

ՅԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Վ. ՌՈՂՈՐՈՒՄՆ ԵՎ Ն. ՌՈՂՈՐՈՒՄՆ

**ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ
ՆԵՐԱԾԱԿԱՆ ԿՈՒՐՍ**

ԵՐԿՐՈՐԴ ՄԱՅ

ՊԵՏԱՄԱՆԱՐԱՆԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ—1939

541 | 2393

M-61 | 2000000000

Shubhakar Singh

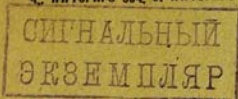
2000000000 Singh 1835

20/4 204

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ԻՍՅ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

541
Ը-61

Վ. ՌՈՂԵՐՈՒՆԵ ԶԵՎ. Ե. ՌՈՂԵՐՈՒՆԵ



ՅԵՐԵՎԱՆ Է 1991 թ.

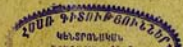
ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ՆԵՐԱԾԱԿԱՆ ԿՈՒՐՍ

2-րդ մաս (VIII—XVII գլ.)

ԷԵԵԷ



ՊԵՏԱԼՍԱՐԱՆԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆՍԱ
ՅԵՐԵՎԱՆ—1938



ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ՅԵՐԵՎՈՒՅՅՈՒՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ ՅԵՎ ԼՈՒՄՈՒՅՅՈՒՆԵՐԸ

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

Ազոտրոպիան լուծույթների մակերեսում.—Լուծույթներ կան,վորոնք նշանակալի կերպով նվազ մակերեսային լարվածություն ունեն, քան մաքուր լուծիչը։ Այդպիսի դեպքերում լուծված նյութը ձգտում և խտանալու լուծույթի մակերեսում։ Հակադարձաբար՝ յերե լուծված նյութը կոնցենտրվում և լուծույթի մակերեսային օեղում, մնմ կառայ եմք միաս-բոք տեղ, վար մտ պետք և մակերեսային լարվածությունը նվազեցնի, հիմն-վելով նեղակյտ դասոզութումների վրա։

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

Որինակ՝ եթիլ ալկոհոլը և ջուրը մի լուծույթ են դոյացնում, վորը դրական խտություն և ցույց տալիս Բաուլի որենքից, այս նշանակում և, վոր ջրի և ալկոհոլի մոլեկուլների միջև ձգողական ուժերը համեմատաբար թույլ են։ Քանի վոր ալկոհոլի մոլեկուլները շրջապատված են ջրի մոլեկուլներով, հեշտ և հասկանալ, թե ինչու ալկոհո-

լի մօլեկուլների մակերեսը անդափոխվելու դեմ գործող ուժերն ավելի թույլ են, քան ճյառ ուժերը, վորոնք ազդում են ջրի մօլեկուլների վրա: Մակերեսային լարվածությամբ՝ մակերեսում գտնվող մօլեկուլների խառնուրդը մակերեսը անդափոխելու աշխատանքի չափն է: Այդ պատճառով, քանի վոր ակտիվի մօլեկուլները ներկա չեն, մակերեսային լարվածությամբ ավելի փոքր պեսք է լինի, քան մաքուր ջրինը: Ուստի ակտիվի ջրային նոսր լուծույթը շատ ավելի ցածր մակերեսային լարվածությամբ ունի, քան մաքուր ջուրը, և լուծույթի մակերեսում ակտիվի կոնցենտրացիայի նշանակալի անում տեղի ունի:

Սակայն չպեսք է յնթադրել, վոր դրական խոտորումը Բաույի որենքից միշտ նշանակում է, վոր լուծված նույթը պեսք է կոնցենտրվի լուծույթի մակերեսում: Ակտիվային լուծույթների համար քիչ առաջ նկարագրվածի հակառակը դիտված է աղերի լուծույթներում, վորտեղ մակերեսային լարվածության անումն ուղեկցվում է բացասական ազատ էներգիայով: IX գլխում մենք կտեսնենք, վոր աղերի լուծույթները դրական խոտորում են ցույց տալիս Բաույի որենքից, Հապիվ թե կարելի լինի կասկածել, վոր այս դեպքում իոնների միջև ազդող ելկատրոստատիկ ուժերը ձգտում են իոնները լուծույթի մակերեսից դեպի նրա ներսը տանել, այնպես, վոր ջրի մօլեկուլներն ավելի հեշտությամբ են մակերեսը բերվում և գերակշռում են աշատեղ: Բայց վորովհետև նրանց հետ մեկտեղ մակերեսային շերտում վորոշ քանակով աղի իոններ են գտնվում, աշատեղ մակերեսի ստեղծման աշխատանքը պեսք է ավելի մեծ լինի, քան մաքուր ջրինը:

Վերոհիշյալ դատողությունների ուշադիր քննությամբ ցույց է տալիս, վոր լուծիչի մակերեսային լարվածությամբ՝ նրա մեջ վորոշ նյութեր լուծվելու հետեվածքով կարող է խիստ նվազել, բայց լուծույթի մակերեսային լարվածությամբ չի կարող շատ ավելի բարձր լինել քան մաքուր լուծիչինը, վորովհետև մակերեսային լարվածության մեծացման դեպքում մակերեսային շերտը, ըստ բազադրության, մոտենում է մաքուր լուծիչին:

$$\Delta G_{\text{սորբցիայի գործակիցը վորոշվում է վորպես}} \frac{dn}{d\zeta}$$

հարաբերությամբ, վորտեղ dn լուծված նյութի մոլերի թիվն է, վորը պեսք է ավելացվի մակերեսը $d\zeta$ -ով անելիս, վորպեսզի լուծույթի ներքին մասերի բազադրությամբ մեծ անփոփոխ:

Նախորդ դատողություններից թերևս յեղբակացվի, թե մակերեսը կազմվում է մօլեկուլների մեկ շերտից: Սակայն միանգամայն վորոշակի կարելի չե ասել, վոր դա ճիշտ չէ: Անցումը հեղուկի ներսում ախրող պայմաններից դեպի մակերեսի պայմաններն առարկանական է այնպես, վոր այն մարդը, վորտեղ հատուկ մակերեսային պայմաններ

գոյություն ունեն, տարածվում է մակերեսից ղեպի ներս մի քանի մոլեկուլային տրամադված խորությամբ: Լուծված նյութի ավելցուկը կամ պակասը մակերեսային այդ մարզում, լուծույթի ներքին մասերի համեմատությամբ, ազատըցիայի գործակցով ել չափվում է: Պարզ է, Վոր ազատըցիայի բացասական գործակցը նշանակում է լուծված նյութի քանակության պակասումը մակերեսային մարզում:

Ջիբբսը թերմոդինամիկական մի հավասարում է տվել, Վորով ազատըցիան կազմում է մակերեսային լարվածության փոփոխման հետ: Այդ հավասարումից ոգտվելու համար անհրաժեշտ է իմանալ կապը ցնդելու տենդենցի (escaping tendency) և լուծված նյութի մոլար բաժնի միջև, բայց քանի Վոր VII գլխ. (4) հավասարումը նման լուծույթների համար կիրառելի չէ, բացի ռահմանային նոսրացման ղեպքից, Ջիբբսի հավասարման կիրառումը չափազանց դժվարանում է: Հիմնական դրույթը, Վորը կիրառելի չէ այս ղեպքում, այն է, թե լուծված նյութի ցնդելու տենդենցը հեղուկի մակերեսում, ինչպես է ներսում պետք է միյնանայնը լինի: Յեթն լուծված նյութի մոլար բաժինը մակերեսում ավելի մեծ լինի, ապա դրանից մակերեսային լարվածությունը պետք է նվազի:

Այսպիսով ցնդման տենդենցի առման վերաբերմամբ մակերեսային լարվածությունը նույն ղերն է կատարում, ինչ, Վոր ճնշումը (VI գլ. (8) հավասարում):

Ազատըցիան յեղ մոլեկուլների աշխենացիան.—Ոնաոի ջրային լուծույթը որինակ է մի լուծույթի, Վորի մեջ մակերեսային լարվածությունը շատ նվազած է և Վորի մեջ միաժամանակ լուծույթի մակերեսում լուծված նյութի նշանակալի ազատըցիա տեղի ունի: Ոնաոի լուծույթի մի շարք հետաքրքրական հատկություններ կազմած են ռնաոի մոլեկուլների ուրի են տացիտայի հետ լուծույթի մակերեսում: Մոլեկուլի մի ծայրում զանվող նաաբիում-իոնը ջրում շատ հեշտ լուծելի չէ: Այդ նշանակում է, Վոր ջրի մոլեկուլների և նաաբիում-իոնի միջև գոյություն ունի գորեղ ձգողական ուժ: Մոլեկուլի ածխաջրածնային Մաացորդը շատ փոքր լուծելիություն ունի, Վորովհետև ձգողական ուժը նրա և ջրի մոլեկուլների միջև շատ թույլ է, կամ նույնիսկ բոլորովին բացակայում է: Ուստի ռնաոի մոլեկուլները ձգում են որիննավել ջրի մակերեսին ուղղահայաց, ուղղելով նաաբիում-իոնը ղեպի լուծույթի խորքը: Նույն եֆեկտը ցույց է աալիս ամեն մի մոլեկուլ, Վորը բաղկացած է ուլած լուծիչի մեջ շատ աաբեր լուծելիություն ունեցող խմբերից:

Ոնաոային բշտիկը կազմող թաղանթը կարող է ունենալ զանազան հաստություններ, բայց այն սահմանը, Վորից ղենը թաղանթի հաստությունը չի կարող նվազել, հասնում է, յերը թաղանթն ալիս

ինտերֆերենցիայի գույները ցույց չի տալիս: Այսպիսի «անպունացած» միջնակուս թաղանթը, ըստ յերեմույթին, բաղկացած է միայն ոճառի մոլեկուլների յերկու շերտից մի վորոշ քանակությամբ ջրի հետ միասին նրանց միջև Այս թաղանթը զեռ բազմաճյուղ է, վորովհետև նրա հետագա ավելի մեծ պրկումը պետք է ջրի մոլեկուլները մակերես գուրս մղի և այդ բանին հակազդող ուժերը զերազանցում են ոճառի մոլեկուլների վրա ազդող ուժերից: Թաղանթի ել ավելի բարակ մասերը, այսպես կոչված մութ բծերը, ըստ յերեմույթին, մեծ մակերեսային լարվածություն ունեն:

Մակախ չի կարելի ամենայն հավաստությամբ պնդել, վոր ոճառի բշտիկի թաղանթի կայունության այս բացատրությունը խստիվ համապատասխանում է իրականությանը, թեև նա թերևս վորոշ չափով չի տակ բացատրություն և վորոշ ապացույց կա, վոր ոճառի բշտիկի թաղանթը պլաստիկ կարծր նյութի պնդություն է ձեռք բերում արդեն, յերբ նա տակավին մի քանի մոլեկուլային արամագծերի չափ հաստություն է ունենում և վոր թաղանթի կայունությունը կախված է հատկապես նրա պնդությունից:

Միջերեսային լարվածություն.— Մինչև այժմ մենք գործ ունեցինք հեղուկ և գազանման ֆազերի բաժանման մակերեսների հետ Միմյանց մեջ մասամբ լուծվող հեղուկների զեպում, մենք կարող ենք վորոշել մակերեսային լարվածությունը յերկու հեղուկ ֆազերի միջև ճիշտ այնպես, ինչպես վորոշեցինք հեղուկ-գազ մակերեսային լարվածությունը: Մակերեսային լարվածությունը յերկու հեղուկ ֆազերի սահմանում կարելի չէ չափել նույնպիսի մեթոդներով, վորոշեցով չափվում է սովորական մակերեսային լարվածությունը: Գանի վոր միմյանց մեջ ամենևին չլուծվող հեղուկների վոչ մի դույզ չկա, մենք յերբեք գործ չենք ունենում մաքուր հեղուկ ֆազերի բաժանման մակերեսի հետ: Մակերեսային եներգիան այսպիսի զեպում շատ բարդ ձևի կախում ունի նման և վոչ նման մոլեկուլների փոխադարձ ձգողության ուժից: Յերև միջերեսային լարվածությունը հավասար է զեմսի, կամ բացատկում է, ապա յերկու հեղուկները պեսք է կառարելապես լուծելի լինեն միմյանց մեջ:

Միջերեսային լարվածության կապակցությամբ նպատակահարմար է սահմանել կոհեզիայի և ադհեզիայի աշխատանքը: Կոհեզիայի աշխատանքն այն աշխատանքն է, վոր անհրաժեշտ է 1 սմ² լայնական հատվածով հեղուկի մի սյուն յերկուսի (առանցքին ուղղահայաց) հատելու համար. Թվականորեն նա հավասար է 27-ի: Ադհեզիայի աշխատանքը յերկու հեղուկի միջև այն աշխատանքն է, վոր անհրաժեշտ է 1 սմ² միջերեսով յերկու հեղուկ միմյանցից անջատելու համար:

Յերկու իրար հետ շփուող հեղուկ ֆազերն անջատելիս անհետացող յուրաքանչյուր քուտակուսի ստնտիմետր մակերեսի փոխարեն՝ գոյանում է մեկական քուտակուսի ստնտիմետր ազատ մակերես յուրաքանչյուր հեղուկի վրա՝ Յեթե γ_A և γ_B ներկայացնում են A և B հեղուկների մակերեսային լարվածությունները, իսկ γ_{AB} այդ հեղուկների միջնրեսային լարվածությունը, ապա ուղենդիայի աշխատանքը W_{AB} այս դույզի հումար արվում է հետևյալ հավասարումով.

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

Աղյուսակ 22. Աղնեղիայի աբսոսմիք ըրի վերաբերյալ ¹

Ծրգերով 1 սմ³ վրա

Գարաֆիններ	36—42
Արամատիկ ածխաջրածիններ	63—67
Հալոգենային գերբխաններ	66—84
Նիտրիլներ	մոտ 90
Նաթերներ	» 75
Պրիմեր ալկալոներ	92—97
Թթուներ	90—100

Աղյուսակ 24. Աղնեղիայի աբսոսմիք սնդիկի վերաբերյալ

Ծրգերով 1 սմ³ վրա

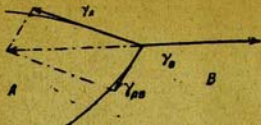
Գարաֆիններ	մոտ 120
Արամատիկ ածխաջրածիններ	» 150
Ալկալոներ	» 150
Թթուներ	» 160
Հալոգենական գերբխաններ	» 200

Հեղուկների սփռում (Spreading, растекание).— Յեթե վորեն հեղուկի վրա քանակությույն գետեղվում է մի ուրիշ հեղուկի վրա, վորի հետ նա չի խառնվում, նա գոյացնում է սափակ մուսպի ձևով մի կաթիլ (նկ. 65):

Հավասարակշռության պայմանն այստեղ առկայող մակերեսային դանադան լարվածություններով պայմանավորված ուժերի միջև կարելի է դուրս բերել շատ հասարակ յեղանակով Կաթիլի վրա մի կողմից մենք ունենք յերկու մակերեսային լարվածություն՝ հեղուկ-գազ-սահմանում և միջնրեսային լարվածություն (նկ. 65): Բոլոր յերեք ուժերի համագործի թե հորիզոնական և թե ուղղահայաց կոմպոնենտները պետք է հավասար լինեն գերոյի Այդ պայմանով ել վորոշվում է անկյունների մեծությունը կաթիլի յեղրին:

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

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



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

վասարակոշտությամբ չի կարող լինել, և A հեղուկը պետք է սրփռվի B հեղուկի մակերեսի վրա: Վերջնական վիճակը հաստատված է ավելի զեղչում, յերբ A-ի մի մոնոթեկուլյար թաղանթ կոշտանա B-ի մակերեսի վրա, յերբ

A-ի մի կաթիլը շփվում է B հեղուկի հետ: Սփռումը տեղի ունենալու համար պահանջվող պայմանն արտահայտվում է հետևյալ հարաբերությամբ.

$$\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB}. \quad (2)$$

Պնդել այս միեւնույն է թե պնդել, վեր սփռումը տեղի ունենալու համար անհրաժեշտ է, վոր ազնեղիայի աշխատանքն ավելի լինի քան կոհեղիայինը: Հարկինսը սփռման գործակից է անվանել ազնեղիայի աշխատանքը հանած կոհեղիայի աշխատանքը:

Սփռման գործակիցների (աղյուսակ 25) ուսումնասիրությամբ պարզվում է, վոր սփռումը տեղի չի ունենում միմիայն այն դեպքերում, յերբ կաթիլի ձևով զետեղված հեղուկի մոլեկուլները պարունակում են յերկրորդ հեղուկի կողմից ուժգնորեն ձգվող խմբերը: Չորպես կանոն, որգանական հեղուկները շատ մեծ կոհեղիա չունեն. այդ պատճառով նրանցից շատերը սփռվում են ջրի մակերեսի վրա: Սակայն բարձր անխաղճաններն այդպես չեն վարվում:

Աղյուսակ 25. Սփռման գործակիցներ ջրի մակերեսի վրա C 20°-ում¹

ա) Սփռվող հեղուկներ

Գործակիցը երգերով 1 սմ² վրա

Ն. Գրեյի ալկոհոլ	49,0
Ն. Բուրիլ ալկոհոլ	48,3
Ն. Ոկտիլ ալկոհոլ	36,7
Ն. Կարպական թթու	45,7
Հեղախլուկան թթու	37,8
Ունդեցիլական թթու (25°)	32,0
Ունդեցիլական թթու	24,6
Բուտիրանիտիլ	24,3
Անիլին	24,4
Անիզոլ	11,8
Բենզոլ	8,9

¹ Harkins, 6-th Colloid Symposium Monograph, 31 (1936).

Գործակ. երգերով 1 ամ. 1-ի վրա

Տալուս	6,8
Ծ—Քախլ	6,7
Քաղաքակալ	2,2
Հեռան	3,1
Ողան	0,2

6) Ձափով աղ հեղուկներ

Մանրամորսակալ	—3,3
Անխանի թխուկ	—6,8
Ֆենիլ-մանանիակալ յուղ	—7,7
Մանյաղակալ	—8,8
Բաշկալան պարաֆին (միջին հալով)	—12,5
Մեթիլենի յուղ	—26,5

Ախլամս գործակիցները սնդիկի մակերեսի վրա C 30°-ում

Գործակ. երգերով 1 ամ. 1-ի վրա

Եթիլ յուղ	125
Ունիտաթու	128
Անխանի բիտուֆիլ	108
Ն. Ունիտակալ ալկոհոլ	108
Ծ—Քախլ	97
Բենզոլ	90
Հեռան	79
Ալանան	60
Ջուր	32

Մանուսիաներ. — Յեթն յերկու իրար չխառնվող հեղուկներ միասեղ թափահարել հետևանքն այն կլինի, Վոր նրանցից մեկը, դիպելով աղելով կաթիլների ձևով կրաշիվի յերկրորդ հեղուկի անընդհատ ֆուգի մեջ, Միջերեսային լարվածության փոքրությունը նպաստում է եմուլսիայի գոյացմանը: Ավելացնելով մի յերրորդ նյութ, վորպես ստաբիլիզատոր (կայուն դարձնող), միջերեսային լարվածությունը կարելի չէ հասցնել մեկ դինի մեկ ամ-ի վրա, կամ ել ավելի պակասեցնել: Այդ չափ ցածր միջերեսային լարվածությամբ եմուլսիաները գոյանում են շատ հեշտությամբ և շատ կայուն են լինում: Եթեկտիվ լինելու համար ստաբիլացնող նյութը (եմուլզատոր) պետք է ազդեցություն ունենա լարվածությանը: Այս բանի լավ իլյուստրացիա չէ ոճառի ազդեցությունը կերասիների եմուլսիայի վրա ջրի մեջ: Այստեղ վոչ մի կասկած չի կարող լինել, Վոր ոճառի մոլեկուլներն որիննումում են դեղի միջերեսը, մինչդեռ նաորեում-իոնը լուծվում է ջրի մեջ, իսկ ածխաջրածնական մնացորդը կերասիների մեջ: Ոճառը նվազեցնում է միջերեսային լարվածությունը և այսպիսով անկասկած ոճառի որիննումում շերտերը խոնգրոտ են հանդիսանում յուղի յերկու կաթիլների միավորման (կոալեսցենցիան): Եմուլսիայի կայանությունը վորոշող կարեվոր ֆակտոր է նայի հեղուկների վիսկոզությունը:

Յեթն ջրի և կերասխնի խառնուրդների համար, վորպես ստորի-
լիդատոր գործադրվում և մազնեղիումի ոճառ (հարպանա թթուների
մազնեղիումի աղերը), ապա դոյանում և ջրի եմուխիա կերասխնի մեջ:
Այս յերևույթի պատճառը հայանի չե, թեև Հարկինսը և իր աշխատակից-
ներն այդ բացատրելու համար առաջադրել են «որիննաոված սեպերի»
(սեպանե մոլեկուլների) թերրիան: Յեթն մոլեկուլների կտրվածքն ա-
վելի լախ և մեկ ծայրում, քան մյուսում, կարելի չե յենթադրել, վոր
նրանք կգոյացնեն որիննաոված սեպեր և կորենթարթ կգործեն մակերե-
սը: Այսպես, յեթն ոճառի մոլեկուլի նատրիում կրող ծայրի հատվածը
ավելի լախ լինի, կարելի չե սպասել, վոր միջերեսի կորենթարթու-
թյունն ուղղված կլինի գեպի ջուրը: Սակայն այս թեորիան իր հաս-
տատման համար իրական ավայրեր չունի:

Եմուխիաների հատկությունները կախված են նրանց պատրաստ-
ման յեղանակից և չի կարելի հաստատել, վոր վորևե եմուխիա հա-
վասարակցության վիճակում և գտնվում Իրականում բոլոր եմուխիա-
ները, ըստ յերևույթին, անկայուն են և յեթն թողնել, վոր բավա-
կան յերկար ժամանակ հանգիստ մնա, նրանք կարող են չեղատվոկե-
լով բաժանվել առանձին կամպոնենտների: Ուստի գրամմայի չե, վոր
եմուխիայի վարքը մինչև այժմ բացատրված չե լիովին:

Յերկու ֆազերի ճանակությունների հարաբերությունն - եմու-
խիայի մեջ կարող և փոփոխվել լախ սահմաններում: Գրականության
մեջ հիշատակվում և, վոր յերբ յուղի 90 մաս եմուխացվում և ոճառի
լուծույթի մեկ մասով՝ ոճառի լուծույթն անընդհատ ֆազ (դիսպեր-
սիոն միջավայր) և դառնում Ոճառն իր լվացող հատկությամբ լախ
չափով պարտական և իր եմուխացնող գործողությանը: Արտադրական
ռպերացիաների մեջ եմուխիաները նշանակալի կարևորություն ունեն:
Յերբեմն նրանք ծառայում են այս կամ այն ոգտակար նպատակի հա-
մար, ըայց շատ հաճախ նրանք դոյանում են հենց այն ժամանակ,
յերբ նրանց գոյությունն անցանկալի չե, և հաճախ շատ դժվար և
լինում յերկու ֆազերը միմյանցից բաժանել, յեթն նրանցից մեկը
դիսպերսված և լինում մյուսի մեջ:

Ամլուծելի նյութի մոլեկուլար բաղաձրեմը.— Յեթն մոլեկուլը
պարունակում և մի խումբ, վորի ձգողությունը ջրի մեջ բավական մեծ
և, վորպեսզի սփռում տեղի ունենա, անլուծելի նյութը՝ անկախ այն
բանից, թե նա իր հալման կետից բարձր թե ցածր տեմպերատուրում և,
ջրի վրա մոնոմոլեկուլար թաղանթ կգոյացնե: Կան նյութեր, ինչպես
որինակ կանֆորը, այնքան արագ են գորրչիանում ջրի մակերեսից,
վոր մոնոմոլեկուլար թաղանթը չի կարող փոքր ինչ պահպանվել: Բա-
վականաչափ յերկար գոյության ընդունակ մոլեկուլար թաղանթներն
ընդունված և դասակարգել, հիմնվելով նրանց վարքի նմանության վրա,
աղբեղատ վիճակների վարքի հետ՝ կոչեմք նախ և առաջ և գազանման
թաղանթների:

Կոնդենսված քաղամբներ.— Կոնդենսված թաղանթների ամենալավ որինակ են յերկար շղթաներ ունեցող ճարպային թթուները, վոր ուսումնասիրել են միսս Պոկկեյսը ¹⁾, Լենգլուբը ²⁾, Հարկինսը ³⁾, Ադամը ⁴⁾ և ուրիշները: Ծարպային թթուների բռնած մակերեսը ջրի վրա մեկ մոլեկուլի համար անկախ է անթանիս շղթայի մեծությունից այն թթուների համար, վորոնք 14-ից մինչև 34 ատոմ անթանիս են այս բունակում: Չնայելով, վոր մոլեկուլները պետք է գտնվեն ջերմական շարժման մեջ և վոր՝ յերկար շղթաները վոչ ուղղաձիգ են, վոչ անհեղու, այնուամենայնիվ, համեմատան է, վոր մոլեկուլների միջին շերտը մակերեսի վերաբերմամբ գրեթե ուղղահայաց է և կարողանի խոժրերը ջրի հետ դիպման մեջ են գտնվում: Այսպիսով կարելի չէ հասկանալ, թե ինչու մեկ մոլեկուլի բռնած մակերեսն անկախ է շղթայի յերկարությունից: Մոլեկուլները, վորոնց միջև յերկայնության առանցքին ուղղահայաց կերպով նշանակալի ձողողական ուժեր են ազդում, կոչալան են կոնդենսված թաղանթներ: Սովորաբար այս թաղանթները կարծր են. այդ նշանակում է, վոր նրանք անհեղու են: Այսպես դիտվել են կարծր թաղանթներ, վորոնք 14 ամ յայնությամբ անթի մի պատից մյուսը կամուրջ են գոյացրել, և առանց գեֆորմացիայի, դիմացել են 2—3 դին յերկայնական ուժին մեկ ամ-ի վրա: Յեթն փոքր ինչ, կամայաբար ընդունենք, վոր այս ուժն ազդել է 20-ից մինչև 30. 10⁻⁸ ամ հաստություն ունեցող մոլեկուլների մի յեղակի շերտի վրա, ապա մենք կարող ենք հաշվել այն ուժը, վորին կդիմանար 1 ամ² յայնական հատվածով շերտը: Դուրս է գալիս, վոր այդ ուժը համազոր է 10 ատոմների ճնշման:

Ավելի բարձր տեմպերատուրներում այսպիսի թաղանթները շեղուկ են դառնում և կորցնում են իրենց գեֆորմացիաները, թեև կարուկ արտադրված, հալման կետեր չեն նկատվում: Ծարպային թթուների շղթայում 20-ից պակաս անթանիս պարունակող մոլեկուլները սովորական տեմպերատուրներում մեծ մասամբ շեղուկ թաղանթներ են գոյացնում:

Պաղաման քաղամբներ.— Յեթն անյուժեի նյութի մոլեկուլների միջև կողքից ազդող ձողողական ուժերը թույլ են, ապա կոնդենսված մոլեկուլները սերտ կերպով կապված չեն մեում թաղանթի մեջ, այլ մոլեկուլար շարժման գոյության հետևանքով ձգտում են ցրվ գալ ջրի ամբողջ մակերեսի վրա: Յեթն այսպիսի թաղանթը մեկ կողմից սահմանափակել լողացող շարժական պատնշով, վերջինիս վրա մոլեկուլները ճնշում կգործեն, վորը կարելի է չափել բաժականաչափ զոս-

¹⁾ Nature, 50,223 (1894).

²⁾ J. Am. chem. soc., 39,1848 (1917).

³⁾ Harkins, Daviesa. Clark, J. Am. chem. soc., 39,541 (1917).

⁴⁾ Chem. Rev., 3,168 (1926).

յուն գործիքի միջոցով Այսպիսի թաղանթները կտրելի չեն համարել յերկաթի գազ, վորի համար գազային որենքն ընդունում է հետևյալ ձևով.

$$\alpha \pm \beta \times \text{մակերեսով} = \text{հT}$$

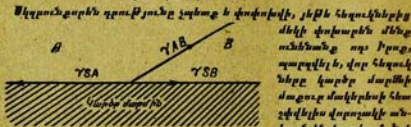
Ջրի մակերեսի վրա այսպիսի թաղանթներ են գոյացնում յերկար շղթա ունեցող մի քանի յերկհիմն թթուների ևսթերները: Յեթն այսպիսի թաղանթները սեղմեն լողացող պատենը տեղաշարժելով, նրանք ցույց են տալիս կոնդենսման նման մի յերեվույթ: Շնչումը կոնստանտ և մնում, ինչպես դա տեղի չեն ունենում գոլորշու կոնդենսման ժամանակ և ջրի մակերեսին ցրված մոլեկուլները կոնդենսվում են՝ գոյացնելով հեղուկ թաղանթ: Պարզվել է, վոր գազանման թաղանթներում մոլեկուլներն ընկած են մակերեսի վրա, իրենց յերկար տառնցքով մակերեսին զուգահեռ դասավորված:

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

Կարծր մարմինների բջույթ: Գիպման (կոնսակո) ամկյուն.— ԵՅ նկարում պատկերված դիագրամը ներկայացնում է յերկու հեղուկների դիպումը (կոնսակո) մեկ կարծր մարմնի մակերեսի հետ: Սովորաբար յենթադրվում է, թե այստեղ գույություն ունեցող հարաբերությունները նման են այս գլխում հեղուկի սփռման կապակցությամբ քննված հարաբերություններին: Մենք կարող ենք ընդունել, վոր մակերեսային լարվածություն գոյություն ունի յուրաքանչյուր միջերեսի վրա և ձգտում է փոքրացնել միջերեսի մակարդակը, ուրեմն այստեղ յես մենք նորից ուժերի յնսանկյունի ունենք:

Հավասարակշռության դեպքում մենք պետք է ունենանք՝

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



Նկ. 66

Կարող տեղի ունենալ և հեղուկի միջերեսը կարծր մարմնի մակերեսով

մեկի փոխարեն մենք ունենանք ոգի Իրոք, պարզվել է, վոր հեղուկ ներք կարծր մարմնի մաքուր մակերեսի հետ շփվելիս վորոշակի անկյուն են կազմում Իսկ յեթն $\theta = 0$, ապա հավասարակշռություն չի

կտեղաշարժի գեպի ձախ (նկ. 66 A դադային ֆազը՝ ողն է)։ Այդ գեպքում մենք կարող ենք ասել, թե սվյալ հեղուկը թրջում է կարծր մարմինը։ Վերահիշյալից հետևում է, վոր կարծր մարմինը թրջող հեղուկը, չփնխով կարծր մարմնի հետ, պետք է ողի դիմաց գերու անկյուն կազմի։ Սակայն այս խնդրի շուրջը վորոշակի փորձնական սվյալներ չկան և վերը շարադրված թերեխան մինչ այժմ համոզիչ կերպով փորձով հաստատված չեն։

66 նկարում ցույց տված դրության հետաքրքրական հետևանքներից մեկը, յերբ միջերեսային ուժերը հավասարակշռության մեջ են գտնվում, այն է, վոր կարծր մարմինը ձգտում է պահվել միջերեսում։

Այս հանգամանքը հասկանալի չե դարձնում փոշիների ստաբիլացնող ազդեցությունն եմուլսիաների վրա։ Վորպեսզի փոշին կարողանա ազդել վորպես ստաբիլացնող, հեղուկ միջերեսի դիպման անկյունը սվյալ կարծր մարմնի հետ պետք է զգալի չափով տարբերվի գերույից։

Նախորդ պարագրաֆում շարադրված հավասարակշռության պայմանները կարծր մարմինների փոշիներին կերպակի չեն։ Մեկ հեղուկը դուրս կմղի մյուսը փողուց, յեթե հեղուկ-հեղուկ միջերեսը կարծր մարմնի մակերեսի հետ սուր անկյուն է կազմում, վորն ուղղված է դուրս մղվող հեղուկի կողմը։ Առաջին հայացքից տարրերնակ է յերևում այս բանը, բայց այդ ընդունելի չե դառնում, յեթե մտաբերենք, վոր հեղուկը վեր է բարձրանում կապիլլարի մեջ, յերբ դիպման անկյունը 90°-ից պակաս է (այլ հավասար պայմաններում վերելքի բարձրությունը համեմատական կլինի դիպման անկյան կոսինուսին)։ Ուստի լվացող ընդունակությունը բացատրվում է, մասամբ նրանով, վոր նա պակասեցնում է դիպման անկյունը ջրի և կեղտի մասնիկների միջև։

Ֆլուացիա.—67 նկարում ցուցադրած հավասարակշռության հետևանքներից մեկն այն է, վոր սվյալ հեղուկով չթրջվող կարծր մարմինը կողոպ ջուր-հեղուկ միջերեսում։

Իհարկե, վորպեսզի կարծր մարմինը լողա հեղուկի մակերեսում, նրա կշիռը պերիմեթրի համեմատությամբ չպետք է չափազանց մեծ լինի, քանի վոր ծանրության ուժը պետք է հավասարակշռվի մակերեսային լարվածությունների համազորի հետ։ Այս բանի հան-



Նկ. 67

բաննով որինակ է ջրի մակերեսում լողացող ասեղը։ Ասեղը շատ ավելի հեշտ է լողում ջրի վրա, յեթե նրա մակերեսը ծածկված է յուղի թաղանթով։ Յեթե լողացող մասնիկը պատահամբ խորասուզվի մակերեսի տակ, ապա նա կննխի անոթի հատակը։ Սակայն յեթե ողի մի բշտիկ

ներս փչվի այնպէս, զոր նա սքողի կարծր մարմինը, վերջինս նորից
գուրս կլողա բշտիկի ներքեւի մակերեսին և կարող և գուրս հանվել
հեղուկի մակերեսը:

Հանքերի մշակման գործում Ֆլուտացիան լայն կիրառում և գտել
Հանքը շարժելով դարձնում են մանր փոշի, Հանքում մետաղները հա-
ճախ լինում են սուլֆիդների ձևով, զորոնք հեշտութեամբ չեն թրջվում,
ջրով, մինչդեռ հանքի մետացուկը, զորը բաղկացած և սխիկաւաներից
ջրի հետ գոյացնում և փոքր դիպման անկյուն, Սուլֆիդի մասնիկնե-
րը ոգի բշտիկների հետ միասին գուրս են լողում ջրի մակերեսը, յետ
ողը փչվում և հանքը՝ պարունակող տաշտի հատակը: Մոլորաբար
ջրին ափեյացնում են մի քիչ յուղ և մի քանի ուրիշ բնականիներ,
լինչպէս որինակ, նատրիումի սխիկատը: Յուղը ծածկում և սուլֆիդնե-
րի մասնիկները և դրանով իսկ մեծացնում և դիպման անկյունը, դրս
հետ մեկտեղ՝ նա հեշտացնում և բշտիկների գոյացումը: Նատրիումի
սխիկատը գոլարացնում և հանքի մետացուկի սխիկատային մասնիկնե-
րի թրջումը ջրով:

Ազատը բոլորի յերեւելթը կարծր մակերեսներում կուտումնասի-
րենք XIV գլխում:

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Յերկար շղթայով հարգային թթվի մշակուլը, որիննալած լինելով ջրի մո-
կերեսին, բռնում և մոտ 20,5 քառակուսի Լ՝ մակարդակի Հալվել թե վարքան մա-
կարգակ կրոնի ստեարինական թթվի մեկ մգ-ը:

2. Հեղուկի մակերեսի վրա մի թաղանթ դիմանում և յերկայնութեան առանց-
քով գործող 3 գին ուժին 1 սմ-ի վրա Լեղանելով, վար թաղանթն ունի 5. 10⁻⁶ սմ
հաստութեան, հալվել այդ ուժին եկվիվալենտ Օդումը:

ԻՈՆԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒՇՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Լուծույթները, վորոնց հետ անորգանական քիմիան գործ ունի, մեծ մասամբ ելեկտրոլիտների լուծույթներ են: Լուծույթներում ելեկտրոլիտները ընդլուծվում են վորոշ հատկություններով, ինչպես որինակ՝ ելեկտրատարությամբ և անոմալ (առյերևութական) մոլեկուլար կշռով: Բյուրեղային հառաքայթների գիֆրակցիայի մեթոդով կատարված բյուրեղների ստրուկտուրի ուսումնասիրության հիման վրա, մենք աշխատելով, վոր տիպիկ ռուֆիդ էլեկտրոլիտները կարծր վիճակում գիտացված են հիշատակյալ ինչպես լուծույթներում: Սկզբում իոն տեղմիներ գործ և ածվել ելեկտրական լիցք կրող և ազատ տեղաշարժների ընդունակ տատմների կամ տատմական ազդեցատների նշանակման համար:

Հիմա մենք աշխատելով կերտում ենք ըստ աշխատողների կամ տատմական խմբերի նշանակման համար, վորոնք կորցրել կամ ձեռք են բերել մեկ կամ մի քանի ելեկտրոններ, անկախ աշխատանքից, թե նրանց շարժումներն ազատ են, թե վոչ: Այսպես, մենք տեսնում ենք, թե նատրիումի քլորիդի բյուրեղը կառուցված է իոններից:

Նատրիումի քլորիդը բյուրեղանում և պարզ խորանարդային ցանցով: Յուրաքանչյուր դրական լիցքավորված նատրիում-իոնը շրջապատված է վեց բացասական լիցքավորված քլոր-իոններով, իսկ քլորի յուրաքանչյուր բացասական իոնը շրջապատված է նատրիումի վեց դրական իոններով: Այս պատճառով նատրիումը չե տարբերել թե նատրիում իոններից վիր մեկը կապված է քլոր-իոններից վորև մեկի հետ: Նատրիումի քլորիդի բյուրեղում վոչինչ չկա, վոր համապատասխան նատրիումի քլորիդի մոլեկուլին՝ NaCl : Նույնիսկ այն դեպքում, յերբ նատրիումի քլորիդը լուծույթ է անցնում, մենք չենթադրում ենք, թե յուրաքանչյուր իոն լուծվում է վորպես ինքնուրույն միավոր: Հիմնվելով VII գլխում ասածի վրա պետք է տարբերակել թվա աշխարհ, վոր նատրիումի քլորիդը կարող է լուծվել աշխարհում աշխարհ լուծիչի

մեջ սենյակի տեմպերատուրում: Ինչպես VII դիտում մենք հաստատեցինք, վոր կարծր նյութը բարձր լուծելիություն հունենա հալման կեսին մոտ տեմպերատուրներում, այլև լուծվող նյութի և լուծիչի քիմիական բնույթի նմանության դեպքում, և կամ լուծվող նյութի և լուծիչի մոլեկուլների միջև զորեղ ձգողական ուժերի առկայության դեպքում: Վերջին դեպքում պետք է սպասել բացասական նշանակալի շեղում Բաուլի որոնքից:

Նատրիումի ցլորիդի հալման կետը բաժական բարձր է՝ մոտ 800°, այդ պատճառով նա պարակտիկորեն հեղուկներից մեծ մասի մեջ անլուծելի յե: Նա նկատելի չափով լուծելի յե հեղուկներից միայն շատ քչերի մեջ, վորոնց ամենից բնորոշ նեկայացուցիչը ջուրն է:

Բաժականաչափ մեծ քանակությամբ ելեկտրոլիտ լուծելու ընդունակ հեղուկները նյութերի մի հատուկ դասի յեն պատկանում: Այդ հեղուկները մեծ մասամբ անոմալ ֆիզիկական հատկություններ ունեն: Այսպիսի լուծիչների ամենակարեւոր որինակն է ջուրը: Ջուրը ինքն ելեկտրոլիտ չե նա դիսոլված է իոնների միմիայն աննշան չափով: Բայց, վորպես ելեկտրոլիտների լուծիչ, նա չափազանց կարեւոր դեր է կատարում:

Ամենայն հաճանականությամբ, ջրի բոլոր ֆիզիկական հատկություններից ամենից անոմալը նրա արտասովոր կերպով մեծ դիլեկտրական կոնստանտ ունենալն է: Դի էլեկտրիկ կոնստանտը՝ ϵ կոնստանտն է Կուլոնի որոնքի հաճասարման մեջ, վոր նեկայացնում է ելեկտրական լիցքերի միջև գործող ուժը և վորի մաթեմատիկական արտահայտությունն է՝

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

վորտեղ e_1 և e_2 ներկայացնում են լիցքերի մեծությունները, իսկ r -ը՝ նրաց հեռավորությունը միմյանցից: Ջրի դիլեկտրիկ կոնստանտը հաճասար է 80-ի, այս նշանակում է, վոր ջրային լուծույթներում իոնների միջև գործող ուժը նվազում է մինչև բյուրեղի մեջ գործող ուժի 1 տոկոսը:

26-րդ աղյուսակում բերված են գլխավոր իոնացնող լուծիչները և նրանց դիլեկտրիկ կոնստանտները: Անհրաժեշտ է նշել, վոր այս նյութերի մեծ մասը կազմված է ցածր մոլեկուլար կոնստիտուցիայից: Այս հանգամանքից բխում են մի շարք ըստ ամենայնի կարևոր հետևություններ ջրային լուծույթների համար: Ջրի փոքր մոլեկուլար կշիռ ունենալու պատճառով, ջրային լուծույթը կարող է լուծված նյութի նշանակալի քանակություն պարունակել և տյունամենայնիվ նրա մեջ ջրի մոլար բաժինը դեռ ելի մոտիկ կլինի միավորի: Ենթերիվ այս հանգամանքի, մի քանի հարաբերություններում

այդ լուծույթները կապեն իրենց վորպես նոր լուծույթներ

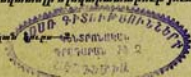
Այսուհետև 26. ԻնճացՅազ լուծիՆեր

Լ. Մ. Է. Ի. Ն. Ե. Շ.	Դիւնկարիկ կանսանա	Տնագրաւ. Տեղ. տարի.
Ձուր	80	20
Ամենիակ	20	—34
Մեծի բարսիդ	12,8	20
Յիւնալըսնական թթու	95	20
Նթիլ ալկոհոլ	20	20
Քացարական թթու	65	20

A 14930

Դիւնկարիկ կոնստանսը ջրի բազմամոլեկուլ մասսայի բնորոշիչ մի հատկութիւնն է, բայց նա կախում ունի ջրի ամեն մի առանձին մոլեկուլի ընդունակութիւնից ելեկտրական լիցքը մասամբ չեզոքացնելու: Ըստ յերևույթին ջրի մոլեկուլն ունի դրականորեն և բացասականորեն լիցքավորված մասնիկներ կամ «բեզլեմներ», վորոնք ձգվում են համապատասխանորեն բացասական և դրական իոնների կողմից: Համաձայն այս տեսակետի աղի լուծումը ջրում պարտական է վոչ այնքան աղի իոնների ցնդելու հակումին (escaping tendency), վորքան այդ իոնների կողմից ձգված ջրի մոլեկուլներին, վորոնք սեղծվում են իոնների միջև՝ բյուրեղի տարածական ցանցում: Ինչպես VII դիւնում ցույց է տրված, վոչ ելեկտրոլիտների ղեպքում լուծման ջերմութիւնը հեղուկ նյութերի համար սովորաբար մեծ չէ, իսկ կարծր նյութերի համար մոտավորապես հաւասար է նրանց հալման ջերմութիւնը: Լուծված նյութի իոնների և լուծիչի մոլեկուլների միջև գործող ելեկտրոստատիկ ուժերի առկայութիւնը հարկադրում է լուծման չափազանց մեծ ջերմութիւն սպասել ելեկտրոլիտների ղեպքում, ինչ վոր և իրականում հաճախ դիտվում է:

Այնպիսի նյութերը, ինչպիսին իոնական բյուրեղներ գոյացնող նստարիւմի բյուրիղն է, կոչվում են ուժեղ ելեկտրոլիտներ՝ թույլ ելեկտրոլիտներից տարբերելու համար: Այս ստորաբաժանումը մենք կենտենք հետագայում՝ թույլ ելեկտրոլիտների հատկութիւններն ուսումնասիրելիս: Տիպիկ ուժեղ ելեկտրոլիտներն ունեն մի շարք յուրահատուկ ֆիզիկական հատկութիւններ, որինակ, հալման բարձր կետ և հալված վիճակում ելեկտրական հոսանք անցկացնելու ընդունակութիւն: Բյուր-լըսածինը C 25°-ում գալի է և, յերբ ցածր տեմպերատուրներում կոնգենսվում և հեղուկի՝ նկատելի ելեկտրատարութիւն ցույց չի տալիս:



Բայց ջրային լուծույթում նա տիպիկ ուժեղ ելեկտրոլիտ է։ Այս հանգամանքը բացատրվում է այն բանով, Վոր լուծույթում, NH_4^+Cl^- -ի նման իոնացած $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$, աղ է գոյանում։

Յերբ ուժեղ ելեկտրոլիտն անցնում է լուծույթ, նրա յուրաքանչյուր իոնը ձգում է զեպի իրեն ջրի մոլեկուլներ, Վորոնք շրջապատում են նրան Վորպես պատյան կամ ծրար։ Բայց մենք փորձնական մի մեթոդ չունենք, Վորը թույլ տար մեզ յուրաքանչյուր իոնի հետ կապված ջրի մոլեկուլների թիվը Վորոշել Բացի այդ այս թիվը, ըստ յերևույթին անփոփոխ չի մնում։

