսի ճնշման տակ, վոր Ջոուլ-Թոմսոնի եֆֆեկտի հետևանքով առաջանում է 20 աստիճանի շափ տեմպերատուրի տեղում: Այդ նշանակում է, վոր յեթե գազն ապարատից ուղղակի բաց թողնված լիներ, նրա տեմպերատուրը հաժաաբ կլիներ 5° 1 աստ. ճնշման տակ:

Սակայն գազը սեղուցման վեներիլն հասնելուց առաջ անցնում է շերմության փոխանակչի վորտաների միջով, վորտեղ նա դուրս հասող գազից ցրտանում է մինչև համարյա հեղուկացման տեմպերատուրը: Ռեդուցման վեներիլից յեկնելուց հետո՝ նա վողղելով շերմության փոխանակչի վորտաները՝ բարձրանում է և առջանում է մինչև 25° այն մոմենտում, յերբ սկսում է հեռանալ ապարատից: Յենթադրենք, թե սեղուցման վեներիլ միջով անցնում է $1 + x$ մոլ գազ և վոր 1 մոլ ապարատից դուրս է գալիս 25° -ում, իսկ x մոլ մնում է ապարատում, հեղուկի ձևով: Յեթե գազի համար $C_p = 7,0$, ապա դուրս հասող գազին պետք է արվի 140 կալորիա շերմություն, վորպեսզի նա առջանա 5° -ից մինչև 25° : Այդ շերմությունը պետք է ստացվի x մոլ գազի ցրտացումից 5° -ից մինչև թանձրացման (կոնդենսման) տեմպերատուրը և այդ գազի կոնդենսումից հեղուկ վիճակի: Իմանալով կոնդենսման շերմությունը կարող ենք հաշվել x -ը: Յեթե կոնդենսվող գազը թթվածինն է, ապա 6 աղյուսակից նրա կոնդենսման շերմությունը հաժաաբ է 1639 կալ. մեկ մոլի համար: Ուստի $(7,0.188 + 1639) x = 140$

$$x = 0,0475 \text{ մոլի:}$$

7 աղյուսակից յերևում է, վոր Ջոուլ-Թոմսոնի դործակիցը ջրածնի համար 20° -ում բացասական է: Այդ պատճառով, վորպեսզի ջրածինը հեղուկ վիճակի բերվի, անհրաժեշտ է սեղմված ջրածինը կանխապես ցրտացնել հեղուկ ողով մինչև մի տեմպերատուր, վորում Ջոուլ-Թոմսոնի դործակիցը դրական է: Նման կերպով, նախքան հեղիումը հեղուկացնելը, անհրաժեշտ է ցրտացնել այն հեղուկ ջրածնով:

Աղյուսակ 7

Ջոուլ-Թոմսոնի դործակիցը ներկայացնում է տեմպերատուրի փոփոխումը ճնշման մեկ առմոսֆեր տեղման համար, յերբ գազն ընդարձակվում է անցքի միջով: Յեթե գազը ցրտանում է, դործակիցը լինում է դրական: Դրական գործակից մեծությունը փոփոխվում է ճնշման հետ: Ստորև բերված նշանակությունները վերաբերում են 1 աստ-ին:

Գազեր	$0^{\circ} C$	$20^{\circ} C$	$40^{\circ} C$
Ջրածին	-0,013	-0,018	-0,023
Հելիում	-0,0407	-0,044	
Ազոտ	0,333	0,291	0,250
Բթվածին	0,366	0,328	0,289
Ամիաճնի բիքսիդ	1,375	1,167	1,0054

Հելիումն առաջին անգամ հեղուկացրել է Կամմերլինդ Ռնդսը 1898 թ.։ Այն ժամանակ հելիումի աղբյուրները շատ սահմանափակ են լինելի։ United states Bureau of Mines-ի (ԱՄՆ) բնական գազերից հելիում ստանալու յեղանակների վրա կատարած աշխատանքներն ողաճնացության նպատակների տեսչությամբ՝ անսպասելի կերպով բաց արին հելիումի անսահմանափակ աղբյուր՝ ցած տեմպերատուրներում հետադոտություններ կատարելու համար։

Ջուր-թոսոնի եֆֆեկտը ցրտացման պրոցեսի համար վոշ բավականաչափ զորեղ միջոց է, թեև, ինչպես ասվեց վերևում, այդ մեթոդը շատ հասարակ մեթոդ է։ Փորձեր են արվել ցրտացման ուրիշ յեղանակներ գտնելու՝ հատկապես թթվածնի արդյունագործական արտադրության համար հեղուկ ոդի ֆրակցիոն թորման միջոցով։

Վիճակի վերածված հավասարումը 14 նկ.-ից յերևում է, Վոն-դեր-Վաալսի հավասարման հիման վրա կարելի չե հաշվել կրիտիկական տեմպերատուրը և ճնշումը, վորովհետև կրիտիկական կետն իզոթերմի կետացման կետն է, վորը համապատասխանում է կրիտիկական տեմպերատուրին։

Յեթե մենք Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը լուծենք ըստ a և b -ի՝ կեռացման կետի համար, կստանանք հետևյալ հավասարումը՝

$$b = \frac{1}{3} V_c \quad (1)$$

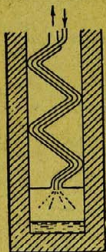
$$a = \frac{9}{8} V_c R T_c \quad (2)$$

վորտեղ V_c և T_c ՝ V -ի և T -ի կրիտիկական նշանակություններն են։

Յեթե մենք a և b մեծությունների նշանակությունները տեղադրենք Վան-դեր-Վաալսի հավասարման մեջ, ապա կրիտիկական կետի համար կստանանք հետևյալ հավասարումը՝

$$p_c V_c = 0,375 R T_c \quad (3)$$

մինչդեռ ինչպես առաջ ասվեց՝ սույն գլխում, $p_c V_c$ -ի համար փորձով դոնված միջին նշանակությունը հավասար է մոտավորապես $0,27 R T_c$ ։ Այդ զարմանալի չե՝ վորովհետև Վան-դեր-Վաալսի հավասարումը



Նկ. 17. Ջերմության փոխանակիչ՝ գազեր հեղուկացնելու համար (սխեմա)։ Սեղմած գազը մոտենում է փոքր տափակ, վորտեմբերով ոճուկի միջով, և նույնիմանում է ռեդուցման վիճակից յեղնելու։ Գազի մեկ մասը հեղուկանում է, իսկ մնացած մասը յիտ է հասում և վորդելով ոճուկը՝ լուծ է սրտ մեջ մոտեղ գազի ջերմությունը։

հիշտ պետք է լինի միայն վոչ շատ բարձր ճնշումները համար, հետևաբար սովորություն է դարձել Զ-ի և Ե-ի նշանակությունները ընտրել այնպես, վոր լավ համընկնում ստացվի ցած ճնշումների տակ կատարած փորձերի ավյալների հետ:

Այդպիսի նշանակությունների ամփոփում է տրված 8 աղյուսակում:

Աղյուսակ 8: a և b կոնստանտները նշանակությունները Վան-դեր-Վալսի հավասարման մեջ 1 մոլ գազի համար.

Նյութեր	b լիտր.	a լիտր. ² ատմ.	Նյութեր	b լիտր.	a լիտր. ² ատմ.
Արդոն	0,0302	1,303	Ազոտ	0,0366	1,345
Հելիում	0,0284	0,03258	Ջուր	0,03055	5,47
Ածխածնի դիօքսիդ	0,04275	8,609	Ջրածին	0,0267	0,244
Թթվածին	0,08118	1,332			

Նշանակենք T_c , P_c , V_c — կրիտիկական տեմպերատուրը, ճնշումը և ծավալը, իսկ P , V , T — թող լինեն այդ փոփոխականների վորևե այլ նշանակությունները: Մտցնենք յերեք նոր փոփոխականներ հետևյալ հավասարումներով սահմանված

$$\Theta = \frac{T}{T_c}, \pi = \frac{p}{p_c}, V = \frac{V}{V_c} \quad (4)$$

Θ , π և V մեծությունները կոչվում են համապատասխանորեն — վերածված տեմպերատուր, վերածված ճնշում, վերածված ծավալ:

Յեթի մենք այդ արտահայտությունները դնենք Վան-Ներ-Վալսի հավասարման մեջ, կարող ենք a և b կոնստանտները ֆորմուլից գցել և ստանալ վերածված վիճակի հավասարումը՝

$$\left(\pi + \frac{8}{V}\right) \left(V - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \Theta \quad (5)$$

Կարող եք թվալ, թե (5) հավասարումը գազի բնույթ վորոշող վոչ մի կոնստատ չի պարունակում և հետևաբար կարելի չի կիրառել այն ամեն մի գազի, Բայց իրոք մենք a և b կոնստանտները միմիայն փոխարինեցինք p_c , T_c , V_c կոնստանտներով (տես (1), (2) և (4) հավասարումները): Բանի վոր (5) հավասարումը արտածված է Վան-Ներ-Վալսի հավասարումից, նա չի կարող ավելի լավ ներկայացնել նյութերի վարքը կրիտիկական կետի մոտերքում, քան Վան-դեր-Վալսի հավասարումը:

Այնուամենայնիվ, ընդհանրապես յենթադրվում է, վոր բոլոր գազերի համար կիրառելի պետք է լինի վիճակի մի հավասարում,

վորն ունի (5) հավասարման ձևը և պարունակում է, ինչպես (5) հավասարումը, վերածված ճնշումը, տեմպերատուրը և ծավալը Այդ հիպոթեզի հավասարումը պետք է ունենա հետևյալ ձևը՝

$$F(\pi, V, \Theta) = \text{const} \quad (6)$$

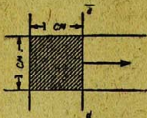
և պետք է ներկայացնի համապատասխանող վիճակների որևէ մաթեմատիկական արտահայտությունը: Քանի վոր բարձր ճնշման տակ միաժամանակ դոյություն ունի հեղուկ և գոլորշի, ապա (6) հավասարումը պետք է կարելիություն տա մոտավորապես հաշվելու հագեցած գոլորշու ճնշումը կրիտիկական կետում և մի շարք այլ հատկություններ, վորոնք կապված են հեղուկ վիճակից գոլորշու վիճակն անցնելու հետ: Վոր նման հայացքի համար հիմք կա, այդ ապացուցվում է մի շարք եմպիրիկ որինաչափությունների գոյությունը, վորոնք բավական լավ կերպով արդարացվում են փորձական տվյալներով: Նրանցից մի քանիսը կհիշատակենք: Վորչափ վոր հեղուկների խտությունը բացի կրիտիկական կետին անմիջապես մոտ մարզից, մոտավորապես անկախ է ճնշումից և տեմպերատուրից, այդ եմպիրիկ կանոնները չեն նկատում ծավալը վորպես փոփոխական մեծություն, չնայելով, վոր ծավալը մտնում է վիճակի վերածված հավասարման մեջ:

Մի քանի եմպիրիկ որինաչափություններ: Գոլորշիացման մոլեկուլար ջերմությունը, կալորիաներով չափված, հավասար է մոտավորապես 21 անգամ յեռման բացարձակ տեմպերատուրին նորմալ ճնշման տակ: Դա Տրոուտոնի կանոնն է: Յեռման վերածված տեմպերատուրը մի շարք հեղուկների համար, նորմալ ճնշման տակ, մոտավորապես հավասար է $\frac{1}{3}$ -ի: Յեթե յերկու հեղուկ գտնվում են միևնույն վերածված տեմպերատուրում, ապա նրանք ունենում են միահավասար վերածված ճնշում: Սա Ռամզեյի և Յունգի կանոնի մի արտահայտությունն է: Կան մի շարք ուրիշ եմպիրիկ կանոններ: Նրանք թեև յերբեմն ոգտակար են, բայց վոչ մի դեպքում չեն կարող բավարար կերպով փոխարինել ֆիզիկական մեծությունների ճշգրիտ (եզակատ) նշանակությունների աղյուսակներին:

Ներքին ձցում յով մակերեսային լարվածություն: Ձգողական ուժը մոլեկուլների միջև նույն ազդեցությունն ունի խտության վրա, ինչ-վոր արտաքին ճնշումը: Այդ պատճառով այդ ուժը հաճախ նկատվում է վոթպես նեյրքին ճնշում: Վանդեր-Վաալսը մտցրել է այս գաղափարը վորպես շտկում գազային վիճակի՝ ներքին ճնշման համար: Նույն ձգողական ուժերը պետք է հանդես գան հեղուկ վիճակում, բայց այստեղ նրանք ազդում են շատ ավելի կարճ տարածության վրա և այդ պատճառով ավելի դրեղ են: Յեթե մենք գազային որևէքով հաշվենք այն արտաքին ճնշումը, վորն անհրաժեշտ է գազի մո-

լեկուշներին մի ծավալ տալու, վորը համապատասխաներ նրանց ծավալին հեղուկ վիճակում, կգտնենք, վոր այդ ճնշումը հսկայական պիտի լինի: Սակայն հեղուկ վիճակը պահպանելու համար այգալիսի մեծ ճնշում չի պահանջվում, վորովհետև նույն կարգի մեծությամբ մի ներքին ճնշում պահում է նրա մոլեկուլները միմյանց մոտ: Այդ ներքին ճնշումն ամենից ակնհերձ դարձնող յերևույթը մակերեսային լարվածությունն է:

Հեղուկի սովորական մի անփոփոխ (Ֆիքս) ծավալ ունի և հեղուկի մակերեսը կտրական սահման և հեղուկի և գոլորշու միջև Առաջ արդեն այս դրսում տավեց, վոր հեղուկի վերին ազատ մակերեսը ձգտում է հարթանալ, սակայն



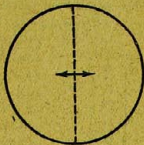
Նկ. 18. Մակերեսային լարվածության մեխանիկական մեկնարանումը:

կերեսը ձգտում է հարթանալ, սակայն այդ սակավ է իրագործվում: Յեթե անոթը նեղ է, հեղուկի մակերեսը կորանում է պատերին մոտ կապիլար ուլթիերի շորհիվ. իսկ յեթե նա լայն է լինում, հեղուկի մակերեսն ունենում է յերկրագոյնի մակերևույթին հատուկ կորությունը: Այդ ազատ մակերեսն այնպես է պահում իրեն, ինչպես պինդ ձգված թաղանթը, բայց մի լարվածությամբ, վորը մնում է հաստատուն և անկախ է ձգվածության աստիճանից:

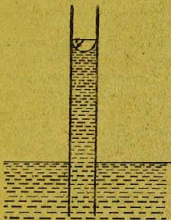
Յեթե հեղուկի վորս ջանակությունն ազատ կերպով կախված է լինում տարածության մեջ, նա ընդունում է գնդի ձև մակերեսի լարվածության ազդեցության տակ, վորովհետև նույն ծավալն ունեցող մարմիններից նվազագույն մակերեսն ունեցողը գունդն է: Մոտավորապես գնդաձև տեսք են ստանում փոքրիկ կաթիլները մի մակերեսի վրա վորը նրանցից չի թըշվում:

Մակերեսային լարվածությունը կարելի չէ ամենից պարզ կերպով բացատրել 18 նկարի ոգնությունում: Մենք այստեղ ունենք հեղուկի բարակ թաղանթ, վորը ձգված է յերկու զուգահեռ մետաղյա լարերի միջև, վորոնց հեռավորությունը միմյանցից 1 սմ է: Յեթե թաղանթն ավելի ձգենք, շարժելով մետաղյա լարը սլաքի ուղղությամբ, մենք պետք է հաղթահարենք մակերեսային լարվածությունը: Իրականում մենք պետք է հաղթահարենք կրկնակի ուլթ, վորովհետև թաղանթը յերկու մակերես ունի: Բայց մակերեսային լարվածության անամանումը տալիս, ընդունենք, վոր թաղանթի հսակ մակերեսը գոյություն չունի: Մաքսիմալիս լարվածությունը սահմանվում է վաղպես մի ուլթ, վառն ամենամեծ է 1 սմ լայնության քաղամբը ձգ-

ված վիճակում պահելու համար: Յեթն լարը տեղափոխենք 1 սմ դեպի աջ, թաղանթի մակերեսը կմեծացնենք 1 սմ²-ով: Կատարած աշխատանքը հավասար կլինի ուլթի և տարածության արտադրյալին, և այդ մեծությունը դարձյալ հավասար է մակերեսային լարվածության: Այսպիսով մակերեսային լարվածության յերկրորդ բնորոշման համաձայն նա հավասար է այն աշխատանքին, վորը կատարվում է, յերբ մակերեսը մեծանում է 1 սմ²-ով: Մակերեսային լարվածությունը նշանակվում և սովորաբար հռենական γ տառով և հաճախ արտահայտվում է դիներով՝ սանտիմետրի վրա: Այդ յերկու սահմանումներից ամեն մեկից կարելի չէ յեղրակացնել, վոր մակերեսային լարվածությունն ունի $[mt^{-2}]$ տարչափում. քանի վոր աշխատանքն աղատ եներդիա յե ներկայացնում (V գլ.), թերևս ավելի հարմար է մեկնաբանել մակերեսային լարվածությունը, վորպես մակերեսային աղատ եներդիա մակերեսութի միավորի համար:



Նկ. 19. Մակերեսային լարվածությամբ առաջացած ճնշումը զնգածն կաթիլի մեջ.



Նկ. 20. Հեղուկի բարձրացումը կապիլարում:

Քննարկելով մոլեկուլների վարքը հեղուկի մակերեսում՝ մենք գալիս ենք այն յեղրակացության, վոր յուրաքանչյուր մոլեկուլի վրա ներգործող ուլթն իրականում ուղղված է մակերեսին ուղղահայաց կերպով և ձգտում է տեղափոխել այն մակերեսից դեպի հեղուկի ներսը: Դրա հետ միասին այդ ուլթը պետք է ունենա նաև մակերեսին զուգահեռ կոմպոնենտ, վորը յերևան է գալիս վորպես մակերեսի լարվածություն: Մոլեկուլար տեսակետից մակերեսային լարվածությունը կարելի չէ սահմանել վորպես մակերեսի մեկ միավորի համար հաշված աշխատանքը, վորն անհրաժեշտ է մոլեկուլները հեղուկի յերեսը հանելու համար:

տանքը, վորն անհրաժեշտ է մոլեկուլները հեղուկի յերեսը հանելու համար:

Այստեղ մակերեւոյ ասելով պետք է հասկանալ վոչ թե մոլեկուլներն արտաքին շերտը, այլ մի վորոշ մարդ, վորն ամենայն հավանականությամբ ընդգրկում է մոլեկուլների մի քանի շարքի հաստության շերտ, վորտեղ մոլեկուլների վրա ներգործող ուղծերը տարբեր են, քան հեղուկի ներսում: Փորձի տեսակետից՝ հեղուկի մակերեսի վրա ձգված թաղանթի գոյության պատկերացումն անբավարար է, ինչպես ցույց են տալիս հետևյալ ֆակտերը: Վերցնենք հեղուկով կիսով չափ լըցված մի բաժակ, դնենք այն թեք դրությամբ և ածենք նրա մակերեսի վրա լիկոպոդիումի փոշի: Յեթե հիմա բաժակը դնենք ուղղահայաց դրության մեջ, մենք մակերեսի համաչափ կրճատում չենք տեսնի, այլ լիկոպոդիումի փոշին կճաշվի մակերեսի այն տեղերը, վորոնք զիպչում չեն պատերին: Ընդհակառակը, մակերեսային լարվածության պատկերացումը պահպանում է իր ամբողջ նշանակությունը, քանի վոր մակերեսի ընդարձակումը պահանջում է աշխատանք, և այդ աշխատանքը կարելի է ներկայացնել վորպես մակերեսին դուգահեռաբար ներգործող ուժով պայմանավորված աշխատանք, իսկ այդ պատկերացումից մենք կարող ենք մեխանիկայի հասարակ որոնքների հիման վրա արտածել մի քանի կարևոր հարաբերություններ:



Նկ. 21. Կաթիլների հոսումը կապիլար խողովակից:

Մակերեսային լարվածությամբ պայմանավորված ձնեումը: Թեև ճիշտ չե մակերեսը նմանեցնել մի ձգված թաղանթի, վորն ամեն կողմից ընդգրկում է հեղուկը, բայց և այնպես մակերեսային լարվածությունն առաջ է բերում հեղուկի վրա մի լրացուցիչ արտաքին ճնշում (վերջինս չպետք է շփոթել ներքին ճնշման հետ), վորը կարելի է հաշվել՝ յիշենով նմանեցումից: Սերահալայինք հեղուկի մի գունդ, վորը կազմված է յերկու կիսագնդերից, վորոնք շփվում են միմյանց կետագծով (Նկ. 19):

Մակերեսային լարվածության լրիվ ուժը, վորը ներգործում է եկվատորիալ (հասարակածային) գծի ուղղությամբ, հավասար է $2\pi r$, վորտեղ r դնդի շառավիղն է: Մակերեսը, վորի վրա այդ ուժը ճնշում է գործ դնում, հավասար է πr^2 : Ուստի ճնշումը հավասար է՝

$$P = \frac{f}{s} = \frac{2\pi r\gamma}{\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r} \quad (7)$$

Այդ ճնշումը նկատելի է դառնում միմիայն, յերբ r փոքր է լինում: Մակերեսային լարվածության չափումը: Դիչ առաջ ցույց տվինք,

վոր ճնշումը հեղուկի գոգավոր կողմի վրա $\frac{2\gamma}{r}$ -ով ավելի յե, քան կորընթադ կողմի վրա: Այդ հարաբերությունը կարելի յե ոգտագործել՝ հաշվելու համար հեղուկի վերելքի բարձրությունը կապիլար խողովակում: Յնթադրենք, թե հեղուկը թրջում ե խողովակի պատերն աշնդես, վոր նրա անկյունը հեղուկի և պատի միջև՝ հավասար ե զերոյի (նկ. 20): Այս դեպքում փոքր շառավղով խողովակի համար կարելի յե ընդունել, վոր մենիսկը գնդի ձև ունի: Ժնշումը հեղուկի մեջ մենիսկից անմիջապես ներքև՝ $\frac{2\gamma}{r}$ -ով նվազ ե, քան հեղուկի տափարակ մակերեսի տակ՝ կապիլարից դուրս: Ժնշումների աշդ տարբերությունը պեսք ե հավասարակշռվի կապիլարում գտնվող հեղուկի սյան հիդրոստատիկ ճնշմամբ, վորը, յեթե արհամարհենք ողի ճնշումների տարբերությունը, հավասար ե hgd -ի. այստեղ h —հեղուկի վերելման բարձրությունն ե, g —ծանրության ուշիի արագացումը, և d —հեղուկի խտությունը: Հավասարեցնելով յերկու արտահայտությունները՝ մենք գտնում ենք

$$\gamma = \frac{rhdg}{2} \quad (8)$$

$rh = \frac{2\gamma}{gd}$ արտադրյալը բնորոշ մեծություն ե յուրաքանչյուր հեղուկի համար և կոչվում ե հեղուկի կապիլար կոնստանտ: Աղյուսակներում սովորաբար նա տրվում ե քառակուսի միլիմետրներով:

Կապիլար վերելման չափումն, առնվազն թեորիայում, մակերեսային լարվածության չափման ամենահասարակ մեթոդն ե և նա բացարձակ մեթոդներից ամենաշիտակն ե, ու նրանով են սահմանվում (կալիբրվում) ուրիշ մեթոդների չափումները:

Սակայն գործնականում աշդ մեթոդով շատ եքզակտ չափումներ կատարելիս մենք հանդիպում ենք դժվարությունների: Այդ դժվարություններից ամենամեծը համաչափ անցքով նեղ կապիլար պատրաստելն ե: Դրա հետ միասին աշդ մեթոդը չափազանց զգայուն ե ամենափոքր անմաքրությունների դիմաց:

Կարիլի կոնի մերոդը 21 նկարի հիման վրա կարելի յե յենթադրել, թե հավասարակշռությունը հաստատվում ե, յերբ կաթիլի կշիռը՝ mg հավասար ե $2\pi r\gamma$: Այդ յեզրակացությունը հիմնվում ե այն յենթադրության վրա, թե կաթիլը գլանաձև ե այն տեղում, վորտեղ նա կապված ե խողովակին, բայց աշդ ճիշտ չի: Իրականում նկարի վրա ամենևին հաշվի չի առնված այն, վոր խողովակի ծայրին մոտ, կաթիլի պոկվելուց անմիջապես առաջ, տեղի յե ունենում պրկում,

վորի շնորհիվ կաթիլը մի մասը փնում և խողովակին կպած: Հարկինս-
սը՝ արտածել և մի եմպիրիկ հալասարում, վորը տալիս և խողովակի
ծայրի շառավղի, պոկվող կաթիլի ծավալը և հեղուկի մակերեսային
լարվածության հարաբերությունը:

Փ. Աղյուսակ: Մի քանի հեղուկների մակերեսային լարվածությունը C 30°-ում

Ջուր	72,75	Եթիլ-ալկոհոլ	22,27
Քենզոլ	28,88	Ացետոն	23,70
Ածխածնի տետրաբրիդ	26,77	Ֆենոլ	40,0
Մծմբածխածին	32,33	Անիլին	42,9
Քլորոֆորմ	27,24	Բրոմ	41,5
Մեթիլ-ալկոհոլ	22,61	Մեդիկ	466,0
Քացախական թթու	27,03		

Ցեմպերատուրի ազդեցությունը մակերեսային լարվածության վրա:
Մակերեսային լարվածությունը նվազում և տեմպերատուրի աճման
հետ և համեմատ և գերոյի՝ կրիտիկական տեմպերատուրում: Առաջարկ-
ված են յեղել դանադան եմպիրիկ հալասարումներ, վորոնք լավ ներ-
կայացնում են մակերեսային լարվածության փոփոխումն ըստ տեմպե-
րատուրի՝ մինչև 30°—40° կրիտիկ տեմպերատուրից ցած: Այդպիսի-
ներից մեկը Ռամզեյի և Շիլլիսի կլասիկ հալասարումն և՛

$$\gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{1/3} = k(T_c - T - \theta) \quad (9)$$

Այստեղ M հեղուկի մոլեկուլար կշիռն և, d—նրա խտությունը, k—եմպի-
րիկ կոնստանտ և, T_c —կրիտիկական տեմպերատուրը և T—այն տեմ-
պերատուրն և, վորում մակերեսային լարվածությունը չափվում և Ռամ-
զեյի և Շիլլիսի հալասարումը վերաբերում և համապատասխանող վի-
ճակների որենքին, և այդ նշվում և այն բանով, վոր (9) հալասար-
ման մեջ հանդես և դալիս կրիտիկական տեմպերատուրը: Տարբեր
նյութեր իրար հետ համեմատելու համար անհրաժեշտ և հաշվել նրանց
մակերեսային ազատ եներգիան մեկ մոլեկուլի համար: Մակերեսային
ազատ եներգիայի միջին նշանակությունը մեկ մոլեկուլի համար կա-
րելի յե վորոշել՝ ընդունելով, վոր հեղուկի մոլեկուլները դասավոր-
ված են պարզ խորանարդային ցանցում: Այդ դեպքում մոլեկուլի մի-
ջին մակերեսը հավասար կլինի մեկ մոլեկուլին համող միջին ծավա-
լին՝ բարձրացրած $\frac{1}{2}$ աստիճանի: Հասկանալի յե, վոր մեկ մոլեկուլին
համող միջին ծավալը կատացվի, յեթե մոլեկուլի կշիռը բաժանենք
հեղուկի խտության վրա: Քանի վոր (9) հալասարման մեջ մտնում և

¹ Harkins, J. Am. Chem. Soc. 41, 519 (1919):

դրամ-մոլեկուլի կշիռը՝ M , ապա $\gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3}$ ներկայացնում է $(6,06 \cdot 10^{23})^{2/3}$

մոլեկուլների մակերեսային ազատ եներգիան:

Ա. Ի. Բաչինսկու և Մալ-Լեոգի առաջարկած ավելի հասարակ հավասարումը հաշվի չե առնում այն ֆակտոր, վոր բարձր խտությունների դեպքում գոլորշու ֆազը պետք է նկատելի ազդեցություն ունենա մակերեսային լարվածության վրա:

$$\gamma = k(D - d)4 \quad (10)$$

Այստեղ D նշանակում է հեղուկի խտությունը, d —գոլորշու խտությունը: Տեմպերատուրը չի մտնում բացահայտ կերպով այս հավասարման մեջ, բայց հասկանալի չե, վոր այդ յերկու խտությունները տեմպերատուրի ֆունկցիաներ են: Մակերեսային լարվածության վարքը կրիտիկական կետին մոտիկ տեմպերատուրներում կարելի չե ցուցադրել «փորձով» ածխածնի դիօքսիդի վրա, վորը գտնվում է հաստապատ խողովակում բարձր ճնշման տակ: Քանի դեռ մակերեսային լարվածությունը գոյություն ունի, հեղուկը գոյացնում է մենիսկ, և պարզ յերևում է անշատման մակերեսը զազային և հեղուկ ֆազերի միջև: Յերբ կրիտիկական տեմպերատուրը—մոտավորապես 31° —մոտենում է, մենիսկն ավելի ու ավելի տափաղ է դառնում, և յերկու ֆազերն անշատող մակերեսն անհետանում է: Կրիտիկական տեմպերատուրում մոլեկուլների կինետիկ եներգիան այնքան մեծանում է, վոր ձգողական ուժը մոլեկուլների միջև չքանում է:

Հեղուկին սահմանակից գազի ընուկթն ազդում է մակերեսային լարվածության վրա: Մակերեսային լարվածության տարբեր մեծություններ են ստացվում, նայած թե մակերեսային լարվածության չափումները կատարվում են ողի ներկայությունը, թե վակուումում, վորտեղ հեղուկը դիպման մեջ է միայն իր սեփական գոլորշու հետ: Ազդեցությունը փոքր է, յեթե ներկա գտնվող ոտար գազի ճնշումը չափավոր է:

Վարդիսեանի փորձերով, մակերեսային լարվածության յեղ ներքին ձեռման կապը Գոլորշիացման ջերմությունը՝ հաշված մեկ մոլեկուլի վրա, գոնե մոտավորապես, հավասար է այն աշխատանքին, վորն անհրաժեշտ է ծախսել վորպեսզի մոլեկուլը հեղուկի ներսից փոխադրվի գոլորշու տարածությունը՝ հեղուկից վերև: Մակերեսային լարվածության ազատ եներգիան մեկ մոլեկուլի համար հավասար է այն աշխատանքին, վորն անհրաժեշտ է ծախսել մոլեկուլը հեղուկի ներսից հեղուկի մակերեսը փոխադրելու համար: Յեթե ընդունենք, վոր մոլեկուլը գնդի սիմետրիա ունի, ապա այդ աշխատանքը պետք է յերկու անգամ ավելի փոքր լինի, քան այն աշխատանքը, վորով մոլեկուլը

հեղուկից կատարելապես հեռացվում է Այդ հարաբերությունը հայտ-
նի յե Ստեֆանի որենք անունով և մի քանի դեպքերում բավա-
կան լավ արդարացվում է փորձով: Ինչպես ցույց է տված II գլխում,
ներքին ճնշումը գազային վիճակում բավական ճշտությամբ արտա-
հայտվում է Վան-դեր-Վաալսի շտկման տերմով:

Հեղուկի մոլեկուլայր կոիւր Առոցաւմ Հեղուկ վիճակի համար
մոլեկուլար կշիռները ուղղակի վորոշման մեթոդներ գոյություն չու-
նեն, մենք նույնիսկ չենք կարող ճիշտ սահմանել այստեղ, թե ինչ ենք
հասկանում մոլեկուլար կշիռ ասելով: Քանի վոր հեղուկի մոլեկուլներն
իրար շատ մոտ են գտնվում, կարելի չե սպասել, վոր հեղուկ վիճա-
կում գոյություն ունենան ասոցման և պոլիմերացման տենդենցներ:
Այդ ձևով առաջացած ագրեգատները կարող են կազմված լինել վորոշ
թվով մոլեկուլներից և ունենալ շատ թի քիչ տեական գոյություն:
Սակայն շատ դեպքերում կարելի չե սպասել, վոր այդ ագրեգատները
բաղկացած լինեն Ժողովրդական թվով մոլեկուլներից և շարունակ քայ-
քայվեն ու նորից կազմվեն:

Ֆիզիկո-քիմիկոսները բազմիցս փորձել են գտնել վորոշ եմպի-
րիկ կրիտերիում՝ նորմալ հեղուկները ասոցված հեղուկներից
տարբերելու համար: Այսպես, որինակ, հաստատվել է, թե նորմալ հե-
ղուկների համար pV -ն կրիտիկ կետում մոտավորապես հավասար է
 $0,27 RT$ -ի: Մի ուրիշ այդպիսի կանոն է ներկայացնում Ռամզեյի և
Շիրլաի ֆորմուլը մակերեսային լարվածության համար $[(9) \text{ հավասար-}$
 $\text{ումը}]$, վորտեղ k —կոնստանտը, վորը յերբեմն կոչվում է Նտվյոշի
կոնստանտ, (վորովհետև առաջին անգամ Նտվյոշն է առաջարկել
(9) հավասարման ձևով մի արտահայտություն), պետք է հավասար լինի
 $2,2$ -ի: Նտվյոշի կոնստանտն ուղղակի կող ունի մոլեկուլար կշիռ հետ:
Յեթե k -ն $2,2$ -ից ավելի փոքր լինի, այդ կարելի չե բացատրել այն բա-
նով, վոր հեղուկն ասոցված է, ուստի ֆորմուլի միջ տեղադրած մոլեկու-
լար կշիռը փոքր է իսկականի համեմատությամբ: Այդ խնդրին է վի-
րաբերում և մի այլ ընդհանրացում, այն է թե՛ Տրուտոնի կանոնի
(յերես 65) կոնստանտը պետք է լինի մոտավորապես 21 : Հեղուկ վի-
ճակը բնորոշող այդ յերեք կրիտերիումների համար թվական նշանա-
կությունները բերված են 10 , 11 և 12 աղյուսակներում: Պետք է նշել,
վոր ինչպես այդ ցույց է տալիս 11 աղյուսակը, Նտվյոշի կոնստանտի
նշանակությունը տատանվում է $0,67$ -ից՝ մեթիլալկոհոլի համար,
 $6,75$ -ի միջև՝ տրիստեարինի համար: Յեթե k փոքր է $2,2$ -ից, այդ կա-
րելի չե բացատրել ասոցումով. բայց դժվար թե k -ի ավելի մեծ նշա-
նակությունը կարելի լինի բացատրել դիսոցումով: Բենզոլը՝ C_6H_6
ճնորմալ հեղուկ է: Գժվար չե տեսնել (աղյուսակի թվերից), վոր ճնոր-
մալության տարբեր կրիտերիումներն այնքան էլ լավ չեն համաձայն-

վում միմյանց հետ Մենք կտեսնենք, վոր քացախական թթուն, ջու-
րը և մագնիզ, ամեն մեկն առանձին վերցրած, ներկայացնում են հե-
զուկի հատուկ տիպեր, վորոնք խոտորվում են նորմալ տիպից: Վերջին
հաշվով հեղուկներից և վոչ մեկը, վորի յեռման կետը գտնվում է շատ
բարձր կամ շատ ցածր տեմպերատուրաներում, չի բավարարում նորմալ
հեղուկի կրիտերիումներին:

10 Աղյուսակ: $\frac{P^V}{RT}$ հաբաբերությունը կրիտիկական կետում՝ մի քանի
նյութերի համար C 20°-ում:

Թթվածին	0,2027	Ածխածնի դիօքսիդ	0,2771
Ազոտ	0,2923	Ածխածնի տետրաքլորիդ	0,2719
Արգան	0,2921	Հելիում	0,299
Նեոն	0,2055	Ջրածին	0,312
Ածխածնի մոնօքսիդ	0,286	Ամմոնիակ	0,2435
Ազոտի մոնօքսիդ	0,2550	Քլոր	0,275
Քլորջրածին	0,285	Ծծմբի դիօքսիդ	0,271
Բենզոլ	0,2697	Ջուր	0,1844
Մեթան	0,2727		

11 Աղյուսակ: Նավյոյի կոնստանտը տարբեր հեղուկների համար:

Ջուր	0,9	մինչև 1,05	Ծծմբի մոնօքլորիդ	2,24
Քլորօֆորմ		2,00	Տրիստեարին	6,75
Ածխածնի տետրաքլորիդ		1,95	Ացետոն	1,57
Եթիլալդին		1,25	Եթիլօդիդ	1,84
Բենզոլ		2,73	Մեթիլ-ալկոհոլ	0,67
Ցիկլոհեքսան		3,22	Եթիլ-ալկոհոլ	0,94
Տոլուոլ		2,47	Գրուպիլ-ալկոհոլ	1,11
Նիտրոբենզոլ		1,53	Եթիլական յեթեր	1,70
Բրոմբենզոլ		2,38	Մըջնական թթու	0,57
Անիլին		1,57	Եթիլացետոն	2,37
Քաղախական թթու		1,33		

Իսկապես նորմալ հեղուկների տիպին պատկանում են գլխավո-
րապես սովորական որգանական հեղուկները, վորոնց յեռման կետերը
սենյակի տեմպերատուրեց քիչ բարձր են: Նրանց մեծ մասը մատչելի
յե փորձի համար: Կարելի յե կարծել, թե այդ ե յեղել նրանց նորմալ
կոչելու պատճառը: Համեմայն դեպս պետք է ընդունել, վոր գոյու-
թյուն ունեն մի շարք հեղուկներ, վորոնք ասոցման տարրեր աս-
տիճաններ ունեն, և նրանց ասոցման աստիճանը փոխվում է տեմպե-
րատուրի փոփոխման հետ և տարբեր նյութերի համար՝ տարբեր կեր-
պով:

12. Աղյուսակի Յրաւանքի կանգաւանները Կարորաներով արտահայտված՝
մոլեկուլար գոլորշիացման ջերմութիւնը՝ բաժանած յետման քաջարձակ տեմ-
պերատուրի վրա՝ նորմալ ճնշման տակ:

Հելիւմ	5,53	Եթիլդիդ	20,87
Ջրածին	10,48	Մեթիլ-ալկոհոլ	24,92
Նեոն	14,87	Եթիլ ալկոհոլ	26,77
Ազոտ	17,29	Գրադիլ ալկոհոլ	26,68
Արգոն	17,20	Եթիլական յեթեր	20,2
Թթվածին	18,05	Մշնական թթւ	14,76
Բլոր	20,03	Քաջաթական թթւ	14,84
Մագնի	22,48	Ացետոն	21,94
Ֆլուորլրածին	24,85	Ածխածնի սուլֆիդ	20,02
Բլորլրածին	19,06	Բենզոլ	20,83
Բրոմլրածին	19,40	Ցիկլոհեքսան	20,4
Յոդլրածին	18,42	Տոլուոլ	20,83
Մծմբի դիօքսիդ	23,10	Նիտրոբենզոլ	20,12
Մծմբալրածին	21,22	Բրոմբենզոլ	21,05
Ջուր	26,03	Անիլին	21,16
Բլորոքսում	21,0	Մծմբի մոնօքլորիդ	20,94
Ամմոնիակ	23,42	Ածխածնի աւտրաքլորիդ	20,4

Յեթե մենք մինչև անգամ կարողանանք ռասոցման աստիճանի» դադափարը ճշտութեամբ սահմանել, այնուամենայնիւ մենք վոչ մի մեթոդ չունենք նրա փորձնական վորոշման համար: Վերջին հաշիւով ասոցման առնվազն 2 տիպ գոյութիւն ունի, վորոնց համար քաջա-
թական թթուն և ջուրը կարող են որինակ ծառայել: Քաջաթական
թթուն մինչև անգամ գոլորշու վիճակում վորոշ ալոլիմեններ և գոյաց-
նում: Ջուրը չի ցուցաբերում այդ յերևութիւն: Այդ խնդրին մենք նո-
րից կանգնադառնանք՝ հեղուկների դիելեկտրիկ կոնստանտն ուսում-
նասիրելիս:

Հեղուկների ցեմուկուլայութեան Մոլեկուլար կշիւի դադափարի
սահմանման դժվարութիւնը յերևան է գալիս նորից, յերբ մենք փորձ
ենք անում կիրառել կինետիկ թեորիան հեղուկների մոլեկուլար
շարժումներին՝ ջերմունակութիւնը հաշիւելու համար: Հալմանական է
թվում, վոր հեղուկների մեծամասնութեան մոլեկուլները զուրկ են
պտտւտային շարժումից, վորը նյութերն ունեն դադային վիճակում:
Նրանց շարժումները սահմանափակվում են տատանումներով, վորոնց
ամպլիտուդը շատ փոքր է՝ համեմատած ազատ վազքի միջին յերկա-
րութեան հետ գադային վիճակում: Մինչև հիմա հեղուկների ջերմու-
նունակութեան համար հնար չի յեղել ասեղծել մի հասարակ թեորիա:
Գոյութիւն ունի միայն յերկու եմպիրիկ ընդհանրացում:

Հեղուկների ջերմունակութիւնը մոտավորապէս
անկախ է տեմպերատուրից՝ հալման կետից մինչև յետման

կետը տարածվող ինտերվալում: Նյութի ջերմունակությունն այս կամ
 այն չափով աճելի է հեղուկ վիճակում, քան նրա ջերմունակու-
 թյունը բյուրեղային վիճակում: Սակայն այդ յերկու հմայրիկ կանոն-
 ներից բացառություններ կան: Սահմանման համաձայն՝ կալորիա
 յե կոչվում ջրի տեսակարար ջերմությունը C 15° -ում: Ջրի տեսակա-
 րար ջերմությունը հալման կետից մինչև յեռման կետը միում է նկա-
 տելի կերպով անփոփոխ, բայց սառույցի տեսակարար ջերմությունը
 ջրի տեսակարար ջերմությունից համարյա 2 անգամ ավելի փոքր է:

Վիսկոզությունը յե՞վ կառմարյուն: Չափազանց կարևոր է պարզել
 վիսկոզ (մածուցիկ) հեղուկի և պլաստիկ կարծր նյութի ֆիզիկական
 հատկությունները միջև յեղած տարբերությունը: Վիսկոզ հեղուկը,
 վորին կիրառված և հաստատուն ուժ, հոսում է անկախ այն ըանից,
 թե՛ վորքան փոքր և ուժով: Մյուս կողմից՝ պլաստիկ կարծր մարմինը
 դիմադրում և դիֆորմացիային կամ կտրվելուն, քանի դեռ կիրառված
 ուժով չի անցել մի վորոշ միջինալ մեծությունից:

Հեղուկի վիսկոզությունը չափ է հանդիսանում դիֆորմացիային
 ցույց տված իր դիմադրությանը: Վիսկոզության գործակիցը՝
 η սահմանվում է վորպես ուժ, վորն անհրաժեշտ է արագության մեկ
 միավոր հաղորդելու հեղուկի մեջ քառակուսի միավոր շերտին, վորը
 հանգստության մեջ գտնվող զուգահեռ շերտից՝ հեռացված է յերկա-
 րության մեկ միավորով: Վիսկոզության գործակիցն ունի հետևյալ
 տարչակումը (դիմենսիոն) $[ml^{-1}t^{-1}]$:

Կարելի յե ցույց տալ, վոր հեղուկի հոսանքի արագությունը՝ v
 արտահայտած խոր. սանտիմետրներով մեկ վայրկյանում, մնայուն ջրու-
 ջանական հատվածով գլանային կապիլար խողովակում, արտահայտ-
 վում է հետևյալ հարաբերությամբ.

$$v = \frac{\pi pr^4}{8l\eta} \quad (11)$$

վորտեղ r —խողովակի շառավիղն է, l —յերկարությունը, p —ճնշումը,
 η —վիսկոզության կոնստանտն է, վերը տված սահմանման համապա-
 տասխան:

Դեքցաացած հեղուկներ: Ապակի: Վորպես կանոն՝ մաքուր հե-
 ղուկները չեն կարող առանց բյուրեղանալու ցրտացվել իրենց հալման
 տեմպերատուրից շատ ցած, սակայն մի քանի մաքուր նյութեր, ինչ-
 պես, որինակ, քվարցը, գլիցերինը և ալկոհոլները, նույնպես և բարդ
 լուծույթները, կամ այնպիսի խառնուրդներ, ինչպես դմուռն է, կամ
 սովորական ապակին, կարելի յե արագորեն ցրտացնել առանց բյուրե-
 դացնելու մինչև այնպիսի տեմպերատուրներ, վորոնցում հեղուկն այն-
 քան է վիսկոզանում, վոր բյուրեղացումը, յեթե այդ առասարակ տե-

դի յե ունենում, կատարվում և շատ դանդաղ կերպով: Այսպիսի գերցրտացած հեղուկները կարծր են թվում: Սակայն նրանք բյուրեղային ստրուկտուր չունեն և, յերբ տաքացվում են, հեռզհեռե փափկանում են և հոսանուտ դառնում՝ առանց կտրական կերպով արտահայտված հալման կետ ցույց տալու: Զմուռան առաջին հայացքից դուրսաբեկ է յերևում, սակայն յերբ նրա վրա ազդում և մնայուն մի ուշ, նա հոսում և՛ ցուցաբերելով վիսկոզ հեղուկի հատկությունները:

Ապակիները դրսևորում են այնքան շատ սպեցիֆիկ առանձնահատկություններ, վոր նպատակահարմար է թվում համարել նրանց վոչ թե վորպես գերցրտացած հեղուկներ, այլ վորպես նյութի առանձին ֆիզիկական վիճակ: Միայն սահմանափակ թվով նյութեր կարող են ապակիներ դոյացնել և ըստ յերևույթին ապակի դոյացնելու հատկության և քիմիական բաղադրության միջև գոյություն ունի սերտ կապ:

Ո Ն Ն Ի Ր Ն Ծ Ր

1. Վան-դեր-Վաալսի հավասարման ազնուությամբ հաշվել տծխածնի դիօքսիդի իզոթերմը՝ 0°, 31° և 50°-ում, տալով V-ի նշանակությունը և լուծելով հավասարումը P-ի նկատմամբ:

Ստացված իզոթերմներն անցկացնել գրաֆիկի վրա, հաշվելով ըավական թվով կետեր, վորպեսզի կարելի լինի տեսնել կորի ընթացքը կրիտիկական մարզում:

2. Խնջիլ յե հավասար գաղաղիացման շերտությունը կրիտիկական կետում:

3. Հաշվել կապիլար բարձրացման մեծությունը մի հեղուկի համար, վորի մակերեսային լարվածությունը հավասար է 48 դին 1 սանտիմետրին և խտությունը՝ 2,45:

4. Թթվածինը 200 ատմ. ճնշման տակ և 0°-ում ընդարձակվում է մինչև մեկ ատմ. հեղուկացման մի ապարատի մեջ՝ վորը նկարագրված է այս գլխում: Ընդունելով, վոր Զուս-Թոմսոնի եֆֆեկտի գործակիցն անկախ է ճնշումից և պրոցեսի եֆֆեկտիվությունը 100% է, ցույց տալ, վոր թթվածնի 17,50/-ը պետք է հեղուկանա:

5. Ընդունելով, վոր մակերեսային լարվածությունը ներկայացնում է 1 սմ լայնություն և մեկ մոլեկուլար արամագծի հաստություն ունեցող շերտի խզման գիմագրությունը, հաշվել խզման գիմագրությունը կիլոգրամներով 1 սմ² վրա, շրի համար:

6. Հաշվել սնդիկի գնդաձև կաթիլի մակերեսային լարվածության հետևանքով դոյացած ճնշումը, որտեսայտելով վերջինս ամոռոֆերներով, յեթե կաթիլի շառավիղը հավասար է 10⁻⁴ սմ 20°-ում:

7. Կրիտիկական կետը ներկայացնում է կեսացման կետը pV կորի վրա, այդ պատճառով ինչպես $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$, նույնպես $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$ պետք է հավասար լինեն զերոյի: Ցույց տալ, վոր այդ պայմաններում ստորև բերված հավասարումներն արդարացի յեն.

$$\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} = 0,$$

$$\frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

8. Լուծելով զերտնիշյալ հավասարումները a և b համար, ստանալ այս գլխում
1 և 2 արտահայտություններում տված գործակիցների նշանակությունը:

9. Արտածել (5) հավասարումը՝ տեղադրելով (1), (3) և (4) արտահայտություն-
ները ψ - η - λ - μ տալիս հավասարման մեջ:

10. Հաշվել ψ - η - λ - μ հավասարման միջոցով ածխածնի դիօքսիդի աե-
սակարար ծավալը C 40°-ում և 15 ատմ. ճնշման տակ:

11. Հաշվել արգոնի կրիտիկական տեմպերատուրն 8-րդ աղյուսակի տվյալնե-
րից:

12. Հաշվել թթվածնի կրիտիկական մեծություններն a և b մեծություններից
և համեմատել 8-րդ աղյուսակի տվյալների հետ:

13. Ցույց տալ, թե ինչ ձևով կարելի չե գոլորշիացնել հեղուկն անընդհատ
պրոցեսով, զորի ընթացքում ամեն մի մոմենտում սխտեմում միայն մի ֆիզիկական
վիճակ գոյություն ունի:

14. Հաշվել մակերեսային լարվածության 9-րդ սահմանման համաձայն չափ
աշխատանքը, զորն անհրաժեշտ է ջրի մեկ մոլեկուլը մակերես փոխադրելու համար.
Դի նշանակությունները տված են 9-րդ աղյուսակում:

15. Հաշվել սնդիկի Վյադիլյոր բարձրացումը C 20°-ում:

16. 1,045 խտությամբ հեղուկը 0,1 մմ շառավիղ ունեցող խողովակում բարձ-
րանում է 4 սմ: Ինչ թվական նշանակություն ունի γ -ն:

ՄԱՏԵՐԻԱՅԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԸ

Յերբ բյուրեղային կարծր մարմինը տաքացվում է բաժական մեծ ճնշման տակ, վորպեսզի նա չկարողանա գոլորշիանալ, յեթե միայն քիմիական քայքայում չի կատարվում, ապա վորոշ ժամանակից հետո հասնում է մի տեմպերատուր, վորում նա հեղուկանում է: Այդ տեմպերատուրը կոչվում է հալման կետ: Յուրաքանչյուր մաքուր նյութ հալվում է միանգամայն վորոշակի տեմպերատուրում, վորն այնքան ավելի կտրուկ կերպով է արտահայտված լինում, վորքան նյութն ավելի ազատ է լինում խառնուրդների հետքերից:

Հեղուկներն իրենց հալման կետից ավելի ցած ցրտացված լինելով կարծր ֆազի բացակայությամբ, հանդես են բերում գերցրտացման յերևույթը: Երբ նշանակում է, վոր նրանք մնում են հեղուկ վիճակում: Յեթե հեղուկը «վարակվում» է նույն նյութի մի քանի բյուրեղիկներով, ապա բյուրեղացումը տեղի յե ունենում մեծ արագությամբ: Գերցրտացած հեղուկները գերազանցորեն զգայուն են բյուրեղներով «վարակման» հանդեպ: Յերբեմն պատահում է, վոր մի որգանական միացություն, վորը տված լաբորատորիայում պատրաստվել է առաջին անգամ, չի բյուրեղանում: Յեթե ի վերջո վորեւ միջոցով բյուրեղանում է, ապա հետագայում ինչպիսի նախազուշական միջոցներ ել վոր ձեռնարկեն, նույն լաբորատորիայում շատ դժվար կլինի ստանալ այդ նյութը գերցրտացման վիճակում՝ առանց բյուրեղացման: Գերցրտացած հեղուկի բյուրեղացմանը նպաստում է մեխանիկական հարվածը, նույնպես և անհարթ մակերեսների ներկայությունը, ինչպես թեկուզ ճեղքածներն անոթի մակերեսին¹:

Բյուրեղային վիճակում բաղադրիչ ատոմների կամ մոլեկուլների միջև գործող ձգողական ուժը՝ նրանց կիներտիկ հներգիայի համեմատությամբ այնքան մեծ է, վոր հաստատվում և յերկար ժամանակ պահպանվում է վորոշ յերկրաշփական դասավորություն: Նա յերևան

¹ Բյուրեղացման կենսարոնների բնույթի մասին հեղուկների մեջ տես Richards J. Am Chem. Soc. 54, 479 (1932):