Լուծույթում իոններն ախպես կանոնավոր դասավորմամբ չեն բաշխվում, ինչպես բյուրեղի ցանցի մեջ։ Անուամենայնիվ կասկած չի կարող լինել, Վոր բացասական իոնները լուծույթում ձգտում են շրջապատվել դրական իոններով և ընդհակառակը։ Ուժեղ ելեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանի հարցը մի շարք տարիների ընթացքում, յերկար ժամանակ, և եներգիտ յե իլիլ ֆիզիկո-քիմիկոսներից ու քիլ թե շատ ուժեղ վիճաբանության առարկա յե յեղել։ Ինչպես յերեվում է հակաճառություններն ավելի շատ դիսոցման աստիճանի տարբեր հասկացողությամբ են պայմանավորված յեղել, քան թեորիայի Վորեն հարցով ըստ ելության։ Յեթե դիսոցման տակ հասկանում ենք իոնի հեռացումը մյուս բալոր իոններից այնքան մեծ հեռավորության վրա, Վոր նա սրանց ուժային դաշտերից դուրս են մնում, ապա Վոչ մի ելեկտրոլիտ չի կարելի լրիվ դիսոցված համարել։ Նատրիումի քլորիդի հագեցած լուծույթում իոնների միջին հեռավորությունը միմյանցից ընդամենը յերկու անգամ է գերազանցում այն հեռավորությանը, Վորը բյուրեղի իոնների միջև գոյություն ունի և ուժը, Վորով հարեան իոնների լիցքերը տվյալ իոնի վրա ազդում են, հասնում է մոտ մեկ միլիոն վոլտի մեկ սանտիմետրի վրա։ Մյուս կողմից, լուծույթի մեջ գործնականորեն Վոչ մի գույզ իոն չկա, Վորոնք միմյանց վերաբերմամբ նույն հարաբերության մեջ գտնվելին, ինչ հարաբերության մեջ նրանք գտնվում են բյուրեղում։ Համեմայն դեպ մեծ մասամբ փոխազդումների մեջ մասնակցում են նաև ջրի մոլեկուլները։

Յեթե իոնները լուծույթում շրջապատված են ջրային մոլեկուլների պատյանով, մենք այստեղ կարող ենք սպասել բացասական շեղումներ Բաուլի որենքից։ Այս դեպքում գոնե փոքր կոնցենտրացիաներում, պետք է կիրառելի լինեն իզոալական լուծույթների որենքները, քանի Վոր լուծված նյութի «մոլեկուլները» այստեղ պետք է իրենց պահեն այնպես, ինչպես Վոր կպահեն, յեթե նրանք լուծիչի հետ քիմիապես իդենտիկ լինեն։ Անկասկած իրականում այդպես էլ կլինեն, յեթե իոնները միջև ելեկտրոստատիկ ձգողական ուժ չգործեն, Վորը հանգես է

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

Այսպես, ուրեմն, այժմ քննարկվող դեպքում VII գլխ. իզեալական լուծույթի համար նախադրված պայմանը չի իրագործվում: Նույնիսկ փոքր կոնցենտրացիաներում, ինչպես լուծված նյութի 0,01 մոլը մեկ լիտր լուծիչում, ելեկտրոլիտների լուծույթները խոտորվում են իզեալականից: Քանի, վոր իոնների բաշխումը լուծույթների մեջ բոլորովին պատահական չեն, ապա իոնների միջև գործող ուժերի համազորը ձգողականությույնն է: Այդ պատճառով ելեկտրոլիտների լուծույթներն իզեալական լուծույթից դրական խոտորում պետք է ցույց տան, յեթե լուծույթի բաղադրությույնը քննարկելիս յեղնել լրիվ դիսոցման յենթադրությույնից:

Իոնների կոնցենտրացիան յեվ հաճախակիօգտւթյունը.— VII գլխում ցույց եր տրվել, վոր հաճախարակչութեան դեպքում իզեալական լուծույթի մեջ բնակցող նյութերի բոլոր բաժինները մտնում են հաճախարակչութեան կոնստանտի արտահայտութեան մեջ, ճիշտ այնպես, ինչպես գաղաղին բնակցիայի դեպքում կոնստանտի արտահայտութեան մեջ մտնում են պարբիալ ճնշումները: Նույն ճանապարհով մոլար բաժինների ոգնութեամբ կարելի յե արտահայտել իոնների հաճախարակչութեանը լուծույթում, յեթե միայն ինարկե, խոտորումն իզեալական լուծույթներից այնքան մեծ չի, և կարելի յե այն արհամարել: Սակայն մոլար բաժինների փոխարեն սովորաբար ոգտվում են ելեկտրոլիտների մոլայնութեամբ՝ լուծույթում: Գշտաղին մոլայնութեանը՝ III-ը, դա 1000-գրամ մաքուր ջրի մեջ լուծված նյութի մոլերի թիվն է: Մովալային մոլայնութեանը՝ մեկ լիտր լուծույթում՝ պարունակված նյութի մոլերի թիվն է: Այն լուծույթների համար, վորոնց մոլայնութեանը 0,1-ից պակաս է՝ մոլայնութեան արտահայտութեան յերկու յեղանակներից ել ոգտվելը գործնականորեն բերում է նույն թվական արդյունքներին, քանի վոր մեկ լիտր ջուրը կշռում է մոտավորապես 1000 գրամ: X գլխում մենք պետք կունենանք գործադրելու ծավալային նորմալութեանը, վորը ցույց է տալիս լուծված նյութի եկվիվալենտն երի թիվը մեկ լիտր լուծույթում:

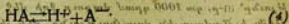
Կոնցենտրացիան արտահայտելու համար մոլայնութեանը (M) կարելի յե գործադրել փոխանակ մոլար բաժինների (N) այն պատճառով, վոր նորը լուծույթներում նրանք միմյանց համարյա համեմատական են:

Այսպես, ջրային լուծույթների համար,

$$N = \frac{m}{55,5 + m}$$
 յեթե $m = 0$ փոքր է, ապա III և IV մ լուծույթի մոտեցումը համարվում է ճշգրիտ, քանի որ $m = 55,5$ N:

Հետագայում, կոնցենտրացիան արտահայտելու համար, մենք կօգտվենք ինչպես ժառանգային, այնպես էլ կոնցենտրացիայի մոլայնությամբ, իսկ թե նրանցից վորի մասին կլինի խոսքը, կներև կոնտեկստից: Ավելի կոնցենտրացիայի լուծույթների համար խոտորումն իդեալականից ախտան մեծ է դառնում, վոր վաղ մոլար բաժիններով և վաղ էլ մոլայնությամբ լուծույթների եֆֆեկտիվ կոնցենտրացիան արդեն չի կարելի նշառությամբ քննարկել: Կարելի է նշել, վոր նատրիումի քլորիդի մեկ մոլը ապիս է իոնների յերկու մոլ և այդ հանգամանքը չպետք է մոռանալ, ոչնչայնի հաճախարումներից ուղղվելիս, ինչպես որինակ VII գլխում կարծրացման կետի անկման վերաբերյալ: (31) հաճախարումն է Որինակ՝ նատրիումի քլորիդի մեկ մոլար լուծույթի համար կարծրացման կետի անկումը մոտ յերկու անգամ ավելի մեծ կլինի, քան շաքարի մեկ մոլար լուծույթի համար:

Հետագայում մենք հաճախ պետք կունենանք ելեկտրոլիտի դեպքում աստիճանի մասին խոսելու: Այս արտահայտությամբ հասկանում են ելեկտրոլիտի բնականոր կոնցենտրացիայի այն մասը, վորը գտնվում է իոնական վիճակում: Ելեկտրոլիտի բնականոր կոնցենտրացիայի առկ հասկացվում է ելեկտրոլիտի մոլայնությամբ, հաշված այնպես, վոր իրեն թի ելեկտրոլիտը լուծույթում գտնվում է լիովին չդիսոցված մոլեկուլների ձևով: Կարգերություններն այստեղ հեշտ է հասկանալ թույլ թթվի դիսոցման հաճախարակչություն մի որինակով:

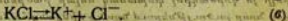


Եթե m_0 -ով նշանակենք թթվի բնականոր կոնցենտրացիան այն իմաստով, վոր քիչ առաջ նշվեց, իսկ α -ով դիսոցման աստիճանը կառանձնք՝

$$m_{HA} = (1 - \alpha)m_0 \quad (5)$$

$$m_{H^+} = m_A = \alpha m_0$$

Փորձ՝ ունեղ ելեկտրոլիտների դիսոցումը մեկնարկելու վաղպես հավասարակշռության յուրահասակ մի ձևով:—Արենիուսի և Ոստվալդի ելեկտրոլիտի դիսոցման սկզբնական թեորիայի համաձայն կալիումի քլորիդի լուծույթում պետք է գոյություն ունենա հաճախարակչություն՝



Նորը լուծույթների համար վորոնք իդեալական լուծույթներին

ավելի մոտ են, պետք է իրազացի լինել հետևյալ հարաբերություներ.

$$\frac{m_K + m_{Cl}}{m_{KCl}} = K, \quad (7)$$

Լուծույթի ելեկտրատարության թվերից (տես X գլուխ), կարելի չէ բավական էշտությունը վորոշել KCl -ի այն քանակություներ, վորը ներկա չէ զանգում խոնների ձևով և դրա հիման վրա հաշվարկել համասարակշռության կոնստանտն ըստ (7) համասարության Այս համասարեւոյ հաշված արդյունքները բերված են 27 աղյուսակում:

Աղյուսակ 27. Կալիումի քլորիդի դիսոցիացիայի կոնստանտներն ըստ ելեկտրատարության՝ Ոսկւայի և Ուորտոնի որոշումների համեմատ (տես 205 էջ)

Թափանցիւթ	Դիսոցիացիայի կոնստանտ
0,001	0,046
0,01	0,148
0,1	0,528

K -ի փոփոխումը չի կարելի վերագրել վոչ ելեկտրատարության ավալներից դիսոցիացիայի հաշվարկման սխալին, վոչ էլ նուսխիակ խտորաններն իզեալական լուծույթների ձրենքից: Պարող և թվայլ թե դա բացատրվում է նրանով, վոր խոնների կոնցենտրացիան մենք վորոշում ենք անմիջականորեն ելեկտրատարությանից, իսկ չդիսոցիացած աղի կոնցենտրացիան — աղի ընդհանուր կոնցենտրացիայի և խոնների կոնցենտրացիայի արբերությանից: Քանի, վոր չդիսոցիացած աղի կոնցենտրացիան փոքր է, ապա սխալը մեծանում է, վորի հսրիվ հավանական է, վոր կոնստանտի փոփոխությանի իրականում ավելի փոքր է, քան աղյուսակում ցույց տվածները: Սակայն ինչքան, վոր փորձը ցույց է տալիս, լուծույթում կարող են չդիսոցիացած մոլեկուլներ տոհասարակ չլինել և բնական է վոր (6) համասարակշռությանը չի կարող պոյության ունենալ: Այսպես, թե այնպես այս գլխում հետադաշում ընդունելու չենք, վոր $\alpha \cdot c \cdot f \cdot \gamma$ է ի կարգ լիտները $\alpha \cdot c \cdot f \cdot \gamma$ թում լրիվ դիսոցիացած են¹⁾):

Հետաքրքրական է նշել, վոր փորձական ավալները վորոնք Արենիուսին մղել են իր ելեկտրոլիտիկ դիսոցիացման թեորիան ձևակերպելու, իսկապես լրիվ դիսոցիացում էլին ցույց տալիս: Այսպես, որինակ, աղերի ֆլուիդական հատկությաները լուծույթներում, ըստ էության նրանց խոնների հատկությաներն են: Այնուհետև, յեթ յերևու տարբեր աղերի լուծույթները խառնվում են, սովորաբար ջերմական եֆֆեկտը փոքր է լինում: Այս հատկությանը սովորաբար անվանում են աղերի ջերմաշեղծության: Եթե լուծույթում չդիսոցիացած մոլեկուլ

¹⁾ Ուսեղ ելեկտրոլիտների մի քանակման մասին տես Լաուրը և Մոդերու J. Am. Chem. soc. 42, (1920) 1419.