և դայիս նյութի վերոջ յերկրաչափական ձև ընդունելու ձգտման և անխղճ տրոպիկայի ցուցարերման մեջ, այսինքն՝ հատկությունները (հատկապես ուղտիկ հատկությունները), վերոնք փոփոխվում են ըստ այն ուղղության, վերով նրանք չափվում են բյուրեղում Այս դրույթի յերկրորդ մասը կիրառելի չի կանոնավոր սխառմի բյուրեղներին, վերոնք սիմմետրիայի այնքան բարձր աստիճան ունեն, վոր իդոտրոպ են հանդիսանում Այսպես, որինակ, նատրիումի քլորիդի բյուրեղները ուղղություններում Ամորֆ նյութերը նույնպես իդոտրոպ են՝ այն պատճառով, վոր նրանք ամենևին սիմետրիա չունեն։ Միմիայն կարծի մարմինները չեն, վոր անխղճ տրոպության հատկություն ունեն։ Մի քանի որգանական հեղուկներ ցուցաբերում են առանձին ուղտիկական հատկություններ, որինակ՝ կրկնակի բեկում, վորոնք սովորաբար հատուկ են վոչ կանոնավոր սխառմի բյուրեղներին և ամորֆ նյութերին՝ լարվածության վիճակում։ Այդպիսի անխղճ տրոպիկայի յուրաքանչյուր հեղուկի համար մի բնորոշ տեմպերատուրում հանկարծ անհետանում է, ինչպես այդ տեղի յե ունենում բյուրեղի հալման դեպքում։ Այդպիսի նյութերը կոչվում են հեղուկ բյուրեղներ, թեև այդ տերմինը կարող է շփոթության առիթ տալ։

Բյուրեղացումը մաքուր նյութերի ուսումնասիրության մի կարևոր յեղանակ է, վորովհետև նրանց մեծամասնությունը լուծույթից անգամ բյուրեղանալիս անջատվում է համեմատաբար մաքուր վիճակում։ Բացի դրանից, բյուրեղային վիճակի հետ կապված վորոշ ֆիզիկական հատկություններ արժեքավոր նշանակություն ունեն մաքուր նյութերի իդենտիֆիկացիայի համար։ Չափազանց զարմանալի յե այն, վոր շատ փոքր թվով մաքուր կարծր նյութեր կան, վորոնք կարող են գոյություն ունենալ ամորֆ վիճակում։ Նույնիսկ որգանական շատ բարդ մոլեկուլներ յերևի միշտ կարող են վորոշ կանոնավոր դասավորություն ընդունել կարծր վիճակում։ Ապացուցված է, վոր այսպիսի կոչված ամորֆ ածխածինը կազմված է գրաֆիտի տիպի շատ մանր բյուրեղներից։

Բյուրեղագրությունը զարգացել է նշանակալի չփոփոխյալ բյուրեղների յերկրաչափական ձևի ուսումնասիրության հիման վրա։ Միևնույն նյութի բյուրեղներ, մինչև անգամ յեթի նրանք պատրաստվել են կատարելապես նման պայմաններում, կարող են ունենալ արտաքին տեսքի բազմաթիվ տարբերություններ, թեև ամենքը յենթարկվում են բյուրեղագրության յերկու հիմնական որինքի։ Սրանցից առաջինը կոչվում է անկյունների մեղմությունը։ Մի առանձին տիպի տարբեր բյուրեղների համապատասխան կողմերով գոյացվող անկյունները,

ինչպես ապացուցված է, միշտ միևնույն մեծութունն ունենւմ են երկ-
րորդ որեւնքը հայտնի յե Ուացիմալ պատմութեանքի օրենք անուանով,
վորը հետևյալն է, Յեթե հարմար ձևով կոորդինատային (կրիստալ-
լոգրաֆիկ) առանցքներ ընտրենք, ապա բյուրեղի յերեսներէց յու-
րաքանչյուրը կհատի կոորդինատային առանցքներէց վորես մեկն
այնպիսի հեռավորութեան վրա կոորդինատների սկզբից, վոր հատ-
ված կտորներն իրար կհարաբերեն վորպես ամբողջական պարզ
թվեր: Մասշտաբի միավորները, վորով կարելի յե արտահայտել
կտորների յերկարութունը՝ ամբողջական թվերի բազմապատկ
հարաբերութիւններ ստանալու համար, ընդհանրապես տարբեր է
յերեք առանցքներէց յուրաքանչյուրի համար: Յեթե յերեսը զու-
գահեռ է առանցքներէց մեկին, ապա ի հարկե վերջինովս նա ամե-
նակն չի հատվի: Յերեսներէց յուրաքանչյուրի դիրքը բյուրեղագրա-
կան առանցքների վերաբերմամբ վորոշվում է Միլլերի խղեքսներով:
Միլլերի խղեքսները ներկայացնում են յերեսներով առանցքների վրա
հտոված կտորների յերկարութիւնների հակադարձ մեծութիւնները,
այն պայմանով միայն, վոր հտովածները չափված լինեն այդ առանցք-
ների համար հատկորոշ միավորներով: Յեթե յերեսը զուգահեռ է
առանցքներէց մեկին, ապա Միլլերի խղեքսն այդ յերեսի հա-
մար այդ առանցքի վերաբերմամբ հավասար է զերոյի:

Բյուրեղների սիմմետրիան Բյուրեղները դասավորվում են խմբե-
րի՝ ըստ սիմմետրիաի տարբեր տեսակների, վոր նրանք ունենւմ Բյու-
րեղը կարող է սիմմետրիա ունենալ մի առանցքի, մի հարթութեան,
կամ մի կենտրոնի վերաբերմամբ: Ի հավելումս այս բանի, լինում է
ավելի բարդ սիմմետրիա, այն է՝ պտտում մի առանցքի շուրջը և
նույնաժամ անդրադարձում մի հարթութեան մեջ: Գոյութիւն ունեն
սիմմետրիաի յերեսուն և մեկ տիպ, վորոնք բնութագրվում են սիմ-
մետրիաի զանազան ելեմենտներով, և մեկ տիպ, վորն ամենևին սիմ-
մետրիա չունի, հետևապես յերեսունևյերկու բյուրեղային տիպ գոյու-
թիւն ունի: Պորանարդային տիպն ունի սիմմետրիաի թված բոլոր
ելեմենտները:

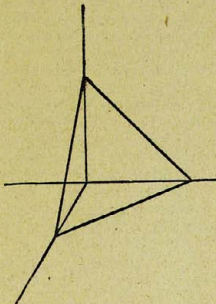
Այս յերեսուն և յերկու տիպերը խմբվում են վեց բյուրեղական
սխտեմներ: Տիպերի բաժանումը սխտեմների հիմնված է բյուրեղագրա-
կան առանցքների յերկրաչափական հատկութիւնների վրա: Ամեն մի
սխտեմի պատկանելիութունը վորոշվում է այն բանով, թե հավասար
են, թե անհավասար մասշտաբի միավորները, վորոնցով չափում ենք
յերեսներով զանազան առանցքների վրա հտոված կտորների յերկա-
րութիւնները, նույնպես և այն բանով, թե ուղիղ են, թե վոշ ուղիղ
այն անկյունները, վորոնց տակ հտովում են առանցքները: Բյուրեղ-
ների կլասիֆիկացիային ավելի մանրամասնորեն ծանոթանալու համար

ընթերցողը պետք է դիմե Բյուրեղագրության մասնագիտական ձեռնարկի ողնության, վորովհետև հնարավոր է շարադրել այդ նյութն այստեղ ափելի ընդարձակ կերպով: Բյուրեղագրության ընդհանրացումները բերում են այն յեղրակացության, վոր Բյուրեղները բաղկացած են առանձին ելեմենտար միավորներէց, այսինքն ելեմենտար բջիջներից, վորոնք միանգամայն վորոշակի յերկրաչափական ձև ունեն, վոչ անհրաժեշտորեն խորանարդային կամ նույնիսկ ուղղանկյուն, և վորոնք միմյանց կցված են հուպ (կոմպակտ) դասավորման մեջ:

Աղյուսների կոմպակտ կանոնավոր դասավորումով կառուցված շենքը չպետք է անհրաժեշտորեն ունենա աղյուսի արտաքին ձևը. այդպես եւ Բյուրեղի ձևը չպիտի անհրաժեշտորեն լինի ելեմենտար բջիջի ձևը: Բայց բջիջի ձևի մասին կարելի չէ դասել՝ հիմնվելով նրա Բյուրեղագրական առանցքների սխառմի վրա:

Բյուրեղագիրները (կրիստալլոգրաֆները) արդեն վաղուց յենթադրել էին, վոր Բյուրեղագրական ստրուկտուրի միավորը կազմված է վորոշ կերպով դասավորված ատոմներից կամ մոլեկուլներից, բայց այդ մտքի փայլուն ապացույցը տվեց միայն ռոնտգենյան ճառագայթների կիրառումը Բյուրեղների ուսումնասիրության մեջ:

Տեսանելի լույսի հանդեպ սովորական Բյուրեղները պահում են իրենց այնպես, ինչպես մի հոմոգեն անընդհատ միջավայր, վորը ներքին ստրուկտուրի նվազագույն ցուցմունք չի դրսևիորում: Սակայն, յերբ ռոնտգենյան ճառագայթները, վորոնք ալիքի արտակարգ փոքր յերկարություններ ունեն, անցնում են Բյուրեղի միջով, Բյուրեղի ստրուկտուրի դիսկրետութիւնը յերևան է դալիս դիֆֆրակցիական սպեկտրի գոյացմամբ: Վերն արդեն հիշատակեցինք այդ փորձը, վոր-



Նկ. 22. Միլլերի ինդեքսը 111 հարթություն: 110 հարթությունը զուգահեռական է առանցքներից մեկին և հասնում է մյուս յերկու առանցքները: 100 հարթությունը հասնում է միայն մեկ առանցք և զուգահեռական է մյուս առանցքներին:

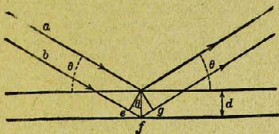
պես ատոմների գոյութիւնն համոզել ապացուցներէց մեկը: Բյուրեղի մեջ տարածութիւնն ատոմների կամ մոլեկուլների միջև ունի նույն կարգի մեծութիւն (10⁻⁸սմ), ինչ վոր Բոյնսթեյնյան ճառագայթների ալիքների յերկարութիւնը և բյուրեղը Բոյնսթեյնյան ճառագայթների դիմաց պահում է իրեն վորպես դիֆֆրակցիական ցանց: Ուստիկայում գործադրվող ամենահասարակ դիֆֆրակցիական ցանցը, ներկայացնում է մի հարթութիւն վրայ տեղավորված զուգահեռ ճեղքերի մի շարք: Լույսը անցնելիս ճեղքերից ամեն մեկը վարվում է վորպես լույսի գլանային ալիքի աղբյուր: Զանազան ճեղքերով անցնող ալիքները ինտերֆերում են՝ փոխադարձաբար ուժեղացնելով իրար մի անկյան տակ և մարելով այլ անկյան տակ, տալով դիֆֆրակցիական սպեկտր: Բյուրեղը տարբերվում է սպեկտրական դիֆֆրակցիական ցանցից նրանով, վոր նա յեռաչափ ցանց է: Բոյնսթեյնյան ճառագայթները թափանցում են բյուրեղը, և ատոմներն իրենք գործում են վորպես դիֆֆրակցիայի կենտրոններ: Բյուրեղներում ատոմները կամ ատոմային խմբերն ունեն կանոնավոր դասավորութիւն և վորոշ անկյուններից նայելիս տեղավորված են յերևում զուգահեռական շերտերում: Յերբ բյուրեղի վրա ուղղված է լինում Բոյնսթեյնյան ճառագայթների մի փունջ (շող), վերջինս, ընդհանուր առմամբ, անցնում է բյուրեղով առանց դիֆֆրակցիայի յենթարկվելու, բայց յեթի ճառագայթի ուղղութիւն և շերտի հարթութիւն միջև գոյացած անկյունը բավարարում է

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

հարաբերութիւն, վորտեղ λ ալիքի յերկարութիւնն է, d —հարևան շերտերի հեռավորութիւնը միմյանցից, իսկ n —մի ամբողջական թիվ, ապա տեղի յե ունենում դիֆֆրակցիա—փնջի ճառագայթների մի մասը թեքվում է θ անկյունով ճիշտ այնպես, ինչպես յեթի ատոմների շերտը հարթ հայելի լինել, իսկ ընկնող փունջը բաղկացած լինել սովորական տեսանելի լույսի ճառագայթներից: $n = 1, 2, 3, \dots$ և այլն նշանակութիւններն համապատասխան՝ ստացվող անդրադարձումները կոչվում են առաջին, յերկրորդ, յերրորդ և այլն կարգի անդրադարձումներ: Ասածս պարզաբանում է 23-րդ նկարը: Փունջը բյուրեղից անդրադառնալու համար անհրաժեշտ է, վոր ատոմների յերկրորդ շերտից անդրադարձած ճառագայթների անցած ուղին ավելի լինի առաջին շերտից անդրադարձած ճառագայթների ուղուց՝ ալիքների ամբողջական թիվով: Այս պայմանով է, վոր կատարվում է անդրադարձած ճառագայթների ուժեղացումը: Գառագայթների՝ յերկրորդ շերտից անդրադարձած մասի ուղին ընց տարածութիւնմբ ավելի յե, քան առա-

ջին շերտից անդրադարձած ճառագայթները ուղին: Յեռանկյունաչափության սինուսթյամբ հեշտ է ցույց տալ, Վոր այդ հեռավորությունը հավասար է $2d \sin \theta$: Միանգամայն նույն ձևով է կատարվում անդրադարձումը բյուրեղի ներքին շերտերից: Յեթե ուղիների յերկարության տարբերությունը հավասար չէ ալիքների ամբողջական թվի, ապա տարբեր շերտերից անդրադարձած ճառագայթները կհանդիպեն միմյանց տարբեր ֆազերում և նրանք ինտերֆերելով միմյանց հետ՝ պետք է թուլացնեն միմյանց:

Բյուրեղի միջով կարելի չէ մտավոր կերպով անցկացնել անսահմանական մեծ թվով հարթություններ, վորոնցից յուրաքանչյուրը կներկայացնի ատոմների կամ ատոմական խմբերի շերտ, սակայն այդ հարթություններից մեծ մասը չափազանց մոտ կլինեն իրար, Վոր պեսզի ուշուտդենյան ճառագայթների փնջի անդրադարձում տեղի ունենա:



Նկ. 23. Դիպրում, Վորը ցույց է տալիս անդրադարձումները բյուրեղի ելեմենտար հարթություններից, Վորպես զեֆֆրակցիոականցանցից: Վորպեսզի անդրադարձում լինի՝ b ճառագայթի ուղին պետք է ալիքների ամբողջական թվով ավելի լինի a ճառագայթի ուղուց. այդ պայմանը բավարարվում է յեթե $n\lambda = ef + fg = 2d \sin \theta$:

23 Նկ. ցույց է տալիս, Վոր, Վորպեսզի ուշուտդենյան ճառագայթների անդրադարձում տեղի ունենա, պետք է Վոր տարածությունը հարևան շերտերի միջև հավասար լինի առնվազն ալիքի յերկարության կեսին: Բյուրեղի միջով կարելի չէ անցկացնել միայն սահմանափակ թվով այս պայմանին բավարարող հարթություններ, այդպիսիները մինք հետագայում անվանելու յենք հիմնական հարթություններ:

Բյուրեղի ուշուտդենոգրաֆիկ անալիզի առաջին խնդիրն է՝ գրտնել հիմնական հարթություններին համապատասխանող ատոմների շերտավորումների միջև յեղած տարածությունները: Իմանալով այս տարածությունները և հարթությունների որիննտացիան բյուրեղագրական առանցքների վերաբերմամբ, կարելի չէ կառուցել բյուրեղային ցանցը:

Կարող է, թվալ թէ այնպիսի հարթությունների համար, Վորոնք չափազանց մոտ են տեղավորված, քան պետք է Վորպեսզի ուշուտդենյան ճառագայթների անդրադարձում կարողանա տեղի ունենալ, անդրադարձումը կարող է կատարվել այն-

պիսի հաբթությաններէց, Վորոնջ տեղավորված են միմյանցից մեկընդմիջ կամ եւ ալելի մեծ հեռավորության վրա։ Սակայն պետք է հիշել, Վոր յեթե հաբթությանները մի ընտանիքի յեն պատկանում, ապա միջանկյալ հաբթությանները նախագես անդրադարձումներ կտան, Վորոնջ ինտերֆերելով միմյանցից մեկընդմիջ կամ եւ ալելի մեծ հեռավորության վրա դնելով հաբթությաններից անդրադարձող ճառագայթների հետ, կամակերպ զերիշիններս։ Դատողության ընթացքը, Վոր Ռապզ-ները կերպակ են նաարիումի քլորիդի-բյուրեղների ստուրկուտուրը վորոշելու համար, ապիւն և Վերն արծաթեղված սկզբունքի կերպակման մի հետաքրքիր իլլուստրացիոն։ Ոգտադրեմելով պալլադիումի անալիզիթից ստացված բյուրեղային ճառագայթները, Վորոնջ ալիքի յերկառությունը հալմասը և 0,58 Å, առաջին կարգի անդրադարձումները նաարիումի քլորիդի 100 և 110 յերեաններից ստացվում են համապատասխանաբեն 50°, 50° և 8, 40° անկյունների տակ։ Սա լավ համաձայնվում է 26 (C տիպը) նկարում ցույց տրված ստուրկուտուրի հետ։ Գարեկի յեր նախատեսել, Վոր առաջին կարգի անդրադարձումը 111 յերեանից պետք է տեղի ունենա 10,4° անկյան տակ, համապատասխանելով հաբթությանների ալելի սերտ տեղավորման, նկատել ունենալով, Վոր ըստ 26 նկարի տարածությունները 100, 110 և 111 հաբթությանների միջև հետևյալ հարաբերությամբ են կապված.

$$1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Սակայն առաջին կարգի անդրադարձումը 111 յերեանի համար յերեան է գալիս 5,20° անկյան տակ։ դա պայցուցում է, Վոր ուլյալ դեպքում տարածությունն անդրադարձնող հաբթությանների միջև քիչ ալելի յե, ճան 100 յերեանի համար։ Այս ֆակը կարելի յե բացատրել միտյն նրանով, Վոր 111 հաբթությանների. դեպքում անդրադարձումը տեղի յե ունենում վոշ թի յուրաքանչյուր հաբթությանից, այլ մեկընդմիջ կանգնած հաբթությաններից։ Տվյալ դեպքում այսպիսի բացատրությունն ընդունելի յե 100 և 110 հաբթությանները պարունակում են միաժամանակ և՛ քլորի, և՛ նաարիումի տառները։ Այս ընտանիքների քլորը հաբթությանները միանդամայն նման են միմյանց, այս պատհառով եւ մեկընդմիջ ընկած հաբթությաններից անդրադարձումն անհնարին եւ Ընդհակառակը, 111 հաբթությանները հերթախանությամբ դրավված են կամ միմիայն քլորի կամ միմիայն նաարիումի տառներիով։ Յերկու տեսակի հաբթությաններն այստեղ ընդմիջում են միմյանց բյուրեղի մեջ։ Քանի Վոր քլորի տառների և նաարիումի տառների անդրադարձնող ընդունակությանները միևնույնը չեն, ընդմիջվող շերտերից անդրադարձող ճառագայթները ինտերֆերելիս լրիվ կերպով չեն մարվում, և մեկընդմիջ կանգնած 111 հաբթությաններից թույլ կերպով անդրադարձած փունջ և ստացվում։ Ռյոնտգենյան ճառագայթները անդրադարձնելու կարողությունը կախված է տառական կշռի մեծությանից։ Նաարիումի քլորիդին նման ստուրկուտուրով կալիումի քլորիդի մեջ անդրադարձնող կարողությունը 111 շերտերից, Վորոնջ միմիայն կալիումով կամ միմիայն քլորով են գրավված, համարյա նույն, և ինչ Վոր նաարիումի քլորիդին, այս կտուր ճառով մեկընդմիջ կանգնած 111 հաբթությաններից ընդհանրապես առաջին կարգի անդրադարձում չի ստացվում։ Այս փաստով հաստատվում է Բրազզ-ների կողմից նաարիումի քլորիդի բյուրեղների ստուրկուտուրը պարզելու համար արած յենթադրությունը։

Ոգտվելով քարադի խաությանից և ավոզադրոյի թվից, կարելի է հաշվել նրա ելեմենտար բլիշի չափները։ Յեթե սրանք հայտնի յեն, կարելի յե վորոշել բյուրեղային ճառագայթի ալիքի յերկարությունը, չափելով այն անկյունը, Վորի

տակ առաջին կարգի անդրադարձումը կատարվում է և կիրառելով (1) հավասարումը հաշվարկման համար։ Ելնմենտար բլիշի չափսերի հաշվումն ըստ բյուրեղի խառ-
թյան կապված է խոշոր անճշտությունների հետ, քանի վոր անկատարելի-
թյանից զերծ մեծ չափսերի բյուրեղները հաղվագյուտ են։ Վորովհետև կալցիում
դոպանում է ըստ ամենաշինի կատարյալ բյուրեղներ, ուրիշ բյուրեղներն հա-
թությունների միջև յեղած հեռավորությունները սովորաբար համեմատում են կա-
լցիտի հետ, վարդեն ստանդարտի հետ։

Կալցիտի համապատասխան նշանակութունը կամայաբար ընդունված է, վա-
րդեն վորոշ ճշտությամբ հայտնի։

Յերբ աստով դառնում է ոչոնտոգենյան ճառագայթների ցրման
կենտրոն, ցրումը կատարվում է կորիզին մերձ ելեկտրոններով։ Աստովի
այս գործողության բացատրությունը կախված է նրանից, թե ինչպես
և ներկայացվում ճառագայթման թեորիան։ Համաձայն ալիքային
թեորիայի ելեկտրոնն եներգիա յն կլանում իր վրա ընկած ճառ-
գայթներից և այն արձակում գնդային ալիքի ձևով, վորն ինտերֆերե-
նով մի ուղղություններում ուժեղանում է, մի այլ ուղղություններում—
մարում։ Յեթե լույսին վերագրենք կորպուսկուլար բնույթ, կարող
ենք ասել, թե ֆոտոններն ընդհարվում են ելեկտրոնների հետ և յետ
են մղվում վորոշ անկյուններով՝ ըստ տվյալ ուղղության հավանակա-
նության աստիճանի, վորը թեկադրվում է ալիքային մեխանիկայի
որենքներով։ Յեթե բյուրեղի յերեսը ուբակոծվում է ելեկտրոնների
փնշով, ապա պարզվում է, վոր ելեկտրոններն անդրադառնում են վո-
րոշ անկյունով և ապիս են դիֆֆրակցիական պատկեր, վորը խիստ
նման է ոչոնտոգենյան ճառագայթների դիֆֆրակցիական պատկերին։
Այս հանգամանքը յերեկ ավելի բանական է դարձնում կորպուսկուլար
մեխանիկանությունը։

Ոչոնտոգենյան ճառագայթների դիֆֆրակցիան բյուրեղով և տե-
տեսանելի լույսի անդրադարձումը հիմնականում նման են միմյանց։
Սակայն վերջինս այնքան էլ հասարակ պրոցես չէ, ինչպես այդ սո-
վորաբար յենթադրում են։

Լաուեի դիֆֆրակցիական պատկերներն ստացվում են, յերբ բյու-
րեղների միջով անցնում է ոչոնտոգենյան ճառագայթների վոչ հոմոգեն
փունջ (այսինքն՝ ալիքի տարբեր յերկարություններ ունեցող ճառ-
գայթներ)։ Անկյունները, վորոնց տակ ճառագայթները պետք է հան-
դիպեն հիմնական հարթություններին, այնպես են ընտրվում, վոր
հարթությունների յուրաքանչյուր ընտանիքից անդրադառնում է
ոչոնտոգենյան ճառագայթների այս կամ այն յերկարության ալիք, և
ստացվում է բարդ դիֆֆրակցիական պատկեր։ Բյուրեղների ոչոնտ-
գենտգրաֆիկ անալիզներում ոգտվում են ոչոնտոգենյան ճառագայթ-
ների միատարր փնշով։ Լավ ձևավորված առանձին բյուրեղը կա-
րելի յն այնպիսի խնամքով կողմնորոշել, վոր անդրադարձումն ապահո-

վարար ստացվի միայն ցանկացած յերեսից: Այս և յեղեւ Ռազդ-ների սկզբնական մեթոդը:

Բյուրեղը կարելի յե սարքել պատվանդանի վրա և այն դանդաղ կերպով պտտել այնպես, վոր դանաղան ելեմենտար հարթությունները գտնվեն անդրադարձման հատուկ անկյան տակ՝ միմյանցից անկախ: Հուլը և Դրբայն ու Շերերն, իրարից անկախ, առաջադրել են մի մեթոդ, վորը կայանում և նրանում, վոր ոչոնադենյան ճառագայթների փունջն անց ե կացվում բյուրեղներեց բաղկացած փոշու մեջ: Այս յեղանակով բյուրեղիկները կողմնորոշված են լինում ամեն ուղղությամբ, այնպես, վոր բոլոր հարթությունները տալիս են անդրադարձում: Դիֆֆրակցիական սպեկտրը կամ նկարահանվում և լուսանկարչական թաղանթի վրա, կամ գործադրվում և խոնացման խուց (կամերա)՝ անդրադարձ փնջի անկյունը և խոտենսիվությունը չափելու համար: Ի հարկե, յերբ դիֆֆրակցիական սպեկտրները գոյանում են միաժամանակ շատ հարթություններից, ստացվում և ըստ ամենայնի բարդ ոչոնադենսգրամ և նրա մեկնաբանումն ավելի դժվարանում ե:

Դրբայ-Շերերի մեթոդն ոգտակար և պարզ կառուցվածք ունեցող բյուրեղներե ուսումնասիրությունների համար, այլև այն դեպքում, յերբ առանձին բավականաչափ մեծ բյուրեղ ստանալը հեշտ չէ:

Ելեմենտար բջիջը յեվ «առածական» ցանցը: Բյուրեղագիտների այն յենթադրությունը, թե բյուրեղը կառուցված և մեծ թվով միանգամայն նույնանման ելեմենտար բջիջներից, լրիվ հաստատված և բյուրեղների ուսումնասիրությամբ ոչոնադենյան ճառագայթների միջոցով: Նլեմենտար բջիջը ներկայացնում և պարալլելապիպեդ և պարունակում և իր մեջ քիմիական մոլեկուլների վորոշակի թիվ: Ընդհանրապես ելեմենտար բջիջի կողերի ուղղությունը համընկնում և առանցքների սխտեմի ուղղություններին, վորոնց հարաբերում են մեծ բյուրեղի յերեսները, իսկ ելեմենտար բջիջի կողերի հարաբերական յերկարություններն ընդհանուր առմամբ հավասար են բյուրեղի յերեսներով բյուրեղազրական անանցքների վրա հատած կտորների հարաբերության:

Այսպես, որինակ, կանոնավոր սխտեմի բոլոր բյուրեղները բյուրեղագիտները հարաբերում են կոորդինատների ուղղանկյուն սխտեմին, և ելեմենտար բջիջը կանոնավոր սխտեմում խորանարդի ձև ունի:

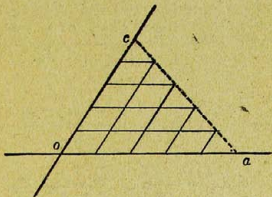
Բյուրեղը կազմված և մեծ թվով այսպիսի ելեմենտար բջիջներից, վորոնք ընդհուպ և միանգամայն որինաչափ կերպով կցված են միմյանց: Նլեմենտար բջիջների զազաթիւնը (նույնպես և կենտրոնները և բոլոր մյուս համապատասխան կետերը) կազմում են կետերի յեռաչափ սխտեմ, վոր մենք անվանում ենք տարածական ցանց:

Կետերը տարածական ցանցի մեջ ընկած են զուգահեռ հարթությունների վանազան շարքերի վրա, և յուրաքանչյուր շարք վորոշ ձևով կողմնորոշված է մյուսի հանդեպ: Հարթությունների յուրաքանչյուր շարք զուգահեռ է Եյուլիդի հնարավոր յերեսներից մեկին: Առումները յուրաքանչյուր ելիմենտար Բլիշի մեջ դասավորված են այնպես, վոր նրանք յավարարում են մի տարածական սիմետրիայի:

Երևանում բջիջներ
ի ձևի հարաբերու-
թյունը բյուրեղագրա-
կան առանցքներին՝
ցույց է տալիս 24
նկարը:

Ցարածական խմբեր
Բյուրեղը կարելի
է կառուցված համա-
բեկ վորոշ ատոմնե-
րից կամ ատոմա-
կան խմբերից, վոր
մենք ելեմենտալ
խմբեր կանվանենք,
Յուրաքանչուր ելե-
մենտար խումբ ճշգ-
րութեամբ նման է
տոյալ բյուրեղի մնա-

ցած ելեմենտար խմբերին և այդ պատճառով պետք է պարունակի տված միացութայն, բոլոր ատոմները: Այսպես, քարաղի ելեմենտար խումբը պետք է բաղկացած լինի մեկ ատոմ նատրիումից և մեկ ատոմ քլորից: Հնդհանրապես ելեմենտար ըջիջը կարող է պարունակել ավելի քան մեկ ելեմենտար խումբ: Ելեմենտար խմբերի դասավորությունը ըջիջում՝ կոչվում է տարածական խմբավորում: Առաջին հայացքից կարող է թվալ, թե ելեմենտար խմբերի դասավորումն ելեմենտար ըջիջում կարող է կատարվել անասհման թվով յեղանակներով: Այդ ճիշտ կլինեք, յեթե հաշվի չառնեյինք այն հանգամանքը, վոր յուրաքանչյուր ելեմենտար խումբ մյուս բոլոր միացած ելեմենտար խմբերի վերաբերմամբ միևնույն ձևով կողմնորոշված պիտի լինի:



Նկ. 24. Բյուրեղի սալաձևաձև ցանցի կազմածը, վարը ցույց է տալիս ելեմենտար բջիջի հարաբերութաւնն առանցքներին. ՁԸ ներկայացնում է բյուրեղի հնարավոր յերեսներից մեկը:

Հաշվումները միջոցով կարելի չեցույց տալ, վոր կարող ե գոյություն ունենալ ընդամենը 230 տարածական խումբ: Գտնված է, վոր բյուրեղներում այդ խմբերից մի քանիսը միայն գոյություն ունեն: Յերը տարածական ցանցն արդեն վորոշված է, հնարավոր է դառնում, համեմայն դեպք տեսականորեն, վորոշել տարածական խումբը:

Աւայժմ ոչոնսզենոգրաֆիկ անալիզի տեխնիկան հասել է այնպիսի կատարելագործման, վոր յերրորդ ինդիքը, վորը վերաբերում է ատոմի դասավորության ելեմենտար խմբի մեջ, կարող է լուծվել միայն ամենապարզ դեպքերի համար:

Բյաւեղ յեմ մոլեկուլի Քիմիկոսին տարածական ցանցի յերկրաչափությունն այնքան չի հետաքրքրում, վորքան մոլեկուլը կազմող ատոմների փոխադարձ կապը: Ըստ կապի բնույթի, մենք կարող ենք վորոշել բյուրեղների յերեք տիպ: Ամենահասարակ տիպը կարելի չի անվանել ատոմական կապի տիպ, վորտեղ յուրաքանչյուր ատոմ հարևան ատոմի հետ կապված է վալենտական ուլթերով: Քանի վոր ատոմը սովորաբար վալենցի վորոշ թիվ ունի, ապա ատոմների տա-

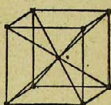
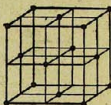
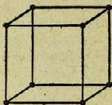
Տիպ A

Տիպ B

Պարզ
խորանարդային ցանց

խորանարդային ցանց
կենտրոնացած յերես-
ներով:

տարածականորեն կենտ-
րոնացած խորանարդային
ցանց:



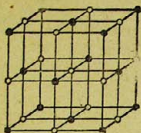
Նկ. 25. խորանարդային ցանցեր:

րածական դասավորումը պետք է համապատասխանի այս թվին: Կապի այսպիսի տիպի մի կատարյալ որինակ է ադամանդի բյուրեղը, վորտեղ ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված է չորս ուրիշ ատոմներով, վորոնք կապված են նրա հետ վալենտական ուլթերով: Այստեղ մոլեկուլի գաղափարն իմաստ չունի, յեթե միայն չընդարձակվի այդ գաղափարն այնչափ վոր նա ընդգրկի բյուրեղն իր ամբողջության մեջ: Ազոտը, վորը պարբերական սխտեմում ածխածնից անմիջապես հետո յե կանգնած, չի կարող կազմել ատոմական տիպի բյուրեղներ, վորովհետև նա չունի հարմար թվով վալենց՝ անընդհատ դասավորում կազմելու համար:

Յերկրորդ տիպը իոնական ցանց է: Նատրիումի քլորիդը կազմում է խորանարդային ցանց, վորի մեջ նատրիումի յուրաքանչյուր իոն շրջապատված է քլորի վեց իոններով, վորոնք նրանից հա-

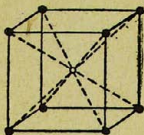
ՏԻՊ C

«Նաաբիումի քլորիդի» տիպի» ցանց:

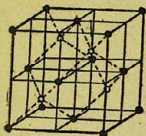


ՏԻՊ D

«Ցիսդրումի քլորիդի» տիպի» ցանց:

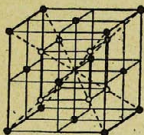


ՏԻՊ E

«Աղամանդի տիպի» կամ «ցինկի սուլ-
ֆիդի» տիպի» ցանց:

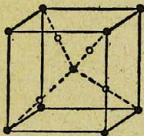
ՏԻՊ F

«Կալցիումի Ֆլուորիդի» տիպի» ցանց:



ՏԻՊ G

«Պղնձի մոնոքսիդի» տիպի» ցանց:



Նկ. 38. Պարանաբրոյի ռատածական ցանցերի դանազան տիպի
կլեմենտար բջիջներ

վասար հեռավորութեան վրա յեն գտնվում։ Նատրիումի և քլորի իոնները գոյգ-գոյգ չեն կապված միմյանց հետ և բյուրեղում նատրիումի քլորիդի մոլեկուլին համապատասխանող վոլինչ չկա։

Իոնական բյուրեղում կապի ուժերն ելեկտրոստատիկ բնույթ ունեն, այնպես, վոր աստեղ յուրաքանչյուր իոնի հետ կապված չե վալենցի վորոշ թիվ։ Մի նշան ունեցող իոնը կարող և շրջապատված լինել զանազան թվով հակառակ նշան ունեցող իոներով։ Ցեղիումի քլորիդում (26. նկ., տիպ D) յուրաքանչյուր իոն շրջապատված և ութ հակառակ նշան ունեցող իոներով, մինչդեռ ցինկի սուլֆիդի մեջ յուրաքանչյուր իոն շրջապատված և չորս հակառակ լիցք ունեցող իոներով (26 նկ., տիպ E և 27 նկ.)։

Բյուրեղների յերրորդ տիպը կարելի յե անվանել մոլեկուլար տիպ։ Նման տիպի բյուրեղները կազմված են մոլեկուլներից, վորոնց միջև գործում են նույն թույլ բնույթի ուժեր, Վան-դեր-Վաալսյան ուժերը, վոր մենք ուսումնասիրեցինք II գլխում։ Նրանց բնույթն ազելի մանրամասնորեն կարգարանվի XVI գլխում։

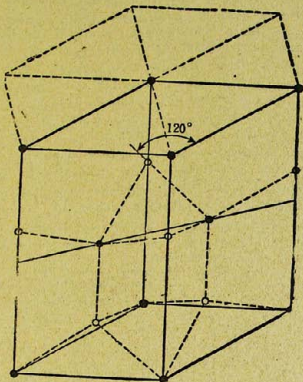
Մոլեկուլար տիպի բյուրեղների որինակներ են ածխածնի դիոքսիդը կարծր վիճակում և սովորական որգանական միացություններից կազմված բյուրեղները։ Իներտ գազերը, ինչպես հելիումը և նեոնը, պետք և գոյացնեն այս տիպի բյուրեղներ¹։

Խառն թիպեր։ Մետաղներից շատերը գոյացնում են բյուրեղային շատ պարզ ցանցեր, վորոնք ելեմենտար բլիթում պարունակում են միայն մոլ մեծ թվով ատոմներ։ Բայց այս դեպքերում ատոմները միմյանց հետ կապ են պահպանում միաժամանակ բոլոր տեսակի ուժերով, վոր մենք քննարկեցինք նախորդ պարագրաֆում։ Միլիցիումի դիոքսիդը բաղկացած և մոլեկուլներից, վորոնք, սակայն, միմյանց հետ մասամբ կապված են վալենտական ուժերով։

Սառույցն ունի բարձր սիմմետրիայի կառուցվածք, վորի մեջ ջրածնի յուրաքանչյուր ատոմը շրջապատված և թթվածնի յերկու ատոմներով, իսկ թթվածինը՝ չորս ջրածնով։ Սակայն այստեղ իոնական ցանց չկա և ըստ յերևույթին գլխավոր նշանակութուն այստեղ ունի ջրածնային կապը։ Դրաֆիտը շերտավոր ցանցի որինակ և։ Այստեղ ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմը շրջապատված և ուրիշ յերեք ատոմներով մի հարթութեան վրա։ Նրանք կազմում են բենզոլական ջրածնազուրկ ողակներից բաղկացած անընդհատ մի ցանց, ճիշտ այնպես, ինչպես ադամանդը ներկայացնում և ջրածնից զրկված ալիֆատիկ մի շղթա։ Դրաֆիտի բյուրեղները բաղկացած են մեկ ատոմի

¹ Մոլեկուլար բյուրեղի տիպի որինակ և կարծր յոզը։ Harris, Mack and Blake, Am. Chem. Soc. 30 1583 (1928)։

հաստութեան շերտերից, թույլ կապով կապված միմյանց հետ: Դրա շնորհիվ առանձին շերտերը հեշտութեամբ սահում են միմյանց վրայով, ինչ վոր ընդունակութիւնն է տալիս գրաֆիտի բյուրեղներին ծառայել վորպէս ոծանելիք (смазка): Յուրաքանչյուր ատոմում մեկ էլեկտրոն, վոր «ազատ» է մնում, բյուրեղին մետաղական հատկութիւնն է տալիս:



Նկ. 27. Յինկի սուլֆիդի (վուրցիտի) էլեմենտար բնիշը: Յինկի իոնները ցույց են տրված կետերով, ծծմբինը՝ շրջաններով: Յուրաքանչյուր իոն շրջապատված է չորս հակառակ նշան ունեցող իոններով: Գծադրել վերին մասի կետազօծերը ցույց են տալիս, թե ինչ ձևով են յերկու էլեմենտար բնիշները և յերկու ուրիշ բնիշների կետերը հանդիպում միմյանց և դրայցնում հեքսագոնալ ուրիշմա: Յինկի սուլֆիդը բյուրեղանում է նաև աղամանդի տիպի ցանցով (Նկ. 26):

Խոնական օառավիղների մեծությունների ազդեցությունը կտոր-դիմացիան քվի վրա: Խոնական բյուրեղների մեջ մենք կարող ենք ճշտութեամբ չափել տարածութիւնը իոնների կենտրոնների միջև: Յեթե յենթադրենք, վոր իոններն ունեն գնդի ձև և նրանք դիպչում են մի-

մյանց, ապա այդ տարածությունը հավասար է յերկու իոնական շա-
ռավիղների դումարին: Ատոմի ստրուկտուրի հիման վրա կարելի
յն մոտավորապես հաշվել ամեն մի իոնի շառավղի հարաբերական մե-
ծությունը: Դրական իոնը շրջապատող բացասական իոնների թիվը
կոչվում է կոորդինացիոն թիվ: Հնարավոր են հետևյալ կոորդինացիոն
թվերը՝ 2, 3, 4, 6, 8 և 12: Ընդունելով իոնները վորպես տարածության
մեջ կանոնավոր կերպով դասավորված գնդեր, կարելի յն տարբեր
կոորդինացիոն թվերի հիմնավորման մեխանիկական պատկեր տալ:
Որինակ, նատրիումի քլորիդում կոորդինացիոն թիվը 6 է, մինչդեռ
ցեզիումի քլորիդի մեջ ցեզիումի կոորդինացիոն թիվն 8 է: 13-րդ
աղյուսակը ցույց է տալիս, վոր ցեզիումի իոնը նատրիումի իոնից
ավելի մեծ է, ուստի և ցեզիումի մի ատոմի շուրջը կարող են տեղա-
վորվել քլորի 8 ատոմ: Բյուրեղի կոորդինացիոն թիվը կախում ունի
դրական իոնի շառավղի հարաբերությունից բացասական իոնի շառա-
վղին և նրա հնարավոր նշանակությունն այնքան ավելի բարձր է,
վորքան այդ հարաբերությունը մոտ է մեկին (տես աղ. 14): 13
աղյուսակ բերված են իոնական շառավիղների նշանակությունները, վոր
հաշվել է Զախարիազենը փորձնական տվյալներից:

13 Աղյուսակ: Իոնների օտապիղծները բյուրեղներում՝ անգստեմ
միավորներով (A): Այստեղ վերաբառագրված է իոնների շառավիղների աղյուսակի
մի մասը, վոր հաշվել է Զախարիազենը, [Zelf. f. Krystallographie, 80, 114 (1931)]:
Այստեղ բերված նշանակություններից բյուրեղի իոնների միջև յեղած հեռավորու-
թյունները հաշվելու համար, բոլոր դեպքերում, բացի ակալական միտաղենների հա-
լոգենիդներից, անհրաժեշտ է ոգտվել որիդինալ աշխատություններում բերված լրա-
ցուցիչ տվյալներից:

	O	S	Se	Te
	1,76	2,20	2,29	2,47
H	F	CL	Br	J
1,36 ¹	1,33	1,81	1,96	2,19
Li	Na	K	Rb	Cs
0,68	0,98	1,33	1,48	1,67
Be	Mg	Ca	Sr	Ba
0,55	0,89	1,17	1,34	1,49
B	Al	Sc	Y	La
0,42	0,79	1,03	1,19	1,30
C	Si	Ti	Zr	Ce
0,38	0,69	0,88	1,07	1,14

Տիպիկ իոնական բյուրեղ գոյացնելու համար իոնները պետք է
ախմահաորիա ունենան: Վորոշ դեպքերում իոններից մեկը դեֆորմվում է

¹) Այդ թիվը վերաբերում է բացասաբար լիցքավորված ջրածնի իոնին:
ԽՄԲ.

պոլարիզովում եւ մյուս իոնի ելեկտրական դաշտի ազդեցութեան տակ եւ դոյանում եւ խառն տիպի ցանց:

Այդպիսի ցանց եւ դոյացնում, որինակ, կադմիումի յոգիւղ: Այս դեպքում կադմիում—իոնների շերտն ընկնում եւ յոգ—իոնների յերկու շերտերի միջև:

Աղյուսակ 13: Կոորդինացիոն թիվը եւ իոնների շառավիղների հարաբերութունը: Ամենամեծ հնարավոր կոորդինացիոն թիվը՝ զբաղւած եւ բացասական իոնների շառավիղների տվյալ հարաբերութեան համար:

Շառավիղների հարաբերու-	Ամենամեծ
թիւնը՝	հնարավոր
$\frac{R+}{R-}$	կոորդինացիոն
	թիվը՝
0,15—0,23	3
0,23—0,41	4
0,41—0,73	6
0,73—1,00	8
1,00	12

Բյուրեղների ճիգիկական հասկոյութները յեւ ստուկսուրը (կառուցը): Բանի վոր վերեւում քննարկված առաջին եւ յերկրորդ տիպի բյուրեղների ատոմների միջև դործող ուժերը մեծ են, կարելի յե սպասել, վորպես կանոն, վոր նրանք կունենան բարձր հալման կետեր, հաճախ նույնպէս մեծ պնդութիւն եւ խզման բարձր դիմադրութիւն: Բյուրեղում մոլեկուլար ցանցի առկայութիւնը սովորաբար յերևան եւ զալիս բյուրեղի փոքր դիմացկունութեամբ եւ հալման կետի ցածրութեամբ: Մետաղների ֆիզիկական հատկութիւններն առանձնապէս սերտ կերպով կապված են տարածական ցանցի ստրուկտուրի հետ: Այսպէս խզման մեծ դիմադրութիւն ունեն այն մետաղները, վորոնց ատոմների դասավորութիւնը համապատասխանում եւ սեղմ ծրարված գընդակների դասավորութեան, ըստ վորում յուրաքանչյուր ատոմ շրջապատված եւ տասներկու ուրիշ ատոմներով: Հնարավոր եւ ամենասեղմ ծրարման յերկու տեսակ, խորանարդային եւ հեքսագոնալ: Հեքսագոնալ տիպի ամենասեղմ ծրարման մեջ իրար հաջորդող շերտերը միմյանց վերաբեմամբ քիչ այլ կերպ են տեղարկված, քան խորանարդային ծրարման մեջ: Յերկաթը մետաղի մի որինակ եւ, վորը կարող եւ գոյութիւն ունենալ մի քանի բյուրեղային մոդիֆիկացիաներով, յերկաթի ատոմները ցածր տեմպերատուրներում դոյացնում են տարածականորեն կենտրոնացված խորանարդային ցանց (նկ. 25): Բարձր տեմպերատուրներում նրանք փոխվում են կենտրոնացված յերեսներով. ցանցի, սակայն յերկաթի մագնիսական հատկութիւնների անհայտացումը բարձր տեմպերատուրներում ամենևին կապված չե բյուրեղի ստրուկտուրի փոփոխման հետ: Ի տեղի ան ցանցի առկայութեան անհրաժեշտ

հետևանքն են մի շարք հետաքրքիր ֆիզիկական և ելեկտրական հատկությունները. այսպես, որինակ, յեթե նատրիումի քլորիդի բյուրեղը կտրենք ըստ 111 հարթության, ապա գոյացող մակերեսները պետք է պարունակեն կամ միմիայն քլորի, կամ միմիայն նատրիումի իոններ և ելեկտրական տեսակետից պետք է շատ անկայուն լինեն: Այս պատճառով նատրիումի քլորիդի բյուրեղների 111 հարթության յերկարությամբ հերձում (կլիվաժ) առաջացնելը անհնարին եւ Շատ հետաքրքրական պիեզոէլեկտրականությունը յերևան են բերում այնպիսի բյուրեղներ, վորոնց ցանցերը գոնե մասամբ իոնական բնույթ ունեն:

Կարող եւ սպավորությունն ստացվել, վոր բյուրեղական մարմինները մեծ կարծրություն ունեն, իսկ ամորֆ մարմինները պետք է պլաստիկ լինեն, բայց այդ յենթադրությունը հաղիվ թե համապատասխանի իրականության: Բյուրեղները հաճախ ավելի հոսուն են, քան ամորֆ նյութերը կամ ապակիները: Հոսունություն մեխանիզմը կարող եւ կայանալ նյութի հալման մեջ բարձր ճնշման տակ, ինչպես այդ տեղի ունի սառույցի դեպքում, կամ թե այն բանում, վոր ատոմների մեկ շերտը սահում ե մյուս շերտերի վրայով: Ամենից լավ կոելի յեն այն մետաղները, վորոնց բյուրեղները մեծ թվով ելեմենտալ հարթություններից բաղկացած տարածական ցանցեր ունեն: Այս հանգամանքի շնորհիվ, խորանարդային սերտ ծրարված բյուրեղն ավելի հոսուն ե, քան սերտ ծրարված հեքսագոնալ բյուրեղը: Մետաղը, մի քանի անգամ կորզանի միջով անցկացնելուց հետո, արդեն կորցնում ե իր կոելիությունը և կորզանով նորից քաշելու համար պետք է վերյեփվի: Կոելիության անկումը հետևանք ե տարածական ցանցի խախտման, վորը տեղի յե ունենում, յերբ ատոմների շերտերը սահում են միմյանց վրայով: Մետաղի ստրուկտուրը քիչ թե շատ ամորֆին ե մոտենում: Յերբ մետաղը վերյեփման պրոցեսում տաքացվում ե, ատոմներն ինքնին խմբավորվում են՝ առաջացնելով համարյա կատարյալ բյուրեղային ցանցեր:

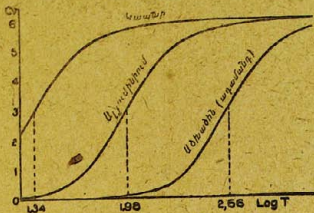
Մոնոքրիստալներ: Պարզ բյուրեղային նյութը սովորաբար բաղկացած ե մեծ թվով փոքրիկ բյուրեղիկներից, վորոնք դարսված են միմյանց մոտ վոչ բոլորովին ընդհուպ և վորոնց ցանցերը կողմնորոշված են պատահական ձևով: Ատոմների շերտերը բյուրեղիկների միջև դոնվում են շատ թե քիչ ամորֆ վիճակի պոլիմաններում: Մետաղի հատկություններն, որինակ, շատ տարբերվում են այն հատկություններից, վորը նա կունենար, յեթե մետաղը բաղկացած լիներ մեկ պարզ, մեծ բյուրեղից: Միանգամայն հնարավոր ե աճեցնել շատ մեծ և արտաքուստ միանգամայն կատարյալ կերպով ձևավորված պարզ բյուրեղներ: Բյուրեղի մակերեսը, մասնավորապես ատոմական կամ իոնական տիպի բյուրեղինը, պիտի ներկայացնե ատոմների շերտ,

վորոնց փոխադարձ ձգողական ուժերը լրիվ հադեցած չեն: Օվիկկին դարգացրել է մի տեսություն, վորի համաձայն նման բյուրեղի մակերեսը պետք է անկալուն լինի և պետք է ծածկված լինի մինչև բյուրեղի ներսը թափանցող մանրիկ նուրբ ճաքերի ցանցով: Ռյոնտգենոգրաֆիկ անալիզի տվյալները վորոշ չափով հաստատում են այս տեսության ճշտությունը: Յեթե այս տեսությունն իրավացի չե, ապա անընդհատ և անխախտ տարածական ցանց ունեցող ամենամեծ մոնոքրիստալը, վոր հնարավոր է ստանալ, պետք է սուբմիկրոսկոպիկ չափսեր ունենա:

Սառն բյուրեղներ: Սառն բյուրեղը կարելի չե բնորոշել վորպես մի բյուրեղ, վորի մեջ ելեմենտար բջիջի միևնույն տեղը կարող է զբաղեցնել յերկու տարբեր ատոմներից (կամ ատոմների խմբերից) վորեն մեկը և յերկու տեսակների բաշխումն ամբողջ բյուրեղի մասնալուծ միանգամայն պատահական է: Այս դիսոլուս արդեն նշվել է քիմիկոսի համար այն բախտավոր հանգամանքը, վոր նյութը բյուրեղանում է սովորաբար մաքուր վիճակում: Գոյություն ունեն մի շարք կանոններ, վորոնք ցույց են տալիս, թե վոր դեպքերում, հակառակ ընդհանուր կանոնի, հնարավոր է խառն բյուրեղի գոյացումը: Նյութերը պետք է ունենան միանման քիմիական կառույց: Նրանք պետք է իզոմորֆ լինեն, ուրիշ խոսքով՝ նրանք պետք է միևնույն բյուրեղային կառույցն ունենան: Յերկու տարածական ցանցերի չափսերը մոտավորապես նույնը պիտի լինեն: Նատրիումի քլորիդը և կալիումի քլորիդը $C 25^\circ$ -ում քիչ թե շատ նշմարելի չափով անգամ խառն բյուրեղներ չեն դոյացնում, վորովհետև վերջին պայմանին նրանք չեն բավարարում: Վորպեսզի լուծելիությունը բյուրեղային վիճակում ունենա զգալի մեծություն, յերկու ցանցերի ելեմենտար բջիջների չափսերի տարբերությունը չպետք է մի քանի տոկոսից ավելի լինի: Սառն բյուրեղների գոյացման պայմաններն ավելի հեշտ են հալման կետի մոտերում: Սառն բյուրեղների հետաքրքիր որինակ են հանդիսանում իզոդիմորֆ նյութերը, իզոդիմորֆ զույգ կազմող յերկու նյութեր ունենում են տարբեր տարածական ցանցեր: Խառն բյուրեղն ունենում է այն նյութի տարածական ցանցը, վորի քանակն իրենում ավելի մեծ է:

¹ Սակայն առանձին դեպքերում շատ դժվար է վորոշել, թե խառն բյուրեղը իսկական լուծույթ է, թե վորոշակի միացությունների յերկօրոշ խառնուրդ: Տես, որինակ, Wachter, J. Am. Chem. Soc. 54, 919 (1932); Phelps and Davey, Am. Inst. of Min. and Met. Eng. Tech. Pub. 443:

րերը, ինչպես յերևում և, միմյանց հետ ընդհանուր վոլինչ շունենա Ստիսյո, յեթե C_v նշանակենք վոլ վորպես տեմպերատուրը ֆունկցիա աչլ վորպես տեմպերատուրը լոգարիթմի ֆունկցիա (նկ. 29), մենք կստանանք կորերի մի ընտանիք, վորոնցից ամեն մեկը կարելի յե համատեղել մյուսի հետ՝ տեղափոխելով նրանց $\log T$ առանցքի յերկայնքով:



Նկ. 29. C_v -կախումը տեմպերատուրից: $C_v - \log T$ գրաֆիկ:

Յեթե Θ -ով նշանակենք ճիարակտերիստիկ տեմպերատուրը, այսինքն այն տեմպերատուրը, վորում $C_v = \frac{1}{2} R$ -ի, ապա մենք կտեսնենք, վոր Θ (տես 15 աղյուսակ) մեծ և փոքր ատոմական կշիռ ու բարձր հալման կետ ունեցող էլեմենտների համար, և փոքր և մեծ ատոմական կշիռ և ցած հալման կետ ունեցող էլեմենտների համար:

15 Աղյուսակ: Θ -ի, այսինքն այն տեմպերատուրի նշանակությունը, վորում $C_v = \frac{1}{2} R$ -ի, մե ջանի նյութերի համար K° -ով:

Կադմի	23	Մոզիկ	24
Թալիում	26	Կադմիում	43
Վոլֆրամ	78	Սիլիցիում	139
Ցինկ	58	Ալյումինիում	97
Գրինի	80	Նատրիում	48
Ցերիա	98	Մագնեզիում	77
Կալցիում	58	Արծաթ	55
Կալիում	23		

Այնտառյան առաջինը մատնանշեց, վոր տվյալ դեպքում մենք գործ ունենք քվանտական կարգի յերևույթի հետ: Եներգիայի բաշխումը կարծի վիճակում՝ արմատական տարրեր և բաշխումից իդեալական գազային վիճակում, վորով զբաղվեցինք II գլխում: Այս տար-

ընթացումը, վերջին հաշվով, գտնե մասամբ, կախված է այն բանից, վոր ասումը չի կարող կինեռիկ կներգիա ձևը բերել այնպես, վոր նրա դիրքը տարածական ցանցում չփոփոխվի և, հետևապես, նա ձևը չբերի նույնպես և պոտենցիալ եներգիա:

Այս պատճառով Մաքսուելի բաշխման որոնքը պետք է այնպես փոփոխվի, վոր վերջին հանգամանքը նկատի առնվի: Յերկրորդ՝ մենք գտնում ենք, վոր կարծի վիճակում եներգիան ձևը է բերվում դիսկրետ քանակություններով կամ քվանտերով: Ատումը կարող է կամ ամենեկին եներգիա չունենալ կամ ունենալ եներգիայի մեկ յերկու և ավելի քվանտեր: Համաձայն քվանտական տեսության՝ ε քվանտը հաստատ է $h\nu$ թվանշան՝ Պլանկի կոնստանտի և հաճախության արտադրյալին՝

$$\varepsilon = h\nu \quad (2)$$

վորտեղ ν ներկայացնում է ատոմի ճոճման հիմնական հաճախությունը տարածական ցանցում: Այս պատճառով ν խառակտորիսիկ կոնստանտ է յուրաքանչյուր էլեմենտի համար: Իսկ իրականում C_v կորի ձևը բավարար կերպով բացատրելու համար անհրաժեշտ է ընդունել, վոր ցած տեմպերատուրներում ճոճման եներգիան, փոխանակ մի հաճախություն ունենալու, բաշխվում է հաճախությունների մի ամբողջ «սպեկտրի» վրա: Մենք կարող ենք պարզորոշ կերպով հասկանալ, թե ինչու բյուրեղների շերմունակությունը տեմպերատուրի փոփոխման հետ պետք է այդպիսի խիստ փոփոխություն կրի, յեթե ուսումնասիրենք շերմական հավասարակշռությունը վորեն գազի և մետաղական ալյումինիումի մի բյուրեղի միջև $K 100^\circ$ -ում, վորտեղ նրա $C_v = \frac{3}{2} R$ -ի Գազի մոլեկուլները միջին կինեռիկ եներգիան բյուրեղի մոլեկուլների նորմալ ուղղությամբ հավասար է $0,7 \cdot 10^{-14}$ էրգի: Մեներգիայի քվանտի ε -ի նշանակությունն ալյումինիումի համար մոտավորապես հավասար է $3 \cdot 10^{-14}$ էրգի: Ակնհայտ է, վոր գազի մոլեկուլների մեծ մասն եներգիայի բավական պաշար չունի, վորպեսզի բյուրեղի ատոմներին հաղորդի թեկուղ մեկական քվանտ եներգիա, մինչդեռ բյուրեղային ցանցի այն ատոմները, վորոնք ունեն մեկ կամ մի քանի քվանտ եներգիա, հեշտությամբ կարող են հաղորդել իրենց եներգիան գազին: Այստեղից հետևում է, վոր եներգիան ինքնընթացիկ անհավասար չափերով է բաշխվում գազի և բյուրեղի միջև: Ատոմների միայն աննշան տոկոսը կունենա եներգիայի նույնիսկ մեկ քվանտ: Ավելի բարձր տեմպերատուրներում, յերբ գազի մոլեկուլների միջին եներգիան քվանտի համեմատությամբ ավելի մեծ է, հաստատվում է եներգիայի հավասար բաշխում, միմիայն վորպես սահմանային դեպք: Յերբ եներգիայի այս հավասար բաշխումը հաստատվում

և, բյուրեղի գրամ-ատոմը պետք է յերկու անգամ ավելի ջերմունա-
կություն ունենա, քան միատոմ գազի մեկ գրամ-մոլեկուլը, քանի վոր
բյուրեղի ատոմները, կիսնետիկ են երգիայի հետ մեկտեղ, ունեն նաև
պատկանցիկ են երգիայի, իսկ հալմասար բաշխման սկզբունքը վերաբերում
է են երգիայիների աղ յերկու տեսակներին:

Քվանտային մեխանիկայի յեղրակացությունների համաձայն,
քվանտային դերո վիճակում ատոմը պետք է $\frac{1}{2}$ հն են երգիայի ունենա-
րանի վոր մենք չափում ենք միայն են երգիայի փոփոխությունը, ապա
վերլուծելով բյուրեղի ջերմունակության լանգիրը, մենք կարող ենք
այս մեծությունը հաշվի չառնել:

Մի Բանի եմպիրիկ արեւաչափություններ C_p -ի և C_v -ի տարբե-
րությունը կարծր նյութերի համար կարելի յէ հաշվել կարծր մար-
մինների վիճակի հալմասարումից: Այս տարբերությունը կարծր ելե-
մենտների մեկ գրամ-ատոմի համար, սովորաբար, հալմասար և մի քանի
տասնորդական կալորիաների, այսինքն՝ գալի չափով պակաս, քան
գազի մեկ մոլի համար:

Քանի վոր շատ ելեմենտների համար ատոմական ջերմությունը
25°-ում մոտավորապես հալմասար և 6,2 կալ-ի, ապա ուլթի մեջ և
մնում Դյուլոն գի և Պըտի մոտավոր կանոնը, վորի համաձայն
 C_p -ն կարծր վիճակի ելեմենտների համար, սովորաբար, հալմասար և
6,2 կալ-ի Իոնական տիպի բյուրեղներ գոյացնող միացությունների
համար մենք ունենք Կոպլի կանոնը, վորի համաձայն միացության
ջերմունակությունը հալմասար և առանձին բաղադրիչ ելեմենտների
ջերմունակությունների գումարին:

Կոպլի կանոնը կիրառելիս անհրաժեշտ է գործադրել C_p -ի
հատուկ նշանակություններ մի քանի ելեմենտների համար: Այդ նշա-
նակությունները բերված են 16 աղյուսակի մեջ:

16 Աղյուսակ C_p -ի նշանակությունները Կոպլի կա-
նոնի կիրառման համար:

Ելեմենտ	C_p	Ելեմենտ	C_p
Զրոծին	2,3	Բթվածին	4,0
Լիթիում	3,8	Ֆլուոր	5,0
Բոր	2,7	Ֆոսֆոր	5,4
Ածխածին	1,8	Մծումը	5,4

Մոլեկուլար տիպի բյուրեղների համար Կոպլի սրենքը լավ չի
արդարանում: Մի քանի յերկատոմ մոլեկուլներ, որինակ՝ ջրածնի մո-

լեկուկները, համանարար պտուտային շարժումներ¹⁾ են անում բյուրեղի մեջ, մինչ վորոշ աստիճան այնպես, ինչպես զաղային վիճակում: Մոլեկուլների մեծ մասի համար տարածական ցանցը չափազանց կոշտ և պտուտային շարժումներ թույլատրելու համար և նրանք ալյասերվում են աստանման շարժումներին:

Կարծր մալեմիսների ցրվելու ձգումը (Escaping tendency): Կարծր մարմինները նույնպես, ինչպես և հեղուկները, ունեն գործողություն զորոշում ճնշում: Գործողացման կամ ինչպես հաճախ այս դեպքում ասում են, սուբլիմացիայի մեխանիզմի մասին կարելի է խոսել կինետիկ թեորիայի տեսակետից ճիշտ այնպես, ինչպես արվում է այդ հեղուկների համար: Սուբլիմացիայի ջերմությունը մոլեկուլի տարածական ցանցից անջատելու աշխատանքն է: Վորպես կանոն՝ կարծր մարմինների գոլորշիների ճնշումը խոշոր մեծությունների է: Դրանում Բորնը խոսքին տիպի բյուրեղների ցանցի ենթադրանք՝ վերջում է վորպես բյուրեղի սուբլիմացիայի ջերմություն, յերբ բյուրեղն անցնում է գործող վիճակը և տալիս է աղատ իոններ՝ դիրոյական ճնշման տակ, այսինքն այն պայմաններում, յերբ իոնները մեկը մյուսից հեռացված են անվերջ մեծ տարածությանը: Կարծր մարմիններին՝ լուծույթի մեջ անցնելու տենդենցը ջրման տենդենցի մի ուրիշ արտահայտություն է:

Ն Ն Դ Ի Ի Ն Ե Բ

1. Նատրիումի քլորիդի խտությունը հավասար է 2,163: Օրգրաչափապես փոխելի հիման վրա (20 նկ.) հաշվել ամենաստոր մոտեցման տարածությունը քլոր և նատրիում իոնների միջև:

2. 36 նկ.-ը ներկայացնում է ելեմենտար բլիշ, Բլլի յերեսների, կոզերի և զաղաթների վրա գտնվող ատոմները շրջապատված են հարևան ելեմենտար բլիշներով, և ընդունված է հաշվել վոր այս ատոմները միայն մասամբ են պատկանում նկարում պատկերված բլիշին: Օւյց տալ, վոր ըստ հաշվման այսպիսի յեղանակի՝ նատրիումի քլորիդի ելեմենտար բլիշը պարժեռակում է նատրիումի և քլորի յորսակաւ ատոմ Բլլիշ ինչ տարածական չափսեր ունի:

3. Նատրիումի քլորիդի բյուրեղագրական առանցքները կարելի է ընտելայնպես, վոր նրանք ելեմենտար բլլի յերեսներին ուղղահայաց լինեն: Բոլոր յերեք առանցքների վրա յերեսներով հասված կտրերը չափվում են միևնույն միավորներով, Հոյվել 100, 110 և 111 հարթություններին համապատասխանող ատոմական շերտերի հեռավորությունները միմյանցից:

4. Մոնոքրիստալի պլանալեյան հառադալիների փնշի համար տալին կարգ տնդրագրվումը նատրիումի քլորիդի բյուրեղի 100 յերեսից ստացվում է 36° անկյան տակ՝ Վերջան է պլանալեյան հառադալիների ակիդի յերկտությունը:

5. Վորոշել թե ցեղիումը քլորիդի բյուրեղների 100, 110 և 111 յերեսները միայն մեկ տեսակի ատոմներից են բաղկացած, թե միաժամանակ պարունակում են յերկու տեսակի ատոմներ:

¹⁾ Pauling, Phys. Rev., 36, 444 (1930):

6. 13. աղյուսակում բերված խոնավան շառավիղները մեծություներով հաշվել ցեղիումի քլորիդի ելիմինատոր բջիկ չափանքը:

7. Կոպպի կանոնի հիման վրա հաշվել տեսակարար ջերմությունները հետևյալ նյութերի համար. K_2SO_4 , $CaCO_3$, առաույց, C_3H_8 :

8. Ոգտվելով Գյուլոնգի և Պլանի ունեցիկ՝ հաշվել նատրիումի, պղնձի, կապարի և պլատինի տեսակարար ջերմությունը ծավալի միավորի (1 սմ³) համար մնայուն ճնշման տակ:

9. Մնայուն ճնշման տակ արծաթի ջերմունակության համար դոյուկյուն ունեն հետևյալ տվյալները.

մեկ գրամ-ատոմի համար	$T^{\circ}K$	մեկ գրամ-ատոմի համար	$T^{\circ}K$
0,70	25	5,80	180
1,50	40	5,00	160
3,00	55	5,77	190
3,80	70	5,93	235
4,70	85	6,06	265
4,80	100	6,05	295

Գնել C_p -ի կախման կարը անմղերատուրից: Գրաֆիկ ինտեգրման վարեն յեղանակով վորոշել ջերմության քանակությունը, վորն անհրաժեշտ է մեկ գրամ-ատոմ արծաթը 0°-ից մինչև 298° տաքացնելու համար: Յեթի կարը գծենք քառակուսիների բաժանված թղթի վրա, ոպտ կորով պարփակված մակերեսը կարելի յե հեռավորումը վորոշել՝ հաշվելով վանպակների թիվը:

10. Արծաթի վերաբերյալ տվյալներն անցկացնել $C_p - \log T$ գրաֆիկի վրա Ոգտվելով 13 աղյուսակի Թ-ի մեծությունից, դանել C_p -ի նշանակությունները կապարի համար՝ 9 խնդրում, արծաթի համար ոված անմղերատուրի պայմաններում:

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ՈՐԵՆՔԸ

Բոլոր յերևույթներից, վորոնց հետ գործ ունի քիմիան, ամենից լավ ուսումնասիրված են հավասարակշռության յերևույթները: Այս պնդումն արդարացի չէ, վորովհետև մենք կարող ենք ձևակերպել հավասարակշռության երգակտ քանակական որոնքները, և նույնիսկ յեթե հավասարակշռությունը հասած չէ, մենք կարող ենք վստահությամբ վորոշել, թե սխտեմում դիտվող վիճակը հաշվածից ինչ ուղղությամբ և շնդվում: Միևնույն որոնքները կիրառելի չեն ինչպես քիմիական հավասարակշռության ընդհանուր դեպքի՝ քիմիական դարձելի ռեակցիաների հավասարակշռության, նույնպես և պարզ հավասարակշռության, վոր տեղի ունի մաքուր նյութի հեղուկի և գոլորշու միջև: Այդ պատճառով նպատակահարմար է հավասարակշռության յերևույթների քննարկումն սկսել քիմիական հավասարակշռության ընդհանուր դեպքից: Քիմիական հավասարակշռության դադարի իմաստն ամենից հարմար է պարզաբանել ախդիկ դարձելի ռեակցիաների վարքի քննարկմամբ:

Հավասարակշռությունը դարձելի ռեակցիաների մեջ: Յենթադրենք, թե մենք ունենք մի շարք ապակյա փակ խողովակներ, վորոնք պարունակում են գազային ջրածին և կարծր յոդ: Մի քանի այսպիսի խողովակներ ևս թող լցված լինեն մաքուր գազային յոդաջրածնով: Բոլոր այս խողովակները տեղավորված են համապատասխան տեմպերատուր ունեցող թերմոստատի մեջ, վորտեղ նրանք պահվում են յերկար ժամանակ: Այդ ժամանակն անցնելուց հետո բոլոր խողովակները բաց են արվում և նրանց պարունակությունն անալիզվում ևս: Պարզվում է, վոր նրանցից յուրաքանչյուրի մեջ այժմ գտնվում են բոլոր յերեք նյութերը—գազային ջրածին, կարծր յոդ և գազային յոդաջրածին: Քանի վոր փորձի սկզբում, առաջին խողովակների մեջ այս նյութերից մացված էյին տարեք քանակներ, փորձից հետո նրանց քանակները տարբեր խողովակների մեջ տարբեր կլինեն: Այնուամենայնիվ պարզվում է, վոր բոլոր դեպքերում, յոդաջրածնի ճնշման քանակուսու-

հարաբերությունը ջրածնի ճնշման՝ ներկայացնում և հաստատուն մի մեծություն:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}} = K \quad (1)$$

Խողովակների առաջին սերիայի մեջ տեղի չեն ունեցել հետևյալ ռեակցիան՝



Յերկրորդ սերիայում տեղի չեն ունեցել հետևյալ ռեակցիան՝



Խողովակներից և վոչ մեկում ռեակցիան չի ընթացել մինչև վերջը, վորտեղից ակնհայտորեն բխում է, վոր մենք գործ ունենք դարձելի մի ռեակցիայի հետ, վորն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝



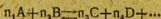
Վերը բերված (1) հավասարումը մասամբի մերզոմմոն որեմբի մաթեմատիկական արտահայտությունն է՝ կիրառված քննվող ռեակցիային, իսկ K հավասարակշռության կոնստանտն է:

«Մասսաների ներդրում» արտահայտությունը ճիշտ չի արտահայտում իրողությունը, վորովհետև կարծի յողի մասսան հավասարակշռության վրա վոչ մի ազդեցություն չի դրածում, քանի դեռ կարծի յող կա ներկա և հավասարակշռության կոնստանտի հետ ուղղակի կապված են միայն գազերի պարբերալ ճնշումները: «Մասսաների ներդրում» արտահայտությունը մնացել է դեռ տալ ժամանակից, յերբ հավասարակշռությունը սահմանող գործոնները՝ մասին գոյություն ունեյին միայն շատ անորոշ պատկերացումներ: Բերթոլեն առաջիններից մեկն և յեղել, վորն ըմբռնել է, թե ռեակցիաները կարող են դարձելի լինել: Արդեն 18-րդ դարի վերջին նա հայտնել է տալ կարծիքը, թե նատրիումի կարբոնատի շերտերի գոյությունը կարելի էլլիներ բացատրել, յեթե հաստատված լիներ, վոր նատրիումի կարբոնատն անջատվում է ծովային ջրում՝ կալցիումի կարբոնատի բավական մեծ մասայի ներկայությամբ: Դժբախտաբար Բերթոլեն դեռ հետ միասին կարծում էր, վոր ելեմենտները, միացություններ դոյացնելու համար, միանում են վոչ միայն քանակական հարաբերություններով, այլ վոր այդ հարաբերությունները կարելի յի փոխել կամայականորեն, յեթե ռեակցիայի մեջ մուծվող ելեմենտների քանակությունները փոխվեն:

Այս առթիվ նա վեհի մեջ մտավ Պրուստի (Proust) հետ, և քիմիական հավասարակշռության Բերթոլենի շոյափած կարևոր խնդիրը անու-

շաղիւր թողնվեց ու մնաց բոլորովին չպարզված մինչև այն ժամանակ, յերբ Գուլդերբըրը և Վաադեն (1867) տվին մասսաների ներգործման որոնքի ձևակերպումը, վորը հիմնականում համընկնում և վերն առաժի հետ:

Ռեակցիան յողի և ջրածնի միջև ներկայացվեց վորպես քիմիական հավասարակշռության որինակ, բայց փորձով հաստատված է, վոր բավական մեծ թվով դարձելի պեակցիաների համար հավասարակշռության պայմաններն արտահայտվում են (1) հավասարման նման հարաբերությամբ: Ավելի ընդհանուր դեպք լուսարանելու համար յնթադրենք, թե մենք դործ ունենք հետևյալ դարձելի պեակցիայի հետ.



Վերսեղ հավասարակշռության պայմանն է՝

$$\frac{P_C^{n_3} \cdot P_D^{n_4}}{P_A^{n_1} \cdot P_B^{n_2}} = K \quad (2)$$

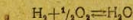
Պետք է նկատել, վոր պեակցող գազերի ստեքիոմետրիկ գործակիցները՝ քիմիական պեակցիայի (2) հավասարման մեջ հանդես են գալիս վորպես պարզիալ ճնշումներն առիմամտացույցե: Յեթե պեակցիայի մեջ մտնող նյութերից մեկը մաքուր կտրծը՝ մարմին է կամ, հեղուկ, ապա մենք կարող ենք ընդունել, վոր (2) հավասարման մեջ նա մտնում է վորտես միավորի հավասար արտադրիչ: Ընդունված է և՛ կարևոր է հիշել այդ, վոր քիմիական պեակցիայի հավասարման աջ մասում մասնակցող նյութերի պարզիալ ճնշումները պետք է գրել մասսաների ներգործման որոնքի արտահայտության համարիչում, իսկ ձախ մասում գրված նյութերի պարզիալ ճնշումները՝ հայտարարում: Միաժամանակ անհրաժեշտ է նշել, վոր (2) հավասարումը խտորեն կիրառելի չէ միայն ցած ճնշումների համար, վորոնց տակ գազային նյութերը ճշտությամբ հետևում են գազային որոնքներին:

Համազվելու համար, վոր իրոք հավասարակշռության վիճակը հասած է, անհրաժեշտ է յերկու սերիա փորձեր կատարել, ինչպես այդցույց տրվեց ջրածնի և յողի պեակցիայի համար: Փորձերի առաջին սերիայում պեակցիայի մեջ են մտնում քիմիական հավասարման ձախ մասում նշված նյութերը, իսկ յերկրորդ սերիայում՝ հավասարման աջ մասում նշված նյութերը: Ինչպես ընդունված է այսել, հավասարակշռությանը մոտեցվում է շերկու կողմից: Յեթե փորձերի առողությունն անբավարար է հավասարակշռություն ստեղծելու համար, ապա առաջին սերիայի փորձերից ստացված կոնստանտը K պետք է փոքր մեծություն ունենա, քան թե յերկրորդ սերիայի փորձերից հաշվածը:

Յեթն փորձերի յերկու շարք չի արվել, այլ միակողմանի մոտեցում ե յեղել հաժաարակշռությանը, ուղա զանդաղ ռեակցիաներում, վորոնց ընթացքի համար բավական չեղիար ժամանակ չի արվել, կարող ե վորպես հաժաարակշռական ընդունվել մի վիճակ, վորն իրականում հաժաարակշռությունից շատ հեռու չի:

Շատ ռեակցիաներ դարձելի չեն յերևում: Նրանցից մի քանիսն, իրոք, ընթանում են միայն մի ուղղությամբ՝ վորպես որինակ, կարելի չի բերել կրեկինդի պրոցեսում, բարձր ածխաջրածինների անդաման ռեակցիայով նավթից զադուլին դոյանալը: Ուրիշ ռեակցիաներ ընթանում են այնքան լրիվ (K շատ մեծ թվական նշանակութուն ունի), վոր հաժաարակշռական վիճակում անհնար ե լինում վերցրած նյութերից հեռքեր անգամ գտնել:

Այսպես ե



ռեակցիան 500° -ում:

Ռեակցիան կարող ե ընթանալ այնքան զանազա, վոր հաժաարակշռական վիճակի համեմել զգվարանա: Այսպիսի ռեակցիաները սովորաբար կարելի չի արագացնել՝ տեմպերատուրը բարձրացնելով կամ համապատասխան կատալիզատուր մացնելով: Կատալիզատուրը չի կարող փոխել հաժաարակշռության մեջ առկա նյութերի հարաբերական քանակությունները: Նա միայն կրճատում ե հաժաարակշռության հասնելու համար անհրաժեշտ ժամանակը:

Մաքուր նյութեր: Հաժաարակշռության դոյությունը զանազան տեսակ մոլեկուլների միջև բարդացնում ե «մաքուր նյութ» գաղափարի սահմանումը: Մաքուր նյութը մենք այլևս չենք կարող սահմանել վորպես միևնույն տեսակի մոլեկուլներից կազմված նյութ: Այսպես, ջրի դոյուլին, բացի H_2O մոլեկուլներից, անկասկած պարունակում ե նույնպես չնչին քանակությամբ (H_2O)₂ մոլեկուլներ ե, ըստ յերևույթի, ալիլի բարձր պոլիմերներ: Չնայած դրան, նա մաքուր նյութ ե ներկայացնում, վորովհետև տարբեր տեսակի մոլեկուլների միջև հավասարակշռությունը հաստատվում ե արագ. H_2O մոլեկուլների հեռանալուց հետո, անմիջապես, նրանց փոխարեն, պոլիմեր մոլեկուլների քայքայման հետևանքով, առաջանում են նոր H_2O մոլեկուլներ ե դուրըն յերևում ե այնպես, ինչպես նա կլինել, յեթե բաղադրած լիներ միայն H_2O մոլեկուլներից: Հեղուկ ջուրը պարունակում ե վոչ միայն պարզ մոլեկուլների զանազան պոլիմերներ, այլև. ջրածին ե հիդրոքսիլ խոնների Բայց շնորհիվ այն հանգամանքի, վոր քուր-այս տարբեր տեսակի մասնիկները միմյանց միջև ե H_2O մոլեկուլների հետ գտնվում են հաժաարակշռության մեջ, հեղուկ ջուրը, այնպես

ինչպես և գոլորշին, բոլոր այն ռեակցիաներում, վորոնց մեջ մասնակցում են H_2O մոլեկուլները, պահում է իրեն վորպես մաքուր նյութ:

Ջրածնի, թթվածնի և ջրի գոլորշիների խառնուրդը 25° -ում մաքուր նյութ չէ հանդիսանում նույնիսկ այն դեպքում, յեթե ջրածինը և թթվածինը վերցված են ստեքիոմետրական հարաբերությամբ, վորովհետև ռեակցիան ջրածնի և թթվածնի միջև չափազանց դանդաղ է ընթանում, վորի շնորհիվ հավասարակշռությունը չէ կարող հաստատվել: Բայց շատ բարձր տեմպերատուրաներում, վորոնցում ջրային գոլորշու հետ հավասարակշռության մեջ են գտնվում նկատելի քանակությամբ ջրածին և թթվածին, խառնուրդը պահում է իրեն վորպես մաքուր նյութ այն ռեակցիաների համար, վորտեղ մասնակցում է ջուրը, բայց ինչպես, վոչ այն ռեակցիաների համար, վորոնց մեջ մասնակցում են ջրածինը կամ թթվածինը:

Մրա նման՝ որթո—և պարաջրածնի խառնուրդներն իրենց վորոշ հատկություններով հանդես են գալիս իբրև մաքուր նյութեր, մինչդեռ ուրիշ դեպքերում, յերկու տեսակի մոլեկուլների միջև հավասարակշռությունն արագորեն հաստատվելու համար անհրաժեշտ է կատալիզատորի ներկայություն:

Դալանմի որեմբը գազերի խառնուրդի համար: Միմյանց հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող գազերի խառնուրդի հետ դործ ունենալիս, Դալտոնի որենքը (II գլ.) հարմար է արտահայտել այլ ձևով: Տվյալ գազի մոլար բաժինը գազերի խառնուրդում վորոշվում է վորդես նրա մոլերի թվի՝ և ներկա գտնվող բոլոր գազերի մոլերի ընդհանուր թվի հարաբերությամբ: Դադային մի խառնուրդում, վորը բաղկացած է A գազի n_A մոլից, B գազի n_B մոլից, և այլն, A գազի մոլար բաժինն է N_A , B գազինը՝ N_B և այլն. այդ բաժինները վորոշվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}, \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots}; \quad (3)$$

$$N_A + N_B + \dots = 1 \quad (4)$$

Համաձայն Դալտոնի որենքի ունենք՝

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}, \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} \text{ և այլն.} \quad (5)$$

նույնպես և՛

$$P = p_A + p_B + \dots$$

վորտեղ P խառնուրդի ընդհանուր ճնշումն է: Յեթե (5) հավասարումից տեղադրենք պարզիալ ճնշումների նշանակությունները (6) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$P = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \dots \quad (6a)$$

Յեթե այժմ (5) հավասարումներից յուրաքանչյուրը բաժանենք (6a) հավասարման վրա, կստանանք Դալտոնի որոնքը, արտահայտված նոր ձևով՝

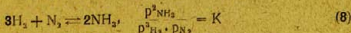
$$\frac{p_A}{P} = N_A, \quad \frac{p_B}{P} = N_B, \quad (6b)$$

կամ

$$p_A = N_A P, \quad p_B = N_B P \quad (7)$$

Ռեակցիաների «յիլանմի» հաշվումը: Ցույց տանք, թե ինչպես պետք է հաշվել հավասարակշռության մեջ գտնվող գազերի թանաքները մի սեակցիայի համար, զորի K -ի նշանակությունը ազատ է:

Գնենք ամոմակայի գոյացման սեակցիան երևանաներից՝



Յենթադրենք, թե մենք վերցրել ենք 3 մոլ ջրածին և 1 մոլ ազոտ: Գոյացած ամոմակայի մոլերի թիվը նշանակենք $2x$, իսկ հավասարակշռության հաստատվելուց հետո ընդհանուր ճնշումը՝ P : Այդ դեպքում հավասարակշռության վիճակում մենք կունենանք՝

$$2x \text{ մոլ } NH_3, \quad p_{NH_3} = \frac{2x}{4-2x} \cdot P$$

$$3-3x \text{ մոլ } H_2, \quad p_{H_2} = \frac{3-3x}{4-2x} \cdot P$$

$$1-x \text{ մոլ } N_2, \quad p_{N_2} = \frac{1-x}{4-2x} \cdot P$$

4 — $2x$ մոլերի ընդհանուր թիվը

Տեղադրելով (8) հավասարման մեջ գազերի պարբիայի ճնշումները, արտահայտված իրենց մոլեր բաժիններով և խառնուրդի ընդհանուր ճնշումը (Դալտոնի որոնքը), կստանանք՝

$$\frac{\left(\frac{2x}{4-2x} P \right)^2}{\left(\frac{3-3x}{4-2x} P \right)^3 \left(\frac{1-x}{4-2x} P \right)} = K \quad (8a)$$

Անհրաժեշտ գործողությունները կատարելուց հետո՝ կստանանք՝

$$\frac{4x^2 (4-2x)^2}{27 (1-x)^3 P^2} = K$$

Այսպիսի հավասարումները սովորաբար հարմար և վճակ կիրառելով հաշվարկում

կան մերձեցման մեթոդը: Առաջին տեղադրման համար պետք է ազատել λ -ի կամայա-
րեն ընտրած մեծությամբ, բայց հաջորդական վերահաշվումների պրոցեսը կարելի
յե կընտանել, յեթե λ -ի առաջին նշանակությունն ընտրելիս՝ ընթերցողը ղեկավարվի
հետևյալ կշռադատումով: Յեթե K -ն փոքր կատարակ է, λ -ը պետք է մոտ լինի զե-
րոյի, ընդհակառակն, յեթե K -ն մեծ թիվ է, λ -ը մոտ է մեկի: Յենթադրենք,
 $K = 0,001$, Յեթե $P = 1$, ապա տեղադրելով $\lambda = 0$, փակագծերում դրված արտահայ-
տությամբ մեջ կստանանք առաջին մոտավորությամբ:

$$\frac{64\lambda^3}{27} = 0,001$$

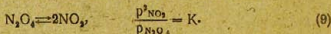
ժողովելից $\lambda = 0,02$: Այժմ $\lambda = 0$ փոխարեն տեղադրելով ստացված $\lambda = 0,2$ մեծությա-
նը, յերկրորդ մոտավորությամբ կստանանք՝

$$\frac{4\lambda^3(4 - 0,04)^3}{27(1 - 0,02)^4} = 0,001, \quad \lambda = 0,0199$$

$$2\lambda = 0,0398 = \text{մոլ } \text{NH}_3.$$

Սովորաբար յերկրորդ մոտավորությամբ կարելի չե բավականանալ: Բիշ փորձ-
վելով նման հաշիվներում, ընթերցողն անկասկած բավական համալիրաւն ձեռք կրե-
րի: Նպատակահարմար է կազմել աղյուսակներ, վերտեղ կարելի լինի համեմատել
հաշվելու համար վերցրած և ստացած λ -ի նշանակությունները, վերպետի համոզվել
թե վերջան արագությամբ կարելի չե մատենալ ճիշտ լուծման:

Դիսսոցիանս ռեակցիաների հավասարակշռության համար, որինակ՝



հաշվումները կատարվում են նույն յեղանակով: Ընդունենք, վեր մենք վերցնում
ենք 1 մոլ նյութ, չդիսսոցված վիճակում: Նա մասամբ դիսսոցվում է և վերցրած
նյութի ու դիսսոցումից առաջացած նյութերի միջև տեղեփում է հավասարակշռու-
թյան: Յեթե վերցված նյութի դիսսոցված մասը նշանակենք α (դիսսոցման աստի-
ճան), կստանանք՝

$$\frac{1 - \alpha \text{ մոլ } \text{N}_2\text{O}_4}{2\alpha \text{ մոլ } \text{NO}_2}$$

$$1 + \alpha \text{ մոլերի ընդհանուր թիվը}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P, \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P:$$

Տեղադրելով (9) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$\frac{4\alpha^3 P}{1 - \alpha^2} = K \quad (10)$$

Խճամակցություն Բիմիական ռեակցիաներում (Driving Tendency):
Բիմիան ուսումնասիրող յուրաքանչյուր վոք նկատելի է, վոր վո-
րոշ ռեակցիաներ կատարվելու ավելի մեծ տենդենց ունեն ջան մյուս-
ները: Յեթե ռեակցիան բնորոշվում է ընթանալու շատ մեծ արագությամբ
(driving tendency), ապա, միանգամ սկսված լինելով, նա ընդունակ է

տառջ գնալ շատ ուժգին, ստանալով պայթման բնույթ։ Նման
ռեակցիաների որինակ կարող են ծառայել ռեակցիան քլորի և ջրածնի
միջև և նիտրոգլիցերինի քայքայումը։ Պետք է իմանալ, վոր իրական-
նում հնարավոր են միմիայն այն ռեակցիաները, վորոնք տեղի չեն
ունենում ինքնաբուռն կերպով։ Յեթե վորեն ռեակցիա չունի այդ-
պիսի տենդենց, ապա նա բոլորովին տեղի չի ունենա։ Այնուհետև
յեթե դարձելի ռեակցիան ընթանալու մեծ տենդենց ունի, ապա նա
կընթանա մինչև յիսնյութերի կատարյալ սպառումը։ Հավասարակը-
նության կոնստանտը շատ մեծ թվական նշանակություն է ունենում,
յեթե ռեակցիայի մղման տենդենցը ձախից աջ (ըստ հավասարման)
մեծ է։ Նմանապես ասում են ռեակցիան ընթանալու փոքր տենդենց
ունի, յեթե նրա հավասարակշռության կոնստանտը մոտ է գերոյի
Վերջապես, յեթե ռեակցիան մեծ տենդենց ունի, ապա, գոնե տեսա-
կանորեն, կարելի չե ուղտազործել այն՝ աշխատանք ստանալու համար
Սովորաբար, յեթե ռեակցիան տեղի չե ունենում բաժակում, նրանից
չի կարելի մեխանիկական աշխատանք ստանալ։ Բայց յեթե բաժակի
մեջ լցվի համապատասխան լուծույթ և նրա մեջ ընկղմվի յերկու տա-
բեր մետաղներից պատրաստված լարեր, ապա՝ փակելով շղթան հա-
զորդիչով, մենք կարող ենք ստանալ էլեկտրական հոսանք, վորով
էլեկտրամոտորը կարելի չե շարժել։ Անխաջածինների ռադիոակտիվ
ընթանալու մեծ տենդենց ունեցող ռեակցիա չե, վորն ավտոմոբիլների
համար շարժիչ ուժ է մասնակարարում։

Փորձը ցույց է տալիս, վոր քիմիական ռեակցիայի ընթանալու
տենդենցի և նրա տված աշխատանքի քանակի մեջ գոյություն ունի
վորոշ հարաբերություն։ Վերջան մեծ է այդ տենդենցը, այնքան շատ
աշխատանք կարող է տալ ռեակցիան, բայց յաւաքամայաւ ռեակցիայի
համար գոյություն ունի առաջնային վորոշ մագնիսում, վորը կարող է
նա՝ տալ ամենամագնասված պայմաններում։ Յեթե ռեակցիայի ընթաց-
քը կապված է վորոշ մեխանիզմի աշխատանքի հետ, այնպես, վոր նա
չի կարող ընթանալ առանց աշխատանք կատարելու (որինակ՝ յեթե
աշխատանքը կատարվում է զարկանակա՞ն ելմանտում), ապա մինչև
վորոշ սահման մեծացնելով այն գիմագրությունը, վոր պետք է հաղ-
թահարի մեխանիզմը, կարելի չե ռեակցիան կասեցնել և նուսխիկ
ստիպել, վոր նա ընթանա հակառակ ուղղությամբ։ Վերջինիս կարելի
չե համել, յեթե մեխանիզմին միացնենք արտաքին եներգիայի աղ-
բյուր։ Յեթե ռեակցիան արդեն հասել է հավասարակշռության գրու-
թյան, ապա այդ պայմաններում նրա ընթանալու տենդենցը հավա-
սար է գերոյի, և պարզ է, վոր նա չի կարող աշխատանք կատարել։

Թերմոդինամիկայում գոյություն ունի յերկու ելագիտ տարրեր
տեսակետներ։ Ինժեների համար ռեակցիայի ընթանալու տենդենցը

հետաքրքրութիւնն է ներկայացնում, վերովհետեւ նրանով նա կարող է հաշվել այն աշխատանքը, վոր կարող է տալ ռեակցիան: Համեմատաբար քիչ թվով ռեակցիաներ են ընթանում այնպես, վոր կարելի լինի նրանց ուղղակի ոգտագործել մեխանիկական աշխատանքի համար: Ռեակցիայի ընթանալու տեղեկները քիմիկոսին հետաքրքրում է իմանալու համար, թե վոր չափով լրիվ կընթանա ռեակցիան և ինչ յերանք կօտացվի հալսասարկշուությանը հասնելուց: Նման հաշվումներ կարելի չէ կատարել յուրաքանչյուր ռեակցիայի համար, և մենք շուտով կտեսնենք, թե ինչպե՞ս է արվում այդ:

Ազատ եներգիայի գաղափարը: Տրամաբանորեն, քիմիական ռեակցիայի ընթանալու տեղեկների չափը աշխատանքի այն քանակութիւնն է, վորը նա կարող է տալ: Սակայն ռեակցիան կարող է ընթանալ, տալով պակաս աշխատանք, քան մաքսիմալ աշխատանքը, կամ նույնիսկ չկատարել վոչ մի աշխատանք, ինչ վոր ավելի հաճախ է լինում: Այդ պատճառով, ռեակցիայի ընթանալու տեղեկները չափելու համար ցանկալի չէ գտնել վորեւէ այլ հատկութիւն: Սովորաբար ոգտագործում են ազատ եներգիա գաղափարը: Ազատ եներգիան սահմանվում է վորպէս ռեակցիայի աշխատանք կատարելու ընդունակութիւն: Յեթե ռեակցիան ընթանում է, ապա անկախ այն բանից, թե աշխատանք է տալիս նա, թե վոչ, աշխատանք տալու նրա ընդունակութիւնը կորչում է: Այդ պատճառով ազատ եներգիայի փոփոխութիւնը հավասար է մաքսիմալ աշխատանքին՝ հակառակ նշանով:

$$\Delta F = - W_{\max} \quad (11)$$

Իլլուստրացիայի համար կարելի չէ ոգտվել մեխանիկական կարգի տնտկոյիայով: Զուրը ջրվեժի վերևի մասում ունի ազատ եներգիա կամ աշխատանք կատարելու ունակութիւն: Յերը ջուրը համնում է ջրվեժի սուրին մակերևութին, նա կորցնում է այդ ունակութիւնն անկախ այն բանից, թե նա անցնի և ուժային կայանի տուրբինով, թե ազատ թափվել և վերևից ներքև: Զրի ազատ եներգիայի նվազումը կարելի չէ հաշվել անկման բարձրութիւնից:

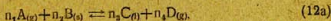
Պատճ է նշել, վոր մեր չափումները տալիս են միմիայն ազատ եներգիայի փոփոխութեանը: Մենք յերբեք չենք կարող նյութի վորևէ քանակութիւն ազատ եներգիայի բացարձակ մեծութիւնը չափել: Այս գրքում (11) հավասարումով ոգտվելիս մենք միշտ կնդունենք, վոր ռեակցիան ընթանում է մթնոլորտային ճնշման տակ, վորը մնում է անփոփոխ:

Հաւարեութիւնն ազատ եներգիայի փոփոխութեան յով կապատրակշուության կոնցեպցիոն միջոցի: Յերը դարձելի ռեակցիայում մասնակցող գազային նյութերի պարցիալ ճնշումներն ունեն այն նշանակու-

թյունները, վոր նրանք պետք է ունենան հավասարակշռության մեջ, ապա ուսակցիայի ընթանալու տենդենցը և մաքսիմալ աշխատանքը, ինչպես արդեն ասվել է, հավասար են զերոյի: Այդ պատճառով պարզ է, վոր ուսակցիայի մաքսիմալ աշխատանքի մեծությունը կախված է ուսակցող նյութերի սկզբնական ճնշումներից և ուսակցիայի պրոդուկտների վերջնական ճնշումներից: Միևնույն ժամանակ մաքսիմալ աշխատանքը կախված է այն տեմպերատուրից, վորում ուսակցիան տեղի չէ ունենում: Մաքսիմալ աշխատանքը հաշվելու համար անհրաժեշտ է ճշգրիտ կերպով սահմանել պայմանները, վորոնց մեջ ուսակցիան կատարվում է:

Քննենք մի ուսակցիա, վորի մեջ մասնակցող բոլոր նյութերը շարունակ պահվում են T տեմպերատուրում: Ռեակցիայի մեջ մասնող բոլոր նյութերը գտնվում են սկզբնական ստանդարտ վիճակում, նույնպես և ստացված բոլոր նյութերը բերվում են ստանդարտ վիճակի: Կարծր և հեղուկ նյութերի համար, ստանդարտ վիճակն ասելով՝ մենք հասկանում ենք միայն այն, վոր մաքուր վիճակում նրանք պետք է գտնվեն T տեմպերատուրում: Գազը գտնվում է ստանդարտ վիճակում, յեթե նրա տեմպերատուրն է T, իսկ պարզիակ ճնշումը՝ 1 ատմ:

Հիմա քննենք ուսակցիայի մի ընդհանուր տիպ.



վորտեղ (s), (l) և (g) տառերը նշանակում են, վոր ուսակցող նյութերը համապատասխանաբար կարծր, հեղուկ և գազային են: Հավասարակշռության պայմաններն արտահայտվում են հետևյալ հարաբերությունով՝

$$\frac{p_D^{n_4}}{p_A^{n_1}} = K \quad (12b)$$

Յնթադրենք, թե մի արեղ ունենք (30 նկ.), վորի մեջ այդ չորս նյութերը գտնվում են հավասարակշռության մեջ: Մաքուր կարծր և հեղուկ նյութերը (B և C) վերցված են ավելցուկով: Ցանկեք ուսակցիան, մտցնելով ուսակցիական կամերայի մեջ A գազային նյութը հավասարակշռակա՝ p_A , ճնշման տակ միաժամանակ դուրս հանելով այնտեղից D գազը հավասարակշռակա՝ p_D ճնշման տակ: Կամերայում վուժ մի աշխատանք չի կատարվում, վորովհետև նյութերը գտնվում են հավասարակշռության մեջ: Անհրաժեշտ է միայն հաշվել այն աշխատանքը, վորը կատարվում է, յերբ A գազը հանվում է պահեստի գլանից 1 ատմ. ճնշման տակ ու մտցվում կամերայի մեջ և D գազը կամերայից հանվում է ու նրա ճնշումը 1 ատմ-ի բերվում:

Յենթադրենք, թե A գազային նյութից n_1 մոլ դնվում են մեկ աստ. ճնշման տակ գլանի մեջ և նույն A նյութի p_A պարզիալ ճնշումը բնակցիական կամերայում պահանք է 1 աստ-ից: Պահպանելով տեմպերատուրն անփոփոխ, սկսենք ընդարձակել A գազն ախջան, վեր ճնշումն ընկնի մինչև p_A : Համաձայն (27) հավասարման (II գլուխ), իդոթերմիկ ընդարձակման ընթացքում գազի կատարած աշխատանքը հավասար է՝

$$n_1 RT \ln \frac{V_2}{V_1} = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

տեղադրելով այստեղ $p_1 = 1$ և $p_2 = p_A$, կատանք

$$n_1 RT \ln \frac{1}{p_A}$$



Հաշվարարության
արդյ վերում պարտ
նակվում է

A ճնշման տակ p_A
D " " " p_D
B (հարձր) p_B
C (շեղուկ) p_C

նկ. 30.