և այնպես Մոդերու J. Phys. Chem. 28, (1924) 1113.

ներ ներկա լինելին, պետք է սպասելինք, վոր յերկու աղբրի լուծույթների միախառնումից նոր մոլեկուլներ կգոյանան: Մոլեկուլների ալպիսի գոյացումը պետք է ուղղեկցվեր չափելի շերտազան եֆֆեկտով: Ուսմեղ ելեկտրոլիտների առերեկույթական մոլեկուլար կոնտր լուծույթներում.— Ասոցված ու դիսոցված նյութերի առերեկույթական մոլեկուլար կշիռների վորոշման դժվարությունների մասին մենք խոսեցինք VII գլխում՝ ալպիսի լուծույթներին Հներիի որենքի անդործադրելիության կապակցությամբ: Սակայն շատ նոսր լուծույթներում, վորոնց մեջ դիսոցումը լրիվ է, կարելի չէ սպասել, վոր, որինակ, կարծրացման կետի անկման մեթոդով վորոշ նշանակութուն ունեցող արգյունք կստացվի: Որինակ՝ նոսր լուծույթներում, VII գլխում (9) հալմասարման միջոցով հալվարկած, քլոր-ջրածնի մոլեկուլար կշիռը մոտավորապես հալմասար է 19-ի Բայց այս յեղանակով ստացված մոլեկուլար կշիռը չի կարող համընկնել քլոր-ջրածնի համար՝ գոլորշու խտության հիման վրա հալվարկած մոլեկուլային կշռի հետ (ինչպես զա պետք է լիներ, յիթե նյութը զանվեր նորմալ վիճակում) այն պատճառով, վոր Հներիի որենքը նման լուծույթներին կիրառելի չէ:

Չազատիար ակտիվության մասին.— Այս գլխում արդեն ասվեց, վոր յիթե հալմասարակչության մեջ մասնակցում են իոններ, իզեալական լուծույթների դեպքում հալմասարակչության կոնստանտի արտահայտության մեջ պետք է մտնեն բեակցիայում մասնակցող իոնների մոլար բաժինները: Յեթե լուծույթը բավական նոսր է, մոլար բաժինների փոխարեն կարելի է ոգտվել ուղղակի մոլայնությունից: Սակայն միաժամանակ նշվեց, վոր ելեկտրոստատիկ ուժերի առկայնության շնորհիվ ելեկտրոլիտների լուծույթները, նույնիսկ ամենափոքր կոնցենտրացիաներում, պետք է իզեալականությունից նշանակելի խտորում ցույց տան: Վերջապես, մենք ըստ ամենայնի բավարար մի մեթոդ չունենք իոնների ձեվով ներկա զանվող ելեկտրոլիտի ակոսն եկզակտ կերպով վորոշելու համար: Այնուամենայնիվ, հակառակ բոլոր դժվարությունների, կա իոնի մի եֆֆեկտիվ կոնցենտրացիա, վորը մենք կարող ենք հաշվել, յիթե ձեռքի տակ բավական փորձնական ավյալներ ունենանք:

Ձեվակերպումները պարզեցնելու և իոնների հալմասարակչության մեջ անհայտ ֆակտորներով պայմանավորված դժվարությունները վերացնելու համար՝ Լույիսը մտցրել է ակտիվության գաղափարը: Իսնի ակտիվությունը ստանվանվում է վորպես իսնի ընդհանուր մոլայնությունը բազմապատկած փորձնական յեղանակով գտնված օսկման մի ֆակտորով, ակտիվության գործակցով: Իոնի շնորհանուր մոլայնությունն՝ ասելով հասկանում ենք նրա այն մոլայնությունը, վորը կստացվեր, յիթե լուծույթում ներկա զանվող բոլոր ելեկտրոլիտները, վորոնք պարունակում

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

Վերը մենք ավելիք ակտիվության գործակցի սահմանումն անհատական իոնի համար, սակայն իրականում ակտիվության գործակիցն անհատական իոնի համար չի կարելի վորոշել: Ելնկարույթաբ միշտ բազկացած և եկվիվալենտ քանակությամբ դրական և բացասական իոններից: այդ պատճառով փորձնական վորոշումները միշտ զույգ իոնների ակտիվություններն են ապրիտ:

Այս հանգամանքը, սակայն, վոչ մի անհրաժարություն չի ներկայացնում, վորովհետև հավասարակշռության կոնստանտի արտահայտության մեջ միշտ մտնում են միածամանակ, ինչպես դրական, այնպես և բացասական իոնների մոլայնությունները: Որինակ՝ ակտիվությունն արժաթի քլորիդի համար, վերը բերած դեպքում տրվում է՝

$(\gamma_{Ag^+} \cdot m_{Ag^+}) (\gamma_{Cl^-} \cdot m_{Cl^-})$ արտահայտությամբ:

m_{Ag^+} և m_{Cl^-} մեկ հայտնի յեն զատ-զատ, բայց ակտիվության գործակցի համար մենք գիտենք միայն γ_{Ag^+} և γ_{Cl^-} արտահայտությամբ: Այնուամենայնիվ գործնական նպատակների համար միայն այդ արտահայտությամբ նշանակություն ունի: Դրան համաձայն ակտիվության միջին գործակիցն արժաթի քլորիդի համար մենք վորոշում ենք հետևյալ հավասարումով:

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

և նույն կերպ վարվում ուրիշ էլեկտրոլիտների համար:

Աղյուսակ 28. Ուժեղ և թույլ էլեկտրոլիտների ակտիվության միջին գործակիցները ըստ մոլայնությունների համար

Ելնկարույթ	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4
KCl	0,965	0,926	0,899	0,815	0,764	0,712	0,644	0,597	0,569	0,571	0,581
Na Cl	0,966	0,928	0,903	0,821	0,778	0,732	0,678	0,656	0,670	0,714	0,779
Li Cl	0,965	0,927	0,901	0,819	0,779	0,756	0,725	0,757	0,919	1,174	1,554
HCl	0,965	0,928	0,904	0,829	0,796	0,766	0,757	0,810	1,019	1,320	1,762
KBr				0,8156	0,765	0,715	0,653	0,612	0,589	0,590	0,609
Na Br					0,779	0,737	0,696	0,687	0,732	0,823	0,933
Li Br					0,794	0,769	0,758	0,806	0,999	1,293	1,829
HBr			0,906	0,831	0,802	0,779	0,788	0,873	1,169	1,671	
KJ				0,820	0,775	0,730	0,678	0,649	0,646		

Երեկո- րդիւն	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4
N ₂ J					0,788	0,754	0,721	0,674			
KOH	0,965	0,927	0,901	0,815	0,772	0,739	0,723	0,743	0,888	1,041	
N ₂ OH		0,925	0,901	0,809	0,765	0,723	0,679	0,667	0,728	0,812	
Li OH			0,899	0,794	0,742	0,685	0,602	0,541	0,501	0,482	0,470
B ₂ Cl ₂			0,723	0,554	0,496	0,429	0,395	0,398			
Sr Cl ₂			0,729	0,571	0,512	0,465	0,437	0,449	0,638	1,083	
Ca Cl ₂			0,732	0,562	0,528	0,492	0,510	0,725	1,555	3,385	
K ₂ SO ₄			0,720	0,504	0,420	0,326	0,233				
N ₂ SO ₄			0,721	0,514	0,435	0,356	0,267	0,206	0,152		
Li ₂ SO ₄			0,722	0,522	0,447	0,380	0,306	0,267	0,250		

Այստեղ բերվում են ալկալիություն միջին գործակիցներն առանձին խոնների համար հալմաստահալության մեջ երկեպրոլիսը պետք է ամբողջովին դիտարկված համարել: Խոնի ալկալիությունը զանազան համար՝ նրա մոլայնությունը պետք է բազմապատկել ալկալիության միջին գործակիցով: Ուրեմակ՝ 0,1 մոլար N₂SO₄-ի ալկալիությունը հալմաստը է՝

$$(\gamma_{\text{mN}_2})^3 (\gamma_{\text{mSO}_4})^{-1} = (0,435 \cdot 0,2)^3 \cdot (0,435 \cdot 0,1)$$

Բայց տվյալները վերցրված են Հաբենզի կազմած աղյուսակից, ժողովրդական է Taylor Treatise on Physical Chemistry մեռնաբերվում New York, 1930.

Վերջին երկեպրոլիսի ալկալիությունը ստանալու համար հարկավոր է միայն նրա խոններից յուրաքանչյուրի մոլայնությունը բազմապատկել ալկալիության միջին գործակիցով և ստացված մեծություններից խոնական արտադրյալը սովորական հասնապարհով կազմել: Այսպես ուրեմակ, ոգտվելով 28 աղյուսակի տվյալներից զանազան բարեում՝ Բլորիդի ալկալիությունը 0,1 մոլար լուծույթում Բարեումի Բլորիդի ալկալիության միջին գործակիցը 0,1 մոլար կոնցենտրացիայի համար հալմաստը է 0,495, ուստի բարեումի Բլորիդի ալկալիությունը դեցիմոլար լուծույթում հալմաստը է՝

$$(0,495 \cdot 0,1) (0,495 \cdot 0,2)^3 = 0,000485$$

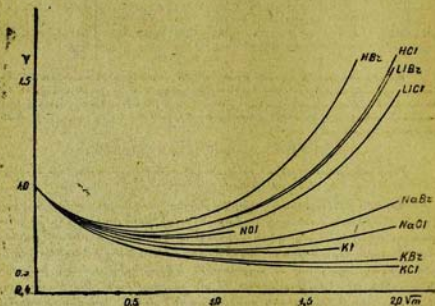
Ալկալիության միջին գործակիցներից ոգտվելը կարելի չէ լավագույն կերպով ցուցադրել որինակով: Հատկապես ուսանելի որինակ է հալմաստահալությունը քլոր-ջրածին գազի և նրա ջրային լուծույթի միջև: Այս հալմաստահալությունը կարելի չէ դիտել կամ վորպես քլոր ջրածին գազի լուծելիություն, կամ վորպես քլոր ջրածին պարփակ ճնշում ջրային լուծույթի վրա: Վերև ել ուզում է ընդունենք, յերկու դեպքումն էլ նա արտահայտվում է՝



հալմաստում: Յեվ հալմաստակալության պայմանը վերջվում է հետևյալ հարաբերությամբ:

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

Այստեղ ուղիղ փակագծի մեջ գրած արտադրյալը հալմաստում $[H^+][Cl^-]$ է, զոր խոսքը վերաբերում է իոնների ակտիվությանը:

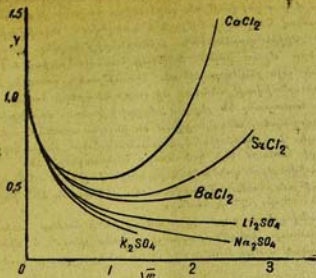


Նկ. 68. Ակտիվության գործակցի կախումը (m) մոլայնությունից:

K-ի արժեքը C 25° -ում (տես այս գլխի 5 խնդիրը) հալմաստ է $4,5 \cdot 10^{-7}$ -ի, դիցուք՝ պահանջվում է գտնել քլոր-ջրածնի պարցիալ ճնշումը իր $0,1$ ռ լուծույթի վրա: Քլոր-ջրածնի $0,1$ ռ լուծույթի համար ակտիվության միջին գործակցի արժեքը 28 աղյուսակից հալմաստ է $0,796$ -ի: Մտանում ենք՝

$$p_{HCl} = K [H^+][Cl^-] = 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot (0,0796)^2 = 2,85 \cdot 10^{-8} \quad (14)$$

V գլխում նշված պայմանի համաձայն p_{HCl} արտահայտվում է առանձին բանաձևով:



Նկ. 69. Հողալուծական մետաղների քլորիդների և ալկալական մետաղների սուլֆատների ալիալուծյալն գործակիցները:

Ալիալուծյալն գործակիցներն ելեկտրոլիտների խառնուրդների համար Հիպոթեզի ամենատպալի իրենցի ալիալուծյալն գործակիցի մասին. — Յերբ գործը ելեկտրոլիտների խառնուրդներին և զալիս ալիալուծյալն միջին գործակիցները կորցնում են իրենց ընդհանուր գործադրելիությունը: Թեև ալիալուծյալն միջին գործակիցներն այստեղ ևս այն մեծություններն են, վորոնց գիտենալը անհրաժեշտ և գործնական հաշվումների համար, սակայն այժմ մենք պետք և նրանց նորից վորոշենք և արժեքներն աղյուսակների մեջ ամփոփենք յուրաքանչյուր աղի համար մյուս բոլոր աղերի հնարավոր կոմբինացիաներից յուրաքանչյուրի ներկայությամբ: Միանգամայն ակնահայտ և, վոր այդ խնդիր գործնականորեն իրականալի չե, թեև ներկայումս արդեն շատ տվյալներ կան, վոր այս նպատակի համար կարելի չի գործադրել:

Նոսր լուծույթների համար (0,1 մոլարից պակաս) հնարավոր և յեղել խուսափել այդ դժվարություններից մի սրամիտ հիպոթեզի ոգնությամբ՝ անհատական իոնների ալիալուծյալն գործակիցների մասին: Լուծույթն անվերջ նոսրացնելիս, յուրաքանչյուր իոնի ալիալուծյալն գործակիցը ձգտում և մեկի Մակ-Ինեսը այն միտքն և հայտնել, վոր կալիումի քլորիդում կալիում և քլոր իոնները՝ համարյա հավասար էլիոններ և շարժունակություն ունենալով, պետք և հավասար ալիա-

վության գործակիցներ ունենան բոլոր կոնցենտրացիաներում: Յեթե ընդունենք, վոր ալտիվության գործակիցը հայտնի չե վորևե մեկ իոնի համար, դրանով հարմարություն և ստեղծվում ալտիվության գործակիցների միջին փորձնական արժեքներից հաշվել ալտիվության գործակիցները մյուս բոլոր իոնների համար: Լյուիսը և Բենդեյլը ¹⁾ Մակ-Իննեսի այս յենթադրության նշույթովն ստուգել են հաշվելով իոնների ալտիվությունները մի շարք զեպերի համար և այդպիսով նրանք հաստատել են յերկու եմպիրիկ կանոն, վորոնք համեմատյալապես մոտավորապես, արդարացիվում են ինչպես առանձին ելեկտրոլիտների, այնպես և կլեկտրոլիտների խառնուրդներ պարունակող նոսր լուծույթների համար: Այս կանոնները հետևյալներն են.

1. Ալտիվության գործակիցները նույն վալենտյն ունեցող իոնների մեծամասնության համար մոտավորապես միևնույնն են՝ ինչպես որինակ, Cl^- -ի, Na^+ -ի, Ag^+ -ի համար:

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

Լուծույթի իոնական ուժն ըստ սահմանման հաճապ է լուծույթում ներկա գտնվող բոլոր իոնների ընդհանուր մոլայնության զուգարի կեսին՝ բազմապատկած համապատասխան իոնների վալենտի քառակուսով: Յեթե Z -ով նշանակենք իոններից յուրաքանչյուրի վալենտը՝ իոնական ուժը μ վերաբերում է

պարզ լուծույթում $\mu = \frac{m_1 Z_1^2 + m_2 Z_2^2 + \dots}{2}$ (15)

հավասարումով, m -ը իոնների Z -ի ինգրանտները վերաբերվում են առկա իոնների քանակներին: Այսպես, իոնական ուժը նաարխումի քլորիդի պես յերկու միավալենտ իոններից բաղկացած աղի համար հավասար է նրա մոլայնության իոնական ուժը 0,1 մոլար մազնեղիում քլորիդի համար հավասար է 0,3-ի, 0,1 մոլար մազնեղիումի աուլֆատի համար 0,4-ի: Այստեղից յերևում է, վոր անհասանկան աղերի լուծույթների համար իոնական ուժը հավասար է լուծույթի մոլայնությանը բազմապատկած մի կոնստանտով, վորը յերկու միավալենտ իոններից կազմված աղի համար հավասար է 1-ի, մեկ յերկվալենտ և երկու միավալենտ իոններից բաղկացած աղի համար 3-ի և յերկու յերկվալենտ իոններից բաղկացած աղի համար՝ 4-ի: Յեթե լուծույթում ներկային մի քանի աղերը աղեր, լուծույթի իոնական ուժը հավասար է անհատական իոնների իոնական ուժերի գումարին: γ -ի մոտավոր արժեքները

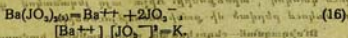
¹⁾ Thermodynamics, New York, 1923, ևս առաջին թարգմանությամբ՝ Льюис и Рендалл, — Химическая термодинамика — Ленинград 1936.

տարբեր վալենտով իոնների համար, յերբ իոնական ուժերը տարբեր են, արվում են 29 աղյուսակում:

Աղյուսակ 29. Ամնասական խոնների ակտիվությունը գործակիցները (մեզավոր) իոնական ուժի (μ) զանազան նշանակությամբների համար

	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1
Միավալենտ իոններ	0,98	0,92	0,89	0,85	0,80
Ցերկվալենտ իոններ	0,77	0,58	0,50	0,40	0,30

Ամնասական իոնների ակտիվության գործակիցներից որոշվելու նկատմամբ կարելի չե ցուցադրել հաշվելով դժվար լուծելի աղի լուծելիությունը այլ երկարությունների լուծույթներում: Որինակ՝ բարիում յոդատի լուծելիությունը ջրում C 25°-ում մոտավորապես հավասար է $8 \cdot 10^{-4}$ մոլի մեկ լիտրում: Հավասարակշռությունն այս դեպքում հետևյալն է.



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

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

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

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

ուստի

$$m = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ մոլ/լիտր}$$

Այսպես ուրեմն այս դեպքում բարիումի յոդատի լուծելիությունը ավելանում է: Մյուս կողմից բարիումի նիտրատի լուծույթում բարիումի յոդատի լուծելիությունը փոքրանում է:

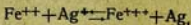
ուսի յողատի լուծելիությունը համանուն իոնի ազդեցության պատճառով կնվազի: Դիցուկ թե բարբիումի նիտրատի 0,03 մոլար լուծույթ ունենք: Այն ժամանակ իոնական ուժը հավասար է 0,09, վորտեղից ըստ 29 ապրուսակի՝ ալկալիության գործակիցները հավասար են բարբիում-իոնի համար 0,32 և յողատ-իոնի համար 0,81-ի: Տեղադրելով այս մեծությունները ստանում ենք՝

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

$$m = 2,33 \cdot 10^{-6} \text{ մոլլիտր}:$$

Յեթե բարբիումի քլորիդի լուծելիության հաշվումը տարբեր զեղքերի համար ըստ 29 ապրուսակի կատարելու փոխարեն, լուծելիությունը այդ զեղքերի համար փոքնակա՞ն յեղանակով վորոշենք, ապա զնալով հակառակ ուղղությամբ մենք կարող ենք հաշվել 29 ապրուսակում գտնվող 7 արժեքները: Ճիշտ այդ յեղանակով դառնված են ապրուսակում բերված մի քանի մեծությունները:

Ռեֆրակցման-բեզուկցման բեակցիտման հաճախակցությունը իոնների միջև: Չորպես որինակ այս ախլի հավասարակշռության, ուսումնասիրենք արծաթ-իոնի բեղակցման բեակցիտան յերկվալենտ յերկաթ-իոնով:



$$\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}] [\text{Ag}^{+}]} = K;$$

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

$$\frac{1/2}{[\text{Ag}^{+}]} = 10;$$

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

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

Ալկալիության գործակիցը յերբեմն անվանում են դիսսոցիացիայի աստիճան: Սակայն այդ չպետք է չփոթել իսկական դիսսոցիացիայի աստիճանի հետ, վորը սովորաբար

մենք նշանակում ենք Σ տառով, Յեթե վորեն ելեկտրոլիտ շրի հետ իդեալական լուծույթ տար, ապաիվության գործակիցը հաճախար կլինեն իսկական գիտոցման աստիճանին: Ուստի ելեկտրոլիտների համար, անվերջ նոսրացման դեպքում, ինչպես Σ , ունի և γ -ն հաճախար են 1-ի: Ավելի կոնցենտրացիոն լուծույթների համար γ սովորաբար մեկից խիստ տարբերվում է, ինչ վոր ակներև է դարձնում, վոր ալատեղ շեղումն իդեալականությունից շատ մեծ է, քանի վոր ուստի ելեկտրոլիտների համար Σ միշտ էլ մոտ է մեկին: Սակայն մենք ցույց կտանք, վոր թույլ ելեկտրոլիտների դեպքում γ -ի մեծությունն ինչպես վերջինս վերը սահմանվեց կարող է Σ -ին շատ մոտ լինել:

Լուծույթի հաճախարկությունը յեղիւ կարծ աղերի հետ.— Այստեղ կարելի է ուսումնասիրել նաև ախպիսի մի դեպք, յերբ լուծույթը հաճախարկության մեջ է յերկու կարծ աղերի հետ:

Դիցուկ ունենք մի լուծույթ, վոր B^+ ընդհանուր իոն ունեցող BA_1 և BA_2 յերկու կարծ աղութալույծ աղերի հետ դեպման մեջ է: Աղերից յուրաքանչյուրն ունի լուծելիության իր արտադրալը՝

$$\begin{aligned} [B^+][A_1^-] &= K_1, \\ [B^+][A_2^-] &= K_2, \end{aligned}$$

Բանի վոր B^+ -ի ապաիվությունը յերկու աղերի համար նույնն է, ապա վերոհիշյալ հաճախարումներից B^+ -ն արտաքսելով կստանանք

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

Այս հաճախարումից կարելի է ոգտվել որինակ մի դժվարալույծ աղ նտարիումի կարընատով մշակելիս կարընատի վերածվելու աստիճանը հաշվելու համար:

Դրայ-Հյուկկելի սետալումը.— Վերջին տարիների ընթացքում ֆիզիկոքիմիկոսները նշանակալի ուշադրություն են նվիրել Դրայ-Հյուկկելի՝ ուստի ելեկտրոլիտների թեորիային: Դրայ և Հյուկկելը կինետիկ թեորիան և ելեկտրոստատիկ պոտենցիալի ուսմունքը կիրառել են ուստի ելեկտրոլիտների լուծույթներին: Նրանց ստացած արդյունքները մաթեմատիկական ֆիզիկայի փայլուն հաղթանակ է հանդիսանում: Նրանց թեորիան արդարացնում է իոնների վարքի վորակական պատկերն ուստի ելեկտրոլիտների լուծույթներում, վորը մենք վերը սովինք: Այդ թեորիան, ինչպես կինետիկ թեորիայի բոլոր կիրառումները, տուգում չթույլատրող յենթադրություններից ազատ է միայն սահմանային պայմանում, վորն ալատեղ համարպատասխանում է անսահման նոսրացմանը: Ավելի կոնցենտրացիոն լուծույթների համար անհրաժեշտ