Այժմ գլանը միացնենք բնակցիական կամերայի հետ մի թաղանթի միջոցով, վերը թափանցիկ է միայն A գազի համար: Շարժելով միջոցը դեպի աջ, սկսում ենք, ինչպես վերը նկարագրված է, հետզհետե, բնակցիայի կատարվելուն զուգընթացաբար, A գազը մտցնել կամերայի մեջ, մինչև վեր այսպիսով A գազի n_1 մոլերն ամբողջովին մտնում են կամերայի մեջ: Այս պրոցեսի ընթացքում ճնշումը շարունակ մնում է անփոփոխ. այդ պատճառով գազի վրա կատարած աշխատանքը հավասար է p_A ըստմաստակած n_1 մոլ գազի ծավալով, վերը հավասար է $n_1 \frac{RT}{p_A}$.

$$p_A \frac{n_1 RT}{p_A} = n_1 RT \quad (13)$$

Պրոցեսի յերկու ստադիաներում գազի կատարած աշխատանքների գումարը հավասար է:

$$n_1 RT \ln \frac{1}{p_A} = n_1 RT \quad (14)$$

Այստեղ բոլորովին հաշվի չառնվեց այն հանգամանքը, վոր միոցի մյուս կողմից շարունակ ազդում եր մթնոլորտի ճնշումը: Վերջինիս կատարած աշխատանքը հավասար ե զերոյի պրոցեսի այն մասի համար, վորտեղ միոցը յերկու անգամ անցնում ե նույն տարածությունը հակառակ ուղղությամբ: Մենք պետք ե հաշվի առնենք մթնոլորտի ճնշման աշխատանքը միայն պրոցեսի այն մասում, վորը համապատասխանում ե միոցի շարժմանը V_1 դրությունից դեպի աջ: Վորովհետեւ ճնշումը մնում ե հաստատուն, ապա մթնոլորտի կատարած աշխատանքը հավասար ե մթնոլորտի p ճնշման և V_1 ծավալի արտադրյալին: Բայց ծավալը հավասար ե՝

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p}, \quad (15)$$

այդ պատճառով վորոնելի աշխատանքը հավասար ե՝

$$p \cdot \frac{n_1 RT}{p} = n_1 RT$$

Քննարկված պրոցեսի բոլոր փուլերում կատարված աշխատանքի լրիվ մեծությունը հաշվելու համար, ստացված վերջին մեծությունը պետք ե ավելացնել (14) արտահայտությանը — $n_1 RT$ և $n_1 RT$ անդամները փոխադարձաբար վոչնչանում են, այնպես վոր A զադի n_1 մոլերը ռեակցիական կամերայի մեջ մտցնելու լրիվ աշխատանքը W_1 պարզապես հավասար ե՝

$$W^1 = n_1 RT \ln \frac{1}{p_A} \quad (16)$$

Բոլորովին նույն ձևով կարելի յե ցույց տալ, վոր n_1 մոլ D գազը ռեակցիական կամերայից հանելու և նրան 1 ատմ. ճնշման բերելու համար լրիվ աշխատանքը հավասար ե,

$$W_2 = n_1 RT \ln p_D \quad (17)$$

Պրոցեսի ընթացքում կատարված լրիվ աշխատանքը հավասար ե

$$W_1 + W_2 = n_1 RT \ln \frac{1}{p_A} + n_1 RT \ln p_D \quad (18)$$

Սա ներկայացնում ե ռեակցիայի ժաքսիմալ աշխատանքը: Լողարիթմներին կերպովող կանոնների համաձայն, մենք կարող ենք n_1 և n_1 գործակիցները մտցնել լոգարիթմի նշանի տակ, վորպես ցուցիչներ p_A -ի և p_D -ի համար, նույնպես և միատեղել այդ յերկու անդամները: Վերջապես ռզմվելով (12) հավասարումով, ստանում ենք՝

$$W_{\max} = RT \ln \frac{p_A}{p_A} = RT \ln K \quad (19)$$

Այնուհետև (11) հավասարման հիման վրա ստանում ենք՝

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad (20)$$

Գործնականում (20) հավասարումն ոգտագործելիս ընդունված և ճշգրտված արտահայտել ամոմոսֆերներով, իսկ R -ը՝ կալորիաներով, այնպես վոր աղատ եներգիայի փոփոխություն մեծությունն արտահայտվում և կալորիաներով: Ընթերցողին կարող և շփոթեցնել այն հանգամանքը, վոր սովորաբար հակադարձելի ռեակցիաները միմյան վերջը չեն գնում, այդ պատճառով տեղին և ընդգծել, վոր (20) հավասարումով արված աղատ եներգիայի փոփոխությունը վերաբերում և այն դեպքին, յերբ n_1 մոլ A նյութը և n_2 մոլ B նյութը լիովին փոխարկվում են n_3 մոլ C և n_4 մոլ D նյութերի:

Պետք և նշել նույնպես, վոր ռեակցիայի մաքսիմալ աշխատանքի մեծության հաշվումը կատարելիս մենք ընդունում ենք, վոր զազային որենքը լիովին կիրառելի յև:

Գոյություն ունեն յեղանակներ, վորոնց ոգնությունը կարելի յև գաղերը կամերան մտցնել և հանել այնտեղից առանց կիսաթափանցիկ թաղանթների: Պալլադիումն իր մեջով ջրածին անցկացնելու հատկություն ունի, սակայն մյուս գաղերի մեծամասնության համար անհնար և գտնել միանգամայն բավարար կիսաթափանցիկ թաղանթ: Այնուամենայնիվ այն յենթադրությունը, թե հնարավոր և գտնել անհրաժեշտ կիսաթափանցիկ թաղանթները, պարզեցնում և մեր դատողությունները և միևնույն ժամանակ բերում և ճիշտ տեսական յեղրակացությունների:

Յերբնն աավում և, թե կարող են կատարվել միմիայն այն ռեակցիաները, վորոնք տեղի յեն ունենում աղատ եներգիայի նվազմամբ: Այս պնդումը ճիշտ և, աղատ եներգիայի իրական նվազման համար, վորը սակայն կարող և հավասար չլինել ΔF° մեծությանը: Չե վոր պետք և հիշել, վոր ΔF° մեծությունը տալիս և աղատ եներգիայի փոփոխությունը միայն մասնավոր դեպքում, յերբ յեղանակները ռեակցիայի սկզբում և ռեակցիայի պրոդուկտները գտնվում են ստանդարտ վիճակում: (20) հավասարման քննությունից կարելի յև յեղրակացնել, վոր յեթե ΔF° մեծ բացասական թիվ և, ապա K պետք և լինի մեծ, այլ կերպ ասած՝ ռեակցիան վերը հիշված պայմաններում պետք և ընթանա գրեթե լրիվ կերպով: Ընդհակառակը, յեթե ΔF°

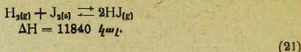
դրական մեծ թիւ է, Կ պետք է լինի շատ փոքր, և ուսակցիան տեղի չի ունենա նկատելի չափով:

Բիւիականն Բեռնականների Գերմանացիներ Սովորաբար քիմիական Բեռնականի Վերմեյթենկալը վորոշում են՝ տանելով Բեռնական կալորիմետրի մեջ, այսինքն՝ մի անոթում, վորն ընկզմված է վորոշ քանակութեամբ ջրով լցրած մի յերկրորդ անոթի մեջ և պաշտպանված շրջապատի հետ Վերմեյթենյան փոխանակումն ունենալուց: Ռեակցիայից անջատված Վերմեյթենյան մեծադուլն մասը կլանվում է կալորիմետրի ջուրը տաքացնելու համար: Ռեակցիան տեղի չի ունենում հաստատուն ճնշման տակ և գրեթե հաստատուն տեմպերատուրում: Ռեակցիայի Վերմեյթենյանը հաշվելու համար՝ կալորիմետրի տեմպերատուրի փոքր բարձրացումը բազմապատկում են կալորիմետրի ամբողջ սիստեմի Վերմեյթենյանը, վորը գումարվում է ջրի, կալորիմետրի և Բեռնականի պրոդուկտների Վերմեյթենյաններից: Յեթե Բեռնականի ընթացքում Վերմեյթենյանը կլանվում է, ապա կալորիմետրի տեմպերատուրն ընկնում է: Ինչպես և աղատ ենթագիայի դեպքում, մենք չենք կարող վորոշել վորեւե նյութի մեջ պարունակվող Վերմեյթենյանը, այլ միայն նրա փոփոխութեանը: Մենք նշանակելու յենք ΔH-ով Վերմեյթենյան պարունակութեան փոփոխութեանը մի Բեռնականի համար, վորը տեղի չի ունենում անփոփոխ ճնշման տակ՝ Վերմեյթենյան կլանելով: Յեթե Բեռնականի ընթացքում Վերմեյթենյանն ազատվում է ապա ΔH բացասական է: Անցյալում ընդհանուր համաձայնութեան չի յեղել, թե ինչ նշան գործածել Բեռնականի Վերմեյթենյան համար և գրականութեան մեջ վերագրվել է կլանված Վերմեյթենյան մի տեղ դրական նշան, մյուս տեղ՝ բացասական: Բայց քիմիական թերմոդինամիկայի տեսակետից ավելի տրամաբանական է դրական համարել կլանված Վերմեյթենյանը, և նշանակման այս յեղանակն ավելի գործածական է:

Ռեակցիաները կոչվում են ենդոթերմիկ կամ էքզոթերմիկ նայած թե Վերմեյթենյանը կլանվում է, թե՞ համապատասխանաբար անջատվում: Հակառակ այն բանի, վոր մենք տեսանք աղատ ենթագիայի փոփոխութեան համար, վորը չափվում է Բեռնականի մաքսիմալ աշխատանքով, ΔH-ը չափում են այնպիսի պայմաններում, յերբ Բեռնականում աշխատանք չի կատարվում, բացի այն աշխատանքից, վորը կապված է ծավալի փոփոխութեան հետ, այս դեպքում աշխատանքը կատարվում է միջնորոտի ճնշման դեմ, կամ՝ միջնորոտի ճնշմամբ, նայած թե ծավալի փոփոխութեանը Բեռնականում գրական է, թե բացասական:

Թերմոդինամիկական մեծությունները Բիւիականն Բեռնականների մեջ: Վորոյես քիմիական հավասարակշռութեան թերմոդինամիկական

մեծությունները ներկայացնելու մեթոդի մի իլլյուստրացիա, քննենք հետևյալ որինակը.



$$\Delta F^{\circ}_{298} = 630 \text{ կալ.}$$

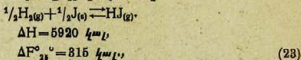
Ռեակցիայում մասնակցող նյութերի ֆիզիկական վիճակը հավասարակշռության մեջ նշանակված է նրանց ֆորմուլաներին կից գրված տառերով:

Խնարարվող ռեակցիայի համար հավասարակշռության պայմանները տրվում են հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{p_{\text{HJ}}^2}{p_{\text{H}_2}} = K \quad (22)$$

ΔH վերաբերում է 1 մոլ գազային ջրածնի լրիվ ռեակցիային մեկ մոլ կարծր յոդի հետ՝ 2 մոլ յոդաջրածին գոյացնելու համար: Տեմպերատուրը և ընդհանուր ճնշումը ΔH -ի համար ցույց չեն տրված, վերոգրված ΔH -ը գրեթե անկախ է ճնշումից և սովորաբար շատ քիչ է փոփոխվում տեմպերատուրից: Այնուամենայնիվ այս գրքում, յեթե չեն արված հատուկ վերապահումներ, ΔH -ի հաշվարկման համար ընդհանուր ճնշումը 1 ատմ. է, տեմպերատուրը՝ $^{\circ}\text{C } 25^{\circ}$: ΔF° մեծությունը (գերո ինդեքսով վերևում) կոչվում է ազատ էներգիայի ստանդարտ փոփոխությունը, նա ներկայացնում է ազատ էներգիայի լրիվ փոփոխությունն ամբողջությամբ ընթացող ռեակցիայի համար, վորն սկսվում է 25° -ում 1 ատմ. ճնշման տակ 1 մոլ գազային ջրածնի և 1 մոլ կարծր յոդի միջև և վերջանում է 2 մոլ գազային յոդաջրածնի գոյացմամբ 25° -ում և 1 ատմ. ճնշման տակ: Ընշման նշումը կոնդենսված ֆազերի (կարծր կամ հեղուկ նյութերի) համար կարևոր չէ: Պետք է նկատել, վոր թեև վերը բերված տվյալները լրովին վերջում են քննվող ռեակցիայի հավասարակշռությունը, այնուամենայնիվ նրանք վոր մի ցուցմունք չեն տալիս հավասարակշռության հասնելու արագության մասին, վոր ել այն բանի մասին, թե արդյոք տեղի կունենա հավասարակշռությունն ընդհանրապես կամ ԲՆՆ տեմպերատուրը կամ կատալիզատորները կարող են նպաստել ռեակցիայի արագացմանը:

Ցեթե (21) հավասարումը գրել այս ձևով՝

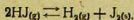


այսպես

$$\frac{p_{\text{HJ}}}{p_{\text{H}_2}} = K'$$

Պարզ է, վոր K' կոնստանտը վերը բերված K -ի քառակուսի արժատն է, իսկ ΔH և ΔF° տվյալ դեպքում յերկու անգամ ավելի փոքր են, քան վերը բերվածները: Բայց (20) հավասարումը, ինչպես առաջ, մնում և կերտուելի ΔF° -ին և K -ին:

Յեթև ռեակցիան գրել հետևյալ ձևով՝



այսպես՝

$$\Delta H = -11840 \text{ կալ},$$

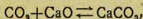
(24)

$$\Delta F^\circ_{25^\circ} = -630 \text{ կալ}$$

$$\frac{p_{H_2}}{p^3_{J_2}} = K''$$

Այստեղ K'' կոնստանտն ակնհայտորեն սկզբնական K կոնստանտի հակադարձն է, իսկ ΔH -ի և ΔF° -ի նշանները փոխված են:

Այն դեպքում, յերբ ռեակցիան այնպես է, վոր հավասարման մեկ կամ մյուս կողմում գազային նյութեր չեն ներկայացված, հավասարակշռության կոնստանտի արտահայտության մեջ՝ այդ նյութերի պարցիալ ճնշումների տեղում գրվում է մեկի Որինակ,



$$\frac{1}{p_{CO_2}} = K \quad (25)$$

Սահմանումի համաձայն ΔF° մեծությունը վերաբերում է այն դեպքին, յերբ ինչպես յեղանակները, նույնպես և ռեակցիայի պրոդուկտները, վերցվում են ստանդարտ վիճակում, ըստիս այն խմատով, ինչպես պարզաբանված է 87 նշում: Այստեղից ել առաջանում է «ազատ էներգիայի ստանդարտ փոփոխություն» տերմինը: Ընթերցողը կարող է կարծել, թե (20) հավասարումից կարելի չէ ոգտվել K -ն հաշվելու համար ցանկացած տեմպերատուրում: Սակայն K -ն կարելի չէ հաշվել այս հավասարումով ցանկացած տեմպերատուրի համար, յեթե միայն հայտնի չէ ΔF° նշանակությունը նույն տեմպերատուրի համար: Քանի վոր սովորաբար ΔF° -ի նշանակությունները արվում են միայն 25° -ի համար, ապա անհրաժեշտ է (20) հավասարումով K -ն հաշվել նախ 25° -ի համար, իսկ հետո արդեն նրա միջոցով հաշվել K -ի նշանակությունը ցանկացած ուրիշ տեմպերատուրի համար, ոգտելով (61) հավասարումից (եջ 138):

Գիմիական հավասարումների համառոտիվը: Հասարակ հանրահաշվային կանոնները կիրառելի չեն նաև քիմիական հավասարումների

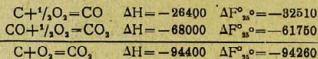
համար: Ուրինակ, սիմվոլը, վորով ներկայացվում է նյութի մոլերի թիվը թիվը, կարելի չե տեղափոխել հավասարման մի մասից մյուսը, փոխելով նրա նշանը: Այսպես՝



դառնում է



Կիրառելով հանրահաշվական միատեղումն այնպիսի՝ ռեակցիաների, ինչպիսիք վերև հետադոտվեցին, կարելի չե ստանալ նոր հավասարումներ, վորոնց համար ΔH -ը և ΔF° -ը ներկայացնում են սկզբնական հավասարումների ΔH -ի և ΔF° -ի հանրահաշվական գումարները: Ուրինակ՝

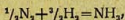


Վերև բերած որինակը մի իլլյուստրացիա չե Հեսսի՝ ջերմական հիֆիեկսների գումարների մնայնության որոնքի:

Հեսսի որոնքն ասում է, թե ռեակցիայի ջերմությունը կախված է միայն ռեակցող նյութերի սկզբնական և վերջնական վիճակներից և փոխվում է նույնը, անկախ այն ընդից թե ռեակցիան տեղի չե ունենում մեկ փուլում, թե՛ մի քանի իրար հաջորդող ռեակցիաներով: Հեսսի որոնքը մասնավոր դեպք է մի կարևոր թերմոդինամիկական սկզբունքի, վորը հավասարապես կիրառելի չե վորևե սխտեմի ազատ եներգիային և մյուս կարևոր թերմոդինամիկական հատկություններին: Նրա ելությունն այն է, վոր ΔH -ը և ΔF° -ը նկատվում են վորպես քիմիական ռեակցիաների «հատկություններ»: Այդ նշանակում է, վոր ΔH -ը և ΔF° -ը կախված են միայն ռեակցող նյութերի սկզբնական վիճակից և ռեակցիայի պրոդուկտների վերջնական վիճակից: Զարմանալի չե, վոր Հեսսի որոնքը կիրառելի չե ΔH -ին, քանի վոր ռեակցիան տարվում է հաստատուն ճնշման տակ այնպիսի պայմաններում, վորոնց համար ΔH -ը հավասար է կախված ջերմությունը: Ավելի դժվար է պատկերացնել այն, վոր միևնույն սկզբունքը պետք է կիրառելի լինի և ազատ եներգիայի փոփոխությունը, նույնիսկ յերբ ռեակցիան ընթանում է առանց վորևե աշխատանք կատարելու: Սակայն այս թվացող դժվարությունն իսկույն վերանում է, չեթե ընթերցողը մտաբերի, վոր ազատ եներգիա ասելով՝ հասկացվում է աշխատանք կատարելու ընդունակություն և վոր այդ ընդունակությունը կորչում է, չեբբ, ռեակցիան տեղի չե ունենում, անկախ այն ընդից, թե աշխատանք կատարվել է, թե վոչ:

Թեթմոցիմամիկական մեծությունների աղյուսակները: Պարզ է, վոր յեթե ΔF° -ի և ΔH -ի նշանակությունները բավական մեծ թվով ռեակցիաների համար հայտնի չեն, ապա հանրահաշվական հասարակ գումարման և հանման միջոցով հեշտությամբ կարելի չե վորոշել համապատասխան մեծությունները մի շարք ուրիշ ռեակցիաների համար: Հանրահաշվական միատեղման այս հասարակ գումարման և հանման միջոցով հեշտությամբ կարելի չե վորոշել համապատասխան մեծությունները մի շարք ուրիշ ռեակցիաների համար: Հանրահաշվական միատեղման այս հասարակ կանոնը չի կարելի գործադրել կոնստանտի հաշվարկման համար: Մեծությունների աղյուսակների կազմումը հեշտապես և, յեթե զանազան ռեակցիաների հավասարակշռության կոնստանտների փոխարեն մենք տանք միայն մի քանի «ելեմենտար» ռեակցիաների ΔF° և ΔH թվական նշանակությունների ամփոփագիրը $C 25^\circ$ -ի համար: Գումարելով կամ հանելով այս մեծությունները, մենք կարող ենք բավական մեծ թվով ռեակցիաների համար հաշվել ազատ էներգիայի փոփոխությունները և ռեակցիայի ջերմությունները: Այնուհետև հավասարակշռության կոնստանտը վորևե ռեակցիայի համար $C 25^\circ$ -ում կարելի չե հաշվել ΔF° -ից (20) հավասարման ռեակցիայի: Կոնստանտի նշանակությունը վորևե ուրիշ տեմպերատուրի համար՝ կարելի չե հաշվել (61) հավասարման (188 եջ) միջոցով, վորի համաձայն ΔH -ը ընդունվում է վորպես անփոփոխ՝ տեմպերատուրից անկախ: Յեթե հաշվումը կատարվում է այնպիսի տեմպերատուրների համար, վորոնք այնքան ել հեռու չեն ստանդարտ տեմպերատուրից (25°), ապա (61) հավասարումը տալիս է սովորաբար բավարար արդյունքներ: Հակառակ դեպքում, անհրաժեշտ է հաշվի առնել ΔH մեծության փոփոխությունները տեմպերատուրից:

Վերը մենք արդեն ընդգծեցինք, վոր K , ΔF° և ΔH մեծությունների նշանակությունները փոփոխվում են՝ նայած թե ինչ ձևով է գրվում ռեակցիայի հավասարումը: Թերմոդինամիկական աղյուսակները կազմելիս (տես 17 աղ.), տեղ խնայելու նպատակով ընդունված է, ΔF° -ի և ΔH -ի նշանակությունները տալ այն ռեակցիայի համար, վորը գոյացնում է մեկ մոլ քիմիական միացություն՝ ստանդարտ վիճակում ելեմենտներից՝ նույնպես ստանդարտ վիճակում: ΔF° -ի և ΔH -ի այդ նշանակությունները կոչվում են գոյացման ազատ էներգիա և, համապատասխանաբար, գոյացման ջերմություն: Այսպես որին՝ նույն՝ ամմոնիակի գոյացման ազատ էներգիան հետևյալ ռեակցիայի ազատ էներգիան է՝



յիբը ռեակցիային մասնակցող բոլոր գազերի պարզիալ ճնշումները հա-

հավասար են 1 ատմ.-ի Քանի վոր ΔF° և ΔH մեծությունները կախված են քիմիական հավասարումով ներկայացված նյութի քանակից, նրանք նյութի և քստեն սիվ հատկություններ են: Ենթադնելով են կոչվում այն հատկությունները, վորոնց նշանակությունները կախված են վերցրած նյութի քանակից, ինտենսիվ հատկությունները, որինակ՝ տեմպերատուրը, վորևե կերպ կապված չեն նյութի քանակի հետ:

Լուծույթում գտնվող նյութի համար, որինակ՝ J_2 (aq), ստանդարտ և համարվում այն վիճակը, վորում նրա ակտիվությունը հավասար և մեկ միավորի. վերջինս, յեթև հատուկ վերապահումներ չեն արվում, 1 մոլն և մեկ լիտրի մեջ (IX գլ.): Պայմանականորեն ընդունված և, վոր ելիմենտի ազատ եներգիան ստանդարտ վիճակում հավասար և գերոյի ¹⁾:

Վորև քիմիական ռեակցիայի ազատ եներգիայի ստանդարտ փոփոխությունը կամ ջերմությունը կարելի յև հաշվել համապատասխան միացությունների գոյացման ռեակցիաների հավասարումների հանրահաշվական գումարման և հանման միջոցով: Դրա համար անհրաժեշտ և քննարկվող ռեակցիայում մասնակցող բոլոր միացությունների գոյացման ռեակցիաները գրել այնպիսի ուղղությամբ (ΔF° -ի և ΔH -ի համապատասխան նշանով) և մոլերի թվով, վորպեսզի գումարումը կատարելուց ստացվի ռեակցիայի հավասարումը ճիշտ տեսքով: Գումարելով 17 աղյուսակից վերցրած ΔF° և ΔH համապատասխան մեծությունները, կստանանք վորոնելի արդյունքը:

Յենթադնել, թև պահանջվում և ΔF° և ΔH մեծությունների նշանակությունները գտնել հետևյալ ռեակցիայի համար՝



Համաձայն վերը տված ցուցմունքների, գրում ենք՝

	ΔF°	ΔH
$2C + O_2 = 2CO$	—65020	—52800
$CO_2 = C + O_2$	+94260	+94400
$C + CO_2 = 2CO$	+29240	+41600

Ազատ եներգիայի ստանդարտ փոփոխությունը հավասարակշռություն կոնստանտի հետ կապված և հետևյալ հավասարումով՝

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad (\text{տես ևջ 97})$$

Այս աղյուսակում բերված մեծություններից ոգտվելու գեպքում նա ընդունում և հետևյալ տեսքը՝

$$\Delta F^\circ = -1865 \log K$$

Յեթև տվյալ միացության գոյացման տզատ եներգիան բացա-

սական է, ապա այդ միացութիւնը կայուն է՝ գոնե քայքայմամբ ելեմենտների վերածվելու տեսակետից: Մյուս կողմից, յիշե՛ ազատ են երգիան իրենից ներկայացնում է մի մեծ դրական մեծութիւն, ապա այդ նշանակում է, զոր միացութիւնը անկայուն է կամ պայթուցիկ:

17 Աղյուսակ. Մասնազատ ազատ են երգիաները և գոյացման ջերմութիւնները C 25°-ում:

Ֆորմուլաներն էլից տառային ինդեկսները նշանակում են, S—կարծր մարմին, l—հեղուկ, g—գազ, aq—ջրային լուծույթ

(Բոլոր տվյալները վերցրած են Գ. Ն. Լյուիսի, Մ. Ռենդելլի և Նրանց աշխատակիցների գործերից):

Նյութ	ΔF° Կալորիա մոլի համար	ΔH Կալորիա 1 մոլի համար
NaCl	— 91 792	— 98 300
KClO ₂	— 69 250	— 89 800
AgCl	— 26 187	— 30 600
Ag ₂ O	— 2 395	— 6 950
Hg ₂ Cl ₂	— 50 274	— 63 000
HgO	— 13 808	— 21 750
PbCl ₂	— 74 990	— 85 600
PbO	— 41 000	— 52 400
O ₂ (g)	32 400	34 400
H ₂ O(l)	— 54 507	— 57 800
H ₂ O(l)	— 56 560	— 68 400
H ₂ O ₂ (l)	— 28 230	— 44 500
H ₂ O ₂ (aq)	— 31 470	— 45 000
Cl ₂ (aq)	1 650	— 5 300
HCl(g)	— 22 692	— 22 000
HClO(aq)	— 19 018	— 29 800
Br ₂ (aq)	— 977	— 1 120
HF(g)	— 12 540	— 8 650
J ₂ (aq)	3 926	5 500
HJ(g)	815	5 920
S (մոնակլ.)	18	69,3
H ₂ S(g)	— 7 840	— 5 260
H ₂ S(aq)	— 6 490	— 9 870
SO ₂ (g)	— 69 660	— 69 300
H ₂ SO ₃ (aq)	— 126 330	— 145 000
SO ₃ (g)	— 85 890	— 91 500
NH ₃ (g)	— 3 910	— 10 950
NH ₄ OH(aq)	— 62 860	— 87 800
NO(g)	20 850	21 500
NO ₂ (g)	11 920	7 430
N ₂ O ₄ (g)	22 640	1 860
C (ադամանդ)	390	16,7
CH ₄ (g)	— 12 800	— 19 200
CO(g)	— 32 510	— 26 400
CO ₂ (g)	— 94 260	— 94 400
H ₂ CO ₃ (aq)	— 148 810	— 167 500
C ₂ N ₂ OH(l)	— 45 100	— 65 900
HCN(aq)	27 520	23 890
C ₂ N ₂ (g)	92 000	70 700

Մոլար ազատ հենրգիաներ: Մի քանի կարծիք և հեղուկ նյութերի գոյացման ստանդարտ ազատ հենրգիան $C\ 25^\circ$ -ում տրված է 17 աղյուսակում: Գազի համար 1 մոլի ազատ հենրգիան աղյուսակի տրված լինելից կտարբերվի, յեթե նրա ճնշումը մեկ ատմոսֆերից տարբեր լինի: Յեթե 17 աղյուսակում տրված գազի ազատ հենրգիան նշանակենք F° , ապա մոլար ազատ հենրգիան p ճնշման համար կլինի՝

$$F = F^\circ + \Delta F, \quad (26)$$

վորտեղ ΔF գազի ազատ հենրգիայի փոփոխությունն է, յերբ գազի ճնշումը 1 ատմոսֆերից փոխվում է մինչև p ատմոսֆերի (11) և II դլ. (28) հավասարումների համաձայն, նա հավասար է $RT \ln p$: Այսպիսով՝ գազի մոլար ազատ հենրգիան յուրաքանչյուր ճնշման համար տրվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$F = F^\circ + RT \ln p \quad (27)$$

$$n_1 A + n_2 B = n_3 C + n_4 D \quad (28)$$

ռեակցիայի համար ազատ հենրգիայի իսկական ΔF փոփոխությունը հավասար է մոլար ազատ հենրգիաների տարբերությանը՝

$$\Delta F = n_3 F_c + n_4 F_D - n_1 F_A - n_2 F_B \quad (29)$$

Սակայն այս ΔF -ը հավասար չէ ΔF° -ին, վորը հավասարակշռության կոնստանտի հետ կապված է (20) պարզ հարաբերությամբ: Յերկու մեծությունները միմյանց հավասար են միայն այն դեպքում, յեթե յեղանյութերը վերցվում են ստանդարտ վիճակում և ռեակցիայի արդյունքները նույնպես բերվում են ստանդարտ վիճակի: Կարծիք և հեղուկ մաքուր նյութերը գտնվում են ստանդարտ վիճակում, յեթե նրանք համապատասխան տեմպերատուր ունեն ($C\ 25^\circ$): Սակայն յեթե ռեակցիայում մասնակցում են գազեր, անհրաժեշտ է հաշվի առնել ազատ հենրգիայի փոփոխությունը ճնշումից, վորի մասին քիչ տեղ խոսեցինք:

Մենք արդեն հիշատակեցինք այս գլխում, վոր իրականում տեղի յեն ունենում միայն այն ռեակցիաները, վորոնք ուղեկցվում են ազատ հենրգիայի նվազմամբ: Այս պնդումը վերաբերում է ազատ հենրգիայի իսկական փոփոխությանը, յերբ սխտեմն սկզբնական վիճակից անցնում է հավասարակշռության վիճակի: (29) հավասարումով վորոշվող ազատ հենրգիայի իսկական փոփոխությունն, ընդհանրապես, բացի վերը նշված դեպքերից, հավասար չէ ազատ հենրգիայի ստանդարտ փոփոխությանը:

(29) հավասարման մեջ պայմանականորեն ընդունվում է, վոր ելմանների համար F° -ը հավասար է զերոյի, իսկ միացությունների համար՝ գոյացման ազատ հենրգիաներին: Թերմոդինամիկական իմաս-

տող, միացությունը կայուն է, յեթե նրա միացման մոլար ազատ էներգիան ունի բացասական նշան: Ընդհակառակը, յեթե մոլար ազատ էներգիան դրական է, թերմոդինամիկական տեսակետից միացությունն անկայուն է: Այդ չի նշանակում անհրաժեշտորեն, թե միացությունը պետք է ինքնաբերաբար քայքայվի: Սակայն, յեթե գոյացման ազատ էներգիան դրական մեծ քանակություն ունի, միացությունը պետք է պայթուցիկ հատկություններ ունենա:

Վերն ասածները վերաբերում են միայն միացությունների քայքայմանը բաղադրիչ էլեմենտների: Զրաձնի պերոքսիդը, վորն ունի գոյացման բացասական ազատ էներգիա, ընդունակ է պայթյունով քայքայվելու, բայց քայքայման պրոդուկտները ջրածինը և թթվածինը չեն:

Թերմոդինամիկայի առաջին սկզբունքը՝ Նախորդ դատողություններում մենք բավականաչափ ոգտագործեցինք այն ֆակտը, վոր ΔH և ΔF քիմիական ռեակցիայի «հատկություններ» են, վորոնց մեծությունները կախված են միայն ռեակցիայի մեջ մասնակցող նյութերի սկզբնական և վերջնական վիճակից: Առանձին, խտորեն հատկորոշված պայմաններում այդ մեծությունները հավասար են քիմիական ռեակցիայում կլանված ջերմության և, համապատասխանաբար, այդ դեպքում կատարված աշխատանքին: Այստեղ տեղին է քննել, թե ինչ ընդհանուր սկզբունքներ կարելի չե արտահայտել կլանված ջերմության և կատարված աշխատանքի մասին՝ վիճակի վորևե փոփոխության դեպքում:

Ամենաընդհանուր սկզբունքը ենեղծիայի պահպանման որենքն է: Եներգիան չի կարող ստեղծվել վոչնչից կամ վոչնչացվել: Յեթե նա անհետանում է մի տեղ, ապա հանդես է գալիս մի ուրիշ տեղ: Յեթե նա դադարում է գոյություն ունենալ մի ձևով, ապա նա փոխարկվում է ենեղծիայի մի այլ ձևի եկվիվալենտ քանակության: Ինչպես արդեն ասել ենք, միշտ պետք է ձգտել ֆիզիկական որենքներն արտահայտել վոչ միայն բառերով, այլ և տալ նրանց մաթեմատիկական ձև և հակառակը: Վերջինս հատկապես անհրաժեշտ է այն դեպքում, յերբ մենք ցանկանում ենք որենքները կամ նրանցից դուրս բերված հետևանքներն ոգտագործել ճշգրիտ հաշվումների համար:

Եներգիայի պահպանման որենքն իր ամենաընդհանուր ձևակերպման մեջ ընդգրկում է ենեղծիայի՝ մի սխտեմից մյուսն անցնելու բոլոր դեպքերը: «Սխտեմ» ասելով, մենք պարզապես հասկանում ենք տարածության մի մասը, վորը սահմանափակված է վորոշակի սահմաններով և այս կամ այն չափով լցված է նյութով: Եներգիան մի սխտեմից մյուսը կարող է անցնել բաղմազան յեղանակներով, սակայն այս յեղանակները, բնականաբար, բաժանվում են յերկու

խմբի, նայած թե եներգիան ինչ ձևով ե հանդես գալիս անցման պրոցեսի ընթացքում: Յերկու ձևերը, վորոնցով սխտեմը կարող ե եներգիա ստանալ կամ տալ, օնտաքյաւնը ե աշխատանքն են: Ընթերցողը բավական ծանոթ ե այս գաղափարներին, այդ պատճառով ավելի պարզաբանման կարիք չկա: Զերմությունը սովորաբար փոխադրվում ե ջերմատարության կամ կոնվեկցիայի միջոցով: Աշխատանքը կարող ե փոխարկվել երեկտրական հոսանքի կամ ալիքի մեխանիզմի միջոցով, վորի մեջ ուլտի ազդեցությամբ տեղափոխվում ե ինչ-վոր իր, վորը դիմադրում ե տեղափոխման, կամ, ամենապարզ դեպքում, վոր ամենից հաճախ նկատվում ե քիմիական ռեակցիաների ժամանակ, ծավալի փոփոխում ե կատարվում արտաքին ճնշման դեմ:

Վորպես սխտեմ՝ քննենք քիմիական նյութի վորոշ քանակություն, որինակ 1 մոլ ջուր, վերցրած 0°-ում ե 1 ատմ. ճնշման տակ, սառույցի ձևով: Յենթադրենք, թե պահանջվում ե դարձնել այն մեկ մոլ ջրային գոլորշի 100°-ում ե 1 ատմ. ճնշման տակ: Այս պրոցեսը կարելի յե իրագործել բազմաթիվ յեղանակներով: Այսպես, որինակ, մենք կարող ենք հալել սառույցը ե տաքացնել ջուրը, մինչև վոր նա գոլորշի դառնա: Կամ մենք կարող ենք սառույցը վերածել գոլորշու, առանց հեղուկ վիճակով անցկացնելու, գոլորշիացնելով սառույցը ցած ճնշման տակ, տաքացնելով գոլորշին մինչև 100° ե սեղմելով գոլորշին, մինչև վոր նրա ճնշումը դառնա 1 ատմ.: Այսպիսով մենք ոգտագործած կլինենք յերկուսն այն բոլոր ուղիներից, վորոնցով սկզբում 0°-ում գտնվող 1 մոլ սառույցը կարելի յե դարձնել մեկ մոլ գոլորշի 100°-ում: Այս փոխանցումն իրագործելու համար, պարզ ե, վոր մենք պետք ե սխտեմին հաղորդենք ջերմության վորոշ քանակություն: Սխտեմի կլանած ջերմությունը նշանակենք Q: Յեթե պրոցեսը տանենք չողահանված անոթի մեջ, ապա պրոցեսի ընթացքում սխտեմը վորոշ աշխատանք կկատարի, գոնե այն դեպքում, յեթե գոլորշիացումը տեղի ունենա արտաքին մթնոլորտի ճնշման դեմ: Սխտեմի կատարած աշխատանքը նշանակենք W: Արդ՝ փորձը ցույց ե տալիս, վոր ինչպես սխտեմի կլանած ջերմությունը՝ Q, նույնպես ե սխտեմի կատարած աշխատանքը՝ W ունեն տարբեր նշանակություններ, վորոնք կախված են սառույցը գոլորշի դարձնելու յեղանակից: Սա զարմանալի չե: Բայց զարմանալի յե այն, վոր յերկու նշանակությունների տարբերությունը՝ Q—W կախում չունի վերածման ճանապարհից, ե այդ ճիշտ ե վոչ միայն մեր գործադրած վերածման որինակի, այլ ե ամեն մի պրոցեսի համար, այն պայմանով միմիայն, վոր ամեն անգամ պրոցեսն սկսվի ե վերջանա միևնույն կետերում: Ակներևորեն Q—W մեծությունը սխտեմի «հատկությունն» ե այն իմաստով, վորը մենք տվինք այդ բառին այս գլխի նախորդ

պարագրամֆներում: Այդ հատկությանը մենք տվել ենք «եներգիա» անունը: Վերն ասածի համաձայն կարելի չէ գրել՝

$$\Delta E = q - w \quad (30)$$

Այս հավասարումը քիմոդինամիկայի առաջին օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է: Դրա հետ միասին նրանով սահմանվում է եներգիա գաղափարը: Սիստեմն ստանում է եներգիայի վորոշ քանակություն՝ ջերմության ձևով և կորցնում է նրա մի մասն աշխատանքի ձևով: Իսկ ռւր և գնում նրա մնացած մասը: Մենք ասում ենք, թե նա ծախսվում է սիստեմի եներգիան մեծացնելու համար: Պնդելով այդ, մենք հաստատում ենք եներգիայի պահպանման օրենքը: Կարող ենք այս ձևով, ըստ մեր ցանկության, ֆիզիկայի կարևոր օրենքներ ստեղծել: Ի հարկե—վնչ, Մենք ունենք անթիվ փորձերի մեծ պարզություն և ընդհանրություն ունեցող արդյունք, այն է $q - w$ կախում չունի այն ճանապարհից, վորով ֆիզիկական փոփոխությունը կամ քիմիական ռեակցիան տեղի չեն ունենում: Յեթ պրոցեսը տարվի հակառակ ուղղությամբ, ապա $q - w$ ստանում է նշանակություն, վորը ճիշտ հավասար է բացասական նշանով վերցրած սկզբնական նշանակության: Այդ պատճառով տրամաբանական է գործածել մի մաթեմատիկական մեծություն՝ E , վորի փոփոխությունը հավասար է $q - w$ տարբերության: Բայց մենք անում ենք այդ, հիմնելով վործի ընդհանրացման վրա, առանց վորի մոցված ամեն մի մեծություն, վոր մենք ներկայացնում ենք մաթեմատիկական սիմվոլներով, իմաստ չի ունենա:

Ռեակցիայի ջերմությունը հաստատում ծավալում: ΔH -ը սահմանվեց վորպես անփոփոխ ճնշման տակ ռեակցիայում կլանված ջերմության քանակություն: Վորոշ դեպքերում, օրինակ, այլման ջերմությունը կալորիմետրում չափելիս, ռեակցիայի ջերմությունը վորոշվում է փակ տարածության մեջ: Այստեղ ծավալը հաստատուն է և վորևե աշխատանք չի կատարվում: Համաձայն առաջին սկզբունքի. [(30) հավասարում], մենք ունենք՝

$$\Delta E = q_v, \quad (81)$$

վորտեղ v ինդեքսը ցույց է տալիս, վոր պրոցեսն ընթանում է հաստատուն ծավալում: Յեթ նույն ռեակցիան կատարել հաստատուն ճնշման տակ, ապա առաջին օրենքի համաձայն եներգիայի փոփոխությունը պետք է լինի նույնը: Ինչ վոր առաջին դեպքում, վորովհետև և՛ այստեղ և՛ այստեղ մենք ունենք նույն յեղանկությունը և ռեակցիայի պրոդուկտները: Այստեղից, վերհիշելով ΔH տրված սահմանումը, մենք ստանում ենք՝

$$\Delta E = q_v = q_p - w = \Delta H - w, \quad (82)$$

վորտեղ w ՝ ռեակցիայի աշխատանքը, պայմանավորվում է սխտեմի ծավալի փոփոխությամբ՝ մթնոլորտային p ճնշման շնորհիվ: Քիմիայի վոր կարծր և հեղուկ նյութերի ծավալի փոփոխությունն աննշան է, մենք պետք է հաշվի առնենք միմիայն ռեակցիայի ընթացքում առաջացած կամ անհետացած գազերի մոլերի թիվը: Թող մոլերի անմասն թիվը լինի Δn (մոլերի նվազման դեպքում, Δn կլինի բացասական), Այն ժամանակ՝

$$w = p\Delta V = p \frac{\Delta n RT}{p} = \Delta n RT, \quad (33)$$

վորեց՝

$$\Delta H = q_v + \Delta n RT \quad (34)$$

Ռեակցիայի ջերմության փոփոխությունը սեմպերատուրից: Ռեակցիայի ջերմության փոփոխությունը տեմպերատուրից հաշվելու համար, կարելի չէ ուղղակի Հեսսի որոնքի հիմքը կազմող սկզբունքից: Դրա համար կարող ենք յերևակայել յերկու տարրեր պրոցեսներ, վորոնք ունեն միևնույն սկզբնական և վերջնական վիճակները: Վորպես սկզբնական վիճակ՝ վերցնենք T_1 տեմպերատուրի տակ միմյանց հետ ռեակցող վորևև նյութեր, կատարենք հետևյալ յերկու պրոցեսները՝

1. Ռեակցիան տանենք T_1 տեմպերատուրում: հետո տաքացնենք ռեակցիայի պրոդուկտները մինչև T_2 տեմպերատուրը:

2. Յելանյութերի տեմպերատուրը բարձրացնենք մինչև T_2 և հետո թույլ տանք, վոր նրանք ռեակցեն միմյանց հետ այդ տեմպերատուրում:

Վորովհետև 1 և 2 պրոցեսների լրիվ ջերմական եֆֆեկտները պետք է լինեն միևնույնը, կստանանք՝

$$\Delta H_{T_2} + \sum C_{p,i}(T_2 - T_1) = \Delta H_{T_1} + \sum C_{p,i}(T_2 - T_1), \quad (35)$$

վորտեղ $\sum C_{p,i}$ ներկայացնում է ռեակցող՝ նյութերի ընդհանուր ջերմունակությունը հաստատուն ճնշման տակ, իսկ $\sum C_{p,i}$ ՝ նույն մեծությունը ռեակցիայի պրոդուկտների համար: Պետք է հիշել, վոր միայն այն դեպքում յեթև C_p -ն անկախ է տեմպերատուրից, կլանված ջերմությունը, յերբ նյութի տեմպերատուրը բարձրանում է, տրվում է

$$C_p(T_2 - T_1)$$

արտահայտությամբ: Յեթև C_p փոխվում է տեմպերատուրի հետ, վերբ ընդված՝ արտահայտության փոխարեն պետք է վերցնել հետևյալ ինտեգրալ՝

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Վորպես իլլուստրացիա վերև տված սկզբունքի՝ 31 նկարը ցույց է տալիս, թե ինչպես կարելի չե հաշվել բյուրեղացման ջերմությունը մեկ գրամ սառույցի համար— 10° -ում:

Ջրի բյուրեղացման ջերմությունը 0° -ում հավասար է 80 կալիգ-ի, սառույցի տեսակարար ջերմությունը 0,5 եւ Ուստի

$$-80-5=\Delta H_{-10^{\circ}}-10$$

$$\Delta H_{-10^{\circ}}=-75$$

Առաջին որեմբը հաստատում ձևուման հակ կատարվող պրոցեսների համար: Թերմոդինամիկայի առաջին որենքի մաթեմատիկական արտահայտությունը հետևյալն է՝

$$\Delta E = q - w, \quad (36)$$

վորակող ΔE ներքին եներգիայի փոփոխությունն է, իսկ q և w —կլանված ջերմությունը և համապատասխանորեն կատարված աշխատանքը: Ենթե ունակելիս տեղի չե ունենում մթնոլորտային ճնշման տակ, ապա w -ի միևնույն շղանակությունը հավասար է ծավալի փոփոխության և մթնոլորտի ճնշման արտադրյալին, այսինքն՝ $p\Delta V$, և w -ն կարելի չե յերկու տերմի վերածել:

$$w = p\Delta V + w_1 \quad (37)$$

Վերը տված (36) հավասարումը այժմ կարող ենք գրել հետևյալ ձևով՝

$$\Delta E = q - w_1 - p\Delta V \quad (38)$$

Բայց քանի վոր (32 և 33) հավասարումների հիման վրա

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad (39)$$

վերջնականապես ստանում ենք՝

$$\Delta H = q - w_1 \quad (40)$$

w_1 -ը վերև բերված հավասարումների մեջ կարելի չե ներկայացնել, վորպես ոգտակար աշխատանք: Միանգամայն հասկանալի չե,

վոր մթնոլորտային ճնշման դեմ կատարված աշխատանքն ոգտագործելի չե վորևե նպատակի համար, քանի վոր պրոցեսը տարվում է մթնոլորտի հետ հաղորդակից անոթում: Այդ պատճառով Թերմոդինամիկական պրոցեսի՝ վորևե գործնական նպատակի համար ոգտակար աշխատանքը հաշվելիս, մենք պետք է հաշվի առնենք այն աշխատանքը, վորը կատարվել է մթնոլորտային ճնշման դեմ ծավալի փոփոխման

պատճառով: Յեթի ծավալը փոքրանա, ապա մթնոլորտային ճնշման դեմ աշխատանք ծախսելու փոխարեն՝ մենք, իհարկե, աշխատանք կշահենք:

Այս դիրքում արդեն ընդգծվեց, վոր Q և W մեծությունները չեն վորոշվում սխտեմի սկզբնական և վերջնական վիճակներով, այլ կախված են այն ճանապարհից, վորով կատարվում է փոփոխությունը: Վորպես իլյուստրացիա դրա համար, մենք քննեցինք Ֆիզիկական մի պարզ պրոցես, վորով սառույցը 0° -ում և 760 մմ ճնշման տակ փոխվում է գոլորշու 100° և 760 մմ ճնշման տակ և ցույց տվինք, վոր գոլորշույն ունեն անվերջ թվով ուղիներ, վորոնցով այդ պրոցեսը կարելի չէ իրագործել:

Դարձելի պրոցեսները չեմ առաջին օրենքը: Յերևակայինք մի պրոցես, վորն ընթանում է մաքսիմալ աշխատանք կատարելով: Թերմոդինամիկական լեզվով խոսելով՝ մենք պնդում ենք, թե պրոցեսը տեղի չէ ունենում դարձելի կերպով: Հիրավի, յեթե վիճակի փոփոխման ընթացքում սխտեմն ընդունակ է մաքսիմալ աշխատանք կատարելու, ապա փոփոխում առաջացնող ուժեր պետք է շարունակ ճիշտ հավասարակշռված լինի մի դիմադրող ուժով սխտեմի կողմից, վորի դեմ կատարվում է աշխատանքը: Յեթի դիմադրող ուժեր չնչին չափով անդամ մեծանա, պրոցեսը պետք է դնա հակառակ ուղղությամբ: Այստեղից էլ ծագում է «դարձելի պրոցես» արտահայտությունը: Յեթե վարկե ուեակցիա ընթանում է դարձելիորեն ապա $W_{\text{չն}}$ ոգտագործելի մաքսիմալ աշխատանքն է մթնոլորտային ճնշման տակ: Մենք կարող ենք արտահայտել առաջին օրենքը հետևյալ հավասարումով՝

$$\Delta H = Q_{\text{արք}} - W_{\text{max}} \quad (41)$$

վորտեղ $Q_{\text{արք}}$ կլանված ջերմությունն է, յերբ ուեակցիան տեղի չէ ունենում դարձելի կերպով: Պատիվ ասած, վոչ մի ուեակցիա չի կարող տարվել դարձելիորեն, վորովհետեւ յեթե փոփոխություն առաջացնող ուժին հակադրված լինի ճիշտ հավասար դիմադրող ուժ, ապա սխտեմը կլինի հավասարակշռության մեջ և վոչ մի փոփոխություն չի կարող լինել: Վորպեսզի պրոցեսն ընթանա, անհրաժեշտ է, վոր դիմադրող ուժեր դոնե չնչին չափով ավելի փոքր լինի Նույնպես պետք է խուսափել աղատ ենթերկա ծախսել շփման ուժերը հաղթահարելու համար, իսկ այդ ընդհանրապես, պահանջում է, վոր ուեակցիան կատարվի անվերջորեն դանդաղ: Դարձելի պրոցեսը գործնականում անիրագործելի մի բան է: Այնուամենայնիվ, պրոցեսն այնքան մոտ կլինի դարձելիության, վորքան մենք խնամքով կկարգավորենք փորձի պայմանները: Այն ֆակտը, վոր դարձելի փոփոխությունը իդեալական

սահմանային պրոցեսն է, ամենևին չի խանգարում կիրառել նրա համար դուրս բերված որոնման իրական պրոցեսներին: Դարձելի պրոցեսը, այսպես ասած, համապատասխանում է նպատակին հասնելու 100% յա եֆֆեկտիվությամբ: Պետք է նկատել, վոր այդ գլխում Շարձելիս բառով մենք ոգտվել ենք յերկու իմաստով: Այսպես, քիմիական դարձելի ռեակցիան թերմոդինամիկական տեսակետից կարող է տեղի ունենալ կամ դարձելի կամ անդարձելի կերպով:

Քանի վոր (11) հավասարման համաձայն

$$\Delta F = -W_{\text{max}}$$

(41) հավասարումը կարելի յի գրել հետևյալ ձևով՝

$$\Delta H = Q_{\text{արք}} + \Delta F \quad (42)$$

Յերկրոդ սկզբունքի ամհրաժեռութունը: Դարձելի փոփոխությունների կիրառման մեջ առաջին սկզբունքին մենք տվինք մաթեմատիկական ձև՝ (42) հավասարումը, վորի ողնությունը ազատ եներդիայի փոփոխության մեծությունը կարելի յի վորոշել ΔH -ով և $Q_{\text{արք}}$ -ով, այսինքն պրոցեսի ընթացքում կլանված ջերմության քանակությամբ: Ազատ եներդիայի փոփոխությունը քիմիական ռեակցիաների ամենից հետաքրքրական է կարևոր հատկությունն է: Ռեակցիաների մեծամասնության համար ΔH մեծությունները հայտնի յեն, ուստի ΔF հաշվելու համար՝ մենք պետք է իմանանք միայն $Q_{\text{արք}}$ -ն:

(42) հավասարման կիրառումը սահմանափակվում է միայն այն պրոցեսներով, վորոնք տեղի յեն ունենում դարձելի կերպով հաստատուն ճնշման տակ և հաստատուն տեմպերատուրում: Այդպես վորոշված պայմաններում ռեակցիան կարող է գնալ միայն մեկ ուղիով, և տվյալ տեմպերատուրի և ճնշման համար $Q_{\text{արք}}$ պետք է միշտ միանշա՛մայն վորոշ մեծություն ունենա: Սակայն մինչև այժմ մենք չենք ունեցել վոչ մի հարաբերություն, վորով $Q_{\text{արք}}$ մեծությունները կարելի լիներ կապել տեմպերատուրի հետ:

Թերմոդինամիկայի յերկրոդ սկզբունքը: Մենք պետք է գտնենք մի նոր հարաբերություն, առաջին սկզբունքի նման, վորով կարողանանք վորոշել $Q_{\text{արք}}$ մեծությունն այն պրոցեսներում, վորտեղ տեմպերատուրը և ճնշումը հաստատուն չեն: Այդպիսի հարաբերությունը պետք է եմպիրիկ ընդհանրացում լինի, ինչպիսի առաջին որենքը: Գործնականորեն ոգտակար լինելու համար, համապատասխանորեն ձևակերպված լինելով, նա պետք է ունիվերսալ կերպով ճիշտ լինի: Ինքնին պարզ է, վոր նրա կիրառման շրջանը պետք է լինի ավելի սահմանափակ, քան առաջին սկզբունքինը, վորը ճիշտ է ամեն տեսակ պրոցեսի համար: Քանի վոր մենք ցանկանում ենք տալ մի այնպիսի

ընդհանրացում, վորը հնարավորութուն տա հաշվելու մաքսիմալ օգտակար աշխատանքը, կամ, վոր միևնույն է, ազատ ենթերգիան, մենք կբավականանանք, սահմանափակելով այդ ընդհանրացման կիրառումը միմիայն դարձելի պրոցեսներին: Սակայն, ինչպես արդեն մասնանշվել է նախորդ պարագրաֆներում, նույնիսկ նման սահմանափակումով, $Q_{\text{գործ}}$ -ի համար մենք չենք կարող վորևէ ընդհանուր կանոն ձևակերպել: Մեզ հարկավոր հարաբերութիւնը գտնելու համար, մենք պետք է մեր արամադրութեան տակ ունենանք ավելի վորոշակի տեղեկութիւններ յուրաքանչյուր փոփոխութեան համար, վորին սխտեմը յենթակա յե Յենթադրենք, թե մեզ համար հայտնի յե տեմպերատուրը պրոցեսի յուրաքանչյուր փուլի մեջ, վորով սխտեմը դարձելի կերպով անցնում է սկզբնական վիճակից վերջնական վիճակը: Փորձնական ընդհանրացումը գտնվում է այսպես շատ հեշտ կերպով: Կլանված ջերմութիւնը՝ $Q_{\text{գործ}}$ մի փոփոխական մեծութիւն է դեռևս, վորը կախված է այն ճանապարհից, վորով սխտեմը սկզբնական վիճակից անցնում է վերջնական վիճակին: Բայց յաւաքանչյուր սլյալ սեմպերատուրում կլանված ջերմութեան քանակի է համապատասխան քանակական սեմպերատուրի հարաբերութեան գումարը կախված է միմիայն սխտեմի վիճակից պրոցեսի սկզբում և վերջում և կախում չունի այն համապատասխան, վորով կատարվում է վիճակի փոփոխությունը:

Այս կանոնը բազմաթիւ փորձերի հիման վրա ստացված մի ընդհանրացում է, վորը նույնչափ կարևոր է համապատասխան շնչանակութիւն ունի, ինչպես և առաջին սկզբունքի հիմքում դրածը: Սակայն նա այնպես պարզ և ինքնին ակնհայտ չէ, ինչպես առաջին սկզբունքը և հաղիվ թե կարելի լինի սպասել, թե այդ հարաբերութիւնը, վորի մասին այժմ խոսվում է, կարող էր գտնվել պատահաբար: Նրա մասին մտտիկական արտահայտութիւնն ավելի բարդ է, քան առաջին սկզբունքինը և հատկապես այդ պատճառով նա պակաս ակնառու յե թվում, քան վերջինը: Այնուամենայնիւ չափազանց հեշտ է այն ստուգել փորձի միջոցով:

Ջերմութեան քանակների և նրանց կլանման քանակական տեմպերատուրների քանորդների դումարը շնչանակենք $\Sigma \frac{Q_i(\text{գործ})}{T_i}$, Հաստատուն

տեմպերատուրում ընթացող պրոցեսների համար, ինչպես, որինակ, իդրթերմոնեն ընթացող ջերմական ռեակցիայի համար, նա հավասար է՝

$$\Sigma \frac{Q_i(\text{գործ})}{T_i} = \frac{Q_{\text{գործ}}}{T}, \quad (43)$$

վորտեղ $Q_{\text{գործ}}$ ռեակցիայի ընթացքում կլանված ջերմութիւնն է: Մյուս

կողմից վորոշ քանակությամբ նյութ տաքացնելու պրոցեսում, ջերմության յուրաքանչյուր, թեկուզ անսահմանորեն փոքր, քանակության կլանումը համապատասխան չափով բարձրացնում է տեմպերատուրը: Այդ պատճառով այդ պրոցեսի համար քանորդների գումարն անհրաժեշտ է հաշվել, վերպես ինտեգրալ՝

$$\sum \frac{q_i(q_{արձ})}{T_i} = \int \frac{dq_{արձ}}{T} \quad (44)$$

Ազատ ենեղիայի փոփոխության տեմպերատուրային գործակիցը՝ Յերկրորդ սկզբունքին վերև տված ձևակերպման ոգնությունը կարելի չե շատ պարզ ձևով դուրս բերել քիմիական ռեակցիաների ազատ էներգիայի փոփոխություն տեմպերատուրային գործակիցը՝ Յենթադրենք, թե վորև քիմիական ռեակցիա տեղի չե ունեցել T տեմպերատուրում: Տանելով ռեակցիան կալորիմետրի մեջ, մենք կարող ենք չափել ΔH -ը, իսկ տանելով այն դարձելի կերպով, կարելի չե հաշվել նաև ΔF -ը: Այստեղից (42) հավասարման միջոցով՝

$$\Delta H = q_{արձ} + \Delta F$$

մենք գտնում ենք նաև $q_{արձ}$ -ի նշանակությունը:

Այժմ յինթադրենք, թե նույն ռեակցիան տարվում է T' տեմպերատուրում, վորն անվերջ փոքր քանակությամբ ավելի բարձր է, քան T -ն: Ընդհանրապես, ΔH , ΔF և $q_{արձ}$ մեծությունները փոփոխվում են տեմպերատուրի հետ: Ուստի մենք կարող ենք գրել՝

$$\Delta H' = q'_{արձ} + \Delta F' \quad (45)$$

$$\Delta H = q_{արձ} + \Delta F$$

և, հանելով՝

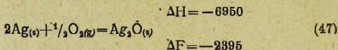
$$d\Delta H = q'_{արձ} - q_{արձ} + d\Delta F, \quad (46)$$

Պարզ է, վոր տեմպերատուրի անվերջ փոքր $T' - T = dT$ փոփոխության համար $\Delta H' - \Delta H$ տարբերությունը հավասար է $d\Delta H$: Նույնը կարելի չե պնդել նաև $\Delta F' - \Delta F$ մասին: Ընդհանրապես, $q'_{արձ} - q_{արձ}$ տարբերությունը չի կարելի հավասար համարել dq -ին, այն պատճառով, վոր, ինչպես ընդգծել ենք այս գլխում, $dq_{արձ}$ կախված է այն յեղանակից, վորով վիճակի փոփոխությունը կատարված է: $q'_{արձ}$ և $q_{արձ}$ համապատասխանում են վիճակի միանգամայն վորոշ իզոթերմիկ փոփոխություններին և այդ պատճառով հանդիսանում են միանգամայն վորոշակի մեծություններ, մինչդեռ $dq_{արձ}$ համապատասխանում է սխառմի տեմպերատուրի փոփոխությանը և վորոշակի թվական նշանակություն չունի այնքան, վորքան վոր հատուկ կերպով վորակված չե այն յեղանակը, վորով փոփոխությունը կա-

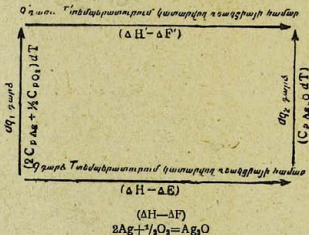
տարվում և T յայպես, մենք ավելի հաճախ գործ ունենք այնպիսի սխա-
տեմներին հետ, վորոնց տաքացումը կատարվում և հաստատուն ճնշման
տակ և հետագայում մենք ցույց կտանք, վոր այդ պայմաններում
dQ_{գարմ} հավասար չի Q_{գարմ} — Q_{արմ} :

Սակայն, թեև Q_{գարմ} և Q_{արմ} վորևե պարզ հարաբերությունը
կապված չեն միմյանց հետ, յերկրորդ սկզբունքը մեզ ասում և, թե
Q_{գարմ}/T' և Q_{արմ}/T մեծությունների մեջ գոյություն ունի միանգա-
մայն վորոշակի կախում :

Q_{գարմ} և Q_{արմ} միջև յեղած կախումը դուրս բերելու համար մենք
կ'ոգտվենք ճիշտ այնպիսի մի մեթոդով, վորով ոգտվիլ ենք ուսակ-
ցիայի ջերմությունից և փոփոխումն ըստ տեմպերատուրի դուրս բերելու
համար : Բնենք մի կոնկրետ դեպք, որինակ, հետևյալ ուսակցիան՝



Կարելի յե ստիպել, վոր այս ուսակցիան դարձեցիորեն ընթանա
միևնույն փուլերով, վորոնց հետ մենք գործ ենք ունեցել (35) հավա-
սարումը դուրս բերելու : Բնենք յերկու պրոցես :



Նկ. 33

1. Սկզբում յերկու դրամատում արծաթ և կես մոլ թթվածին
տաքացնենք T տեմպերատուրից մինչև T' տեմպերատուրը, և թույլ
տանք վոր այդ տեմպերատուրում նրանք ուսակցեն միմյանց հետ և
գոյացնեն արծաթի ոքսիդ :

2. Թող յերկու դրամ-ատոմ արծաթ և կես մոլ թթվածին ռեակցիոն T տեմպերատուրում: Ստացված արծաթե ոքսիդն այնուհետև տաքացնենք մինչև T' տեմպերատուրը:

32 նկարում տված դիագրամը ցույց է տալիս քննվող ցիկլի առանձին փուլերի ջերմական եֆֆեկտները: Խնչպես 1 պրոցեսում, նույնպես և 2 պրոցեսում, տեմպերատուրի փոփոխությունները կատարվում են դարձելիորեն՝ հաստատուն ճնշման տակ և ուղեկցվում ջերմության $dq_{1\text{դարձ}}$ և համապատասխանաբար $dq_{2\text{դարձ}}$ քանակություների կլանումով: Այստեղ մենք ունենք հաջորդական փոփոխությունների մի շարք, վերոնք միևնույն սկզբնական վիճակից յերկու տարբեր ճանապարհներով բերում են միևնույն վերջնական վիճակին: Յերկրորդ սկզբունքի համաձայն $\Sigma(q_{1\text{դարձ}}/T)$ մեծությունները յերկու ուղիների համար պետք է հավասար լինեն միմյանց:

$$\frac{dq_{1\text{դարձ}}}{T} + \frac{q'_{\text{դարձ}}}{T'} = \frac{q_{\text{դարձ}}}{T} + \frac{dq_{2\text{դարձ}}}{T} \quad (48)$$

վճռելով այս հավասարումը $q'_{\text{դարձ}}$ համար, ստանում ենք՝

$$q'_{\text{դարձ}} = \frac{T'q_{\text{դարձ}}}{T} + \frac{T'dq_{2\text{դարձ}}}{T} - \frac{T'dq_{1\text{դարձ}}}{T} \quad (49)$$

$q'_{\text{դարձ}}$ համար ստացված արտահայտությունը տեղադրելով (45) հավասարման մեջ դստում ենք՝

$$d\Delta H = \frac{T'q_{\text{դարձ}}}{T} + \frac{T'dq_{2\text{դարձ}}}{T} - \frac{T'dq_{1\text{դարձ}}}{T} - q_{\text{դարձ}} + d\Delta F \quad (50)$$

Այնուհետև փոխարինելով T'-ն T+dT-ով, կատարելով համապատասխան պարզեցումներ և դեն գցելով յերկու դիֆերենցիալները արտադրյալ պարունակող անդամները, ստանում ենք՝

$$d\Delta H = -q_{\text{դարձ}} \frac{dT}{T} + dq_{2\text{դարձ}} - dq_{1\text{դարձ}} + d\Delta F. \quad (51)$$

(51) հավասարման նկատմամբ հարկավոր է յերկու դիտողություն անել: Նախ՝ նա չի պարունակում $dq_{\text{դարձ}}$ մեծությունը, վորը կարելի լիներ հավասարեցնել $q_{1\text{դարձ}} - q_{2\text{դարձ}}$ տարբերությանը: Յերկրորդ, $dq_{1\text{դարձ}}$ -ի և $dq_{2\text{դարձ}}$ -ի փորձնական նշանակությունները վոչ այլ ինչ են, յիթե վոչ (35) հավասարման մեջ հանդես յեկող $\Sigma C_{p1} dT$ և $\Sigma C_{p2} dT$ մեծությունները:

Այդ պատճառով՝

$$d\Delta H = dq_{2\text{դարձ}} - dq_{1\text{դարձ}} \quad (52)$$

Այստեղից հետևում է, Վոր

$$d\Delta F = - \frac{q_{\text{գառա}} dT}{T} \quad (53)$$

կամ

$$T \frac{d\Delta F}{dT} = -q_{\text{գառա}} \quad (54)$$

Չեքը բերված *ռեակցիայի համար* [(47) հավասարում] ունենք $q_{\text{գառա}} = 350 - 4555$ կար. *Ռեակցիայում մասնակցող նյութերի ջերմունակությունները հավասար են՝*

$$C_{pAg} = 6,0, \quad C_{pO_2} = 7,0, \quad C_{pAg_2O} = 16,0$$

$$\text{Ուստի՝ } dq_{\text{գառա}} = -15,5dT, \quad dq_{\text{չգառա}} = 16,0dT$$

$$\frac{d\Delta F}{dT} = - \frac{q_{\text{գառա}}}{T} = + \frac{4555}{298} = +15,3 \text{ կալ/}^\circ\text{C}$$

Ռեակցիայի ազատ էներգիայի յեվ ռեակցիայի քերմեճճեկոթի կապը: Մինչև այժմ շարունակում է գոյություն ունենալ այն միտքը, թե ռեակցիայի ջերմության նշանով վորոշվում է, թե ռեակցիան կընթանա թե՛ վոչ: Սակայն կասկած չկա, Վոր այստեղ վճռական գործոնն ազատ էներգիայի փոփոխությունն է Նմանապես՝ տվյալ քիմիական միացության կայունությունը չի վորոշվում այն բանով, թե նրա գոյացման ռեակցիան եկողթերմիկ է թե՛ ենդոթերմիկ, այլ ավելի շուտ տվյալ նյութի գոյացման ռեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխությունն նշանով: Այդ սխալ հայացքը ΔH -ի նշանակության մասին, ըստ յերևույթին, իր սկզբնավորումն ստացել է Բերթլոից, վորը կարծել է, թե քիմիական ռեակցիայի ազատ էներգիան հավասար է նրա ջերմության: Հիշովի, կան վորոշ ռեակցիաներ, վորոնց համար ΔF° մեծությունը համարյա համընկնում է ΔH -ի հետ: Յեթե ΔH ունի մեծ բացասական մեծություն, ապա ΔF° էա միշտ մեծ է լինում և ունի բացասական նշան: Մյուս կողմից, հայտնի յեն ինքնաբերարար ընթացող ռեակցիաներ (հետևաբար, ΔF° բացասական է), վորոնց համար ΔH -ը դրական մեծություն է հայտնի յեն նույնպես և հակառակ դեպքեր (42) և (54) հավասարումների կոմբինացիայից կարելի յե գտնել ΔF° -ի և ΔH -ի կապը.

$$\Delta F = \Delta H + T \frac{d\Delta F}{dT} \quad (55)$$

Այստեղ T ներկայացնում է բացարձակ տեմպերատուրը, իսկ $d\Delta F/dT$ —ազատ էներգիայի տեմպերատուրային գործակիցը: ΔF արտահայտվում է կալորիաներով, ΔH —նույնպես կալորիաներով, $d\Delta F/dT$ —կալորիաներով մեկ տատիմանի համար: Այսպիսով տարչափման

իմաստով (55) հավասարումը համասեռ է։ Այս հավասարումը կարելի է համարել քիմիական թերմոդինամիկայի հիմքը (55) հավասարումը ճիշտ է բոլոր ռեակցիաների համար, անկախ նրանից, թե յեղանջութեղը և ռեակցիայի պրոդուկտները գտնվում են ստանդարտ վիճակում, թե վոչ։ Միայն անհրաժեշտ է, վոր ΔF և ΔH չափվեն միևնույն սկզբնական և միևնույն վերջնական վիճակների համար։ Մյուս կողմից (20) հավասարման մեջ

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K,$$

K հաշվելու համար կարելի է տեղադրել միայն ազատ էներգիայի ստանդարտ փոփոխությունը ΔF° ։

Ընթերցողն ընտելացել է ոգտվել ընդհանուր որոնքները պարզ հանրահաշվական ձևով ներկայացնող հավասարումներով, վորոնցից բոլոր ածանցյալներն ինտեգրման միջոցով դուրս են հանված։ Այդ պատճառով կարող ե թվալ, թե (55) հավասարումը մշակված է մինչև վերջը։ Սակայն, դա (55) հավասարման միակ ձևն է, վոր կարելի է կիրառել յուրաքանչյուր ռեակցիային։ Այդ հավասարումը ինտեգրելու համար, անհրաժեշտ է ΔH -ը արտահայտել վորպես տեմպերատուրի ֆունկցիա։ Տվյալ ամեն մի ռեակցիայի համար կարելի է ΔH -ը ներկայացնել վորպես տեմպերատուրի եմպիրիկ ֆունկցիա, սակայն տարբեր ռեակցիաների համար այդ ֆունկցիան ունի տարբեր տեսք։ Այդ պատճառով (55) հավասարումն ինտեգրվելուց հետո կորցնում է իր ընդհանրությունը (55) հավասարումը ցուցադրում է այն ֆակտոր, վոր ֆիզիկական հիմնական որոնքների եքզակտ բանաձևման համար հաճախ դիֆերենցիալ հավասարումներն անխուսափելի յեն։

Հավասարակշռության կոնստանտի սեմպերասուրային գործակիցը։ Հավասարակշռության կոնստանտը կախում չունի ճնշումից, բայց փոփոխվում է տեմպերատուրի փոփոխման հետ (20) հավասարումից ΔF° -ի նշանակությունը տեղադրելով (55) հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$-RT \ln K = \Delta H + T \left(-R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT} \right), \quad (56)$$

վորը համապատասխան պարզեցումներից հետո՝ տալիս է

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (57)$$

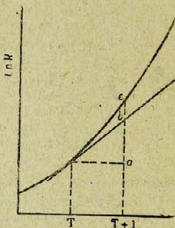
Այս հավասարումը վոր դուրս է բերել Վան տ' Հոֆֆը (1870) ամենամեծ ընդհանրություն և կարևորություն ունի քիմիական թերմոդինամիկայի մեջ։ $d \ln K / dT$ մեծությունը հավասարակշռության կոնստանտի տեմպերատուրային գործակիցն է։ $d \ln K$ արտահայտու-

թյունը կարելի չէ գրել $\frac{dK}{K}$, վորը ներկայացնում է K մեծության

հարաբերական փոփոխությունը, յերբ տեմպերատուրը փոխվում է dT -ով: Յեթե dT ընդունենք 1° և (57) հավասարման յերկու մասերը բազմապատկենք 100-ով, կստանանք K -ի տոկոսային փոփոխությունը յուրաքանչյուր մեկ աստիճանի համար, արտահայտված հետևյալ հարաբերությամբ

$$\frac{100 \cdot \Delta H}{RT^2}$$

Ընթերցողին կարող է տարրերի նաև թվալ, թե ինչ իրավունքով անվերջ փոքր dT մեծությունը հավասարեցնում ենք միավորի: Քանի վոր հետագայում ևս հաճախ պետք է ողորդենք այս յեղանակով, նպատակահարմար է այստեղ ևս թե ճշտությամբ պարզել, թե վոր դեպքերում մենք իրավունք ունենք այդ անելու: 33-րդ նկարում $\ln K$ ներկայացված է, վորպես տեմպերատուրի ֆունկցիա (վոչ գծային): $d \ln K / dT$ -ն $\ln K$ կորի շղափողի թեքությունն է T կետում: Յեթե տեմպերատուրը մեկ աստիճանով ավելացնենք, $\ln K$ -ի իրական աճումը հավասար կլինի ac -ի, մինչդեռ (57) հավասարումով հաշված փոփոխությունը չափվում է ab հատվածով: (57) հավասարման մեջ dT մեծությունը միավորով փոխարինելու պատճառով առաջացած սխալը չափվում է bc հատվածով: Պարզ է, վոր bc սխալի մեծությունը K -ի իրական տոկոսային փոփոխության համեմատությամբ, յերբ տեմպերատուրը փոխվում է 1° -ով, փոքր կլինի այն դեպքում, յեթե K -ն ինքը քիչ է փոփոխվում:



Նկ. 33

33-րդ նկարից միանգամայն պարզ է, վոր (57) հավասարումը չի կարելի ոգտագործել շատ թե քիչ նշանակալի տեմպերատուրային ինտերվալի համար եքստրապոլում անելիս, վորովհետև այս դեպքում սխալը զգալի չափերի կհասնի: K -ն վորպես տեմպերատուրի ֆունկցիա ստանալու և նրա մեծությունը յուրաքանչյուր տեմպերատուրի համար հաշվելու նպատակով՝ անհրաժեշտ է (57) հավասարումն ին-

տեղերը նախ քան այդ անկ, հարկավոր է ΔH արտահայտել, վորպես տեմպերատուրի ֆունկցիա: Յեթե մենք առանձին ռեակցիայի համար բավական թվով տվյալներ ունենք, ΔH -ի կախումը տեմպերատուրից կարող ենք արտահայտել եմպիրիկ հավասարման ձևով (սովորաբար վորպես T -ի աստիճանների շարք) և ստանալ ինտեգրումից հետո միանգամայն երգակտ հավասարում K -ի համար: Բայց յուրաքանչյուր քիմիական ռեակցիայի համար ΔH մեծութունն արտահայտվում է առանձին եմպիրիկ հավասարումով, այդ պատճառով նկարագրված յեղանակով K -ի համար չի կարելի ստանալ ընդհանուր արտահայտություն:

ΔH և ΔF° մեծութունների տեմպերատուրային դործակիցները շատ կապես միմյանցից տարբերվում են: ΔF° -ի տեմպերատուրային դործակիցը կարող է մեծ լինել, մինչդեռ ΔH -ի տեմպերատուրային դործակիցը սովորաբար մեծ չէ և հազիվ հասնում է մի քանի կալորիայի ամեն մեկ աստիճանի համար:

Յեթե ΔH -ը մեծ է, ապա բավականաչափ ճշտությամբ կարելի չէ ընդունել, վոր նա հաստատուն է և կախում չունի տեմպերատուրից: Այդ դեպքում (57) հավասարումն ինտեգրվում է չափազանց պարզ յեղանակով:

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (58)$$

Կատարելով ինտեգրումն, ստանում ենք՝

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} + C \quad (59)$$

Նշանակենք հավասարակշռութայն կոնստանտը K_1 -ով T_1 տեմպերատուրի համար և K_2 -ով T_2 տեմպերատուրի համար: Ստացվում է՝

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H}{RT_2} + C,$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H}{RT_1} + C,$$

Հանելով յերկրորդ հավասարումն առաջինից և նկատի ունենալով, վոր

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right),$$

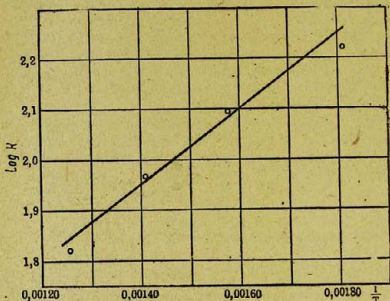
կստանանք՝

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{K} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (60)$$

Տեղադրելով R -ի նշանակությունը կալորիաներով և անցնելով տասնորդական լոգարիթմների, գտնում ենք՝

$$\log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (61)$$

Այս ձևը հարմար է K -ն հաշվելու սովյալ տեմպերատուրի համար յեթե նրա մեծությունը հայտնի յի վորեւե այլ տեմպերատուրի համար և հայտնի յի նույնպես ռեակցիայի ջերմությունը Ռեակցիա-



Նկ. 34. K -ի տասնորդական լոգարիթմը $H_2 + J_2 = 2HJ$ ռեակցիայի համար, արտահայտած վորդես բացարձակ տեմպերատուրի հակառակ մեծություն Փունկցիա Փորձի ստացված կետերը շեղումն ուղիղից խոսում է այն մասին, վոր ΔH փոփոխվում է ըստ տեմպերատուրի, բացի այդ, շեղումները կարելի յի բացատրել նաեւ փորձի սխալներով և այլ պատճառներով:

Ներքի մեծամասնություն համար, տեմպերատուրների վորչ շատ լայն ինտերվալում, (61) հավասարումը տալիս է փորձնական սովյալների հետ լավ համընկնող արդյունքներ, Յեթե (59) հավասարումն արտադրենք

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (62)$$

ձևով և համեմատենք ուղիղ գծի հավասարման հետ՝

$$y = lx + b$$

դժվար չի լինի նկատել, վոր ընդունելով $\ln K$ և $1/T$ վորպես կորոդի-
նատներ, կստանանք ուղիղ գիծ (նկ. 34)։ Այդ ուղիղի թեքման ան-
կյունը տրվում է — $\frac{\Delta H}{R}$ արտահայտությամբ։ Սովորաբար հավասա-
րակշռության կոնստանտի փորձնական տվյալներն այդ յեղանակով ել
անց են կացնում գրաֆիկի վրա, վորովհետև գծային կախման դեպ-
քում մի շարք կետերի համար ուղիղի հավասարումը գտնելը բավա-
կան հեշտ է։ Բացի այդ, ինտերպոլումը և եքստրապոլումը շատ ավելի
մեծ վստահությամբ կարելի չե կատարել, յեթե կետերն ընկնում են
մի ուղիղի վրա կամ դասավորված են նրան շատ մոտ։

Ն Ն Դ Ի Բ Ն Ե Բ

1. Հավասարակշռության կոնստանտը $H_{2(g)} + J_{2(g)} = 2HJ_{(g)}$ սեակցիայի համար
25° տեմպերատուրում հավասար է մոտավորապես 0,36: Հաշվել այդ տեմպերատու-
րում հաստատված հավասարակշռության մեջ առկա HJ -ի քանակը, յեթե սկզբնական
խառնուրդը կազմված է յեղել 1 մոլ ջրածնից և 1 մոլ յոդից։

2. Հաշվել ամոնիակի յեղանքը, յեթե սկզբնական խառնուրդը կազմված է 3
մոլ ջրածնից և մեկ մոլ ազոտից՝ հետևյալ պայմաններում.

- a) $p=1$, $K=730$;
- b) $p=1$, $K=0,005$;
- c) $p=10$, $K=0,005$;

3. Հաշվել հետևյալ սեակցիաների հավասարակշռության կոնստանտները 25°-ի
համար

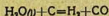
- a) $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3$,
- b) $3H_2 + N_2 = 2NH_3$,
- c) $2NH_3 = 3H_2 + N_2$.

4. Ինչի՞ յե հավասար հետևյալ սեակցիայի ազատ էներգիայի փոփոխությունը
25°-ում.



Հաշվել 25°-ում ջրի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող ջրային գոլորշու
նշումը։

5. 25°-ի համար վորտեղ հետևյալ սեակցիայի ստանդարտ ազատ էներգիան և
հավասարակշռության կոնստանտը.



6. Ինչպի՞ս գտնել գիրքը սեղանից հատակի վրա ընկնելու ախտառների մե-
ծությունը։ Գտնել այս պրոցեսի ազատ էներգիայի փոփոխության մասին տեղեկա-
կան արտահայտությունը։

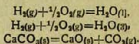
7. Գտնել $Ag_2O = 2Ag + \frac{1}{2}O_2$ սեակցիայի հավասարակշռության կոնստանտը
25°-ում։

Հաշվել արծաթի և արծաթի ոքսիդի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող
թթվածնի նշումը։

Գտա՝ 0,236 մմ

8. Անհետացաբախական յեթերը ցած տեմպերատուրներում կվարվի արդյոք վորպես մաքուր նյութ:

9. Գրել հալմաստաբաղադրության կոնստանտների արտահայտությունը հետևյալ ածակցիաների համար.



10. Ստանդարտ ազատ ենթերգիաների աղյուսակում բերված մեծությունն է (27) հալմաստման միջնոցով հաշվել գազային թթվածնի մոլար ազատ ենթերգիան 25° և $0,01$ ատմ. ճնշման պայմաններում:

Գտա.— 2745 կալ

11. Ցույց տալ, վոր $\frac{1}{2}\text{H}_2$ ($0,1$ ատմ.) + $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ ($0,001$ ատմ.) = HCl (1 ատմ.) ածակցիայի ազատ ենթերգիայի իրական փոփոխությունը հալմաստը ե— 19960 կալ:

12. Ցույց տալ, վոր ջրածնի, ազոտի և ամոնիակի խառնուրդում, յեթե ջրածնի և ազոտի պարբիալ ճնշումները մեկ ատմ. ե, հալմաստաբաղադրության մեջ ամոնիակի պարբիալ ճնշումը պետք ե հալմաստը լինի 731 ատմ.:

13. Հաշվել 10 ատմ. ճնշման ազոտից ե 5 ատմ. ճնշման ջրածնից 1 մոլ ամոնիակի գոյացման ազատ ենթերգիան 25° -ում $0,5$ ատմ. ճնշման տակ:

14. Վորքան ե կինեմտիկ ենթերգիան (կալորիաններով հաշված), վոր մեկ կիրոդրամ մասսան ստանում ե 100 մետրից վայր ընկնելիս: Ողի դիմադրությունը կարելի յե անտեսել:

15. Գազի ներքին ենթերգիան ցած ճնշումների տակ, յերբ կիրառելի յե II դլ. (8) հալմաստումը, կախված ե միայն տեմպերատուրից: Այս դեպքում իզոթերմիկ պրոցեսների համար $\Delta E = 0$: Գտնել ջերմություն այն քանակությունը, վոր կլանում ե 1 մոլ գազը 20 -ից մինչև 30 լիար ընդարձակվելու համար. գտնել ե՛ կատարված աշխատանքը: Տեմպերատուրը 25° ե:

16. Հետևի որոնքի միջոցով գտնել գոլորշիացման, սուբլիմացիայի ե հալման ջերմությունների հարաբերությունները մաքուր քիմիական նյութի վորևե քանակության համար:

17. Վորոշել ջրի գոլորշիացման տեսակարար ջերմությունը 50° -ում: Ջրային գոլորշու համար C_p կարելի յե հալմաստը ընդունել $8,5$ կալ/մոլ $^\circ\text{C}$:

18. Եթիլական ալկոհոլի այրման ջերմությունը 25° -ում հալմաստը ե 323000 կալ/մոլ: Զափումը կատարվի ե բաց կալորիմետրի մեջ, վորտեղ ածակցիայում գոյացած ջուրը խառցել ե հեղուկի: Հաշվել, թե վորքան կլինի այրման ջերմությունը, յեթե վորձը տարվի կալորիմետրի մեջ հաստատուն ծավալում:

19. Յ խնդրի (a) ածակցիայի վերաբերմամբ հաշվել հալմաստաբաղադրության կոնստանտները 400° -ից բարձր տեմպերատուրների համար:

20. Հաշվել, թե N_2O_4 ինչ տեղասով ե դիսոցիում NO_2 -ի 25° -ում 1 ատմ. ճնշման տակ: Նույնը հաշվել 300° -ի ե 1 ատմ.-ի համար:

21. Հաշվել NO_2 -ի դիսոցման տատիճանը NO -ի ե O_2 -ի 300° -ում ե 1 ատմ. ճնշման տակ:

22. Գտնել N_2O_4 -ի խտությունը գրամներով 1 սմ³ մեջ 300° աստիճանում ե 1 ատմ. ճնշման տակ, ընդունելով, վոր N_2O_4 գտնվում ե հալմաստաբաղադրության մեջ իր դիսոցման պրոդուկտների հետ:

23. Հալմաստաբաղադրության կոնստանտի տեղասային փոփոխությունը 25° -ում, տեմպերատուրի յուրաքանչյուր 1 աստիճանի համար: հալմաստը ե $1,5$ -ի: Հաշվել ածակցիայի ջերմությունը:

24. Հաշվել 5-րդ խնդրում տված *ռեակցիայի* հավասարակշռության կոնստանտը 100°-ի համար:

25. Յուլյո տալ, Վոր 100° տեմպերատուրում 5 խնդրում նշած *ռեակցիայի* համար ազատ էնթալպիայի ստանդարտ փոփոխությունը հավասար է 19450 կալ:

26. Հետևյալ *ռեակցիաներից*՝



վերահղ E -էլեկտրոնն է, հաշվել *թթվածնի* մոլեկուլի դիսոցիացման ջերմությունը:

27.

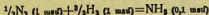


Հաշվել յոդի դիսոցիացման մոլեկուլների տոկոսը 500°-ում և 0,1 մմ ճնշման տակ:

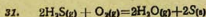
28. II դվթ. (17) հավասարման ոգնությունը հաշվել 25° տեմպերատուրում 1 մոլ տեխածնի դիօքսիդի 1-ից մինչև 10 լիտր ընդարձակվելու աշխատանքի էջդալա ըանախությունը:

29. Զրածնի պերօքսիդի դոյացման ազատ էնթալպիան բացասական է և շնայած դրան, ինչպես հայանի յե, ջրածնի պերօքսիդը համարվում է պայթուցիկ: Ի՞նչ *ռեակցիայով* է տեղի ունենում քայքայումը: Ցուլյո տվեք, Վոր այս *ռեակցիան* ուղեկցվում է ազատ էնթալպիայի նվազմամբ:

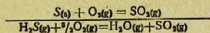
30. Հաշվել հետևյալ *ռեակցիայի* ազատ էնթալպիայի ստանդարտ էլրական փոփոխությունը:



Պատ.՝—3910,—5280



$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2S} \cdot P_{O_2}} = K_1,$$



$$\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} = K_2,$$

$$\frac{P_{H_2O} \cdot P_{SO_2}^{3/2}}{P_{H_2S} \cdot P_{O_2}} = K_3.$$

$$\text{Ցուլյո տալ, Վոր } K_3 = (K_1)^{\frac{1}{2}} K_2$$

ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԱՔՈՒՐ ՆՅՈՒԹԻ ՏԱՐԲԵՐ ՖԱԶԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

Այս գլխի առաջին մասում «Ֆազ» տերմինը գործ ենք ածելու, վորպես «ֆիզիկական վիճակ» գաղափարի սինոնիմ: Այսպես, հեղուկ ֆազ ասելով՝ նկատի յենք ունենալու հեղուկ վիճակը: Գլխի յերկրորդ մասում, ֆազերի կանոնի շարադրման կապակցությամբ ֆազ գաղափարին կտանք ավելի ճշգրիտ սահմանում:

Հեղուկ յեվ կարծր մարմինների գոլորու ձևումը, Հեղուկի գոլորշու ճնշումը՝ հեղուկի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող գոլորշու պարփալ ճնշումն է: V գլխում դուրս բերված հավասարումը կտրելի յե ուղղակի կիրառել հեղուկի և իր գոլորշու միջև տիրող հավասարակշռությանը:

$$H_2O_{(g)} = H_2O_{(v)}, \quad p_{H_2O} = K \quad (1)$$

Կիրառելով V գլ. (57) հավասարումը, գտնում ենք՝

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

վորտեղ ΔH -ը 1 մոլի գոլորշիացման ջերմությունն է: Տեմպերատուրաների նեղ ինտերվալի համար, բավականաչափ մոտավորությամբ կարելի յե ընդունել, վոր գոլորշիացման ջերմությունը կախում չունի տեմպերատուրից: Այդ յենթադրությամբ V գլ. (61) հավասարումից ստանում ենք՝

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (8)$$

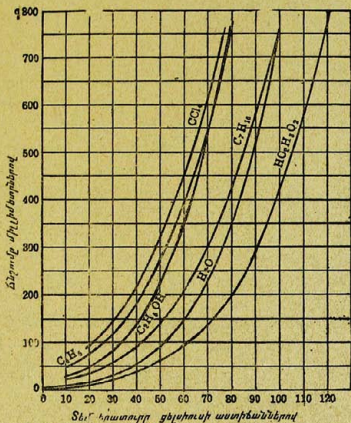
Բայց գոլորշու ճնշման երգակտ արտահայտման համար մի քանի տամյակ աստիճանների ինտերվալում, պետք է նախ քան (2) հավասարումն ինտեգրելը, արտահայտել ΔH -ը վորպես տեմպերատուրի ֆունկցիա:

35 և 36 նկարներում ցույց են տված մի շարք որդանական հե-

զուկների և ջրի գոլորշիների հնչումների կորերը: Յեթե 36 նկարում կորերը կառուցենք ընդունելով վորպես կոորդինատներ $\log p$ և $1/T$, ապա (3) հավասարումը հեղուկ-գոլորշի հավասարակշռության համար կունենա հետևյալ տեսքը.

$$\log p = -\frac{\Delta H}{4,576T} + C,$$

վորն ուղիղ գծի հավասարում է, ստացված կառուցման վերև նշած յեղանակով:

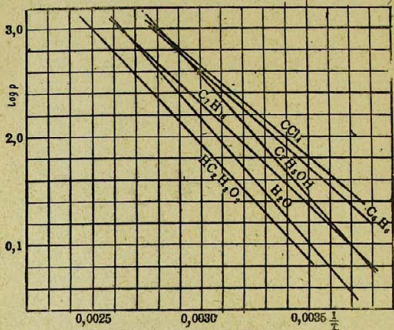


Նկ. 35. Զանազան հեղուկների գոլորշու հնչման կորերը:

36 նկ. ցույց է տալիս, վոր փորձական տվյալներն իրոք համընկնում են ուղիղ գծի հետ: Խնչպես արդեն V գլխում մատնանշվել

և, այս ուղիղների թեքման անկյունը վորոշվում է— $\frac{\Delta H}{4,575}$ մեծությամբ:

Հստ եյության, շատ զարմանալի յե, վոր նյութերի մեծամասնության համար փորձնական տվյալներն այդքան ճշտությամբ ընկնում են ուղիղ գծի վրա, յերբ նրանք ներկայացվում են $\log p - 1/T$ գրաֆիկով, ինչպես 36 նկարում: Այս գլխի հետագա պարագրաֆներ-



Նկ. 36. Նկ. 35-ում տված կորերը՝ ներկայացված $\log p - 1/T$ գրաֆիկով:

բում, մենք ցույց կտանք, վոր հիմքեր կան, վոր (4) հավասարումը չպետք է արդարանա տեմպերատուրների լայն ինտերվալի համար, հատկապես բարձր ճնշումների դեպքում: Այնուամենայնիվ 36 նկ. ակնհայտորեն ապացուցում է, վոր իրականում այդ այդպես չէ:

Համեմատելով 36 նկ. առանձին ուղիղների թեքումները, մենք գալիս ենք այն յեզրակացության, վոր գոլորշիացման համար եմպիրիկ կանոնները, որինակ՝ Տրուտոնի կանոնը արդարանում է միայն վոր մեծ ճշտությամբ:

(2) հավասարումը կարող է մեկնաբանվել ինչպես և V գլխ. (57) հավասարումը, վորպես գոլորշու ճնշման հարաբերական աճումը տեմպերատուրի 1° բարձրացման համար:

Ասում ենք հեղուկն իր յեռման կետում ե գտնվում, յերբ նրա վրա գործող արտաքին ճնշումը հավասար է նրա սեփական գոլորշու ճնշմանը։ Նյութի նորմալ յեռման կետ է կոչվում այն տեմպերատուրը, վորում հեղուկի գոլորշու ճնշումը հավասար է 760 մմ սընդիկի սյան ճնշմանը։ Յեռումը գոյացնում է գոլորշու բշտիկներ հեղուկի մակերեսի տակ։ Առաջին բշտիկները, սովորաբար առաջանում են վոչ թե գոլորշուց, այլ հեղուկի մեջ լուծված գազերի անջատումից։ Գոլորշիացումը հեղուկի մակերեսից տեղի յե ունենում ամեն մի տեմպերատուրում, բայց այս պրոցեսը դանդաղ է ընթանում, վորովհետև առաջացած գոլորշին պետք է դիֆֆուզվի մթնոլորտի մեջ, մինչդեռ, ընդհակառակը, յերբ հեղուկը յեռում է, ունենալով բավականաչափ մեծ ճնշում, դուրս է մղում շրջապատող ոդը։

Գործնականորեն հեղուկը յերեք չի յեռում գոլորշու ճնշման կորով վորոշվող յեռման տեմպերատուրում, այլ փոքր ինչ գերտաքանում է, նախքան սկսում են բշտիկներ գոյանալ։ Նույնիսկ յեռումն սկսվելուց հետո հեղուկի մեջ դրված թերմոմետրը ցույց է տալիս սովորաբար յեռման կետից դժայի չափով բարձր տեմպերատուր։ Գերտաքացումը պարտական է մասամբ հեղուկի վերին շերտերի հիդրոստատիկ ճնշման շնորհիվ՝ հեղուկի ներսում տիրող ավելի բարձր ճնշման, քան մթնոլորտի ճնշումն է։ Այսուամենայնիվ գերտաքացումը հիմնականում պայմանավորվում է մակերեսային լարվածության ազդեցությամբ, վորը դիմադրում է բշտիկների գոյացմանը։ Ինչպես դուրս եր բերված III դէ, մակերեսային լարվածությամբ պայմանավորված լրացուցիչ «ճնշումը» հավասար է $2\gamma/r$ 10^{-4} ալ տրամագիծ ունեցող բշտիկների համար մակերեսային լարվածությամբ պայմանավորված լրացուցիչ ճնշումը, վորն ավելանում է հեղուկի վրա յեղած արտաքին ճնշմանը, կազմում է 1 ածա։ Գործնականում միանգամայն հեշտությամբ կարելի յե հեղուկն իր նորմալ յեռման կետից գերտաքացնել 20 աստիճանով, ինչ վոր համապատասխանում է գոլորշու մոտ 2 ածա ճնշմանը։ Այս տեսակետից կարծես տարրինակ է, վոր յեռման կետից արդեն մի քանի աստիճան բարձր գերտաքացած հեղուկի ամբողջ մասսայի մեջ կարող են բշտիկներ առաջանալ։ Սակայն պետք է հիշել, վոր հեղուկի մեջ լուծված գազերի հետքերը նպաստում են բշտիկների գոյացման՝ մինչև վոր սրանց քանակությունն այնքան ավելանում է, վոր մակերեսային լարվածությունը հաղթահարվում է։ Դրա հետ միասին մակերեսային լարվածության և հեղուկի վրա նրա գործադրած ճնշման միջև յեղած հարաբերությունը դուրս բերելու համար արված յենթադրությունը, թե հեղուկի մակերեսի ամբողջ տարածությամբ գործում է միատեսակ մի լարվածություն, չի արդարանում այլևս բավականաչափ փոքր բշտիկների

համար, վորոնց մեծությունը մոտենում է մոլեկուլար չափերի: Հեղուկների գերաքաղցմանն ուժեղ կերպով խանգարում է ծակոտկեն մարմինների ներկայութիւնը, վորովհետեւ նրանց ծակոտիւնների մեջ պահւած ողի բշտիկները ծառայում են իբրեւ սաղմեր՝ գոլորշու գոյացման համար:

Գերաքաղցման գոյութեան պատճառով՝ յեռման տեմպերատուրի եփակտ վորոշումը բավական մեծ դժվարութիւնների հետ է կապւած: Թորման կոլրայի մեջ սովորաբար թերմոմետրը տեղավորւում է ախպես, վոր նրա գնդակը գտնվի գաղատար խողովակի մոտ, յիւրող գոլորշու մեջ: Կոլրայում յեռացող հեղուկը գերաքաղցած է և հեռացող գոլորշին ունի նույն տեմպերատուրը, ինչ վոր հեղուկը: Բայց սովորաբար ընդունում են, վոր գոլորշին թերմոմետրի գնդակին հասնելու ժամանակամիջոցում ցրտանում է մինչև իր կոնդենսման տեմպերատուրը՝ տիրող ճնշման տակ: Թերմոմետրի գնդակի վրա կոնդենսվող հեղուկը սկզբնական մոմենտում ունենում է հեղուկի յեռման տեմպերատուրը տիրող ճնշման տակ: Այնուամենայնիւ թերմոմետրը ջերմութիւն է կորցնում ճառագայթման և ջերմատարութեան միջոցով և նրա ցույց տված տեմպերատուրը մի միջին է գոլորշու և շրջապատի տեմպերատուրի, և թերմոմետրի ցուցմունքների փոփոխութիւնները կախւած են դետեյլման արագութիւնից: Հեղուկի դետեյլման ժամանակ դիտվող տեմպերատուրի փոփոխութիւնները կարող են պայմանավորւած լինել այն փոփոխվող արագութեամբ, վորով ջերմութիւնը հասնում է թերմոմետրին, ինչպես և հեղուկի բաղադրութեան փոփոխութեամբ:

Յեռման կետի վորոշման համար առաջարկւած զանազան տիպի ապարատները, սովորաբար սարքված են լինում ախպես, վոր թերմոմետրի գնդակի վրայով անց է կացվում հեղուկի և գոլորշու խառնուրդ: Այնուամենայնիւ, նույնիսկ այսպես սարքված ապարատների վործադրութեան դեպքում վորոշումների վրա ազդում են ճնշման նույնիսկ փոքր տատանումները, և յեթե յեռման տեմպերատուրը շատ բարձր է շրջապատի տեմպերատուրից, ապա ճառագայթման միջոցով տեղի ունեցող ջերմութեան կորուստը կանխելու համար, անհրաժեշտ է թերմոմետրն եկրանի ռզնութեամբ պաշտպանել: Յեթե հնարավորութիւն է ապա մաքուր հեղուկների յեռման տեմպերատուրի վորոշման ամենալավ միջոցն է՝ չափել գոլորշու ճնշումները յեռման կետին մոտիկ մի քանի տեմպերատուրներում և ստացված մեծութիւնները դժգոյի վրա անցկացնել, ինչպես այդ ցույց է տրված 36 նկարում: Հեղուկների յեռման կետերի վորոշման ժամանակ անհրաժեշտ նախադրուշական միջոցներ չձեռնարկելու հետևանքով՝ զրականութեան մեջ

հրապարակված մի շարք տվյալներ, վորոնք վերաբերում են հատկապես մաքրած և չորացրած հեղուկների յեռման կետերին, խոշոր սխալներ են պարունակում: Սահմանումի համաձայն 100° -ը ջրի նորմալ յեռման կետն է:

Ջրային գոլորշու ճնշումը (18 ադ.) խոշոր նշանակութուն ունի յեղանակի ուսումնասիրության տեսակետից: Քանի վոր յերկրագնդի մակերեսի մեծ մասը ծածկված է ջրով, կարելի յե սպասել, վոր մըթնոլորտը բոլոր կետերում պետք է հագեցած լինի ջրային գոլորշիով: Սակայն, իրականում դրան խանգարում են ինչպես տեմպերատուրի տատանումները ծովերի և ցամաքի մակերեսի վրա, նույնպես և գոլորշու զեֆֆուզման դանդաղությունն ողում:

Յեթե յերկրի մակերեսի վրա ող չլիներ, ապա ջուրը պետք է գոլորշիանար յերկրագնդի ավելի տաք մասերում և կոնդենսվեր ավելի ցուրտ մասերում: Սակայն ողի շարժումը յերկրի մակերեսի մոտ բնութեմանում է դրան: Հատկապես այդ յերկու հակառակ տեղեկեցների առկայութեամբ մասամբ կարելի յե բացատրել յեղանակի և կլիմայի փոփոխականությունը:

Ողում գտնվող ջրային գոլորշու պարցիալ ճնշման հաջաբերությունն այն ճնշմանը, վոր ունի ջրի գոլորշին ողի տեմպերատուրում, կոչվում է հադբերակամ խոնավութուն: Ասում են, թե ողը հագեցած է, յեթե հարաբերական խոնավությունը հավասար է 100% -ի: Ցուղի կեցք այն տեմպերատուրն է, մինչև վորը պետք է ցրտացնել ողը, վորպեսզի նա հագնա ջրային գոլորշիով: Հաջաբերական խոնավությունը վորոշում են՝ չափելով ողի տեմպերատուրը յերկու թերմոմետրերով, վորոնցից մեկի գնդակը չոր է լինում, իսկ մյուսինը՝ ջրով թրջած: Չոր գնդակով թերմոմետրը ցույց է տալիս ողի իրական տեմպերատուրը, իսկ խոնավ գնդակով թերմոմետրը՝ ցույց է տալիս ջրի գոլորշիացման հետեանքով ցրտացած ողի ավելի ցածր տեմպերատուրը: Տեսականորեն խոնավ թերմոմետրը չի կարող ցուղի կեանք ավելի ցածր տեմպերատուր ցույց տալ: Գործնականում, հաջաբերական խոնավությունը չոր և խոնավ թերմոմետրերով վորոշելիս, ողտվում են հմպիրիկ, այսպես կոչված պսիխրոմետրական ադյուսակներով (19 ադ.):

Հնարավոր է, վոր մարդու ֆիզիկական ինքնազգացության համար ամենակարևոր գործոնը հանդիսանում է բնակելի շենքերի ողի հարաբերական խոնավությունը, հետևաբար և շենքերի ջեռուցման և ողափոխության ռեժիմը քանի վոր մարդու մտղը պահում է իրեն իբրև թերմոմետրի խոնավ գնդակ: Նորմալ ինքնազգացության համար անհրաժեշտ է, վոր խոնավ թերմոմետրը բնակելի շենքում ցույց տա մոտ 20° :

18 Աղյուսակ. Ջրի գոլորտու ձևումը

Տեմպերատուր գոլորտու ճնշումը մմ.

Տեմպերատուր Գոլորտու ճնշումը մմ.

Մասույց		30	31,824
		35	42,175
—30	0,285	40	55,324
—25	0,476	45	71,88
—20	0,776	50	92,51
—15	1,241	60	149,38
—10	1,950	70	233,7
— 5	3,013	80	355,1
0	4,579	90	525,76
		91	546,05
		92	566,99
		93	588,00
—15	1,436	94	610,90
—10	2,149	95	633,90
— 5	3,163	96	657,62
0	4,579	97	682,07
5	6,543	98	707,27
10	9,209	99	733,24
15	12,788	100	760,00
20	17,585	101	787,57
25	23,756	102	1489,14

19 Աղյուսակ. Խոնավ քերամների ցույց սված սեմպերատուրները զամագան խոնավությունների համար

Չոր քերամները ցույց է տալիս 20°

Չոր քերամները ցույց է տալիս 35°

Պոնավ քերամների ցույց-մուները	Հարաբերական խոնավությունը	Ցողի կետը	Պոնավ քերամների ցույց-մուները	Հարաբերական խոնավությունը	Ցողի կետը
19	91	18,5	24	92	23,6
18	83	16,9	23	84	22,2
17	74	15,3	22	77	20,7
16	66	13,5	21	70	19,2
15	59	11,7	20	63	17,5
14	51	9,6	19	57	15,8
13	44	7,4	18	50	14,0
12	37	5,0	17	44	12,0
11	30	2,1	16	38	9,9
10	24	— 1,0	15	33	7,5

Պոնավությունը փակ շենքի մեջ վորոշվում է նրա ավելի ցուցա-
մասի տեմպերատուրով: Չմոռն՝ ողի պակաս խոնավության հետևան-
քով տեմպերատուրն ըստ խոնավ քերամների չափազանց ցածր է
լինում, այդ պատճառով մարդը ցրտություն է զգում նույնիսկ այն
դեպքում, յերբ ողը տաքացված է այն աստիճան, վոր լորձաթա-
ղանթներն արդեն չեն կարողանում գործել նորմալ կերպով: Մյուս

կողմից, ամառն ողի խոնավութիւնը հաճախ չափազանց մեծ է լինում մաշկի նորմալ աշխատանքի համար:

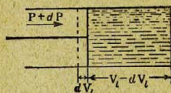
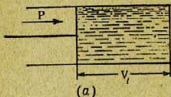
Դոլորշիացումը ջրամբարների մակերեսից կախված է ամենից առաջ արեգակից ստացվող ընդհանուր ճառագայթումից: Ջրի կրած ջերմութեան կորուստը գլխավորապէս տեղի յետնենում գոլորշիացման հետեւանքով: Յերը ջրամբարի վերեւի ողջ հագեցում է ջրի գոլորշով, ջրի տեմպերատուրը բարձրանում է մինչև վոր գոլորշու ճնշման ածման հետեւանքով գոլորշիացման արագութիւնը հասնում է այնպիսի մեծութեան, վոր արեգակի ճառագայթումից ստացվող ջերմութիւնը ճիշտ հավասարվում է գոլորշիացման հետեւանքով տեղի ունեցող ջերմութեան կորուստին:

Մինչև այժմ մենք խոսում էյինք միայն հեղուկների գոլորշինների ճնշման մասին: Բայց ամենը, բացի յեռումն ուղեկցող յերևութներին վերաբերող խոսքից, կարելի յետարածել նաև կարծր մարմինների գոլորշիների ճնշումների վրա: Սուբլիմացիայի տեմպերատուրը կարելի յետահամանել վորպէս մի տեմպերատուր, վորում կարծր մարմնի գոլորշու ճնշումը հավասար է 760 մմ: Սովորաբար կարծր մարմինը հալվում է նախքան նրա տեմպերատուրը բարձրանում է սուբլիմացիայի կետին: Սակայն այս կանոնն ունի իր բացառութիւնները: Դրանցից մեկը ածխածնի բիոքսիդն է, վորի սուբլիմացիայի կետը—78,2° է:

Ճնշման ազդեցութիւնը գոյրում ճնշման վրա: Թերևս ակնհայտ է, վոր արտաքին ճնշման մեծացումը հեղուկի վրա պետք է մեծացնի մոլեկուլների ջրման ձգտումը: Յեթե վորևէ հարմարանքի ոգնութեամբ հեղուկի վրա ճնշումն աղելացնենք այնպես, վոր չխանդարենք մոլեկուլների անցումը գոլորշու ֆազը, ապա պետք է սպասենք, վոր գոլորշու ճնշումը կմեծանա: Այդպիսի եֆֆեկտը կարելի յետաստել փորձով: Այսպես, որինակ, ջրի գոլորշու ճնշումը բաց անոթում մթնոլորտի ճնշման տակ քիչ աղելի յետջրի գոլորշու ճնշումը փակ անոթում, վորտեղից հանված է ողջ, այնպէս վոր հեղուկը գտնվում է միայն սեփական գոլորշու ճնշման տակ: Այդուսակներում աղած գոլորշու ճնշման չափումների մեծագույն մասը կատարված է սեփական գոլորշու ճնշման տակ գտնվող հեղուկների վրա: Հեղուկի վրա արտաքին ճնշման աղելացման և նրա գոլորշիների ճնշման մեծացման մաթեմատիկական հարաբերութիւնը կարելի յետուրբերել հեղուկի և գոլորշու ազատ եներգիանների քննարկումից: Յերը հեղուկի (I) և գոլորշու (V) միջև հավաստարակցութիւնը հաստատված է, նրանց մոլար ազատ եներգիանները պետք է միմյանց հավասար լինեն.

$$F_I = F_V, \quad \Delta F = 0 \quad (5)$$

Այս պնդումը պահանջում է վորոշ պարզաբանում: Հեղուկի և գոլորշու միջև հավասարակշռություն լինելու հիմնական պայմանն այն է, վոր առկա է քանակության հեղուկ նյութի ազատ եներգիան պետք է հավասար լինի նույն քանակության նյութի ազատ եներգիային գազային վիճակում: Այդ պատճառով, գոլորշիացման ժամանակ ազատ եներգիայի փոփոխությունը պետք է հավասար լինի ղերոյի: Քանի վոր նախորդ գլխում տրված ցուցմունքների համաձայն, ազատ եներգիայի մեծությունը կախված է նյութի քանակից, ապա անհրաժեշտ է, վոր ազատ եներգիաները ներկայացնեն նյութի միևնույն քանակությունը, ինչպես հեղուկ, նույնպես և գոլորշի վիճակներում:



Նկ. 37

Նյութի քանակի չափման միավորը մոլն է. այդ պատճառով հավասարակշռության պայմանների ձևակերպման համար միմյանց հավասարեցվում են միայն ազատ եներգիաները:

Յերևակայենք մի գլան, վորի մեջ տեղավորված է մեկ մոլ հեղուկ. գլանը փակված է մի մխոցով, վորը թափանցելի չէ հեղուկի գոլորշիների համար և (37 նկ.) անթափանցելի հեղուկի համար: Յենթադրենք, թե հեղուկը սեղմելի չէ և նրա վրա մխոցի միջոցով ազդում է հաստատուն ճնշում P : Այդ ճնշման տակ հեղուկն ստանում է PV_1 պոտենցիալ եներգիան, վորտեղ V_1 մեկ մոլ հեղուկի

ծավալն է: Այս հետևում է այն բանից, վոր յեթե հեղուկը գոլորշիանար և անցներ գոլորշու համար թափանցիկ մխոցի միջով, ապա նա կկատարեր PV_1 աշխատանք: Պոտենցիալ եներգիան պետք է մտնի հեղուկի լրիվ ազատ եներգիայի մեջ: Այժմ յեթե ճնշումն ավելացնենք մինչև $P + dP$, հեղուկի ազատ եներգիան նույն այս դոտողությունը պետք է աճի $V_1 dP$ քանակությամբ: Գործնական նպատակների համար մեծ մասամբ կարծր և հեղուկ մարմինները կարելի չէ անսեղմելի համարել: Բայց ընթերցողը կարող է ինքը դուրս բերել նույն արտահայտությունը և սեղմելի հեղուկների համար: 37 նկարից յերևում է, վոր սեղմելի հեղուկի համար ճնշումը P -ից մինչև $P + dP$ մեծացնելուց՝ ծավալը փոքրանում է dV_1 -ով: Հաշվելով հեղուկի վրա կատարված լրիվ աշխատանքը և արհամարհելով յերկու անվերջ փոքր մեծու-

թյունների արտադրյալը պարունակող անդամը, մենք ստանում ենք նույն արդյունքը, ինչ վոր ստացել եյինք առաջ:

Վորպեսզի հավասարակշռությունը պահպանվի նաև փոփոխված պայմաններում, գոլորշու ազատ եներգիան պետք է ավելանա նույնպիսի մի քանակությամբ, ինչպես և հեղուկի ազատ եներգիան: Նույն դատողություններով, ինչպես վերևը, մենք համոզվում ենք, վոր գոլորշու ազատ եներգիայի աճումը պետք է հավասար լինի $V_v dp$, վորտեղ V_v 1 մոլ գոլորշու ծավալն է, իսկ p —գոլորշու ճնշումը: Այդ պատճառով՝

$$V_v dp = V_v dP \quad (6)$$

Ճնշման մի քանի ասմ փոփոխությունների համար V_v -ը կարելի է հաստատուն համարել, վորովհետև հեղուկները մոտավորապես անսեղմելի յեն, իսկ գոլորշու ծավալը հավասար է

$$V_v = \frac{RT}{p}$$

Ինտեգրելով (6) հավասարումը $P=0$ և $P=P$ սահմաններում ստանում ենք՝

$$V_v P = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

Այստեղ P_0 -ն գոլորշու ճնշումն է, յերբ հեղուկը գտնվում է P ճնշման տակ, իսկ P_0 —գոլորշու ճնշումն է, յերբ հեղուկի վրա ազդող ճնշումը հավասար է զերոյի:

(7) հավասարումը դուրս բերելիս մենք վոչ մի յենթադրություն չարինք, վորը սահմանափակեր նրա կիրառելիությունը միայն հեղուկ վիճակի համար: Ընթերցողը կարող է քիչ դժվար պատկերացնել, մի գործիք, վորի միջոցով հեղուկը կարողանար գոլորշիանալ իր գոլորշու ճնշումից գերազանցող ճնշման տակ: Ինչպես վերևում ասվեց, այդ կարելի է իրագործել, յեթե հեղուկը տեղավորենք մխոցավոր մի գլանի մեջ, վորի մխոցը անց է կացնում միայն գոլորշի, բայց վոչ հեղուկ: Այսպիսի մխոց պատրաստելու համար կարող է ծառայել վորևե ծաղկոտկեն նյութ, վորը չի թրջվում տվյալ հեղուկով: Գոլորշիներն ազատ կարող են անցնել նրա միջով, մինչդեռ հեղուկը կպահվի և չի կարող անցնել: Այդպես կարող է գործել ծաղկոտկեն ճենապակու թիթեղը սնդիկի վերաբերմամբ:

Փափ կաթիլների գոլորշու ճնշումը՝ III գլխում ցույց տրվեց, վոր մակերեսային լարվածությունը հեղուկի կոր մակերեսի վրա ազդում է վորպես ճնշում: Յեթե (7) հավասարումը համակցենք III գլխի (7) հա-

վասարման հետ, յենթադրելով, վոր P ճնշումը մակերեսային լարվածության կատարած ճնշումն է, մենք կգտնենք, վոր հեղուկի մասնիկաթելի գոլորշու ճնշումը պետք է ավելի մեծ լինի նույն հեղուկի գոլորշու նորմալ ճնշումից, և այդ յերկու մեծությունների հարաբերությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարման մեջ ոցով՝

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{V_1}{RT} \quad (8)$$

Կլապեյրոնի հավասարումը Խնչպես ցույց տրվեց նախորդ պարագրաֆում, ֆազի ազատ եներգիայի փոփոխությունը ճնշման փոփոխմամբ հաստատուն տեմպերատուրում հավասար է VdP , վորտեղ V ՝ մեկ մոլի ծավալն է, իսկ P —արտաքին ճնշումը: Մաթեմատիկորեն այդ արտահայտվում է հետևյալ ձևով՝

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V \quad (9)$$

Յեթե մենք ունենք միմյանց հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող յերկու ֆազ (յերկուսն էլ միևնույն ճնշման տակ), ապա յուրաքանչյուր ֆազի համար կարող ենք գրել՝

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial P} \right)_T = V_1, \quad \left(\frac{\partial F_2}{\partial P} \right)_T = V_2 \quad (10)$$

Հավասարումներից մեկը մյուսից հանելով, կստանանք՝

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial F_1}{\partial P} \right)_T = V_2 - V_1, \quad (11)$$

կամ ավելի կարճ՝

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad (12)$$

(12) հավասարումը ցույց է տալիս, վոր մեկից մյուսն անցնող և միմյանց հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող յերկու ֆազերի ազատ եներգիաների ածանցյալն ըստ ճնշման հավասար է նրանց մոլար ծավալների տարբերության:

Յերկու ֆազերի ազատ եներգիայի փոփոխության ածանցյալն ըստ տեմպերատուրի հաստատուն ճնշման տակ ($\Delta F = 0$), բղխում է V գլ. (55) հավասարումից.

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T} \quad (13)$$

Այն փաստից, վոր $\Delta F = 0$ ամենևին չի հետևում, վոր $\partial \Delta F / \partial T = 0$: Պահի դեռ յերկու ֆազերը գտնվում են հավասարակշռության մեջ,

$\Delta F = 0$; Բայց, յեթե փոքր ինչ փոխենք տեմպերատուրը, նրանք միմյանց հետ հավասարակշռության մեջ չեն լինի, և ΔF մեծությունն այլևս հավասար չի լինի զերոյի:

Այսպիսով մենք ստացանք տեմպերատուրի և ճնշման փոփոխման ազդեցության արտահայտութիւնը յերկու ֆազերի միջև տիրող հավասարակշռության վրա: Յեթե այս պարամետրներից մեկը փոխվում է, ապա յերկու ֆազերի միջև հավասարակշռութիւնը պահպանվում է միմիայն այն դեպքում, յերբ միաժամանակ տեղի յե ունենում յերկրորդ պարամետրը՝ կոմպենսող փոփոխութիւնը: Մաթեմատիկորեն արտահայտելով այս, ստանում ենք՝

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_P dT = 0 \quad (14)$$

Տեղադրելով մասնակի ածանցյալները նշանակութիւնները (12) և (13) հավասարումներից (14) հավասարման մեջ, մենք գտնում ենք՝

$$\Delta V dP - \frac{\Delta H}{T} dT = 0, \quad (15)$$

կամ վերջնականապես՝

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (16)$$

Այս արտահայտութիւնը կոչվում է Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի հավասարում: Այս արտահայտութիւնը միանգամայն ճշգրիտ նկատագրում է փոխհարաբերութիւնը յերկու՝ իրար հետ հավասարակշռված ֆազերի միջև, անկախ նրանից, թե նրանք կարծր են, հեղուկ, թե գազ: ΔH -ը՝ մեկ մոլի կլանած ջերմութիւնն է մի ֆազից մյուսն անցնելիս, իսկ ΔV ՝ ծավալի փոփոխութիւնն է առ մեկ մոլ: Սեփական գոլորշու հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող հեղուկի (կամ կարծր մարմնի) համար, վորը գտնվում է միայն իր սեփական գոլորշու ճնշման տակ, մենք կարող ենք գրել՝

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{(V_v - V_l)T} \quad (17)$$

Փոքր ճնշումների դեպքում հեղուկի կամ կարծր մարմնի ծավալը կարելի յե արհամարել գոլորշու ծավալի համեմատությամբ: Նույն պայմաններում գոլորշու ծավալը գազային որոնքի համաձայն հավասար է

$$V_v = \frac{RT}{P}, \quad (18)$$

Տեղադրելով վերջին արտահայտութիւնը (17) հավասարման մեջ և դեն դրելով V_l , ստանում ենք (2) հավասարման իդենտիկ մի ար-

տահայտություն: Ինչպես յերևում է, (17) և (2) հավասարումները չեն կարող յերկուսն էլ խտրիվ ճիշտ լինել միևնույն պայմաններում: (2) հավասարումը գուրս է բերված հաստատուն ճնշման տակ տեղի ունեցող քիմիական հավասարակշռության փոփոխության որոնքներից: Այսպես, (2) հավասարումը պետք է ճիշտ լինի հեղուկի գոլորշու ճնշման համար, յերբ հեղուկը գտնվում է մթնոլորտային ճնշման տակ, մինչդեռ (17) հավասարումը ճիշտ է, յերբ հեղուկը գտնվում է միայն իր սեփական գոլորշու ճնշման տակ: Բացի այդ, քիմիական հավասարակշռության որոնքները յենթադրում են զաղային որոնքի ճշտությունը և բարձր ճնշումների համար նրանք այնքան էլ ճիշտ չեն: (3) հավասարման մեջ ΔH ընդունված է, վորպես հաստատուն մեծություն: Զնայած այս ամենին, (3) հավասարումը տալիս է զարմանալի լավ համընկնում փորձի հետ, նույնիսկ շատ բարձր ճնշումների դեպքում: Սա կարող է լինել միայն, յեթե զանազան յենթադրությունների կապակցությամբ թույլ տված սխալները ծածկեն միմյանց:

Հավասարակշռությունը հալման կետում: Մենք արդեն ասել ենք, վոր հեղուկները կարող են գերցրտացած լինել իրենց բյուրեղացման կետից ցած տեմպերատուրում: Իսկ, հակառակը՝ կարծր մարմինն իր հալման կետից բարձր զերտաքայնել, մինչև այժմ չի հաջողվել: Համարում ենք կարծրացման կետը կարելի չէ սահմանել, վորպես մի տեմպերատուր, վորում կարծր և հեղուկ ֆազերը միմյանց հետ գտնվում են հավասարակշռության մեջ: Այս նշանակում է, վոր յերկու ֆազերի ազատ եներգիաները և ցնդելու ձգտումները (escaping tendency) պետք է հավասար լինեն: Ծնդելու ձգտման չափը գոլորշու ճնշումն է, այդ պատճառով, մենք հաճախ, ալելի ակնառու պատկերացման նպատատակով, համարում ենք, թե հավասարակշռությունը հաստատվում է զաղային ֆազի միջնորդությամբ նույնիսկ այն դեպքում, յերբ կարծր և հեղուկ ֆազերի միջև հավասարակշռությունը հաստատվում է, յերբ նրանք անմիջական դիպման մեջ են լինում: Այսպես, քանի վոր կարծրացման կետից ցած հեղուկը ձգտում է անցնել կարծր վիճակի, հեղուկի գոլորշու ճնշումը պետք է ավելի բարձր լինի, քան կարծր մարմնինը նույն նյութի համար, յերբ յերկու ֆազերը գտնվում են միևնույն՝ կարծրացման կետից ցած տեմպերատուրում:

Լը-Շառլիի սկզբունքը: Ճիշտագույն ազդեցությունը հալման կետի վրա: Լը-Շառլիի սկզբունքն ասում է, թե յերբ հավասարակշռություն մեջ գտնվող սխեմներ յեմպերկվում են մի ազդեցության, վաք խախտում է հավասարակշռությունը, ապա սխեմնի մեջ առաջանում է այնպիսի պրոցես, վաք ձգտում է վերացնել այդ ազդեցությունը: Այսպես, յեթե հալման կետում կարծր և հեղուկ ֆազերի վրա ճնշումը մեծացնենք,

ավելի մեծ տեսակարար ծավալ ունեցող ֆազը կանհետանա: Յեթե կարծր ֆազն ավելի փոքր խտություն ունի, ապա ճնշումը մեծացնելիս, նրա մի մասը կհալվի, ջերմություն կկլանվի և սխտեմի տեմպերատուրը կիջնի: Վերոշ ժամանակից հետո հավասարակշռությունը կվերահաստատվի, բայց արդեն ավելի ցած տեմպերատուրի համար: Հետևաբար, այս դեպքում, ճնշման մեծացումը պատճառում է հալման կետի տնկում: Ընդհակառակը, յեթե հեղուկը փոքր խտություն ունի, ապա ճնշման մեծացման հետևանքով հալման կետը կբարձրանա:

Լք-Շառլի թեորեմի վերև բերած հետևություններն քանակական արտահայտությունը տալիս է Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի հավասարումը: Դրված լինելով հետևյալ ձևով.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}, \quad (19)$$

սա թույլ է տալիս հաշվելու հալման կետի փոփոխումը ճնշման փոփոխման պատճառով՝ հեղուկի ու կարծր ֆազի մոլար ծավալներից և հալման ջերմությունից:

Քանի վոր հալման կետը փոխվում է ճնշումից, նյութի նորմալ հալման կետ կոչվում է այն տեմպերատուրը, վորում նրա կարծր և հեղուկ ֆազերը հավասարակշռության մեջ են 1 ատմ. ճնշման տակ: Սառույցի նորմալ հալման կետը 100°-ոց թերմոմետրի տեմպերատուրային սկալայի վերոն է: Ջուրը սակավաթիվ նյութերից մեկն է, վորոնց խտությունը կարծր վիճակում ավելի փոքր է, քան հեղուկ վիճակում: Այս ֆակտը կարևոր նշանակություն ունի բնության մի շարք յերևույթների համար: Սառցադաշտերում սառույցի հոսումը պարտական է հալմանը՝ բարձր ճնշման տակ: Հավանաբար, սահունները շարժվում են շատ փոքր շփումով այն պատճառով, վոր նրանց տակ ճնշման հետևանքով, սառույցը հալվում է:

Ճնշման բավական մեծ փոփոխությունների ազդեցությունը հալման կետի վրա հաշվելու համար՝ (19) հավասարումը կարելի յե ինտեգրել շատ պարզ ձևով: ΔH և ΔV մեծությունները կարելի յե հաստատուն համարել: Սրանից առաջացած սխալը շատ փոքր է: Բացի այդ, սառույցի հալման կետին մոտ՝ տեմպերատուրի փոփոխությունը մեկ աստիճանով կազմում է ընդամենը T-ի մոտ $\frac{1}{3} \cdot 10^{-3}$ -ը: Այդ պատճառով T-ն կարող ենք մի փոքր տոկոս սխալով հաստատուն համարել՝ մինչև անգամ մի քանի աստիճանների փոփոխության համար: Այս առումով ստանում ենք՝

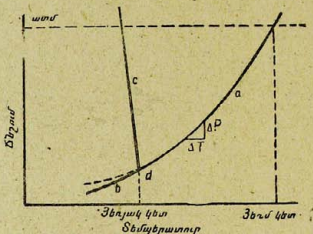
$$\int_T^{T+\Delta T} dT = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \int_P^{P+\Delta P} dP \quad (20)$$

կատարելով ինտեգրումը, գտնում ենք՝

$$\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \cdot \Delta P, \quad (21)$$

(21) հավասարման ոգտագործման հետևանքով առաջացած սխալը ճնշման մեծ փոփոխությունների համար հեշտ և հաշվի առնել:

Ճաղային դիագրամը (վիճակի դիագրամը) մեզուր հյուսիս համար: 38 նկարը ներկայացնում է մաքուր նյութի ճնշում—տեմպերատուր դիագրամը: *a*՝ հեղուկի գոլորշու ճնշման կորն է, *b*—կարծր մարմնի գոլորշու ճնշման կորը: *c* կորը ներկայացնում է կարծ մարմնի և հեղուկի միջև հավասարակշռության կախումը ճնշումից: *c* կորի թեքությունը վորոշվում է (19) հավասարումով: *d* ըրի համար *c* կորը ունի բացասական թեքություն, իսկ նյութերի մեծամասնության համար՝ դրական:



Նկ. 38 Ճաղային դիագրամ ջրի համար: Մասշտաբը չի պահպանված:

Ջիբբսի հաստացած ֆազերի կոմունն ասում է, վոր հավասարակշռության մեջ գտնվող սիստեմի համար ֆազերի թիվը, գումարած ազատության աստիճանների թիվը, հավասար է կոմպոնենտների թվին՝ գումարած յեղիս:

$$P + F = C + 2 \quad (22)$$

Սիստեմ ասելով մենք հասկանում ենք նյութի վորոշ քանակություն, մեկուսացված շրջապատող միջավայրից ախպես, վոր նա կարող է պահպանվել հաստատուն տեմպերատուրի և ճնշման տակ: Մինչև այժմ

«Ֆազ» ասելով, մենք նկատի ունեյինք պարզապես նյութի ֆիզիկական (ազդեցատալին) վիճակը—կարծր հեղուկ կամ գազային: Սակայն, վորոշ մաքուր նյութեր, միևնույն ֆիզիկական վիճակում, կարող են դոյություն ունենալ ավելի քան մեկ ֆազում: Այսպես որինակ՝ հայտնի յե, վոր կարծր ծծումբը դոյություն ունի յերկու ձևով՝ ռոմբիկ և մոնոկլինիկ: Զնայելով, վոր այս յերկու ձևերից յուրաքանչյուրը մաքուր ծծումբ ե, նրանք տարբերվում են միմյանցից բյուրեղային ստրուկտուրով, խտությամբ, գոլորշու ճնշումով, գույնով և ընդհանրապես իրենց ֆիզիկական բոլոր հատկություններով:

Ծծումբի ռոմբիկ և մոնոկլինիկ ձևերը կարծր ծծումբի տարբեր ֆազերն են: Սխտեմում ֆազերի թիվը հավասար ե նյութի հոմոգեն, իրենց հատկություններով տարբեր տեսակների թվին, վոր կարելի յե միմյանցից տարբերել հետազոտման սովորական մեթոդներով: Այստեղից բխում ե, վոր յերկու ֆազեր չեն կարող միաժամանակ միևնույն տարածությունը բռնել: Այսպես, յեթե մենք ունենք ռոմբիկ ծծմբի մի քանի բյուրեղներ, նրանցից յուրաքանչյուրը ներկայացնում ե նյութի հոմոգեն բաժին, բայց նրանք ամենքը բյուրեղի միևնույն տեսակն են, և հետևաբար ներկայացնում են միևնույն ֆազը:

Հավասարակշռության մեջ առկա ֆազերի բնույթը կախված ե, ամենից առաջ, սխտեմի տեմպերատուրից և ճնշումից: Տեմպերատուրն ու ճնշումը հանդիսանում են սխտեմի թերմոդինամիկական փոփոխականներ: Բացի նրանցից կարող են լինել թերմոդինամիկական ուրիշ փոփոխականներ, վորոնցից մի քանիսը կըննվեն հետագայում: Միակոմպոնենտ սխտեմների մեջ այսինքն՝ միմիայն մեկ մաքուր նյութից կազմված սխտեմների մեջ միայն տեմպերատուրը և ճնշումը կարելի յե նկատել վորպես փոփոխականներ: Նրանք են ընտրված վորպես կոորդինատներ 38 նկ.-ի դիագրամի համար: 38 նկ.-ի վ կետին համապատասխանող տեմպերատուրի և ճնշման համար մենք ունենք միմյանց հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող յերեք ֆազեր՝ սառույց, ջուր և ջրային գոլորշի: Այսպիսի կետը կոչվում ե յեռյակ կետ: Նա համապատասխանում ե ինվարիանտ հավասարակշռությանը, վորովհետեւ չի կարելի փոխել վոչ տեմպերատուրը և վոչ ճնշումը առանց անհետացնելու ֆազերից վորեւ մեկը: Այսպես, յեթե բարձրացնենք տեմպերատուրը, սառույցը կհալվի. յեթե ճնշումը մեծացնենք, կանհետանա (կոնդենսվելով հեղուկի) գոլորշի ֆազը: Ընդունված ե ասել, ինվարիանտ կետը չունի ազատության վոչ մի աստիճան: Մյուս կողմից, հեղուկ ջուրը և ջրային գոլորշին կարող են դոյություն ունենալ միմյանց հետ հավասարակշռության մեջ մի տեմպերատուրում և ճնշման տակ, վորը համապատասխանում ե ձ կորի վորեւ կետին: Այսպիսի յերկֆազ սխտեմների համար ասում են, թե նրանք

մոնոպոլիան տ են, կամ այլ կերպ՝ նրանք ունեն ազատության մեկ աստիճան։ Այս նշանակում է, վոր սիստեմի վիճակը վորոշ յերկու փոփոխականներից (տեմպերատուր և ճնշում) միայն մեկն է հանդիսանում անկախ փոփոխական, մյուսի թվական նշանակությունը սահմանվում է առաջինի նշանակության ընտրությամբ։ Այսպիսով հեղուկ-գոլորշի սիստեմի համար կարող ենք փոխել տեմպերատուրն, ինչպես ուզում ենք (ΔT 38. նկ.) (այն պայմանով, վոր նա միա հալման կետից բարձր), բայց այս զեպքում P ճնշումը պետք է փոխվի այնպես (ΔP 38 նկ.), վոր սիստեմի վիճակը ներկայացնող կետը շարունակ միա ձ կորի վրա, այլապես ֆազերից մեկը կանհետանա։ Նույն ձևով, վորոշ սահմաններում մենք կարող ենք կամայականորեն փոխել ճնշումը, բայց վորպեսզի սիստեմը միա յերկ-ֆազ, տեմպերատուրը պետք է լինի կախյալ փոփոխական, այսինքն՝ վորոշվի ճնշման ընտրությամբ։ Մյուս կողմից գոլորշի ֆազը կարող է գոյություն ունենալ ամեն մի տեմպերատուրում և ճնշման տակ, վորոնք համապատասխանում են դիագրամի կորից ցած մարզի վորևե կետին։ Այսպիսի սիստեմը կոչվում է բիվարիանտ, այսինքն ունի ազատության յերկու աստիճան։ Այս նշանակում է, վոր վորոշ սահմաններում մենք կարող ենք, մեկը մյուսից անկախ, փոխել ինչպես տեմպերատուրը, նույնպես և ճնշումը, առանց փոխելու ֆազերի թիվը։ Հետևաբար՝ սիստեմի ազատության աստիճաններ թիվն այնպիսի գործոնների թիվ է, վորոնք սահմանում են սիստեմի վիճակը և հանդիսանում են վորպես անկախ փոփոխականներ, վորի շնորհիվ նրանց կարելի յե փոփոխել առանց պատճառելու հավասարակշռության մեջ ներկա ֆազերից վորևե մեկի անհետացումը։

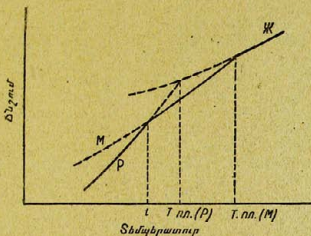
Միակոմպոնենտ սիստեմների մեջ, վոր մենք ուսումնասիրում ենք այժմ, ազատության աստիճանների մաքսիմալ թիվը հավասար է յերկուսի։ Այս զեպքում ինչպես տեմպերատուրը, նույնպես և ճնշումը կարելի յե վորոշ սահմաններում փոփոխել մեկը մյուսից անկախ, առանց յերկրորդ ֆազն էլ առաջացնելու, բացի այն միակ ֆազից, վորից կազմված է բիվարիանտ սիստեմը։

38 նկ.-ի դիագրամի ա, Ե և Շ կորերով սահմանված մակերեսները ներկայացնում են այն տեմպերատուրների և ճնշումների յերկրաչափական տեղերը, վորոնցում բիվարիանտ սիստեմները կարող են գոյություն ունենալ։ Նույն ձևով՝ գծերը համապատասխանում են մոնո-վարիանտ սիստեմներին, իսկ կորերի հատման կետերը համապատասխանում են ինվարիանտ սիստեմներին։ Մեկ կոմպոնենտից բաղկացած

տարրեր սխառեմների համար մենք ունենք հետևյալ կարելիությունները.

Սխառեմ	$P + F = C + 2 = 3$
Ինվարիանտ	$3 + 0 = 3$
Մոնոփարիանտ	$2 + 1 = 3$
Դիվարիանտ	$1 + 2 = 3$

Փոխանցման կետեր Կարծր նյութերից շատերը պոլիմորֆ են: Այդ նշանակում է, Վոր նրանք կարող են գոյութուն ունենալ յերկու կամ մի քանի բյուրեղային ձևերով կամ ֆազերով: Ընդհանապես տարրեր ձևերից մեկի գոլորշու ճնշումների կորն ընկնում է մյուսի գոլորշու ճնշումների կորից բարձր: Բայց հաճախ գոլորշու ճնշման կորե-



Նկ. 39. Ֆազային դիագրամը մոնոկլինիկ և ումբիկ ծծմբի համար: Մասշտաբը չի պահպանված:

րը հատվում են մեկը մյուսով մի տեմպերատուրում, Վորը կոչվում է փոխանցման կետ, և այս տեմպերատուրում յերկու ֆազերը միմյանց հետ հալասարակշուության մեջ են լինում: Պետք է յինթադրել, Վոր պոլիմորֆ նյութերի մեծամասնությունը փոխանցման կետեր կցուցաբերելին, յեթե հալումը կամ սուբլիմացիան իռչընդոտ չհանդիսանալին: Փոխանցման կետից ցած կայուն և լինում ֆազերից մեկը, իսկ բարձր՝ կայուն և դառնում մյուսը: Արագ տաքացման միջոցով կարելի յե փոխանցման կետից ցածր տատիճաններում կայուն ֆազն ստանալ փոխանցման կետից ավելի բարձր տեմպերատուրներում: Սա կտրուկ

արտահայտված հակադրութիւնն եւ հալման յերևույթին, վորի դեպքում կարծիք ֆազը հալման կետից բարձր գերտաքացնելն անհնար եւ:

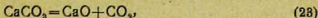
Փոխանցման կետից բարձր գերտաքացված ֆազի մասին տսում են, թե նա գտնվում եւ մեթաստաբիլ վիճակում: Այս նշանակում եւ, վոր ֆազը կայուն եւ բոլոր հնարավոր փոփոխութիւնների դիմաց, բայց վոչ այլ բյուրեղային ձևի դիմաց, վորի հետ դիպչելուց արդեն փոխվում եւ ամենայն արագութեամբ: Նմանապէս փոխանցման կետից բարձր կայուն ֆազը կարելի յե բերել մեթաստաբիլ վիճակի, ցրտացնելով այն արագորեն փոխանցման տեմպերատուրից ցածր:

30 նկ. պատկերացնում եւ Բ, T դիագրամը ծծմբի համար. վորն ինչպես հայտնի յե, գոյութիւն ունի բյուրեղային յերկու մոդիֆիկացիաներով՝ ումբիկ եւ մոնոկլինիկ: Ռոմբիկ ձևը կայուն եւ ցած տեմպերատուրներում: Փոխանցման կետը գտնվում եւ 96°-ում: Նկատենք, վոր ծծումբն ունի յերկու հալման կետ, վոր-կարելի յե իրագործել փորձով: Մծմբի չորս ֆազ կա, բայց ֆազերի կանոնը ասում եւ թե վորոշ ընտրված պայմաններում միմյանց հետ հալասարակչութեան մեջ կարող են լինել վոչ ավելի, քան յերեք ֆազ: Լը-Շատըլիի սկզբունքը թույլ եւ տալիս կանխավ ասել, թե ինչ ուղղութեամբ կտեղափոխվի փոխանցման կետը ճնշման փոփոխման հետեանքով: Ոգտվելով Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի հալասարումից (19 հավաս.) կարելի յե հաշվել ճնշման եֆֆեկտը. դրա համար պետք ե իմանալ փոխանցման ջերմութիւնը եւ յերկու ֆազերի խտութիւնները: Կիրառելով Կլաուզիուս-Կլապեյրոնի հալաստորումը (17) կարծիք մարմին—գոլորշի հալասարակչութեանը, տեսնում ենք, վոր սուբլիմացիայի ջերմութիւնը համեմատական եւ գոլորշու ճնշման կորի թեքութեանը 39 նկարում: Դիագրամի քննութիւնը ցույց եւ տալիս, վոր ումբիկ ծծումբը պետք ե ունենա սուբլիմացիայի ավելի մեծ ջերմութիւն: Հետևաբար, ըստ Հեսսի որոնքի (ջերմութիւնների գումարների փայնութիւնը) ումբիկ ծծումբը մոնոկլինիկի անցնելիս պետք ե ջերմութիւն կլանի: Այս յեղրակացութիւնը կարելի յե ընդհանրացնել: Զերմաբայւմը միշտ կլանվում եւ, յերբ փոխանցման կետից ցած կայուն ֆազն անցնում եւ նրանից բարձր կետում կայուն ֆազի:

Պոլիմորֆիզմը ելեմենտների դեպքում սովորաբար անվանվում եւ ալլոտրոպիա: Յերկու ձևեր, վորոնք կարող են հալասարակչութեան մեջ լինել փոխանցման կետում, կոչվում են եւնանտրոպիկ ձևեր: Յեթե ձևերից մեկը բոլոր տեմպերատուրներում ավելի կայուն եւ մշտապէս հանդէպ (ուրեմի փոխանցման կետ չկա), ելեմենտը կոչվում եւ մոնոտրոպի:

Դիստացման ճնշում (Սուպերհիստաբիլիտի), Միսիստեմ, վորը բաղ-

կացած և մեկ զադից վոր յերկու կարծր ֆազերի հետ հավասարակշռության մեջ և, որինսկ՝



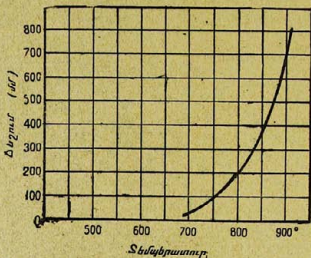
թերմոդինամիկորեն վարվում և վորպես մի մաքուր նյութ իր գոլորշու ճնշումով, քանի դեռ բոլոր ֆազերը ներկա յեն: Կիրառելով (2) հավասարումը, մենք կարող ենք ճնշման չափումներից հաշվել դիսսոցիացիայի ջերմությունը: Այս տեսակ զադի ճնշումը, գոլորշու ճնշման անալոգիայով, կաշվում և դիսսոցիացիայի ճնշում և բնորոշվում և այն ֆակտով, վոր զադը նույն բաղադրությունը չունի, վորն ունեն կոնդենսված ֆազերը: Դիսսոցիացիայի տեմպերատուր կոշվում և այն տեմպերատուրը, վորում դիսսոցիացիայի ճնշումը հավասար և 760 մմ-ի (23) հավասարումով արտահայտվող ռեակցիայի դիսսոցիացիայի ճնշման կորը ցույց և տված 40 նկարում (տես նաև 20 աղյուսակը):

20 Աղյուսակ: Կալցիումի կարբոնատի դիսսոցիացիայի ճնշումը

Տեմպերատուր C°	Ճնշում մմ. ս. մմ.	Տեմպերատուր C°	Ճնշում մմ. ս. մմ.
514 . .	0,29	800 . .	192
592 . .	2,63	850 . .	374
733 . .	52	908 . .	760

Կոմպոնենտների թիվը վերոհիշյալ սխեմայում հավասար և յերկուսի, բայց վորում վորպես կոմպոնենտներ կարող ենք վերցնել հետևյալ յերեք նյութերից՝ CaCO_3 , CaO և CO_2 վորևե զույգ, Յեթե վորպես կոմպոնենտներ ընդունենք CaCO_3 և CaO զույգը, ապա CO_2 -ից բաղկացած զադ-ֆազի բաղադրությունը կարելի յե արտահայտել վորպես $\text{CaCO}_3 - \text{CaO}$: Կոմպոնենտների թիվը հավասար և քիմիական ֆորմուլաների (այսինքն ինքնուրույն գոլործյան ընդունակ նյութերի) միմիևի թվի, վորոնցով կարելի յե արտահայտել յուրաքանչյուր ֆազի բաղադրությունը: Ընթերցողին կարող և թվալ, թե վերցրած յեռաֆազ սխեմայում կարելի յե ստանալ, յեղնելով միայն մեկ նյութից CaCO_3 -ից, քանի վոր մյուս յերկուսն առաջանում են նրա դիսսոցիացիայից: Սակայն այս դեպքում սխեմայի վրա բարդվում և մի նոր պայման, վորովհետև կալցիումի ռադիո և ադիոսիոպի նրա մեջ կարող են լինել միմիայն եքվիմոլեկուլար քանակներով: Լրացուցիչ պայման դնելն ազատության աստիճանների թիվը պակասեցնում և

մեկով, և ֆազերի կանոնը ձևականորեն իրագործված է թվում, բայց մենք այլևս անկարող ենք մնացած յերկու ֆազերից յուրաքանչյուրի բաղադրութունն արտահայտել ընտրած կոմպոնենտի միջոցով: Ընդհակառակը, ամսոնիումի քլորիդի դիսոսցման հավասարակշռութունը կարելի չէ դիտել վորպես միակոմպոնենտ սխտեմի հավասարակշռութուն, յեթե յենել միայն ամսոնիումի քլորիդից: Այստեղ դիսոսցման յերկու պրոդուկտներն էլ դադեր են, և բացի ամսոնիում քլորիդ կարծր ֆազից, կա գոլորշու մի ֆազ վորն ունի նույն բաղադրութունն, ինչ վոր կարծր ֆազը: Ինտեաբար այս հավասարակշռութունը անալոգ է մաքուր նյութի և իր գոլորշու հավասարակշռությանը: Մյուս կողմից, յեթե քլորաջրածինը և ամսոնիակը սխտեմի մեջ ներ-



Նկ. 40. Կալցիում կարբոնատի դիսոսցման կորը:

կա յին վոչ եզրվիմոլեկուլար քանակներով, ապա մենք ունենք յերկու կոմպոնենտ սխտեմ, վորը մաքուր ամսոնիումի քլորիդից կազմված սխտեմի համեմատությամբ, պետք է ունենա աղատության լրացուցիչ տոտիճան: Իրականում այսպես ել լինում և, վորովհետև բացի տեմպերատուրը և ճնշումը, սխտեմը ընդորոշող փոփոխական մեծություն և հանդիսանում և՛ զաղային ֆազի բաղադրությունը:

Իստանալով կալցիումի կարբոնատի դիսոսցման քննարկմանը, պետք է նկատել, վոր թեև դիսոսցման տեմպերատուրը 908° է, այնուամենայնիվ ավելի ցածր տեմպերատուրներում կրաքարը դիֆֆուզման միջոցով դանդաղորեն կարող է կորցնել ածխածին դիօքսիդ ճիշտ

այնպես, ինչպես ջուրը կարող է գոլորշիանալ իր յեռման կետից ցած տեմպերատուրներում:

Կալցիումի կարբոնատից և ածխածնի դիօքսիդից կազմված սխտեմը բիվարիանտ է: Այդ նշանակում է, վոր քանի դեռ սխտեմում գոյութւոյն ունին միայն յերկու ֆազեր, տեմպերատուրի ընտրությամբ ճնշումը դեռևս չի վորոշվում: Վորպեսզի սխտեմում սահմանվի հալասարակշռական ճնշում, անհրաժեշտ է յերրորդ ֆազի՝ կալցիումի սքսիդի ներկայութւոյնը:

V գլ. քիմիական հալասարակշռութւոյնը քննելիս արդեն ասացինք, վոր հալասարակշռության վիճակը կախում չունի ներկա գտնվող ֆազերի լացարձակ քանակներից:

Իրիտալոնիդրատների դիսսոցման ճնշումը: Կրիստալիզըատը ներկայացնում է յերկկոմպոնենտ սխտեմ: Ջրային գոլորշու պարփակ ճնշումը հիդրատված աղի վրա դիսսոցման ճնշման սովորական որինտի է: Ֆազերի կանոնը մեզ ասում է. վորպեսզի սխտեմում հալասարակշռութւոյն հաստատվի, նրա մեջ գոլորշու հետ միասին պետք է ներկա լինեն յերկու կարծր ֆազեր: Այդ ֆազերը կարող են լինեն կամ տարբեր հիդրատներ, կամ մեկ հիդրատ և անջուր աղը: Յեքե կրիստալոնիդրատի դիսսոցման ճնշումը ավելի յե, քան օջտպատեղ ողի ջրային գոլորշու պարփակ ճնշումը, ապա աղը ծաղկում է (նսզմանարվում է):

21-րդ աղյուսակում տված են պղնձի արջասպի հիդրատների մի շարք զույգերի դիսսոցման ճնշումները:

21. Աղյուսակ. Պղնձի արջասպի հիդրատների դիսսոցման ճնշումը

Տեմպերատուր C°	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4$
25	7,8 մմ.	5,0 մմ	0,8 մմ
30	11,0 »		
35	16,5 »	11,8 »	
40	23,2 »		
45	32,8 »	22,1 »	
50	45,4 »	30,9 »	4,5 »
80	260,1 »	183,1 »	

Խ Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

1. Հեղուկի յեռման նորմալ կետն 90° է: Հաշվել հեղուկի գոլորշու ճնշումը 20°-ում, յեքե նրա գոլորշիացման շեղումութւոյնը մեկ մոլի համար հալասար է 800 կալի:

3. Հաշվել հեղուկի գոլորշիացման մոլար ջերմությունը հետևյալ տվյալներից.

Տեմպերատուր $^{\circ}\text{C}$ -ով

Գոլորշու ճնշում,
սնդ. սյան մմ-ով

25

6,6

75

200

3. Գտնել հեղուկի նորմալ յեռման կետը, յեթե 40° -ում նրա գոլորշու ճնշումը 50 մմ է:

4. Հաշվել ջրային գոլորշու ճնշման տոկոսային անումը 20° -ում տեմպերատուրի յուրաքանչյուր 1° -ի համար:

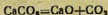
5. Հաշվել 1 լ խոնավ ուղի կշիռը 30° -ում, յեթե բարոմետրը ցույց է տալիս 750 մմ, իսկ հաղորդական խոնավությունն 90% է:

6. Հաշվել բաց անոթում գտնվող ջրի գոլորշու (բարոմետրը ցույց է տալիս 760 մմ) և փակ անոթում գտնվող ջրի գոլորշու ճնշումների տարբերությունը, յեթե փակ անոթից ուղղ հանձմեծ է և հեղուկ ջուրը դանդում է սեփական գոլորշու ճնշման տակ: Տեմպերատուրը 25° է:

7. Ֆլաուգիուս-Ֆլապեյրոնի հավասարման ոգնությամբ ցույց տալ վոլ ջրի համար յեռյալի կետը գտնվում է $0,0073^{\circ}$ -ում:

8. Հաշվել փոխանցման տեմպերատուրի փոփոխությունը մոնոկլինիկ ծծմբի համար, յեթե ճնշումն ավելացվել 1 անգամ-ով: Ռոմբիկ ծծմբի խտությունն է 2,07, իսկ մոնոկլինիկ ծծմբինը՝ 1,96: Փոխանցման ջերմությունը գրամ-ատոմի համար վերցնել 17 աղյուսակից:

9. Ոգտվելով կալցիումի կարբոնատի դիսոսցման ճնշումների աղյուսակից գտնադան տեմպերատուրների համար, հաշվել՝



սեակցիայի դիսոսցման ջերմությունը և ազատ եներգիայի ստանդարտ փոփոխությունը 500° -ում:

10. Յեթե տեմպերատուրների տարբերությունը փոքր է (3) հավասարումը (եջ 120) անբավարար է հաշվելու համար: Ինչու:

11. (2) հավասարման ոգնությամբ հաշվել ջրի գոլորշու ճնշումը $100,5^{\circ}$ -ում:

12. Դյուվալի մեթոդով գոլորշու խտությունը վորոշելիս, կապիլար անցք ունեցող բալոնը, վորը պարունակում է վորտ ջանակությամբ քաղցածրութիւն, պահում են թերմոստատի մեջ 30° -ում: Հետո կապիլար ծայրն ընկղմում են ողով հաղեցած ջրով լիք բաժակի մեջ: Այնուհետև բալոնը տեղափոխում են սառույց պարունակող անոթի մեջ: Արդյունքը լինում է այն, վոր ջուրն սկսում է ծծվել բալոնի մեջ: Ինչու:

Բալոնի կշիռը քաղցածրութիւն հետ միասին 15,4 գ.

Բալոնի կշիռը, յերբ սառույցի մեջ ղնելուց հետո նա մասամբ

լցվել է ջրով 21,3 >

Ջրով լցված բալոնի կշիռն է 65,4 >

Ցույց տալ, վոր 30° -ում քաղցածրութիւն գոլորշու ճնշումը մոտավորապես հավասար է 30 մմ:

13. Հաշվել 10^{-4} մմ արմատգիծ ունեցող դնդանի ջրի կաթիլի գոլորշու ճնշումը: Տեմպերատուրը 25° է:

14. 20-րդ աղյուսակի տվյալներն անցկացնել $\log p - 1/T$ դեպքումի վրա՞նք վորոշել այն տեմպերատուրը, վորում կալցիումի կարբոնատը է մթնոլորտի մեջ

զանվող անխաճնի դիօքսիդը կգտնվեն հալասարակշռության մեջ: Ածխաթթու զադի պարզիալ ճնշումն ողի մեջ կազմում և մոտ 0,0004 ասմ:

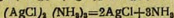
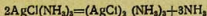
15. Մնդիկի գոլորշու ճնշման կախումը տեմպերատուրից բավարար ճշտությամբ արտահայտվում է հետևյալ հալասարաձևով՝

$$\log p = -\frac{3333,0}{T} - 0,840 \log T + 10,522.$$

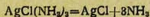
Հաշվել 1 մոլ մնդիկի գոլորշիացման ջերմությունը 100°-ում:

16. Վառքան և կշռում 40 մ³ ծավալով սենյակի ողի մեջ գտնվող ջրային գոլորշին, յեթե տեմպերատուրը 20° է, իսկ ողի հարաբերական խոնավությունը՝ 50%:

17. Արծաթի ամոնիակատի դիսոսցումն արտահայտվում է հետևյալ հալասարաձևերով՝



25°-ում առաջին սեակցիայի դիսոսցման ճնշումը հավասար է 977 մմ. յերկրորդ սեակցիայինը՝ 108 մմ: Դրանի հալասարակշռության կոնստանտների մեծությունները յերկու սեակցիաների համար VI գլ. (20) հալասարման ոգնությամբ հաշվել ազատ եներգիաների ստանդարտ փոփոխությունները յերկու սեակցիաների համար: Այնուհետև ստացված ալյալներով հաշվել ազատ եներգիայի ստանդարտ փոփոխությունը հետևյալ սեակցիայի համար՝



Յույց տալ, Վոր դիսոսցման ճնշումն այս սեակցիայի համար նույն տեմպերատուրում հավասար է 325 մմ:

ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ

Լուծույթը յերկու կամ ավելի թվով մաքուր նյութերի հոմոգեն խառնուրդ և՛ Հոմոգեն և նաև քիմիական միացությունը, սակայն նա ունի հաստատուն բաղադրություն, մինչդեռ լուծույթի բաղադրությունը կարող է փոփոխվել: Լուծույթի բաղադրությունը կարող է շատ բարդ լինել: Այսպես որինակ, լուծույթում կարող են պարունակվել ավելի քան մեկ միացության մոլեկուլներ:

Լուծույթի հատկութիւնները կախած են տեմպերատուրից և վորոշ չափով՝ ճնշումից: Սակայն ավելի հիմնական կերպով նրանք կախած են լուծույթի բաղադրութիւնից: Միանգամայն պարզ և, վոր լուծույթի բաղադրութիւնը վորոշվում է վոր թե նրա մեջ պարունակվող նյութերի բացարձակ քանակութիւններով, այլ այդ քանակութիւնների հարաբերութիւնով: Հետագայում լուծույթի բաղադրութիւնը մենք կարտահայտենք նրա բաղադրիչ նյութերի մոլար բաժիններով (տես գլ. V): Բաղադրութիւն այլ արտահայտութիւնով մենք կգտնենք միայն IX գլխում:

Դադային լուծութիւնները մանրամասն քննարկում չեն պահանջում: Յուրաքանչյուր դադ խառնուրդի մեջ պահում է իրեն այնպես, ինչպես մյուս գազերի բացակայութիւն դեպքում: Քանակաբար դադային լուծութիւնների վարքը լիովին նկարագրվում է Դալտոնի որենքով (II և V գլ.), առնվազն փոքր խտութիւնների դեպքում:

Կարծր լուծութիւնները համեմատաբար ավելի հաղվագյուտ են: Նրանք վորոշ նշանակութիւն ունեն բյուրեղագրութիւն համար (խառն բյուրեղներ, տես IV գլ.), նույնպես և միահալույթների ուսումնասիրութիւն համար մետալուրգիայի մեջ: Քանի վոր քիմիական նյութերի մեծ մասը բյուրեղանում է մաքուր վիճակում, հետագայում կարծր լուծութիւններով մանրամասնորեն չենք զբաղվելու:

Հեղուկ լուծութիւնների ուսմունքի տարրական շարադրումը շատ դժվար է: Զանազան նյութերից լուծութիւններ կազմելով, կարելի չէ անսահման թվով կոմբինացիաներ ստանալ և յուրաքանչյուր լուծույթ

կունենա իր առանձնահատկությունները: Մենք կսահմանափակվենք լուծույթների «իզեալական» տիպի քննարկմամբ, նույնպես և այդ տիպից դործնականում ամենից հաճախ հանդիպող խտտություններով:

Բինար հեղուկ լուծույթների ուսումնասիրության մեջ հաճախ ոգտակար է լինում ոգավել լուծիչ (solvent) և լուծված նյութ (solute) տերմիններով: Լուծիչ կոչվում է այն բաղադրիչը, վորը լուծույթի մեջ լինում և համեմատաբար մեծ քանակությամբ, ըստ վորում նա համարյա միշտ հեղուկ է մաքուր վիճակում: Լուծույթում փոքր քանակությամբ գտնվող նյութը կոչվում է լուծված նյութ (կամ ուղղակի «լուծված»): և նա կարող է լինել կարծր, հեղուկ կամ գազային: Համասեռ տերմինի իմաստը՝ կախված է այն բանից, թե ինչ հատկություններով ենք մենք հաստատում համասեռությունը: IV գլխում ցույց տրվեց, վոր նյութի վոչ մի ձև ունիտգենյան ճառագայթների վերաբերմամբ համասեռ չէ:

Լուծույթի մոլեկուլները կամ մոլեկուլների ագրեգատները կարող են ունենալ շատ մեծ չափեր, մոտենալով միկրոսկոպիկ տեսանելիության սահմանին: Այս դեպքում սովորական ոպտիկական մեթոդներով քննելիս՝ լուծույթն արդեն համասեռ միջավայր չի յերևում: Այս տեսակի լուծույթներն ընդունված է անվանել կոլլոիդալ սակայն տարբերությունը կոլլոիդալ և այսպես կոչված իսկական լուծույթի միջև միայն քանակական է, դոնե կինետիկ թեորիայի տեսակետից:

Վերև ասածն ակնհայտ է դառնում Բրոույան շարժում անունով հայտնի յերևույթը ուսումնասիրելիս: Յեթե լուծույթում գտնվող 1 լ կամ ավելի փոքր տրամագիծ ունեցող մասնիկները դիտվում են բարձր կարողությամբ միկրոսկոպի տակ, ապա նրանք բուն շարժման մեջ են յերևում: Վորքան մասնիկը փոքր է, այնքան ավելի ուժգին և շարժումը, և սա լուծույթի մոլեկուլների միջև ենեղիայի հավասար բաշխման ակնառու ապացույց է: Համաձայն II գլխի (3) հապասարման,

$$\left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{3}{2} K T,$$

յերևում է, վոր յեթե մասնիկի մասսան շատ մեծ է, նրա միջին արագությունը պետք է այնքան փոքր լինի, վոր այլևս դիտելի չլինի: Վորքան փոքր է միջին արագությունն, այնքան մեծ ազդեցություն և ունենում մասնիկի վրա յերկրի ձգողական ուժը, մի պայմանով միայն, վոր մասնիկի խտությունը ավելի մեծ լինի, քան լուծիչի խտությունը: Յեթե մասնիկները մեծ չեն, ապա նրանց արագությունը բավական կլինի ծանրության ուժը հաղթահարելու համար: Սա-

կայն նույնիսկ պղնձի արջասպի լուծույթը, յեթե նա բավական քանակ հանգիստ և թողնվում և կոնվեկցիայի հոսանքները բացակայում են նրա մեջ, ցուլց և տալիս լուծույթի կոնցենտրացիայի տարբերութուն ըստ շերտի բարձրութեան: Կավի սուսպենզիան կանգնած ջրում ամբողջովին նստում և տակը, վորովհետև նրա մասնիկները այնքան մեծ են, վոր նրանց ջերմական եներգիայով պայմանավորված միջին արագութունը չափազանց փոքր և ծանրութեան ուժը հաղթահարելու համար, Այսուամենայնիվ վոչ մի հիմք չկա, վորը թույլ տա խիստ սահմանադատում անել սուսպենզիաների և ժիսկական լուծույթների միջև Ինչպես լուծույթի գոյացման, նույնպես և որդեն պատրաստի լուծույթի ամբողջ ծավալի մեջ մշտական կոնցենտրացիա պահպանելու տեսակետից. կարևոր դեր և խաղում դիֆֆուզիայի պրոցեսը: Դիֆֆուզիայի պրոցեսն արագ և դադերի մեջ, դանդաղ՝ հեղուկների մեջ և այնքան դանդաղ կարծր մարմինների մեջ, վոր մենք հաղիվ իրավունք ունենանք ասելու, թե նա առհասարակ տեղի յե ունենում: Որինակ, դիֆֆուզիայի մեծ արագութեան պատճառով մթնոլորտի բաղադրութունը, (մասնավորապես ածխածնի դիֆուզիայի պարունակութունը նրա մեջ) գրեթե բոլորովին նույնն է, ինչպես մեծ քաղաքների մոտ, նույնպես և յերկրագնդի ամեն մի ուրիշ կետում: Լուծույթների մեջ հավասարակշռութեան հաստատվելը հաճախ խիստ թուլանում է դիֆֆուզիայի պրոցեսի փոքր արագութեան պատճառով: Հետագայում (XIV գլ.) ավելի մանրամասնորեն կըրադվենք այս հարցով:

Հավասարակշռությունը հեղուկ լուծույթի յեվ գոլործու ճաղի միջև: Ինչպիսիք լուծույթներ: Իդեալական լուծույթ կարելի յե սպասել, յերբ յերկու, քիմիական բաղադրութեամբ նման նյութեր խառնվում են միմյանց հետ: Այսպես՝ յեթե յերկու նյութ A և B իրենց քիմիական բաղադրութեամբ միմյանց շատ նման են, միջմոլեկուլային ուժերը A մոլեկուլի և B մոլեկուլի միջև պետք է գործնականորեն հավասար լինեն յերկու A մոլեկուլի կամ յերկու B մոլեկուլի միջև գործող ուժերին, և այդ յերկու նյութի մոլեկուլները պետք է ունենան նույնպիսի ցնդելու ձգտում լուծույթի մեջ, ինչպիսին նրանք ունեն մաքուր հեղուկ վիճակում: Յուրաքանչյուր կոմպոնենտի լուծույթից դեպի գոլործու ֆազը ցնդող մոլեկուլների թիվը պետք է ավելի փոքր լինի, քան մաքուր նյութի համար, վորովհետև 1 սմ³ լուծույթի մեջ պարունակվող նրա մոլեկուլների թիվն ավելի փոքր է, քան մաքուր հեղուկի մեջ: Յեթե լուծույթը կազմող յերկու կոմպոնենտների մոլար ծավալները գրեթե հավասար են, ապա A մոլեկուլների թիվը լուծույթի 1 սմ³-ի մեջ պետք է համեմատական լինի A նյութի մոլար բաժնին լուծույթի մեջ: Հավասարակշռութեան մեջ գոլորշիացման արագու-

թյունը պետք է հավասար լինի կոնդենսման արագությանը, բայց կոնդենսման արագությունը համեմատական է A նյութի հագեցած գոլորշու պարփակ ճնշմանը, հետևաբար, A նյութի գոլորշու պարփակ ճնշումը լուծույթի վրա պետք է համեմատական լինի A նյութի մոլար բաժնին լուծույթի մեջ.

$$p_A = K N_A. \quad (1)$$

Դրելով (1) հավասարումը հետևյալ ձևով՝

$$\frac{p_A}{N_A} = K, \quad (2)$$

մենք տեսնում ենք, վոր K իրականում

$$A_{(m, \delta)} \longrightarrow A_{(g)} \quad (3)$$

պրոցեսի հավասարակշռության կոնստանտն է: Նույնպիսի հավասարակշռություն հաստատվում է յերկրորդ նյութի համար: Քանի վոր միավորի հավասար մոլար բաժինը համապատասխանում է մաքուր հեղուկին, ապա (2) հավասարման կոնստանտը K ներկայացնում է մաքուր A նյութի գոլորշու ճնշումը՝ p_A , և (1) հավասարումը կարելի չե գրել այսպես՝

$$p_A = N_A p_A, \quad (4)$$

Բոլորովին նույնպիսի դատողություններ կարելի չե անել նաև լուծույթի յերկրորդ կոմպոնենտի՝ B նյութի համար, և մենք ստանում ենք՝

$$p_B = N_B \cdot p_B, \quad (5)$$

(4) և (5) հավասարումները ներկայացնում են Ռաուլի որենքի մաթեմատիկական արտահայտությունը, վորն ասում է, թե բաղադրիչ նյութի գոլորշու պարփակ ճնշումը լուծույթի վրա վորև տեմպերատուրում հավասար է նրա մոլար բաժնին լուծույթում՝ բաղմապատկած գոլորշու այն ճնշումով, վորն ունի նա մաքուր հեղուկի վիճակում միևնույն տեմպերատուրում:

Շատ կարևոր է, վոր ընթերցողը չգիտի Ռաուլի որենքը Դալտոնի որենքի հետ, այն ձևով, վոր սված է V գլխում:

Դիմելով 41 նկարին, վորը պարզ կերպով ներկայացնում է A և B յերկու կոմպոնենտներից կազմված լուծույթ, վորն իր գոլորշու հետ դառնում է հավասարակշռության մեջ, տեսնում ենք, վոր յուրաքանչյուր կոմպոնենտի համար պետք է նկատի ունենալ յերկու մոլար բաժին՝ մեկը հեղուկի համար, մյուսը՝ գոլորշու կոմպոնենտի մոլար բաժինը հեղուկի մեջ, ընդհանրապես, հավասար չե նրա մոլար բաժնին գոլորշու ֆազում: Համաձայն Դալտոնի որենքի՝ գոլորշի ֆազը նկատվում է վորպես գազերի խառնուրդ, և պարփակ ճնշումները

կապված են ընդհանուր ճնշման (P_t) հետ հետևյալ հավասարումներով՝

$$p_A = N_{A_v} P_t \quad (6)$$

$$p_B = N_{B_v} P_t$$

Մյուս կողմից Ռաուլի որենքը գոլորշու պարբերական ճնշումները կապում է մաքուր հեղուկ բաղադրիչների գոլորշու ճնշումների հետ.

$$p_A = N_{A_l} P_A \quad (7)$$

$$p_B = N_{B_l} P_B$$

Փորձը ցույց է տվել, վոր (7) հավասարումը շատ լավ ճշտվում է քիմիական բնույթով մոտիկ նյութերի լուծույթների մի շարք դեպ-

Գոլորշու ֆազ			
Պարբերական ճնշում	A =	P_A	
" "	B =	P_B	
Մոլար բաժին	A =	N_{A_v}	
" "	B =	N_{B_v}	
Հեղուկ ֆազ			
Մոլար բաժինը	A =	N_{A_l}	
" "	B =	N_{B_l}	

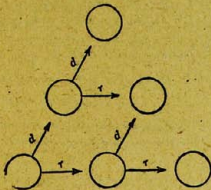
Նկ. 41

քերում և կարող է ընդունվել, վորպես իդեալական լուծույթի կրիտերիում։ Իհարկե (7) հավասարումն իդեալական լուծույթի վերաբերմամբ պետք է ճիշտ լինի ցանկացած տեմպերատուրեի և բաղադրությունների համար, վորովհետև վորոշ տեմպերատուրների և բաղադրությունների համար հավասարումը կարող է պատահաբար ճիշտ լինել նաև վոչ իդեալական լուծույթների վերաբերմամբ։ Յեթե վորևե յերկու նյութ բավարարում են վերև ասած քիմիական նմանություն պահանջին, ապա մենք դրա հետ միասին կարող ենք սպասել, նույնպես, վոր խառնվելիս նրանք ցույց չեն տա վոչ ծավալի և վոչ էլ շերմական եֆֆեկտի փոփոխություններ։

Մոլեկուլար ուլթերի նմանություն, ծավալների հավասարության

գոլորշիացման ջերմություն: (8) հավասարումն արտահայտում է գազի լուծելիությունը ճնշումից կախված մոլար բաժիններով, բայց վերջինս կարելի չե հեշտությամբ վերածել մոլերի, գրամների կամ խորանարդ սանտիմետրների 1 լ. լուծույթի մեջ:

Լուծված նյութի բաժնումը յերկու հեղուկ ճազերի միջև: Յեթե մասամբ խառնվող յերկու հեղուկների խառնուրդին առ վերացնել քիչ քանակությամբ մի նյութ, վորը յերկու հեղուկների մեջ լուծվում է, ապա նա ինքնին կբաշխվի յերկու հեղուկ շերտերի միջև վորոշակի հարաբերությամբ: Յեթե Հենրիի որենքը ճիշտ է հեղուկ շերտերից յուրաքանչյուրի մեջ լուծված նյութի համար, ապա բաշխման ֆակտորը յերկու շերտերի համար կարելի չե հաշվել Հենրիի որենքի կոնստանտների միջոցով:



Նկ. 49. Դեպոզիտի և մաքուր գի մշակման սթեմը Փրակցիոն թորման միջոցով:

$$p = K_1 N_1 = K_2 N_2 \quad (9)$$

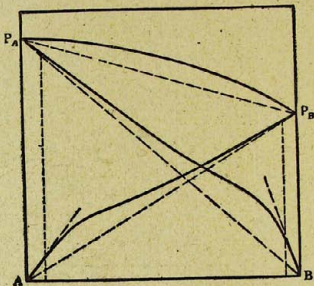
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{K_1}{K_2} = K, \quad (10)$$

K բաշխման գործակիցն է և ունի հավասարակշռության կոնստանտի ընդհանուր հատկությունները: Քանի զեռ յերկու ֆազերի համար Հենրիի որենքը գործադրելի չե, բաշխման գործակիցը կախում չունի խառնուրդի մեջ լուծվող նյութի քանակից: Յեթե Հենրիի որենքն անգործադրելի չե յերկու ֆազերի համար, ապա բաշխման գործակիցի թվական արժեքը փոփոխվում և՛ խառնուրդին ավելացվող նյութի քանակից:

Յեռմամ կեսի դիագրամը: Լուծույթի յեռման կետ է կոչվում այն տեմպերատուրը, վորում լուծույթի գոլորշու ընդհանուր ճնշումը հավասար է արտաքին ճնշման: Իբրև լուծույթի ֆիզիկական կոնստանտ՝ տրվում է նրա նորմալ յեռման կետն, այսինքն՝ այն տեմպերատուրը, վորում լուծույթի գոլորշու ընդհանուր ճնշումը հավասար է 760 մմ-ի: A և B կոմպոնենտներից կազմված իզոալական լուծույթի համար յեռման կետ-բաղադրություն դիագրամը, տվյալ ճնշման տակ ցույց է տված 48 նկ.:

մի բաղադրության լուծույթի համար գոյություն պարզիալ և ընդհանուր ճշգրտւմները տրվում են լուծույթի բաղադրությունը պատկերացնող արացիսանների առանցքի կետերից կանգնեցրած ուղղահայացների և $P_A B$, $P_B A$, $P_A P_B$ ուղիղների հատման կետերով:

Ուստորույթները Ռաուլի որենքից համարվում են դրական կամ բացասական, նայած թե գոյություն պարզիալ ճշգրտւմների կորերը (43 և 44 նկ. անընդհատ գծերը) ընկնում են վերև թե ներքև այն ուղիղներից, վերոնք նախատեսվում են այդ որենքով: Նույն կերպով ընդհանուր ճշգրտման կորերը նույնպես կանցնեն Ռաուլի որենքով նախատեսված դեպք վերև կամ ներքև:

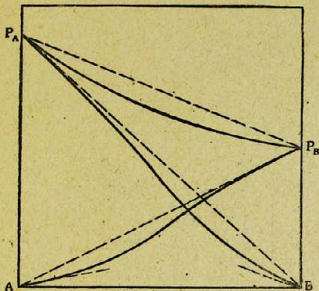


Նկ. 43. Դրական խառուրդի Ռաուլի որենքից:

Բացասական խառուրդումները պայմանավորվում են A մոլեկուլի և B մոլեկուլի միջև գործող ձգողությամբ, վորն ավելի մեծ է քան A-ի յերկու մոլեկուլների կամ B-ի յերկու մոլեկուլների միջև և ընդհանրապես, ցույց են տալիս քիմիական միացության գոյացման ձգտում: Դրական շեղումներն ավելի սովորական յերևույթներ են, յերբ յերկու նյութերի մոլեկուլները նման չեն միմյանց և ձգողությունը տարբեր տեսակի մոլեկուլների միջև նվազ է քան միևնույն տեսակի մոլեկուլների միջև: Այդ պատճառով բաղադրիչ նյութերի մոլեկուլների ցնդելու ձգտումն ավելի մեծ է լուծույթում, քան

մաքուր հեղուկների դեպքում: Ինչպես կարելի չե սպասել վերը բերված դատողությունները, լուծույթի յերկու կոմպոնենտներն ել սոսիորաբար նույն տիպի խոտորումներ ցույց կտան:

Ռաուլի որոնքից բացասական խոտորման որինակ է քլորաջրածնի լուծույթը ջրի մեջ, նույնպես և քլորոֆորմի լուծույթը ացետոնի մեջ (45 նկ.): Կարելի չե նույնպես դրական շեղումների բաղաժաթիվ որինակներ բերել: Ամենատիպական որինակներն են մեթիլ կամ եթիլ ալկոհոլների լուծույթները ջրի մեջ: Յեթե խոտորումներն Ռաուլի որոնքից բավական մեծ են, ապա գոլորշու ընդհանուր ճնշման կորը կարող և մաքսիմում կամ մինիմում ցույց տալ, նայած թե խոտոր

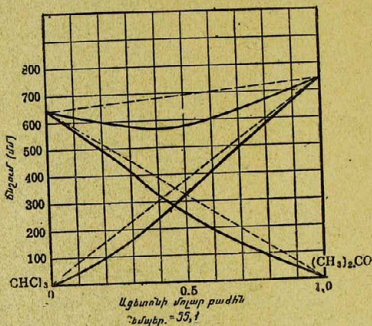


Նկ. 44. Բացասական խոտորումներն Ռաուլի որոնքից:

ումը դրական է, թե բացասական (45 նկ.): Վերջին հանգամանքով պայմանավորվում և այդպիսի խառնուրդների առանձնահատուկ վարքը թորման պրոցեսում, վորի մասին մենք մանրամասնորեն կխոսենք յեռման կորերի կապակցությամբ:

Մասամբ խառնվող հեղուկներ: Յեթե հեղուկ խառնուրդի յերկու կոմպոնենտները խիստ տարբերվում են իրենց քիմիական բաղադրությամբ, ապա դրական խոտորումները Ռաուլի որոնքից կարող են դառնալ շատ մեծ, և մենք կունենանք 46 նկարում պատկերված վարքը: Այս նկարում ցույց են տրված A նյութի գոլորշու պարբիալ ճնշ-

շումները T_1 , T_2 և T_3 տեմպերատուրներում: Վերպես կանոն՝ ալիլի բարձր տեմպերատուրներում խոտորումները դեռ այնքան մեծ չեն, բայց յերբ տեմպերատուրն իջնում է, նրանք դառնում են ալիլի մեծ և կարելի չե սպասել, վոր գոլորշու պարցիալ ճնշման կորը ի վերջո ցույց կտա մաքսիմում և մինիմում: Իրականում այդ տեղի չի ունենում, վորովհետև այն տեմպերատուրում, վորում պիտի առաջանային մաքսիմում և մինիմում, լուծույթը բաժանվում է յերկու հեղուկ շերտերի: Կորի չիրականացվող մասը գծագրի վրա ցույց է տված կետագծով: Այս կետագծերը հիշեցնում են III գլխի 14 նկ. տված վանդեր-Վաալսի կորերը: 46 նկ. ցույց է տված նույնպես մյուս կոմ-



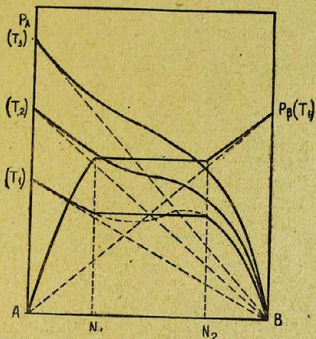
Նկ. 45. Մինիմումի առաջանալի ընդհանուր ճնշման կորի վրա:

պոնենտի գոլորշու պարցիալ ճնշման կորը T_2 տեմպերատուրում: N_1 և N_2 շերտերի բաղադրությունը վորոշվում է հետևյալ պայմանով. յերկու շերտերում էլ յուրաքանչյուր կոմպոնենտի գոլորշու պարցիալ ճնշումները պետք է հավասար լինեն:

Տեսական դատողությունների հիման վրա կարելի չե ցույց տալ, վոր գոլորշու պարցիալ ճնշման մաքսիմումը A նյութի կորի վրա պետք է ընկնի խառնուրդի այն բաղադրության մարզը, վորում պար-

ցիալ ճնշման կորը B նյութի համար մինիմում ունի, և ընդհակառակը: N_1 -ի և N_2 -ի միջև ընկնող բաղադրությունների լուծույթներն անկայուն են:

T_1 տեմպերատուրը, վորից բարձր յերկու կոմպոնենտները խառնվում են միմյանց հետ ամեն հարաբերությամբ, կոչվում և լուծելիության կրիտիկական տեմպերատուր: Նրա գոյությունն իրոք նկատվել և մի շարք դեպքերում: Իբրև որինակ կարող և ծառայել Ֆինոլ-Չուր սխտեմը, վորի համար լուծելիության դիագրամը տված և 47 նկարում:

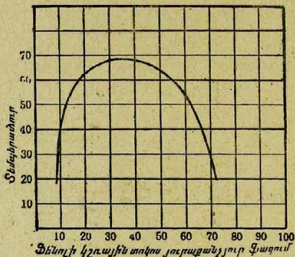


Նկ. 46. Սահմանափակ լուծելիություն:

Յեթի հեղուկ խառնուրդի կոմպոնենտներն իրենց քիմիական բաղադրությամբ շատ հեռու յեն միմյանցից, ապա խոտորումներն Ռաուլի որենքից այնքան մեծ են, վոր N_1 և N_2 (նկ. 46) հագեցած լուծույթներն իրենց բաղադրությամբ մոտենում են մաքուր կոմպոնենտներին: Այսպիսի սահմանային դեպքի որինակ և բենզոլ-մնդիկ սխտեմը: Գործնականորեն այդ յերկու հեղուկները միմյանց մեջ անլուծելի յեն, թեև մանրամասն հետազոտությունը պարզել է, վոր նրանցից յուրաքանչյուրը պարունակում է իր մեջ լուծված հետքեր

մյուսից, Այսպիսի զույգերն ամեն հարաբերությամբ չեն խառնվում վոչ մի տեմպերատուրում:

Նիկոտինի ջրային լուծույթն ունի լուծելիության յերկու կրիտիկական տեմպերատուր: Յերկու կոմպոնենտներն ամեն հարաբերությամբ խառնվում են 60° -ից ցած և 210° -ից բարձր տեմպերատուրներում: Այս տեմպերատուրային ինտերվալում գոյանում են յերկու հեղուկ շերտեր:



Նկ. 47. Ֆենոլ-ջուր սխառնի լուծելիության գիազրամբ:

Նստր լուծույթներ Φ նենենք A և B յերկկոմպոնենտ լուծույթը, վորի գիազրամբ արված է 43 նկարում: Յերբ A նյութի մոլար բաժինը լուծույթում մոտենում է միավորի, մենք ստանում ենք B նյութի նստր լուծույթը A-ի մեջ, A նյութը կարելի յե անվանել լուծիչ, իսկ B-ն լուծված նյութ: 43 նկ. ցույց է տալիս, վոր նույնիսկ այն դեպքում, յերբ A նյութը լուծույթում լայն խոտորումներ է ցույց տալիս իդեալական լուծույթի վարքից, խոտորումները մոտենում են դերոյի, յերբ մոլար բաժինը մոտենում է միավորի: Փորձերը ցույց են տալիս, վոր ընդհանրապես լուծիչի պարցիալ ճնշումը գիազրամբի այս մասում ասսիմպոտիկ կերպով մոտենում է իդեալական լուծույթի ճնշման: Համենայն դեպս, խոտորումների բացարձակ նշանակությունների փոքրանալու հետևանքով, տոկոսային խոտորումը (7) հավասարումից կոնցենտրացիաների լայն ինտերվալի համար դառնում է չափազանց

վորքը Այս սահմաններում ընկած ամեն մի բաղադրության լուծույթ հանդիսանում է B նյութի լուծույթն A-ի մեջ: Ֆիզիկո-քիմիկոսները հանախ գործ են ածում ճնոսք՝ լուծույթ անբմխելու Նոսր լուծույթները հետաքրքրություն են ներկայացնում և մեծ նշանակություն ունեն լուծ թե իրենց բաղադրության պատճառով, այլ վորովհետև Ռաուլի որենքն այդ դեպքում կարելի յե կիրառելի համարել լուծիչին, նույնիսկ յերբ լուծույթը հեռու յե իդեալական լուծույթի վարքից:

Լուծված նյութի պարցիալ ճնշումն, ընդհանրապես, չի մոտենում իդեալական լուծույթի ճնշմանը ասիմպտոտիկ կերպով: Բայց նրա գոլորշու պարցիալ ճնշման կորը ասիմպտոտիկ կերպով մոտենում է վորոշ ուղիղի, վորը Ռաուլի որենքն արտահայտող ուղիղի հետ կազմում է վորոշակի անկյուն: Այս ուղիղի հավասարումը՝

$$p_A = K_A N_A \quad (8)$$

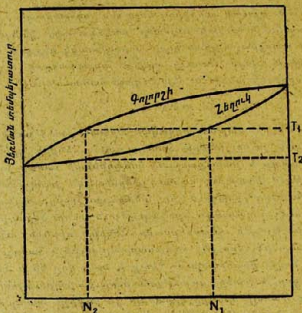
Հենքիի որենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է: Վորպեսզի վանադան լուծույթներն համար գանել Հենքիի որենքի կոնստանտները, պետք է յուրաքանչյուր կոմպոնենտի համար յուրաքանչյուր լուծույթում կատարել հատուկ վորձնական վորոշումներ: Բացի այդ կոնստանտները փոխվում են տեմպերատուրից, այնպես, վոր (8) հավասարումը գործնական նշանակություն չունի: Տվյալ լուծույթի համար լուծված նյութի վերաբերմամբ Հենքիի որենքն ունի նույն նշանակությունը, ինչ վոր (8) հավասարումը լուծիչի համար կոնցենտրացիաների նույն ինտերվալում: Պետք է նշել, վոր 43 և 44 նկ.-ից հետևում է, վոր այստեղ գոյություն ունի բաղադրության յերկու մարդ, վորտեղ Ռաուլի որենքը կիրառելի յե լուծիչի համար և Հենքիի որենքը՝ լուծված նյութի համար: Այս մարդերից մեկը B նյութի նոսր լուծույթներն են A-ի մեջ, յերկրորդը՝ A-ի նոսր լուծույթները B-ի մեջ: Հենքիի որենքն ընդհանրապես կիրառելի չե այն լուծված նյութերի համար, վորոնք գոլորշի ֆազում կամ լուծույթում մասամբ ասոցիված են կամ դիսոցիված:

Մինչդեռ գազային պարզ որենքը կարող է բոլոր գազերի համար կիրառվել առանց լուրջ սխալների, իդեալական լուծույթները հազվագյուտ են և սովորաբար շատ դժվար է նախորոք ասել, թե նյութերը լուծույթի մեջ ինչ հատկություններ կունենան:

Հետաքրքիր է նշել, վոր (7) հավասարումը մե կողմից կիրառելի յե իդեալական լուծույթներին, մյուս կողմից՝ լուծիչին այն լուծույթներն մեջ, վորոնք այնքան հեռու յեն իդեալական վարքից, վոր բաժանվում են յերկու հեղուկ շերտերի, վորոնցից յուրաքանչյուրը

կոմպոնենտներից մեկի նկատմամբ հանդիսանում է նոսր լուծույթ։ Այս ծայրահեղ դեպքերի միջև գտնվող ընդարձակ դասին պատկանող լուծույթների վարքը չի կարելի նախատեսել, այլ յուրաքանչյուր դեպքում նա պետք է վորոշվի հատուկ փորձով։

Գազերի լուծելիությունը հեղուկների մեջ։ Նախորդ բոլոր դատողութիւնները սահմանափակվում են յին այնպիսի դեպքերով, վորոնց համար լուծույթի յերկու կոմպոնենտները գտնվում են իրենց կրիտի-



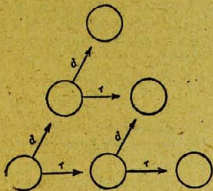
Նկ. 48. Ցեղան դիագրամն իդեալական լուծույթների համար։ N_2 բաղադրության գոլորշին, մասամբ կոնդենսվելով տալիս է N_1 և N_2 միջև գտնվող բաղադրության հեղուկ։

կական տեմպերատուրից ցած (վորի սահմանումը տրված է III գլխիում)։

Այն դեպքում, յերբ գազի լուծելիութունը հեղուկի մեջ փոքր է (ինչպես սովորաբար լինում է), հալսասարակչութունը կրիտիկական կետից բարձր գտնվող գազի և լուծույթի միջև կարելի յի բավական ճշտությամբ հաշվել (8) հալսասարման ուղնությամբ։ K_A մեծության տեմպերատուրային գործակիցը տրվում է V գլխի (57) հալսասարումով։ ΔH սովորաբար դրական է, բայց վորովհետև գազն իր կրիտիկական տեմպերատուրից բարձր է, ΔH -ը չի կարող նկատվել վորպես

գոլորշիացման ջերմությունն (8) հավասարումն արտահայտում է դադի լուծելիությունը ճնշումից կախված մոլար բաժիններով, բայց վերջինս կարելի չի հեշտությամբ վերածել մոլերի, գրամների կամ խորանարդ սանտիմետրների 1 լ. լուծույթի մեջ:

Լուծված մյուսի բաժնումը յերկու հեղուկ ձագերի միջեւ: Յեթե մասամբ խառնվող յերկու հեղուկների խառնուրդին առ վելացնել քիչ քանակությամբ մի նյութ, վորը յերկու հեղուկների մեջ լուծվում է, ապա նա ինքնին կբաշխվի յերկու հեղուկ շերտերի միջև վորոշակի հարաբերությամբ: Յեթե Հենրիի որենքը ճիշտ է հեղուկ շերտերից յուրաքանչյուրի մեջ լուծված նյութի համար, ապա բաշխման ֆակտորը յերկու շերտերի համար կարելի չի հաշվել Հենրիի որենքի կոնստանտների միջոցով:



Նկ. 49. Դեպոզիտի և մասցորդի մշակման սքեմը ֆրակցիոն թորման միջոցով:

$$p = K_1 N_1 = K_2 N_2, \quad (9)$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{K_1}{K_2} = K, \quad (10)$$

K բաշխման գործակիցն է և ունի հավասարակշռության կոնստանտի ընդհանուր հատկությունները: Քանի դեռ յերկու ֆազերի համար Հենրիի որենքը գործադրելի չի, բաշխման գործակիցը կախում է ունի խառնուրդի մեջ լուծվող նյութի քանակից: Յեթե Հենրիի որենքն անգործադրելի չի յերկու ֆազերի համար, ապա բաշխման գործակցի թվական արժեքը փոփոխվում է խառնուրդին ավելացվող նյութի քանակից:

Առուման կեսի դիագրամը: Լուծույթի յեռման կետ է կոչվում այն տեմպերատուրը, վորում լուծույթի գոլորշու ընդհանուր ճնշումը հավասար է արտաքին ճնշման: Իրրև լուծույթի ֆիզիկական կոնստանտ տրվում է նրա նորմալ յեռման կետն, այսինքն՝ այն տեմպերատուրը, վորում լուծույթի գոլորշու ընդհանուր ճնշումը հավասար է 760 մմ-ի: A և B կոմպոնենտներից կազմված իզոալական լուծույթի համար յեռման կետ-բաղադրությունն դիագրամը, տվյալ ճնշման տակ ցույց է տված 48 նկ.:

Ստորին կորի կետերը տալիս են այն տեմպերատուրները, վորոնցում տվյալ բաղադրութեան լուծույթները յեռում են: Վերին կորի կետերը, վորոնք համապատասխանում են նույն տեմպերատուրներին, տալիս են յեռացող հեղուկի հետ հավասարակշռութեան մեջ գտնվող գոլորշու բաղադրութեանը:

Յեթե մաքուր հեղուկների համար գոլորշու ճնշման տվյալները՝ P_A և P_B հայտնի յեն, ապա յերկու կորերի ընթացքը կարելի յե հաշվել (6) և (7) հավասարումների ոգնութեամբ: Այսպես, տվյալ տեմպերատուրում յեռացող իգեալական լուծույթի համար կոմպոնենտների մոլար բաժինները արվում են հետևյալ հավասարումներով.

$$p_A = N_A P_A; p_B = N_B P_B \quad (\text{ըստ վորում } N_A + N_B = 1). \quad (11)$$

$$\text{և } p_A + p_B = P, \quad (12)$$

վորտեղ P արտաքին ճնշումն ե: Գոլորշու համար մոլար բաժինները արվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$N_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} \quad (13)$$

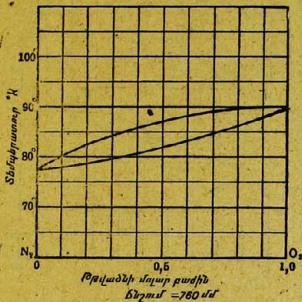
$$N_B = \frac{p_B}{p_A + p_B}$$

Յերբ N_1 լուծույթը թորվում ե (տես նկ. 48). ցրտարանի և ընդունարանի հետ կապված հասարակ թորման կոլբայում, ընդունարանում կոնդենսվող հեղուկը պետք ե ունենա նույն բաղադրութեանը, ինչ վոր N_2 գոլորշին: Այն տեմպերատուրը, վորում կոնդենսումը տեղի յե ունենում, պետք ե ավելի ցած լինի, քան T_2 , վորովհետե այս տեմպերատուրում N_2 բաղադրութեան հեղուկը կյեռա Մյուս կողմից, թորման կոլբայում, յեռացող հեղուկի գոլորշու մեջ տեղավորված թերմոմետրը պետք ե ցույց տա մոտավորապես T_1 տեմպերատուրը, վորը N_1 բաղադրութեան հեղուկի յեռման կետն ե:

Այդ այդպես պետք ե լինի, վորովհետե թերմոմետրի՝ զնդակի վրա տեղի յե ունենում գոլորշու մասնակի կոնդենսում: Սակայն կոնդենսվող հեղուկի քանակը չափադանց փոքր ե՝ գոլորշու բաղադրութեանը նկատելի կերպով փոփոխելու համար: Այդ պատճառով թերմոմետրի վրա կոնդենսվող հեղուկը, վոր գոլորշու հետ հավասարակշռութեան մեջ ե գտնվում, պետք ե ունենա մոտավորապես նույն բաղադրութեանը, ինչ վոր հեղուկը թորման կոլբայում: Այս դատողութեաններն ախճան ել ճիշտ չեն, յեթե, ինչպես սովորաբար լինում ե, կոլբայի պատերի վրա տեղի յե ունենում գոլորշու մասնակի կոնդենսում, վորի հետևանքով գոլորշին արգեն փոխված բաղադրութեամբ ե

համեմատելով թերմոմետրերի և Գերառաքացումը տեղի յի ունենում լուծույթներում ճիշտ ախտահար, ինչպես մաքուր հեղուկների մեջ և այդ պատճառով լուծույթների յեռման տեմպերատուրի երկարատև չափումը դժվարանում է:

Կարևոր է նշել, վոր լուծույթի գոլորշու լրիվ կոնդենսումը հավասարակշռական պրոցեսն է կարող լինել, վորովհետև ընդհանրապես գոլորշին է կարող գոյություն ունենալ հավասարակշռության մեջ նույն բաղադրության հեղուկի հետ: Բացառություններն այս կանոնից կրնանք ստորև Լճհանրապես թորման գուլընթաց լուծույթի բա-



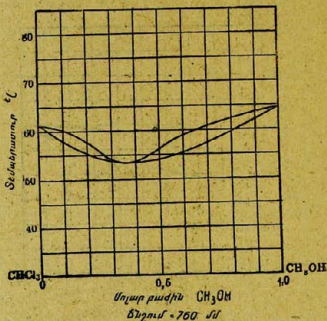
Նկ. 50. Թթվածին-ազոտ սխառեմի յեռման դիագրամը:

ղադրությունը փոփոխվում է այնպես, վոր յեռման տեմպերատուրն անընդհատ բարձրանում է և Այս հանգամանքը կարևոր եմպիրիկ կանոն է: Դրա հետևանքով բաղադրության դիագրամի վրա գոլորշու կորը միշտ պետք է ավելի բարձր լինի, քան հեղուկի կորը: 48 Նկ. ցույց տված տիպի լուծույթների համար, թորման ընթացքում կուրայի հեղուկը շարունակ հարստանում է B կոմպոնենտով, վորովհետև գոլորշին միշտ ավելի հարուստ է A նյութով, քան հեղուկը:

Յեթե թորումն ընդհատել նախքան ավարտվելը նրա կատարված կլինի լուծույթի մասնակի բաժանում (ֆրակցիոնում) յերկու բաժնի (ֆրակցիայի): Ստացված յերկու ֆրակցիաներից մեկն ավելի

հարուստ կլինի A նյութով, մյուսը՝ B նյութով՝ համեմատած սկզբը-
նական լուծույթի հետ:

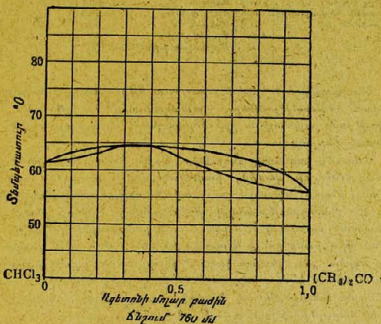
Կրկնակի թորման միջոցով լուծույթը կարելի չե վերջապես բա-
ժանել յերկու ֆրակցիայի, վորոնք ներկայացնում են զրեթե մաքուր
կոմպոնենտներ, սակայն դա չափազանց մեծ աշխատանք պահանջող
պրոցես է: 49 նկ. ցույց է առնում գործողութայն այն սխեման, վորով
պետք է ղեկավարվել կրկնակի թորման միջոցով լուծույթը ֆրակցիա-
ների բաժանելու համար: (Վորպես որինակ տես նկ. 50-ի դիագրամը):



Նկ. 51. Ցեման կեաի միջնում ունեցող լուծույթի
յեման դիագրամը:

Խառնուրդներ, վորոնք յեման մաքսիմում չեվ միջնում կեսեր
ուներ: Գործողու ճնշումը—բաղադրութայն դիագրամը՝ ճնշելիս մենք այն
պիսի լուծույթների որինտներ բերինք, վորոնց գոլորշու ընդհանուր
ճնշման կորերը մաքսիմում կամ մինիմում ունենին: Նման լուծույթ-
ները, հակադարձաբար, ցույց կտան մինիմում կամ մաքսիմում յեու-
ման կորերի վրա: այս նշանակում է, վոր վորոշակի բաղադրություն
ունեցող լուծույթը կունենա ավելի ցած, կամ համադաստասխանա-
բար ավելի բարձր յեման կետ, քան այն լուծույթները, վորոնք
իրենց բաղադրությամբ դոմնում են նրա յերկու կողմերում: Այսպիսի

տիպերի դիագնոստիկաները տված են 51 և 52 նկարներում: Հարկ է նշել, վոր մաքսիմում և մինիմում կետերում հեղուկի և գոլորշու բաղադրութ-
յունները նույնն են: Այս բաղադրության խառնուրդները թոր-
վում են հաստատուն ամպերատուրում և այդ պատճառով
կոչվում են միախորեն յեռացող 51 և 52 նկ. ցույց տված տիպի լու-
ծույթները ֆրակցիոն թորման միջոցով բաժանվում են մաքուր կոմ-
պոնենտներից մեկի և միախորեն յեռացող խառնուրդի: Յեռման ժա-
մանակ յեռման կետի բարձրացման որենքի համաձայն՝ դետտիլատն իր
բաղադրությամբ կմոտենա միախորեն յեռացող խառնուրդին այնպիսի



Նկ. 52. Յեռման կետի մաքսիմում ունեցող լուծույթի յեռման դիագրամը:

լուծույթի համար վորն ունի յեռման կետի մինիմում, մինչդեռ յեռման
կետի մաքսիմում ունեցող լուծույթի համար թորման կոլբայում մնա-
ցած հեղուկն է մոտենում անփոփոխ յեռման կետ ունեցող լուծույթի
բաղադրության: Մաքսիմում և մինիմում յեռման կետեր ունեցող լու-
ծույթների մի ցուցակ տված է 32 աղյուսակում:

Միախորեն յեռացող խառնուրդները բացառություն են կաղմում

այն կանոնից, վորի համաձայն լուծույթի գործընթացը կարող հավասարակշռության մեջ գտնվել նույն բաղադրության հեղուկի հետ:

22. Աղյուսակ: Մնացորեն յուսացող խառնուրդներ

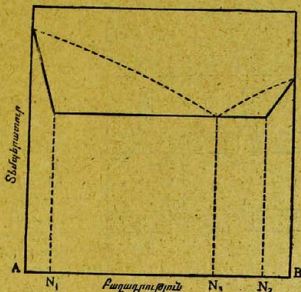
A	Ցեմ. տեմպ. C°	B	Ցեմ. տեմպ. C°	A-ի մոլեր բաժինը մեջ նայնորեն յուսացող հեղուկի մեջ	Ցեմ. տեմպ. C°
Ջուր	100	Ծթիլ ալկոհոլ	78,5	10,57	78,15
Ջուր	>	Իզոպրոպիլ ալկոհոլ	82,3	31,46	80,37
Ջուր	>	Ծթիլացեառ	77,1	24	70,4
Քլորոֆորմ	61,2	Մեթիլ ալկոհոլ	64,5	05	53,5
Մեթիլ ալկոհոլ	64,5	Ացետոն	56,1	20	55,7
Ածխածնի տետրաբրոմիդ	76,8	Ծթիլ ալկոհոլ	78,5	61,3	64,05
Քլորոֆորմ	61,2	Ացետոն	56,1	65,5	64,95
Ջուր	100	Քլորալդեհիդ	—85	88,9	110
Ջուր	>	Մրջնական ԲՔու	100,5	43,3	107

Հետաքրքիր է նշել, վոր աբսոլյուտ եթիլ ալկոհոլ ստանալու հետ կապված դժվարությունները պայմանավորվում են վոչ թե վորևէ ձգողությամբ ալկոհոլի և ջրի մոլեկուլները միջև, այլ ավելի շուտ հակառակ վարքով:

Մասամբ խառնվող հեղուկներ: Ցեթե դրական խտությունն իդեալական լուծույթի վարքից բավական մեծ է դառնում, ապա մենք ստանում ենք 46 նկարում ցույց տված տիպի լուծույթներ, վորոնք N_1 և N_2 բաղադրությունների միջև գտնվող ամբողջ ինտերվալում հաստատուն յեռման կետ ունեն: Նյութերի այսպիսի դույզների համար յեռման դիագրամը ցույց է տրված 53 նկ.: Քանի դեռ յերկու շերտերը ներկա չեն, յեռման կետը և գոլորշու բաղադրությունը մնում են հաստատուն և սխտեմը վարվում է վորպես մնայնորեն յուսացող խառնուրդ: Սակայն հեղուկ ֆազերի բաղադրության միջև վոչ մի վորոշակի հարաբերություն գոյություն չունի:

Սովորաբար յերկֆազ խառնուրդի յեռման կետն ավելի ցած է գտնվում, քան յուրաքանչյուր առանձին մաքուր կոմպոնենտի յեռման կետը, բայց հայտնի չեն և այնպիսի դեպքեր, յերբ խառնուրդի յեռման կետն ավելի բարձր է, քան կոմպոնենտներից մեկի յեռման կետը: Ցեթե յերկու հեղուկները գործնականորեն չեն լուծվում միմյանց մեջ, ինչպես որինտիլ բենզոլը և ջուրը, ապա, կարելի չէ ստանալ մնայնորեն յուսացող խառնուրդ, խառնելով նրանց ամեն հարաբերությամբ: Քանի վոր լուծույթը յեռում է, յերբ նրա գոլորշու ընդհանուր ճնշումը հավասարվում է արտաքին ճնշմանը, միմյանց հետ չխառնվող հեղուկներից մեկը մյուսի վրա ավելաց-

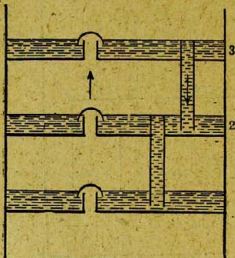
նելը կիջեցնի յեռման կետը: Այս հանգամանքը ջրային գոլորշիով թորելու հիմքն է կազմում: Միմյանց հետ յխառնվող զույգ նեղուկից գայացած գալարեռու կոմպոնենսների մոլար բաժինները նախքան եռման պահին, ինչպես այդ յեռվու նյութերի գալարեռու հեղուկները: Ջրի հետ խառնվող և 100° -ից բարձր յեռման կետ ունեցող հեղուկի թորման համար չի կարելի ոգտվել ջրային գոլորշուց առանց գերտա-



Նկ. 53. Յեռման կետ քաղաղորության դիագրամը մասամբ խառնվող հեղուկների զույգի համար:

քացման, բայց նրա փոխարեն կարելի չէ գործադրել այլ հեղուկ, վոր չի խառնվում թորվող հեղուկի հետ: Թորումը ջրային գոլորշիով և թորումը վակուումի մեջ գործադրվում են միևնույն նպատակով, յերկուսն էլ հնարավորություն են տալիս թորումը կատարել ավելի ցած տեմպերատուրում: Թորումը ջրային գոլորշիով այն առավելությունն ունի վակուում-թորման համեմատությամբ, վոր նրա համար չի պահանջվում հերմետիկորեն փակ ապարատուր, և լուծույթը չի փրփրում: Յեթե ջրային գոլորշին ռեակցում է թորվող նյութի հետ, ապա անհրաժեշտ է վակուում-թորում կատարել: Ոգտվելով վակուում-թորումով, սովորաբար հնարավոր է լինում աշխատել 100° -ից ցածր տեմպերատուրներում, ինչ վոր շատ կարևոր է ավելի բարձր տեմպերատուրներում քայքայվող նյութերի դեպքում:

Դեֆլեզմացիոն սյուների սեռաբյուրեւ Արտագրության մեջ լուծութիւների բաժանումը մաքուր կոմպոնենտների կատարվում է անընդհատ գործող ակտիֆիկացիայի սյուների միջոցով: Այս սյուները նախատեսված են գոլորշու և հեղուկի հակընթաց հոսանքի համար, այնպես, վոր միմյանց հանդեպ զնացող գոլորշին և հեղուկը սերտ դիպման մեջ են դրվում սյունի յուրաքանչյուր պնակի վրա: Ռեկտիֆիկացիայի սյունի կառուցվածքի սխեման տված է 54 նկարում: Տարբեր պնակների վրա գտնվող հեղուկի և գոլորշու բաղադրությունների հարաբերությունն արտահայտող հավասարումները կարելի չէ գուրս բերել սյունի նյութական բալանսից: Յենթադրենք, թէ հոսանքի արագությունները մոլերով մեկ վայրկյանում մնում են հաստատուն պնակից պնակ ամբողջ սյունի մեջ: Այս պայմանն զգալի մոտավորությանը իրագործվում է այն կառուցվածք-



Նկ. 54. Դեֆլեզմացիոն սյուն

ընդհատ պնակների վրա գտնվող հեղուկի և գոլորշու բաղադրությունների հարաբերությունն արտահայտող հավասարումները կարելի չէ գուրս բերել սյունի նյութական բալանսից: Յենթադրենք, թէ հոսանքի արագությունները մոլերով մեկ վայրկյանում մնում են հաստատուն պնակից պնակ ամբողջ սյունի մեջ: Այս պայմանն զգալի մոտավորությանը իրագործվում է այն կառուցվածք-

ներում, վորտեղ ջերմությունը մուծվում է սյունի ներքնից, իսկ գոլորշու կոնդենսման (ֆլեզմայի առաջացման) համար անհրաժեշտ ցրտացումը տրվում է սյունի վերևում, մինչդեռ վերջինիս կողքերի մակերևույթը մեկուսացված է՝ ջերմության կորուստները կանխելու համար: Գոլորշու հոսանքի արագությունը նշանակենք V , հեղուկի հոսանքի արագությունը՝ L , իսկ թորման յեղանքը սյունի վերևում՝ Q : Բոլոր այս մեծությունները պետք է արտահայտված լինեն մոլերով մեկ վայրկյանում:

Այդ պայմաններով՝

$$V - L = Q \quad (14)$$

$$\frac{L}{V} = R, \quad (15)$$

վորտեղ R -ը հանդիսանում է «ֆլեզմայի թիվը» (reflux ratio): Լու-

ծուլթի և գոլորշու բաղադրությունն արտահայտենք ավելի ցնդող կոմպոնենտի մոլար բաժիններով: Այդ դեպքում, յիթե յերրորդ պնակի հեղուկի բաղադրությունը նշանակենք x_2 (55 նկ.), այս հեղուկի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող գոլորշու բաղադրությունը՝ y_2 , իսկ սյունի գազաթից յեկող ֆրակցիայի բաղադրությունը՝ p , ապա կունենանք՝

$$y_2 V - x_2 L = p Q \quad (16)$$

(14) և (15) հավասարումներից տեղադրելով L -ի և Q -ի նշանակությունները, մենք կարող ենք (16) հավասարումից արտաքսել V , և կստանանք՝

$$y_2 - R x_2 = p(1 - R) \quad (17)$$

Վերջին հավասարումը կարելի յի դրել հետևյալ ձևով.

$$x_2 = \frac{y_2}{R} - \left(\frac{p}{R} - p \right) \quad (18)$$

Յերկրաչափական պարզ կառուցման ուղևությամբ մենք կարող ենք գտնել հեղուկի և գոլորշու բաղադրությունները սյունի յուրաքանչյուր պնակի համար: 55 նկ. վերաբերում է եթիլ ալկոհոլի և ջրի խառնուրդների թորմանը, այդտեղ արացիստների առանցքի վրա վերցված է հեղուկի բաղադրությունը, իսկ որդինատների վրա՝ հեղուկի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող գոլորշու բաղադրությունը: Խնքնին հասկանալի յե, վոր ստացված կորը տալիս է սխեմմի մասին նույն տեղեկությունները, ինչ վոր յեռման սովորական դիագրամը, բացի տեղեկատուերից, վորն այստեղ չի տրված: Յեթե x_2 հանդիսանում է յերկրորդ պնակից թափվող հեղուկի բաղադրությունը, ապա y_2 կլինի նույն պնակից հեռացող գոլորշու բաղադրությունը: Յերրորդ պնակի հեղուկի բաղադրությունը կախված է ֆլեգմայի թվից: p ներկայացնում է թորված ֆրակցիայի բաղադրությունը, B -ն՝ անկյունագծի հատման կետը p -ից կանգնեցրած որդինատի հետ՝ իսկ BAX անկյունը կառուցվում է այնպես, վոր նրա տանգենսը հավասար լինի R -ի, այսինքն ֆլեգմայի թվին: Այն ժամանակ y_2 -ից տարած հորիզոնական գծի հատումը BA գծի հետ տալիս է յերրորդ պնակից թափվող հեղուկի բաղադրությունը: Այս լիզրակացությանը կարելի յե հանգել (18) հավասարումից, ոգտագործելով յեռանկյունաչափական կանոնները: Գծագրի վրա y_2 հավասար է $x_2 Z_1$, p ներկայացված է pB հատվածով, իսկ x_2 ներկայացված է Ox_2 -ով: Յեռանկյունաչափությունից՝ y_2/R հավասար է Ax_2 , p/R հավասար է Ap և p հավասար է Op : Ուստի (18) հավասարումը ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

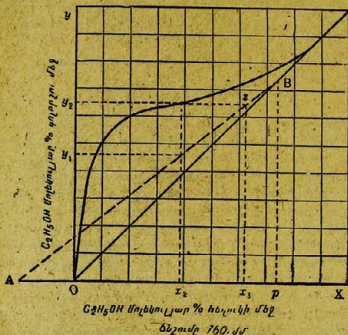
$$x_2 = Ax_2 - Ap + Op \quad (19)$$

Գրելով այլ կերպ, կստանանք՝

$$x_3 = Op - Ap + Ax_2, \quad (20)$$

Այսպիսով մենք տեսնում ենք, վոր դիագրամի վրա x_3 կետը ներկայացնում է հեղուկի բաղադրությունը յերրորդ պնակում:

Այս կառուցումը կարելի յն շարունակել անվերջ կերպով, անցնելով մեկ պնակից մյուսին: Յեթն ընդունենք, վոր Ֆլեգմայի թիվը հավասար է մեկի (թորանքը հավասար է զերոյի), ապա մենք կունե-



Նկ. 55. Դիագրամ ալկոհոլի բեկառֆիկացիայի համար անհրաժեշտ պնակների թիվը վորոշելու համար:

Նաև բաղադրության մաքսիմալ տարբերություն պնակից պնակ: Մյուս կողմից, յեթե պնակների թիվն անսահման է և բաղադրության փոփոխությունը պնակից պնակ շատ փոքր է, թորանքի տվյալ բաղադրության համար Ֆլեգմայի թիվը ձգտում է մի վորոշակի միևնույն սահմանային մեծության: Գործնականում այս պայմանը կենսագործվում է զգալի մոտավորությամբ մի սյունի միջոցով, վորի մեջ դրված են մեծ թվով պնակներ:

Նախորդ դատողություններում յենթադրություն արվեց, վոր

պնակից մերև հեռացող գոլորշին հավասարակշռության մեջ և պնակի վրա գտնվող հեղուկի հետ Փորձը ցույց է տալիս, Վոր այս յենթադրությունն արդարանում է համապատասխան ձևով նախագծված և կանոնավոր աշխատող սյուններում:

Հավասարակշռության լուծույթի յեվ մաքուր նյութից բաղկացած ճաղի միջևի մեթե ջրային լուծույթը հավասարակշռության մեջ է սառույցի հետ, ասում ենք՝ լուծույթը գտնվում է իր կարծրացման տեմպերատուրում: Յեթև լուծույթը հավասարակշռության մեջ է գտնվում կարծր աղի հետ, մենք ասում ենք, նա հազեցած է Բայց նույնպիսի իրավունքով մենք կարող ենք ասել, թե լուծույթը հազեցած է սառույցով կամ թե՛ աղը հալվում է լուծույթի միջավայրում: Այստեղից պարզ է, Վոր հալման ջերմությունը և լուծման ջերմությունը յերկու անալոգ յերևույթներ են: Այն ֆակտը, Վոր կոմպոնենտներից մեկի կարծր ֆազը հավասարակշռության մեջ է լուծույթում գտնվող նույն կոմպոնենտի հետ, մենք արտահայտում ենք հետևյալ հավասարումով՝

$$A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(lul)} \quad (21)$$

Հավասարակշռության պայմանն այն է, Վոր A կարծր նյութի մոլար ազատ եներգիան հավասար է լուծույթում գտնվող A նյութի մոլար ազատ եներգիային (այս վերջին մեծությունը տարբերվում է լուծույթի լրիվ ազատ եներգիայից):

Մենք կարող ենք բանաձևել հավասարակշռության պայմանները իդեալական լուծույթի համար: Թող P_A նշանակի $A_{(s)}$ մաքուր կարծր նյութի գոլորշու ճնշումը: P_A -ն A -ի գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա տրվում է (7) հավասարումով՝

$$p_A = N_A \cdot P_{A(0)} \quad (22)$$

Վորտեղ N_A ՝ A նյութի մոլար բաժինն է լուծույթի մեջ, իսկ $P_{A(0)}$ ՝ գոլորշու ճնշումը A մաքուր հեղուկի համար, Վորը սովյալ դեպքում ներկայացնում է իր հալման կետից ցածր գերցրտացած հեղուկ, Հավասարակշռության դեպքում՝

$$p_A = P_{A(s)} \quad (23)$$

Վորտեղից՝

$$N_A P_{A(0)} = P_{A(s)} \quad (24)$$

կամ

$$N_A = \frac{P_{A(s)}}{P_{A(0)}} \quad (25)$$

Տվյալ տեմպերատուրում H_A կոնստանտ է, այդ պատճառով մենք կարող ենք գրել՝

$$N_A = K \quad (26)$$

Կամպոնենսի մոլար բաժինը մնայն կամպոնենսով հազեցած իդեալական լուծույթի մեջ հավասար է մաքուր կաթո՛ր կամպոնենսի զոլորտում նման K մաքուր գեոցեացած հեղուկի զոլորտում նման հառաքեալքյուն, այն պայմանով, վոր զոլորշու յերկու ճնշումները չափված լինեն լուծույթի տեմպերատուրում:

Ակնեկարար՝ (26) հավասարումը հավասարակշռության պայմանի առանձնահատուկ ձև է (V գլ.)։ Այդ պատճառով, V գլ. (57) հավասարման հիման վրա մենք ունենք

$$\frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (27)$$

Այստեղ ΔH լուծման ջերմությունն է՝ մեկ մոլ լուծված նյութի համար։ Բանի վոր հավասարակշռության համար լուծույթը պետք է հազեցած լինի, ապա ΔH մեծությունը նույնպես կարելի չէ սահմանել վորպես ջերմություն, վորը կլանվել է, յերբ լուծված նյութի մեկ մոլը լուծվել է մեծ քանակությամբ հազեցած լուծույթի մեջ։ Կարող է թվալ, թե այս սահմանումն իր մեջ հակասող գաղափարներ է պարունակում (լուծվում հազեցած լուծույթի մեջ)։ Սակայն ΔH մեծությունն իրոք կարելի չէ վորոշել, յի՞թե զանազան կոնցենտրացիաների լուծույթների մեջ չափենք լուծման ջերմությունը և հետադարձաբար նրա նշանակությունը հազեցած լուծույթի համար։ Այս մեծությունը կոչվում է լուծման պաղցիալ մոլար ջերմություն և ավելի հեղափոխերպով կհամանվի XI գլխում։ Այս ջերմությունն զգալի չափով փոփոխվում է լուծույթի կոնցենտրացիայի հետ, այնպես, վոր հազեցած լուծույթի մեջ լուծման պարցիալ մոլար ջերմությունը կարող է նույնիսկ հակառակ նշան ունենալ այն նշանին, վոր նա ունի նոսր լուծույթներում։ Յեթե արհամարհենք ΔH -ի փոփոխությունը տեմպերատուրից, ապա ինտեգրելով (27) հավասարումը՝ կստանանք՝

$$\log \frac{N'_A}{N_A} = \frac{\Delta H}{4,575} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (28)$$

(28) հավասարումից ոգտվելին՝ պետք է տարբերել 3 դեպք.

1. Հավասարակշռություն կոմպոնենտներից մեկի մաքուր կաթո՛ր ֆազի և իդեալական լուծույթի միջև։

2. Հավասարակշռություն լուծված նյութի կաթո՛ր ֆազի և վոշ իդեալական նոսր լուծույթի միջև։

3. Հավասարակշռություն կարծր լուծիչի և նոսր վոչ իդեալական լուծույթի միջև:

Դեպք 1. Իդեալական լուծույթի համար լուծված նյութի և լուծիչի միջև մերանում և ամեն մի տարբերություն. մաքուր կարծր կոմպոնենտի լուծման ջերմությունը հավասար է նրա հալման ջերմության (28) հավասարումը կարելի չե նկատել վորպես մի հավասարում կարծրացման կետի կամ լուծելիության համար: Յեթի մենք դերադասենք նկատել այն վորպես լուծելիության հավասարում, ապա N_A մոլար բաժնով կշափվի A նյութի լուծելիությունը, իսկ լուծման ջերմությունը ΔH հավասար կլինի A նյութի հալման ջերմությանը: Հալման կետում իդեալական լուծույթի համար լուծելիությունն անսահման է, $N_A = 1$ և (28) հավասարումը ստանում է հետևյալ տեսքը՝

$$\log N'_A = \frac{\Delta H_f}{4.575} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (29)$$

վորտեղ ΔH_f -ը A նյութի հալման ջերմությունն է, իսկ T_0 ՝ նրա հալման տեմպերատուրը: (29) հավասարումից հետևում է, վոր N'_A լուծելիությունը նվազում է, յերբ տեմպերատուրը իջնում է հալման կետից: Գաժ: Նյութերը սովորաբար շատ լուծելի չեն լինում իրենց հալման կետից նշանակալի չափով: Գաժ տեմպերատուրներում, բացի այն դեպքերից, յերբ լուծված նյութի և լուծիչի մոլեկուլների միջև ուժեղ ձգողություն կա (բացասական խոտորում Ռաուլի որենքից): Մյուս կողմից իրենց քիմիական բաղադրությամբ խիստ տարբերվող նյութերը, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ նրանք յերկուսն էլ հեղուկներ են, կարող են միմյան սահմանափակ կերպով լուծելի լինել միմյանց մեջ (դրական խոտորում Ռաուլի որենքից):

Դեպք 2. Թույլ լուծելի նյութերի համար հաճախ ճիշտ է լինում Հենրիի որենքը: Այս դեպքերում, ինչպես նաև այն դեպքում, յերբ լուծույթը յենթարկվում է Ռաուլի որենքին, հավասարակշռության դիրքը կարելի չե հաշվել (27) հավասարումով: Վերջինից կարելի չե անցնել (28) հավասարմանը, սակայն այժմ ΔH -ը՝ լուծման ջերմությունը, սովորաբար նշանակելի կերպով տարբեր կլինի հալման ջերմությունից: Թույլ լուծելի նյութերի համար (28) հավասարման մեջ մոլար բաժինների հարաբերությունը կարելի չե փոխարինել լուծելիությունների հարաբերությամբ, արտահայտելով լուծելիությունը վորևս միավորներով, որինակ՝ գրամներով յտրի մեջ:

Դեպք 3. Նոսր լուծույթների մեջ լուծիչի համար լուծման ջերմությունը մոտ է նրա հալման ջերմությանը և (29) հավասարումով կարելի չե ողտվել լուծույթի կարծրացման կետի անկումն անմիջականորեն հաշվելու համար: Բավականաչափ նոսր լուծույթների հա-

մար (29) հավասարումը կարելի յե ավելի ևս պարզեցնել նկատելով A նյութը վորպես լուծիչ, իսկ B -ն վորպես լուծված նյութ, մենք կարող ենք գրել

$$\ln N_A = \ln(1 - N_B) = -N_B \quad (30)$$

և սխալը ավելի չի լինի, քան 10^{-3} , յերբ $N_B < 0,02$,
Ընդունելով

$$T' = T + \Delta T,$$

վորտեղ ΔT կարծրացման կետի անկումն է, և արհամարհելով ΔT վորպես T -ի համեմատությամբ աննշան մեծություն, (29) հավասարումից ստանում ենք մի նոր հավասարում՝

$$\Delta T = - \frac{RT^2}{\Delta H} N_B, \quad (31)$$

Ջրային լուծույթների համար

$$N_B = \frac{m}{m + 55,5}, \quad (32)$$

վորտեղ m -ը 1000 գրամ ջրի մեջ լուծված նյութի մոլերի թիվն է, Յեթե $m < 0,555$ ապա կատարելով 10^{-3} -ից վորչ մեծ սխալ, մենք կարող ենք գրել

$$N_B = \frac{m}{55,5} \quad (33)$$

և այնուհետև

$$\Delta T = - \frac{RT^2}{55,5 \Delta H} m \quad (34)$$

Տեղադրելով այստեղ հետևյալ նշանակությունները՝ $R = 1,99$, $T = 273,2$, $\Delta H = 1440$ կալ, կստանանք

$$\Delta T = -1,858m, \quad (35)$$

1,858 կոնստանտն, այսպես կոչված կարծրացման կետի մոլար անկումն է (դեպրեսիան) ջրի համար: Բայց պետք է նշել, վոր այսպիսի մեծ կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթների համար, ինչպես 1 մոլը 1000 գ. ջրի մեջ, (35) հավասարումը կիրառելի չէ:

Սառույցի հալման ջերմությունը լուծույթի միջավայրում, փոխվում է՝ ինչպես ըստ տեմպերատուրի, նույնպես և ըստ լուծույթի բաղադրության: Այդ պատճառով սխալ ենք թույլ տալիս, ընդունելով, վոր (29) հավասարման մեջ ΔH -ը հաստատուն մեծություն է: Սակայն ջրային լուծույթները, սովորաբար, ըստ խիստ տարբերվում

են իդեալականից. այդ պատճառով կոնցենտրիկ ջրային լուծույթների համար (29) հավասարումն ինքնին արդեն բավական ճիշտ է:

Յեռման կետի բարձրացումը. Յեթե լուծիչը ցնդող է, իսկ լուծված նյութը—վոչ, ապա (7) հավասարումը յեռման կետի համար ընդունում է հետևյալ տեսքը:

$$N_A P_A = 760 \quad (86)$$

Լողարիթմիկով հավասարումը և դիֆֆերենցիալով այն ըստ տեմպերատուրի, կտանանք՝

$$\frac{d \ln N_A}{dT} = - \frac{d \ln P_A}{dT} \quad (87)$$

Տեղադրելով VI գլխի (2) հավասարումից վերցրած մեծությունը (37) հավասարման աջ մասում, կտանանք՝

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

Այս հավասարումն ինտեգրելուց ստացվում է (28) հավասարման նման մի արտահայտություն, վորտեղ ΔH -ը հանդիսանում է լուծիչի գոլորշիացման ջերմությունը լուծույթից, կատարելով նույն տեղադրումները և պարզեցումները, վոր արվեցին (31) հավասարման մեջ, մենք ստանում ենք

$$\Delta T = - \frac{RT^2}{\Delta H} N_B \quad (88)$$

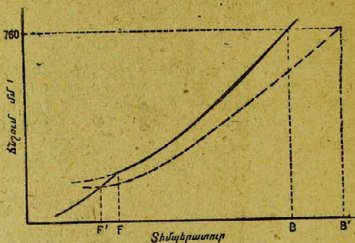
Այս հավասարման ճշտությունն ու սահմանափակումները նույնն են, ինչ վոր (31) հավասարմանը:

Գոլորշու ճնշման անկման կապը կարծրացման կետի դեպրեսիայի և յեռման կետի բարձրացման հետ ցույց է ափած գրաֆիկով 56-րդ նկարում, վորտեղ կետադժով նշանակված է լուծիչի գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա, իսկ անընդհատ գծով՝ մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա, իսկ անընդհատ գծով՝ մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշումը: Լուծույթի կարծրացման կետը և յեռման կետը դիագրամի (F' և B') այն կետերն են, վորտեղ լուծույթի գոլորշու ճնշման գիծը հասնում է կարծր լուծիչի գոլորշու ճնշման կորը և համապատասխանորեն՝ $P=760$ մմ իզոթերը:

Լուծված նյութի մոլեկուլար կոեֆիցիենտը լուծիչի հալույթում. Սերի չափումներից (31) և (38) հավասարումների մեջ մտնում է լուծված նյութի մոլար բաժինը: Յեթե այս հավասարումներից յուրաքանչյուրի մեջ փոխարինենք լուծված նյութի մոլեկուլար կոեֆիցիենտը կարելի թվի վորոշել այն պայմանով,

ի հարկե, վոր լուծույթը իդեալական է, կամ այնքան նոսր է, վոր Ռաուլի որենքը կիրառելի յի լուծիչի համար: Քանի վոր լուծույթի կարծրացման կետի դեպրեսիան (տնկումը) կարելի յի չափել ավելի ճշտությամբ, քան նրա վորեն ուրիշ հատկութիւն, ապա (31) հավասարումը կհետադոտենք ավելի մանրամասնորեն: Վորովհետեւ ճիշտ արդիւնքները կարելի յի սպասել միայն նոսր լուծույթներէ, լուծված նյութի մոլար բաժինը կարելի յի արտահայտել վորպէս $\frac{n}{n_0}$, վորտեղ n լուծված նյութի մոլար թիւն է, իսկ n_0 -ը՝ լուծիչի մո-

լերէ թիւը նրա 1000 գ-ի մեջ: n հավասար է $\frac{W}{M}$, վորտեղ W —լուծված նյութի կշիռն է, իսկ M —նույն նյութի մոլեկուլար կշիռը, գրամ-



Նկ. 58. Լուծիչի գալորչու անկումը չցնդող նյութի լուծույթի դեպքում

ներով արտահայտած: (31) հավասարման մեջ անհրաժեշտ փոփոխու-թյուններ կատարելով և վճռելով այն M -ի համար, կստանանք՝

$$M = - \frac{RT^2 W}{m_0 \Delta H \Delta T} \quad (39)$$

Բայց $m_0 \Delta H$ ներկայացնում է 1000 գ լուծիչի հալման ջերմու-թյունը, այդ պատճառով վոչ մի անհրաժեշտութիւն չկա լուծույթի մեջ լուծիչի մոլեկուլար կշիռն իմանալու: Զբի համար (39) հավասա-րումն ստանում է հետևյալ տեսքը՝

$$M = - \frac{1,86 W}{\Delta T}, \quad (40)$$

Թերմոդինամիկայի ոգնությունը կարելի չե ցույց տալ, վոր լուծույթի կարծրացման կետի դեպքերսիայից վորոշված նյութի մոլեկուլար կշիռը այն մոլեկուլար կշիռն է, վորը կունենար նյութը գոլորշի վիճակում¹⁾։ Սակայն այդ չի նշանակում, վոր լուծույթում նա ունի անհրաժեշտորեն նույն մոլեկուլար կշիռը։ Ինչպես արդեն մատնանշվել է 3-րդ գլխում, մենք չենք կարող ճիշտ սահմանել, թե ինչ պետք է հասկանալ լուծված նյութի մոլեկուլար կշիռ ասելով, և զարմանալի չե, վոր բավարար փորձնական մեթոդներ չունենք նրա վորոշման համար։ Հետևաբար, կարևոր է միշտ հիշել, վոր յերբ քիմիկոսը լուծում է մի կարծր նյութ մի հեղուկի մեջ և վորոշում է նրա մոլեկուլար կշիռը, նա իրականորեն գտնում է այդ նյութի մոլեկուլար կշիռը գոլորշի վիճակում։

Աստղիացիալ լուծույթների մեջ, նյութի մոլեկուլար կշիռ հարցը լուծույթների մեջ բնականաբար բերում է մոլեկուլար աստղիացիալ քննարկմանը։ Աստղիացիա տերմինը մենք չենք գործածում այն ընդհանուր և ղոջ բավականաչափ վորոշ իմաստով, վորով մենք հիշատակեցինք այն III գլխում՝ համապատասխան վիճակների որենքի առնչությամբ, այլ նկատի ունենալով պոլիմերացման ռեակցիաների վորոշակի հավասարակշռության գոյությունը, այդպիսի հավասարակշռական ռեակցիայի որինակ է գազային վիճակի համար V գլխում արդեն քննված ռեակցիան։



Գազային որենքը ազդում դիօքսիդի նման նյութերի համար կիրառելի չե այնպիսի պայմաններում, յերբ նրանք մասամբ դիսոցված են։ Նմանապես և չենք կարող սպասել, վոր Ռաուլի և Հենրիի որենքները կիրառելի լինեն լուծույթի այն կոմպոնենտի համար, վորը գոլորշի ֆազում մասամբ ասոցված է։ Մասամբ ասոցված նյութի մոլեկուլար կշիռը, վոր աստղվում է լուծույթի կարծրացման կետի անկման չափումից, ղոջ ավելի նշանակություն ունի, քան գոլորշու խտությունը։ Նից վորոշված առերևույթական մոլեկուլար կշիռը։ Սակայն պարզ է, վոր շատ փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում լուծված նյութը կարող է կատարելապես դիսոցված լինել գոլորշի ֆազում, այս դեպքում Հենրիի որենքը պետք է ճիշտ լինի և հետևաբար, մոլեկուլար կշիռ վորոշումը կտա այնպիսի թվական նշանակություն, վորը համապատասխանում է դիսոցված մոլեկուլին։

Մինչև այժմ ասվածը վերաբերում էր աստղիացիալ գոլորշի ֆազում։ Հեղուկ ֆազում աստղիացիալ մասին մենք շատ քիչ բան գիտենք

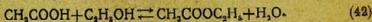
¹⁾ Այսինքն, յերբ լուծիչը հեղացված լինելու էմբ,

թեև մի քանի հեղինակներ լուծույթների բոլոր շեղումները իդեալականից, փորձում են բացատրել ասսոցիումով: Այնպիսի լուծիչները, ինչպես բենզոլն ե, յերբեմն անվանում են ասսոցող լուծիչներ համարելով, վոր այս լուծիչներում լուծված նյութերը ձգտում են պոլիմերանալ: Սակայն այս տեսակետը հաստատող տվյալներ չկան: Իսկապես, վորքան ել ցավալի լինի խոտտվանելը, մենք վոչ մի միջոց չունենք, վորով կարողանանք վորոշել լուծիչի և լուծված նյութի պոլիմերացման վիճակը լուծույթներում: Գարծրացման կետի անկման միջոցով անսորմալ մոլեկուլար կշիռ կարող ե ստացվել [(39) հավասարումը] արդեն այն պատճառով, վոր լուծույթը բավականաչափ նոսր չե, վորպեսզի Ռաուլի որենքը կիրառելի լինի լուծիչի համար:

Լուծիչների և լուծված նյութերի միջև անկայուն միացությունները գոյացումը կարելի չե սպասել այն դեպքերում, յերբ բացասական խոտորում տեղի ունի Ռաուլի որենքից: Այնուամենայնիվ նոսր լուծույթներում լուծված նյութի համար կարելի չե նորմալ մոլեկուլար կշիռ ստանալ (գոլորշու խոտթյանը համապատասխանող) նույնիսկ այն ժամանակ, յերբ նյութի մոլեկուլար կշիռը լուծույթում, յեթե միայն նրա մասին ընդհանրապես կարելի չե խոսել, պետք ե հավասար լինի լուծված նյութի և նրա հետ կապված լուծիչի մոլեկուլների մոլեկուլար կշիռների գումարին:

Գազերի լուծելիության անմպերատուային գործակիցը, Յեթե յենթադրենք, թե գազը հաստատուն, որինակ, 1 ատմ. ճնշման տակ հավասարակշռության մեջ ե լուծույթի հետ, ապա (27) հավասարումը տալիս ե գազերի լուծելիության անմպերատուային գործակիցը: Մենք պետք ե սպասենք, վոր գազերի համար $\Delta H_{լուծ}$ բացասական կլինի. այդ ել հենց ճշտվում ե իրականում գազերի մեծամասնության համար: Սակայն մի քանի գազեր, որինակ, ջրածինը, հելիումը և ազոտը ցույց են տալիս մի լուծելիություն ջրի մեջ, վորը գոնե անմպերատուային վորոշ ինտերվալում աճում ե անմպերատուների բարձրացման հետ միասին: Այս գազերը շատ բարձր են գտնվում իրենց կքիտիկ անմպերատուրից և նրանց լուծման ջերմությունը վորեև կերպով նման չե կոնդենսման ջերմությանը: Զնայած դրան ջերմություն ե կլանվում, յերբ այս գազերը լուծվում են: Հեղուկ ֆազում գտնվող գազային մոլեկուլները չի կարելի համարել վորպես իրականորեն հեղուկ վիճակում գտնվող մոլեկուլներ: Այսպիսի գազերի լուծելիությունը, բնականաբար, շատ փոքր ե:

Բիմիակամ հավասարակշռությունը լուծույթի մեջ: Հետադուենք եսթերացման ռեակցիան:



Յեթե լուծույթում այս ըստը նյութերը գտնվում են հալասարակչուության մեջ, ապա նրանց գոլորշիները լուծույթից վեր հալասարակչուության մեջ կլինեն հեղուկ ֆազի հետ: Հալասարակչուության համար պետք է ճիշտ լինի հետևյալ պայմանը գոլորշի ֆազում

$$\frac{P_{CH_3COOC_2H_5} \cdot P_{H_2O}}{P_{CH_3COOH} \cdot P_{C_2H_5OH}} = K_v \quad (43)$$

Յեթե մենք դործ ունենք իդեալական լուծույթի կամ թե թթվի, ալիոհլի և եսթերի ջրային նոսր լուծույթի հետ, ապա Ռաուլի որենքի և Հենրիի որենքի ողնությամբ մենք կարող ենք պարցիալ ճնշումները (43) հալասարման մեջ փոխարինել մոլար բաժիններով, բազմապատկած վորեւ կոնստանտներով:

Յեթե Ռաուլի որենքը կիրառելի յե, ապա ինքնին հասկանալի յե, վոր այս կոնստանտները ներկայացնում են մաքուր կոմպոնենտների գոլորշու ճնշումները: Բոլոր այս կոնստանտները կարելի յե տեղափոխել (43) հալասարման աջ մասը, վորից հետո մենք կստանանք¹

$$\frac{N_{CH_3COOC_2H_5} \cdot N_{H_2O}}{N_{CH_3COOH} \cdot N_{C_2H_5OH}} = K_v \frac{K_{CH_3COOH} \cdot K_{C_2H_5OH}}{K_{CH_3COOC_2H_5} \cdot K_{H_2O}} = K, \quad (44)$$

Դանի վոր ներկա նյութերը հալասարակչուության մեջ են գոլորշի ֆազում, նրանք պետք է հալասարակչուության մեջ լինեն և հեղուկ ֆազում: այդ պատճառով (44) հալասարումը տալիս է հալասարակչուության պայմանները լուծույթում: Բերթելուն և Սեն-ժիլը առաջինն են յեղել, վոր ուսումնասիրելով այս հալասարակչուությունը, ստացել են K-ի նշանակության համար՝ 4: Իրենց արդյունքները նրանք ստացել են մի քանի տարի առաջ, քան Գուլդերդը և Վաագեն ձևակերպել են մոսսաների ներգործման որենքը:

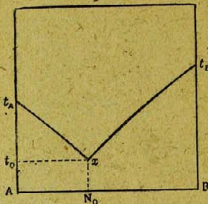
Եղգարը և Շյուլլերը նորերս վերանայել են գրականությունը¹⁾ լուծույթի մեջ տեղի ունեցող հալասարակչուության մասին և ուսումնասիրել հալասարակչուությունը գոլորշի ֆազում: Նրանք մատնանել են, վոր (44) հալասարման արտածման մեջ Ռաուլի և Հենրիի որենքների կիրառումը հանգիպում է մեծ դժվարությունների, վորովհետև շեղումն իդեալական լուծույթից շատ մեծ է այստեղ: Հայտնի յե նույնպես, վոր քացախական թթուն գոլորշի վիճակում ասոցիված է: Բայց և այնպես, նրանք գտել, են, վոր K-ն հալասարակչուության համար լուծույթում ըստ յերեւոյթին անկախ է վոչ միայն ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաներից, այլ և տեմպերատուրից և նրա թվական նշանակությունը մոտավորապես հալասար է 4-ի: Գոլորշի ֆա-

¹⁾ J. Am. Chem. Soc., 46, 64 (1924):

գում նույն ռեակցիայի հավասարակշռության կոնստանտը՝ K_v 75°-ում նրանք գտել են 450: Եսթերիֆիկացիայի ռեակցիան գոլորշիների մեջ հասնում է գրեթե մինչև վերջը, այսինքն՝ ավելի լրիվ է, քան լուծույթի մեջ:

Լուծույթներում հավասարակշռության ուսումնասիրված որինակների մեծ մասը վերաբերում է իոնական ռեակցիաներին: Իոնների հավասարակշռության քննարկումը մենք կհետաձգենք մինչև IX գլուխը:

Ճազերի կառուցելով լուծույթները, Ֆադերի կանոնը լուծույթներին կիրառելիս՝ մենք գտնում ենք, վեր բացի տեմպերատուրը և ճնշումը՝ մենք պետք է թեր-



Նկ. 57. Հալման դիագրամը այն նյութերի համար, վորոնք անջատվում են մաքուր բյուրեղների ձևով:

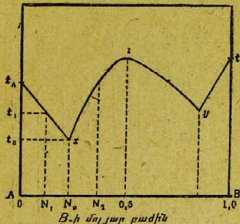
մոդիֆիկական մի նոր փոփոխական մտցնենք. դա լուծույթի բաղադրությունն է: Սովորաբար մենք գործ ենք ունենում լուծույթների հետ, վորոնք գտնվում են մթնոլորտային, այսինքն՝ հաստատուն ճնշման տակ: Յեթե լուծույթը մթնոլորտի հետ հաղորդակցության մեջ չէ, ապա հաստատվում է լուծույթի վորոշակի սեռական ճնշում: Ամեն պարագայում, կարևոր թերմոդինամիկական փոփոխականները լուծույթների համար տեմպերատուրը և բաղադրությունն են:

Քանի վոր զաղերը միմյանց հետ խառնվում են ամեն հարաբերությամբ, մենք յերեք չենք ունենա ավելի քան մեկ բաղադրյալ ֆազ: Բայց միմյանց մեջ լիովին լուծվում են վոչ բոլոր հեղուկները, այդ պատճառով մենք կարող ենք ունենալ յերկու կամ ավելի հեղուկ ֆազ: Միատեմի մեջ կարող են լինել մի քանի կարծր ֆազեր:

Յեղիս հեղուկ ճազ: Յեթե յերկկոմպոնենտ սխեմայում կադմում է յերկու հեղուկ ֆազ և միաժամանակ ներկա յե գոլորշի ֆազը, ապա նա կարող է ունենալ աղատության մեկ աստիճան փոփոխականների համար, այսինքն՝ կոմպոզիցիայի կարելի յե փոփոխել կամ տեմպերատուրը, կամ հեղուկ ֆազերից մեկի բաղադրությունը: Լուծման կրիտիկ տեմպերատուրից բարձր, յեթե այդպիսին գոյություն ունի ավալ

սխտեմի համար, ազատութեան աստիճանների թիվը, ակնհայտ է, պետք է յերկու լինի:

Հավասարակշռությունը լուծույթի յեվ միեմի այլ ճազերի միջով, յերկնագլուխն Երեսմանի ճազային դիագրամները 57 նկարը տալիս է տիպական ֆազային դիագրամը բինար լուծույթի համար, վորի կոմպոնենտները՝ A և B բյուրեղանում են լուծույթից մաքուր վիճակում: t_A և t_B ներկայացնում են A նյութի և համապատասխանաբար B նյութի հալման կետերը: t_{AX} կորը ներկայացնում է B նյութի ներկայութեամբ A նյութի կարծրացման տեմպերատուրի կորը: Նմանապես t_{BX} ներկայացնում է B-ի կարծրացման տեմպերատուրների կորը: A նյութը պարունակող լուծույթների համար: Այս յերկու կորերի հատման կետը՝ X կոչվում է եվտեկտիկ կետ: Վորտեղ մենք ունենք չորս ֆազ (յեթև գոլորշին ներկայ է) և, հետևաբար ազատութեան վոչ մի աստիճան, ըստ ֆազերի կանոնի: Ուրեմն, եվտեկտիկ կետը ինվարիանտ կետ է:

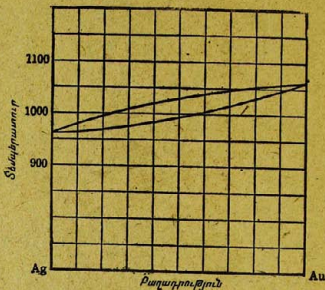


Նկ. 58. Հալման կետի դիագրամ, վորը ցույց է տալիս բինար միացութեան գոյացումը:

Այն դեպքում, յեթև A և B գոյացնում են բյուրեղային միացութիւն նոր ֆազի հանդես գալիս արտահայտվում է այն բանով, վոր հալման կետերի կորի վրա առաջանում է մաքսիմում (Նկ. 58): Հալման կետերի կորի մաքսիմումը համապատասխանում է միացութեան բաղադրութեան: Այս բաղադրութեամբ սխտեմն իրեն դրսևորում է վորպես մաքուր նյութ, բաղադրութեան յուրաքանչյուր փոփոխութիւնը հավասարազոր է անմաքութիւն (կողմնակի նյութ) ավելացնելուն և այդ պատճառով առաջանում է հալման կետի անկում: Կորի մաքսիմումը կարող է լինել տափակ կամ սուր, ինչ վոր կախված է այն բանից, թե հալման ժամանակ միացութիւնն ուժեղ է դիսսոցվում, թե բոլորովին չի դիսսոցվում: Այն սխտեմները, վորոնք նման են 58 Նկ. ցույց արվածին, ունեն յերկու եվտեկտիկներ:

Կարծրացման պրոցեսը Յեթե մենք յերևնք N_1 բաղադրության լուծույթից (նկ. 58), վորը գտնվում է կարծրացման կետից բարձր տեմպերատուրում, և ցրտացնենք լուծույթը, բյուրեղները կերևան (յեթե գերցրտացում չկա) էլ տեմպերատուրում:

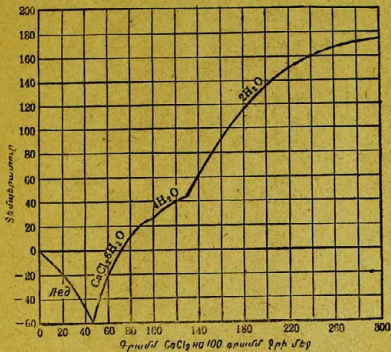
Անջատվող կարծր ֆազը A նյութի բյուրեղներն են մաքուր վիճակում: Յեթե ջերմություն խլելը լուծույթից շարունակվում է, ապա հեղուկի բաղադրությունը փոխվում է, դառնալով ավելի հարուստ B նյութով, և կարծր ֆազի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող լուծույթի բաղադրությունը և տեմպերատուրը ներկայացնող կետը AX կորի վրայով տեղափոխվում է ներքև Յերբ լուծույթի բաղա-



Նկ. 59. Էջայման կետ—բաղադրություն՝ դիագրամ Ag—Au սխեմեի համար:

դրությունը հասնում է N_0 կետին, սկսում են յերևալ նույնպես AB միացության բյուրեղները և A ու AB ֆազերն անջատվում են այն հարաբերությամբ, վոր հարաբերությամբ այդ նյութերը գտնվում են N_0 բաղադրության լուծույթի մեջ: Լուծույթն ամբողջովին կարծրանում է առանց այլևս փոփոխելու իր բաղադրությունը, կամ բյուրեղացման տեմպերատուրը, զբաղեցնելով իրեն այդպիսով վորպես մաքուր նյութ: Եվտեկտիկ տեմպերատուրում անջատվող բյուրեղների խառնուրդը, յերբեմն կոչվում է եվտեկտիկ խառնուրդ: Այդ խառնուրդը վոչ մի իմաստով քիմիական միացություն չէ, չնայելով իր անփոփոխ

բաղադրության և հալման կետին: Նա ակնհայտորեն չի համապատասխանում այն սահմանմանը, վոր մենք տալիս ենք քիմիական միացությանը, վորովհետեւ նա հոմոգեն խառնուրդ չէ: Յեթե մենք յիշենք N_2 բաղադրության լուծույթից, փոխանակ N_2 -ի, ապա սկզբում անջատվող կարծր ֆազը կներկայացնի AB կարծր միացությունը: Լուծույթի բաղադրությունն այս անգամ կշարժվի ZX կորի վրայով և, վերջապես, կհասնի X կետին, վորից հետո եվտեկտիկ խառնուրդի բյուրեղացումը տեղի կունենա վերը նկարագրված ձևով:

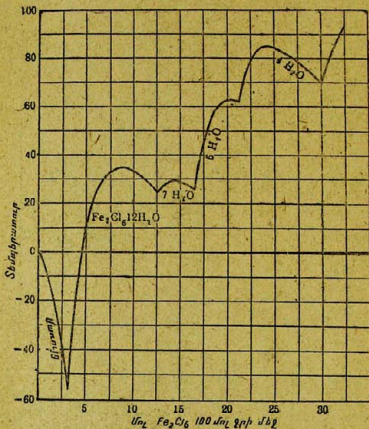


Նկ. 60. Կալցիումի քլորիդի հեղուսանների լուծելիության կորը:

57 և 58 նկ. դեպքեր են IV դիտում ձևակերպված կանոնը պատկերելու համար, վորի համաձայն ելիմենտները և միացությունները սովորաբար բյուրեղանում են մաքուր վիճակում: Սրանով արդարացվում է նաև այն կանոնը, թե անմաքուրության հեռավորից պետք է հալման կետի իջեցում սպասել: Սակայն այս կանոնից բացառություններ դուրս չունեն ունեն, վորոնց որինակ կարող է ծառայել 59 նկ. ցույց տված բյուրեղացման կորը զոսկի-արծաթ լուծույթների համար: Վերևի կորը ներկայացնում է լուծույթի բաղադրությունը, ներքևի կորը՝

բաղադրութիւնը կարծր ֆազի համար, զորը զանազան տեմպերատուրներում հալասարակչութեան մեջ և դառնում հեղուկ ֆազի հետ:

Անջատվող կարծր ֆազը խառն բյուրեղ և կամ կարծր լուծույթ: Այդ նշանակում և, զոր վոսկու և արծաթի ատոմները բյուրեղանում են միևնույն տարածական ցանցում: Վոսկու և արծաթի ատոմների բաշխումը ցանցում բոլորովին պատահական և, և նրանց հարաբերական քանակութիւնները կարող են փոխվել մաքուր վոս-



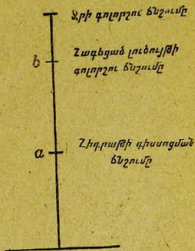
Նկ. 61. Յերկաթ քլորիդի կրիտալո-հիդրատների լուծելիութան կորը

կուց մինչև մաքուր արծաթ ամեն կերպ: Դիագրամից կարելի չէ տեսնել, զոր արծաթին ավելացրած վոսկու հետքերը պետք և բարձրացնեն նրա հալման կետը: Անսահման լուծելիութիւնը կարծր վիճակում

հաղվագրուտ յերևույթ ե (IV գլ.), մինչդեռ հայտնի յեն սահմանափակ լուծելիության բազմաթիվ դեպքեր:

60 և 61 նկարներում ցույց են տրված կալցիումի քլորիդի և համապատասխանաբար յերկաթի քլորիդի լուծույթների լուծելիության և բյուրեղացման կորերը: Այս աղերը ցույց են տալիս չափազանց բարդ պատկեր, բազմաթիվ հիդրատների և եվտեկտիկների առկայության շնորհիվ:

Աղերի վառքը խոնավ ողում: 62 նկ. ցույց ե տված մի դիագրամ, վորը գրաֆիկ պատկեր ե տալիս այն պայմանների մասին, վորոնցով վորոշվում ե կրիստալլոհիդրատների կայունությունը խոնավ ողում: Յեթե ջրային գոլորշու պարցիալ ճնշումը ողում ավելի բարձր ե, քան տվյալ աղի հալեցած լուծույթի գոլորշու ճնշումը, ապա աղն ողում լկվում ե, այսինքն՝ լուծվում ե ողից խտացող ջրի մեջ: Յեթե աղի կայուն հիդրատ գոյություն ունի, ապա նրա դիսսոցման ճնշումը պետք ե ավելի ցածր լինի, քան հալեցած լուծույթի գոլորշու ճնշումը: Աղի հողմահարման պայմանի մասին արդեն խոսվել ե VI գլխում: Յեթե ջրային գոլորշու պարցիալ ճնշումը ողում բնկած ե ab մարզում, ապա հիդրատը կայուն կլինի: Յեթե ողի խոնավությունն ավելի բարձր ե b կետից, տեղի կունենա լկում, իսկ յեթե ողի խոնավությունը ավելի ցած ե a կետից — աղը կհողմահարվի (կծաղկի):



Նկ. 62.

Օսմոտիկ ճնշում: Մոլորություն ե դարձել ֆիզիկական քիմիայի դասագրքերում վորոշ տեղ հատկացնել ոսմոտիկ ճնշմանը, թեև ոսմոտիկ յերևույթներն ավելի մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ֆիզիոլոգի համար, քան քիմիկոսի:

Յենթադրենք, թե մենք ունենք յերկու բաժակ, վորոնցից մեկը պարունակում ե մաքուր ջուր, իսկ մյուսը՝ չցնդող նյութի լուծույթ ջրի մեջ և յերկուսը դառնվում են միևնույն տեմպերատուրում: Ջրի գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա ավելի ցած կլինի, քան մաքուր ջրի վրա: Համաձայն VI գլխի (6) հավասարման, մենք կարող ենք մե-

ծաղնել ջրային գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա, բարձրացնելով ճնշումը հեղուկ ֆազի վրա: Ումտեիկ նմուշը սահմանվում է վաղեմ մի նմուշ, վաղ պեթե է գործադրել լուծույթի վրա, վաղեմգի լուծիչի գալորու նմուշը լուծույթի վրա նավաստարվի մալուր լուծիչի գալորու նրնշմանը մույն ճեմպետուտում: Այս պայմանի մաթեմատիկական արտահայտութիւնն է՝

$$\frac{\partial p}{\partial N} dN + \frac{\partial p}{\partial P} dP = 0: \quad (45)$$

(7) հալասարմից մենք ունենք.

$$\frac{\partial p}{\partial N} = P_0,$$

վորտեղ P_0 մաքուր լուծիչի գոլորշու ճնշումն է: VI գլխի (8) հալասարման համաձայն՝

$$\frac{\partial p}{\partial P} = \frac{V_1}{V_v}$$

Տեղադրելով այդ արժեքները (45) հալասարման մեջ ստանում ենք՝

$$P_0 dN + \frac{V_1}{V_v} dP = 0 \quad (46)$$

Նոսր լուծույթների համար գոլորշու ճնշումը լուծույթի վրա մոտ է մաքուր ջրի գոլորշու ճնշմանը. ուստի մենք կարող ենք գրել

$$V_v = \frac{RT}{P_0}, \quad (47)$$

Տեղադրելով վերջինս (46) հալասարման մեջ, ստանում ենք՝

$$dN = - \frac{V_1 dP}{RT} \quad (48)$$

V_1 —հեղուկ ջրի մեջ մեկ մոլի ծավալն է, վաղ գրեթե անկախ է ճնշումից: Խտեղքելով (48) հալասարումը հաստատուն տեմպերատուրի համար, ստանում ենք՝

$$N = - \frac{PV_1}{RT} + C, \quad (49)$$

Յեթե N -ը՝ ջրի մոլար բաժինը հալասար է 1-ի, ապա ոսմոտիկ ճնշումը հալասար է զերոյի: Ուստի խտեղքման կոնստանտը հալասար է մեկի: (49) հալասարումը դառնում է.

$$\frac{PV_1}{RT} = 1 - N = N_s, \quad (50)$$

վորանդ N_2 լուծված նյութի մոլար բաժինն է Նոսր լուծույթի համար

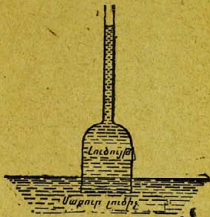
$$N_2 = \frac{n_2}{n}, \quad (51)$$

և (50) հավասարումն ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

$$p = \frac{n_2 RT}{V}, \quad (52)$$

վորանդ V ջրի այն ծավալն է, վորի մեջ լուծված է n_2 մոլ նյութ: Պետք է հիշել, վոր (52) հավասարումը կարելի չէ կիրառել միայն շատ նոսր լուծույթներին: 0,05 մոլար լուծույթը պետք է ունենա մոտավորապես 1 տոմ. ոսմոտիկ ճնշում:

Ոսմոտիկ ճնշումը ներկայացնում է այն հիպոթետիկ ճնշումը, վորը պետք է կիրառված յենթադրել լուծույթին: Բաժակի մեջ դրանք վող լուծույթը վոչ մի ոսմոտիկ ճնշում չի ցույց տալիս: Ծնշումը կարելի չէ ստեղծել միայն կիսաթափանցիկ թաղանթի միջոցով: Ոսմոտիկ ճնշման դադային անալոգիա կարելի չէ ստեղծել յենթե ջրածինը և ազոտը բաժանել միմյանցից պալլադիումի բարակ թիթեղով: Զրածինը պալլադիումի թաղանթից կդիֆուզի, մինչև վոր յերկու կողմից ջրածնի պարզիալ ճնշումը հհավասարվի, մինչդեռ ազոտը թաղանթի վրա ճնշում կգործի, վորը կարելի չէ (52) հավասարման միջոցով ուղղակի հաշվել: Դադերի մեջ ոսմոտիկ ճնշման այս որինակը ներկայացնում է իդեալական սահմանային այն դեպքը, յերբ լուծիչը և լուծված նյութը միմյանց վրա վոչ մի ազդեցություն չեն գործում: Շարքի մյուս ծայրում կոնցենտրած լուծույթներն են, վորոնք նկատելի կերպով շեղվում են իդեալական լուծույթներից:



Նկ. 63. Փորձ, վորը ցույց է տալիս կիսաթափանցիկ թաղանթից լուծիչի անցնելու և նրանով պայմանավորված հիդրոստատիկ ճնշման կապը:

Յեթե փակ անոթում լուծույթն անջատված է մաքուր լուծիչից

մի թաղանթով, վորը թափանցիկ է լուծիչի համար, և անթափանցիկ լուծված նյութի համար, ապա լուծիչը կդիֆֆուզի անոթի մեջ, մինչև վոր հոգրոստատիկ ճնշումը կհավասարվի ոսմոտիկ ճնշմանը, ինչպես այդ մենք վերը սահմանեցինք (նկ. 63): Յեթն լուծույթն անջատված է լուծիչից թաղանթով, վորը թափանցիկ է միայն լուծիչի համար, ապա նրա միջով լուծիչից դեպի լուծույթն անցնում են ավելի շատ լուծիչի մոլեկուլներ, քան հակառակ ուղղությամբ: Հավասարակշռության մեջ հիդրոստատիկ ճնշումն ավելացնում է լուծիչի մոլեկուլների հոտանալու ձգտումը լուծույթից, վորի հետևանքով լուծիչի մոլեկուլները շարժումը յերկու ուղղությամբ հավասարվում է Լարորատորիայում դժվար է մեխանիկորեն բավական ամուր, անհրաժեշտ չափով ընտրող հատկություն (selectivity) ունեցող կլսաթափանցիկ թաղանթ պատրաստելու Սակայն կենդանի որդանիզմներում, ինչպես բուսական, նույնպես և կենդանական, կան այնպիսի թաղանթներ, վորոնք ունեն խիստ յուրահատուկ թափանցելիություն: Բույսերի և կենդանիների ֆիզիոլոգիայում ոսմոսը կարևոր պրոցես է՝ Շատ դեպքերում կլսաթափանցիկ թաղանթների սեւեւիով գործողության մեխանիզմը պարզ չի հասկացվում: Վորոք դեպքերում նա գործում է իրեն մաղ, անցկացնելով իր միջով փոքր մոլեկուլները և պահելով ավելի մեծերը: Այնուամենայնիվ այսպիսի բացատրությունը կիրառելի չէ վոչ միշտ:

Ավելի ճիշտ, քան այդ թույլ են տալիս անմիջական չափումները, ոսմոտիկ ճնշման մեծությունը կարելի է հաշվել լուծույթի կարծրացման կետից: Գ. Ն. Լյուիսը¹⁾ դուրս է բերել հետևյալ հավասարումը, վորը ջրային լուծույթների ոսմոտիկ ճնշումը կապում է նրանց կարծրացման կետի անկման հետ՝

$$P = 12,080 - 0,21 \theta^2, \quad (63)$$

Վորտեղ P ոսմոտիկ ճնշումն է, արտահայտած ատմոսֆերներով, իսկ θ — կարծրացման կետի անկումը՝ արտահայտած Յելսևուսի աստիճաններով:

Խ Ն Դ Ի Բ Ն Ե Բ

1. Բենզոլը և առույթը խառնված են հավասար կշռային քանակներով: Ինչպիսի մոլար բաժիններ ունեն նրանք ստացված լուծույթում:

2. Նախորդ խնդրում արված լուծույթը կարելի է իզեալական համարել 50°-ում քննզուլի գոլորշու ճնշումը հավասար է 271 մմ, առույթինը՝ 92,6 մմ, Հաշվել լուծույթի գոլորշու ընդհանուր ճնշումը և կոմպոնենտների մոլար բաժինները գոլորշի ֆազում:

3. Յույց տալ, վոր Հենրիի սրենքի համաձայն՝ ավյալ քանակության հեղուկի մեջ լուծվող դաղի ծավալը անկախ է ճնշումից:

4. Գազային թթվածնի լուծելիությունը ջրի մեջ 20°-ում հավասար է մոտ 30

¹⁾ G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 30, 668 (1908):

ամբ 1 լիտրի մեջ, Հաշվել՝ ջրի մեջ լուծված՝ Թթվածնի մոլերի թիվը, յեթև ջրամբ դիպման մեջ և ողի հետ:

5. Խնչպես կլորավի յեռման կետը, յեթև 1⁰/₁₀ ջուր ավելացնենք 3) բենզոլին
b) մեթիլ ալկառոլին, c) եթիլ ալկառոլին (մեթիլ ալկառոլը ջրի հետ մնալուցն յեռացող խառնուրդ չի տալիս):

6. Լը-Շառլի սկզբունքի հիման վրա, կամ, ավելի լավ՝ Հենրիի սրինքի և (27) հաժապուման միջոցով ցույց տալ ընդհանուր առմամբ տեմպերատուրի բարձրացման ազդեցութիւնը գազերի լուծելիության վրա հեղուկներում:

7. Վերջ գազեր ունեն լուծելիության անսորմալ տեմպերատուրային գործակիցը Այսպես, սրինակ, հելիումը, ջրածինը և ազոտն ավելի լավ լուծվում են տաք, քան թե ցուրտ ջրի մեջ: Խնչ և ցուցում այս ֆակտը գազերի լուծման ջերմության վերաբերմամբ:

8. Հաշվել Հենրիի սրինքի կոստանտը Թթվածնի համար 4-րդ խնդրի տվյալներին:

9. Ածխածնի տեսությունը ջրի մեջ յողի բաշխման գործակիցը 25°-ում հաժապար և՛

$$\frac{J_1(\text{CCl}_4)}{J_2(\text{H}_2\text{O})} = 85,1,$$

գործակց $J_1(\text{CCl}_4)$ և $J_2(\text{H}_2\text{O})$ դա ածխածնի տեսությունը ջրի մեջ լուծված յողի մոլերի թիվն և Յողի լուծելիությունը ջրի մեջ հաժապար և 0,034 գ/լ Հաշվել յողի լուծելիությունն ածխածնի տեսությունը ջրի մեջ, ընդունելով, վար բաշխման գործակիցը անխախ և կոնցենտրացիայից:

10. Յողի հազեցած ջրային լուծույթը խառնում են հաժապար ծավալով ածխածնի տեսությունը ջրի հետ: Հաժապարակցությունը հաստատվելուց հետո ածխածնի տեսությունը հետաքննում են, իսկ ջրային լուծույթը հանում են նորից նույն քանակությամբ ածխածնի տեսությունը: Հաշվել թե ինչ քանակությամբ յող և մուս ջրի մեջ յերբորդ եքստրակցիայից հետո:

11. Զուրը և եթիլացետատը, մասամբ լուծվելով մեկը մյուսի մեջ, կազմում են յերկու հեղուկ ֆազ: 40°-ում ջրային շերտը պարունակում և ըստ կշռի 6,86% եթիլացետատ, իսկ եթիլացետատի շերտը պարունակում և 4% ջուր: Եթիլացետատի գոլորշու ճնշումը նույն տեմպերատուրում հաժապար և 186 մմ: Կիրառելով Ռաուլի սրինքը յուրաքանչյուր շերտի լուծիչին՝ հաշվել լուծույթի գոլորշու ընդհանուր ճնշումը:

12. 109 գ ջուր և 50 գ եթիլացետատ 40°-ում խառնում են միմյանց հետ: Հաշվել գոյացած շերտերից յուրաքանչյուրի կշիռը:

13. Զուրը և նիտրոբենզոլը գործնականորեն չեն խառնում միմյանց հետ: 100°-ում նիտրոբենզոլի գոլորշու ճնշումը հաժապար և 20,8 մմ: Խնչ տեմպերատուրում (մասավորապես) կլինա նիտրոբենզոլի և ջրի խառնուրդը: Խնչ կլուային հալարերությամբ են պարունակվում յերկու հեղուկը գետնիլտաի մեջ:

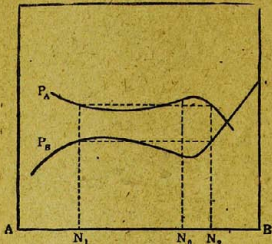
14. Ստորև քերված աղյուսակում տված են բենզոլի և առուուլի գոլորշու ճնշումները գործ տեմպերատուրներում: Գոլորշու ճնշումներն արտահայտված են միլիմետրներով:

Բենզոլ	Տալուլ	Տեմպերատուր C°
760	290	80
1 008	404	90
1 335	557	100
1 770	760	110,7

Ընդունելով, Վոր բնագույն լուծույթին առկա է մեջ կիրառելի յն Ռաուլի որենքը, հաշվել 90° և 100° -ում յեռացող լուծույթների բաղադրությունը, նույնպես և յեռման տեմպերատուրում այս լուծույթներին հետ հալմասարակչութան մեջ գտնվող գոլորշի ֆազի բաղադրությունը, Կառուցել առկա-բնագույն սխեմին յեռման դիագրամը:

15. Խնչդիսի հարաբերությունը գոլորշույն ունի լուծման ջերմության և լուծելիության տեմպերատուրային զարժակցի միջև Յեթի նյութի լուծելիության ինչպես բարձր նույնպես և ցած տեմպերատուրներում նույնի ե, ապա լինչ կարող եք ասել նրա լուծման ջերմության մասին:

16. Կարելի յն ընդունել, Վոր նաֆթալինը բնագույն հետ առկա և իզեալական լուծույթ: Նաֆթալինի հալման տեմպերատուրը հալմասար և 80° , հալման ջերմու-



Նկ. 64.

թյունը $35,6$ կալ/գ, Յույց առ, Վոր 25° -ում նաֆթալինի լուծելիությունը բնագույն մեջ պետք և հալմասար լինի 708 գ-ի 1000 գ բնագույն մեջ:

17. Հաշվել մի ջրային լուծույթի կարծրացման տեմպերատուրը, Վոր պարունակում և 20 ծավալային տոկոս $25^{\circ}/_{\circ}$ -անոց եթիլ ալկոհոլ ($95^{\circ}/_{\circ}$ -անոց եթիլ ալկոհոլի խառնուրդը հալմասար և $0,816$):

18. Բնագույն հալման տեմպերատուրն և $5,5^{\circ}$, իսկ հալման ջերմությունը՝ 2340 կալ 1 մոլի հումար: Հաշվել՝ a) կարծրացման տեմպերատուրի մոլեկուլար անկումը բնագույն հալմար, b) այն լուծույթի

կարծրացման կետի անկումը, Վորը 1000 գ բնագույն մեջ պարունակում և 1 մոլ լուծված նյութ. c) նույնը, յեթ 1000 գ բնագույն մեջ պարունակում և $0,01$ մոլ լուծված նյութ:

Գառասխան՝ a) $5,14$, b) $4,87$, c) $0,051$.

19. Հաշվել նյութի մոլեկուլար կշիռը, յեթ նրա 5 գ-ը 100 գ. բնագույն մեջ լուծվելիս կարծրացման կետն իջնում և $0,65$ աստիճանով:

20. Հաշվել $1^{\circ}/_{\circ}$ -անոց յեղիգնա-շաքարի ջրային լուծույթի նորմալ յեռման կետը: Խնչ տեմպերատուր ունի յեռացող լուծույթից թափող գոլորշին, յեթի գերտաքացումն այնքան փոքր և, Վոր կարելի յն արհամարհել:

21. 25° -ում յագի լուծելիությունը ջրում հալմասար և $0,034$ գ-ի 1 լ. մեջ, 45° -ում $0,085$ գ-ի 1 լ. մեջ: Հաշվել լուծման մոլար ջերմությունը, Խնչև այս խնդրի լուծման համար մենք կարող ենք օգտվել (28) հալմասարմամբ, Հնայելով, Վոր լուծույթն իզեալական չի, Յույց առ, Վոր այն խնդրում (28) հալմասարման մեջ մոլար բաժինների փոխարեն առանց նկատելի սխալ կառուցելու կարելի յն անգագրել գրամներ լիարի մեջ: Յագի հալման ջերմությունը հալմասար և 4000 կալ-

բիւսյի մեկ մսլի համար: Բացատրել, թե ինչու լուծման ջերմությունը հաճախը չէ հաճման ջերմությանը:

22. Ծովի ջրի սոսմտիկ ճնշումը հաճախը և մոտավորապես 25 սամ.-ի հաշվել մետրերով ջրի սյան այն բարձրությունը, վորի ճնշումը կարող է կանգնեցնել մաքուր ջրի դիֆֆուզիան կիսաթափանցիկ թաղանթով դեպի ծովի ջուրը:

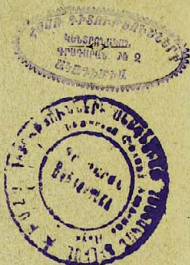
23. Հաշվել շաքարի (յեղեղնա-շաքարի)—0,530°-ում կարծրացող լուծույթի սոսմտիկ ճնշումը:

24. Ազոթթթի խառնուրդները, վորոնք ալկիլ կոնցենտրիկ են քան միայնութեն յետացող լուծույթը, միում են ոգում: Ընայ տալ, թե այս յերևույթն ինչպիսի է կազմած այն ֆազիի հետ, վոր գոլորշու ճնշում—բաղադրությունն դիտարկել վրա դադարող ճնշման կտրը միանիմում կհա ունի:

25. 64 նկ. ցույց և ուղած գոլորշու ճնշան կտրերը յերկու միմյանց հետ մոտավոր խառնվող հեղուկները համար: Յենթադրենք, թե ուղյալ սխտեմի համար հնարավոր են ումեն բաղադրության լուծույթներ: Յենթադրենք, թե ինքրա դադով լըցված փակ տարածության մեջ զրկած են տարրեր կոնցենտրացիաների լուծույթներով լցված տնոթներ: Նրանց մեջ է գալորշի ֆազի միջոցով դանդաղորեն հաճախակցություն կհաստատվի, վորովհետև տնոթներից մեկում հեղուկը կգալորշիանա, գալորշին կդիֆֆուզի և կկոնցենտրվի մյուս տնոթների մեջ: Ընայ տալ, վոր N₀ լուծույթը N₁ կամ N₂ բաղադրության լուծույթների ներկայությամբ տնկայուն կլինի:

26. 20°-ում, ջրի և բենզոլի խառնուրդի մեջ, բենզոլի շերտը պարունակում է 0,57 գ ջուր 1000 գ բենզոլի մեջ: Պանի վոր ջրի շերտը պարունակում է շատ փոքր քանակությամբ բենզոլ, կարելի չէ ընդունել, վոր ջրի գալորշու պարցիալ ճնշումը խառնուրդի վրա հաճախը և մաքուր ջրի գալորշու ճնշմանը: Հաշվել a) Հենքի որենքի կոնստանտը ջրի համար բենզոլի շերտի մեջ. b) բենզոլի պարցիալ ճնշումը բենզոլի շերտի վրա, ոգովելով Ռաուլի որենքից. c) թնչ քանակությամբ ջուր պետք է ալկալցնել մաքուր բենզոլին, վորպեսզի լուծույթի գալորշու ընդհանուր ճնշումը մաքուր բենզոլի գալորշու ճնշումից 1 մմ ալկիլի բարձր լինի: Բենզոլի գալորշու ճնշումը 20°-ում հաճախը է 74,5 մմ:

Ռուսերեն թարգմանության խմբագրի առաջաբանը	5
Հեղինակի առաջաբանը	
Չափման միավորները, նրանց տարչափումներն ու նշանակութիւնները C. G. S. սխառմով	9
Գլուխ I—Առաժ և մոլեկուլ	12
Գլուխ II—Մասերիայի կինետիկ տեսութիւնը, Փազեր	21
Գլուխ III—Մասերիայի կինետիկ տեսութիւնը, Հեղուկներ	54
Գլուխ IV—Մասերիայի բյուրեղային վիճակը	78
Գլուխ V—Քիմիական հալոստարակաւթյան սրեւըը	102
Գլուխ VI—Հալոստարակաւթյունը մաքուր նյութի տա- րեր ֆազերի միջև	142
Գլուխ VII—Լուծույթներ	165



ԿԱՐԱՎՈՐ ՈՒՂՂՈՒՄՆԵՐ

Խ ₂	Տող	Ցայված է	Պետք է լինի
3	Ն. 1	խզում	խզում
9	Ն. 11	ազդման	ազդման
10	Ն. 13	խել	խել 1
10	Ն. 5	վայրկյան—1	վայր կյան
14	վ. 3	միջուկ	միջուկ
18	Ն. 9	հիմնական	հիմնական
19	վ. 23	վանկ	վանկ
23	Ն. 17	անդրադարձում	անդրադարձում
27	Ն. 17	կենսական	կենսական
29	Ն. 2	յեղած	յեղած
34	Ն. 8	—	—
36	վ. 3	արտահանում	արտահանում
71	վ. 7	=K (D—d) 4	= (D—d) ⁴
84	վ. 9	անտիկաթուղի	անտիկաթուղի
106	Ն. 18	շալա	շալա
108	վ. 9	0,2	0,02
113	վ. 1	= n ₂ RT	— n ₂ RT
116	վ. 11	$\frac{pH^2}{pH_2}$	$\frac{p^2 HJ}{pH_2}$
116	Ն. 1	$\frac{pH_2}{pH_1}$	$\frac{pH_2}{pH_1}$
117	վ. 9	$\frac{pH_2}{p^2 HJ}$	$\frac{pH_2}{p^2}$
120	Ն. 5	97	114
126	Ն. 1	CpdT	CpdT
137	$\frac{Q_{\text{արմուշ}}}{(80)}$	$= \frac{\Delta H}{K} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$	$= \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
163	վ. 2	հեղուկ	հեղուկ
171	վ. 2	—	—
191	վ. 13	$= \frac{1}{T'}$	$= \frac{1}{T'}$
197	վ. 15	$\frac{NCH_3COOC_2H_5 \cdot NH_2O}{NCH_3COOH \cdot NC_2H_5OH}$	$\frac{NCH_3COOC_2H_5 \cdot NH_2O}{NCH_3COOH \cdot NC_2H_5OH}$
204	Ն. 5	PVI	PVI
204	Ն. 9	RT	RT
204	Ն. 9	VldP	VldP
204	Ն. 9	Ki	Ki
207	վ. 17	$\frac{J_2(CCl_4)}{J_2(H_2O)}$	$\frac{J_2(CCl_4)}{J_2(H_2O)}$

Գառ. Խմբագիր՝ Ո. ՅԱԼԻՔԻՅԱՆ
Սրբազրի՝ Մ. Հ ա ի ն ա զ ա թ յ ա ն

Հանձնված է արտադրության՝ 15/IX 1936 թ.

Ստորագրված է տպագրության՝ 20/I 1939 թ.

Թղթի չափը 62×94 ս/մ, տիրած 1000

13 տպագրական մամուլ. 1 տպագր. մամուլում ներք. 43680, հեղինակին 14¹/₂ մամ.

Դրամվիտի վրադրո ա 1600 Գառվեր № 406

Պետհամալսարանի Հրատարակչության տպարան, Յերեան, Տեղյան 72.

ՀԱՆ Հիմնարար Գիտ. Գրադ.



FL0011322

05 67

2 6 11011111

A ¹¹
14931