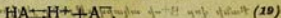
և յնթադրություններ անել իոնների եֆֆեկտիվ արամագծի և, ուսեղ ելեկտրոստատիկ դաշտերի ազդեցության տակ, ջրի դիէլեկտրիկ կոնստանտի փոփոխման վերաբերյալ: Գործնական տեսակետից Դրբայ-Հյուկկելի Թեորիայի ամենախոշոր արժեքը կայանում է նրանում, զոր նա մի հավասարում է օգտիս առանձին իոնների ակտիվության գործակիցները լուծութիւններում փոքշելու համար: Այս հավասարումը հետևյալն է՝

$$\log \gamma = -K_2 \sqrt{\mu} \quad (18)$$

գորտեղ γ իոնի քիցն է իսկ μ ՝ լուծույթի ընդհանուր իոնական ուժը K_2 -ն C 0° -ում հավասար է $0,489$, 25° -ում՝ $0,504$ -ի, Սա մի յերեկելի Թեորական վազերացում է ընձեռում Լյուիսի և Ռինգելի փորձնական ճանապարհով՝ ստացած անհատական իոնների ակտիվությունների ընդհանրացման:

Շատ հեղինակներ իոնների ակտիվությունները Դրբայ-Հյուկկելի Թեորիայի տեսակետով քննելիս մոլայնության փոխարեն գործ են ածում՝ ճաղաչային կոնցենտրացիա C_i և համապատասխան ակտիվությունները նշանակում են i -ով, γ -ի փոխարեն:

Թույլ ելեկտրոլիտներ:-- Դրանք մի արդի հավասարակշռություն, զորի ներկայացուցիչը քաջախական Թթվի դիսոցումն է՝



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

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

Յեթն կոնցենտրացիաների փոխարեն մենք տեղադրենք նրանց նշանակությունները (5) հավասարումից և համապատասխան պարզեցում կատարենք կատանանք Ոստվադի նոսրացման որենքը՝

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

X գիտում մանրամասնորեն նկարագրած յեղանակով՝ ելեկտրատարության տվյալներից մենք կարող ենք հաշվել α Յեթն այդ կոտարված է, քաջախական Թթվի դիսոցման կոնստանտի համար ստացվում են 30 աղյուսակում բերված արժեքները: Դիսոցման կոնստանտի անփոփոխությունը $1,0$ մոլարից ցածր կոնցենտրացիաների համար, յերր լուծույթների խտությունն իզոտրականությունից աննշան է, արդարացնում և այն կարծիքը, թե իբրեք փոշ-իոնացած մոլեկուլների և իոնների միջև գոյություն ունի հավասարակշռություն:

Աղյուսակ 30. Գիտացման քաղի դիտարկման կոնստանտ C 20°-ում

Մոլային թիվ	K. 10°
1,0	1,40
0,35	1,76
0,15	1,81
0,001	1,84

Այս աղյուի նյութերը առաջել են թույլ և լեկտրոլիտներ անունը, վորովհետև բոլոր դեպքերում, բացի շատ ուժեղ նոսրացումներից նրանց դիտարկումը համեմատաբար փոքր է:

Ելեկտրատարության հիման վրա հաշված դիտարկման կոնստանտները մի քանի ելեկտրոլիտների համար բերված են 31 աղյուսակում:

Աղյուսակ 31. Գիտացման կոնստանտները.

Թ Թ ա լ ն ե ր	K	Թ Թ ա լ ն ե ր	K
HCOOH	$2 \cdot 10^{-3}$	H ₂ PO ₄ ⁻	$2 \cdot 10^{-11}$
CH ₂ COOH	$1,8 \cdot 10^{-3}$	HP ₂ O ₄ ⁻	10^{-11}
C ₂ H ₂ COOH	$1,3 \cdot 10^{-3}$	HCl	$1,8 \cdot 10^{-9}$
C ₆ H ₅ COOH	$6 \cdot 10^{-3}$	H ₂ BO ₃	$6 \cdot 10^{-10}$
Cl ₂ CH ₂ COOH	$1,6 \cdot 10^{-3}$	C ₂ H ₅ OH	10^{-10}
HC ₂ O ₂	$3,5 \cdot 10^{-1}$	Հ ի մ ք ե ր ի	
HC ₃ O ₂	$5 \cdot 10^{-11}$		
C ₃ PO	$\cdot 10^{-3}$	NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
		C ₆ H ₅ NH ₂ OH	$5 \cdot 10^{-10}$

Հետազոտում ցննարկվելիք թույլ ելեկտրոլիտները գլխավորապես թթուներ և հիմքեր են, վորոնց դիտարկման հետևանքով մեկ մոլեկուլից դուրսանում է միայն յերկու իոն: Այսպես որինակ, թույլ յերկհիմն թթվի դիտարկման դեպքում մենք կուսումնասիրենք միմիայն մեկ ջրածին իոնի դիտարկումը: Ընթերցողը կարող է հետաքրքրվել, թե զոյում թյուն ունեն ելեկտրոլիտներ, վորոնք ընկնում են մեր կլասիֆիկացիայի յերկու խմբերի՝ ռուժեղ և թթույլ՝ ելեկտրոլիտների միջև: Մի քանի աղյուի նյութեր հայտնի յեն, սակայն միջանկյալ դեպքերն ավելի սակավ են պատահում, քան այդ կարելի յեր սպասել:

Փոխադարձությունն ազատ եմերգիայի յեկ ալոիվուրյան միջևի— V գլխում մուրա ազատ եներգիան կապվեց պարզիալ ճնշման հետ զադային վերահում(27) հավասարման միջոցով: Նման մի հավասարումով իոնի ազատ եներգիան լուծույթում կապվում է ալոիվուրյան հետ: XI գլխում մենք կտանք այդ հավասարումը, վորպես ալոիվուրյան զադափարի սահմանում: Այդ հավասարումը նույն է ինչ վոր V գլխի (27) հավասարումը, բացի այն վոր նրանում պարզալ ճնշման տեղ դրված է իոնների ալոիվուրյունը: Այդ հավասարումը հետևյալն է՝

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

վորտեղ C կոնստանտի մեծությունը կարելի յե ընտրել կամայաբար

հարմարեցնելով այն ստանդարտ վիճակի հետ ինչպես այդ բացատրված է V գլխում:

Անփոփոխյալ գործակցի յեղ գիտացման իսկական աստիճանի մոլային էնթալպիայի քայլ ելեկտրոլիտների համար մեծ լուծույթներում— իդեալական լուծույթը կարելի չէ սահմանել վորպես մի լուծույթ, վորի մեջ ինքնդիֆուզիայից յուրաքանչյուրի ակտիվությունը հավասար է նրա մոլայնություն: Կարելի չէ իդեալականի մոտիկ վարք սպասել թույլ էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթներում, քանի վոր այստեղ իոնների կոնցենտրացիաներն արտակարգ կերպով փոքր պետք է լինեն, իսկ իոններն են հատկապես, վոր իրենց էլեկտրական լիցքերի շնորհիվ առաջացնում են ամենաուժեղ շեղումն իդեալականությունից: Չգիտացված մոլեկուլները նոսր լուծույթներում նկատելի շեղում ցույց չեն տալիս իդեալականությունից:

Թույլ թթվի գիտացման համար, որինակ, մենք կունենանք հետևյալ հավասարակշռությունը



Հավասարակշռության մեջ



Լուծույթում դանդող զանազան տեսակ մասնիկների մոլայնությունները վորոշվում են հետևյալ կերպ՝ $(1-\alpha) m_0$ չգիտացված մոլեկուլների համար և αm_0 իոններից յուրաքանչյուրի համար:

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

$$\begin{aligned} \bar{F}_{HA} &= [(1-\alpha)m_0] C + T \\ \bar{F}_H^+ &= RT \ln (\alpha m_0) + C, \\ \bar{F}_A^- &= RT \ln (\alpha m_0) + C. \end{aligned} \quad (25)$$

Ելեկտրոլիտի լրիվ ազատ եներգիան լուծույթում մեկ մոլի համար հավասար է տարբեր տեսակի մասնիկների ազատ եներգիաների դումարին՝

$$F = (1-\alpha) \bar{F}_{HA} + \alpha \bar{F}_H^+ + \alpha \bar{F}_A^-. \quad (26)$$

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

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

Իսկ յեթե մենք թույլ էլեկտրոլիտի ակտիվությունը վորոշենք այնպես, ինչպես արինք ուժեղ էլեկտրոլիտների համար, այսինքն, հա-

վառարեցնելով այն իր իոններին ակտիվությանը, մենք պետք է ստանանք՝

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

Կամայաբար վերցրած կոնստանտը C' յերկու հալասարումների համար էլ պետք է ընտրվի միևնույն յեղանակով: Այսպիսով մենք տեսնում ենք, զոր իզեալական լուծույթի համար (27) և (27a) հալասարումները պետք է նույնը (իզենտիկ) լինեն: Թույլ ելեկտրոլիտի դեպքում ակտիվության գործակցի վերաբերյալ, առանց զգալի ախալի, կարելի յե ոգտվել գիսոցման աստիճանով, իսկ, այս դեպքում, ինչպես ասվեց՝ գիսոցման աստիճանը կարելի յե վորոշել բավական ստույգ կերպով: Այս հանգամանքի շնորհիվ ակտիվության գործակցով ոգաբովում են գլխավորապես ուժեղ ելեկտրոլիտների դեպքում, վորոնց համար գիսոցման աստիճանը, նույնիսկ յեթե մենք կարողանայինք վորոշել այն, մեղ վոչինչ չեր կարող սար:

Ալեկտրոլիտների նոսր լուծույթների կարծրացման կեսը յեղ ակտիվության գործակցիցը.— կարծրացման կետի անկումը ջրային նոսր լուծույթների համար տրվում է՝

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

հալասարումով:

Եթե m_0 թույլ ելեկտրոլիտի մոլայնությունն է, ապա լուծույթում գտնվում է $(1-x)m_0$ մոլ չգիսոցված ելեկտրոլիտ և $2xm_0$ մոլ իոններ: Հետևաբար ընդհանուր մոլայնությունը հալասար կլինի $(1+x)m_0$: (28) հալասարումը կդառնա՝

$$\Delta T = 1858 (1+x)m_0. \quad (29)$$

Իր ժամանակին Վանտ-Հոֆթը նկատել էր ելեկտրոլիտների լուծույթների կարծրացման աննորմալ անկումը: Միևնույն կոնցենտրացիայով ելեկտրոլիտի և զոչ ելեկտրոլիտի լուծույթների կարծրացման կետերի անկումների հարաբերությունը նա նշանակել է i տառով: Այս մեծությունը ստացել է Վանտ Հոֆթի գործակից անունը, վորը ըստ (29) արտահայտության հալասար է՝

$$i = 1 + x \quad (30)$$

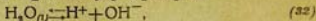
Սակայն այս հարաբերություններն իրավացի յեն միայն թույլ ելեկտրոլիտների նոսր լուծույթների համար: Ուժեղ ելեկտրոլիտների համար մենք պետք է տեղադրենք ակտիվության գործակցիցը: Այն ժամանակ րինար ելեկտրոլիտների շատ նոսր լուծույթների համար հալասարումն ստանում է հետևյալ տեսքը¹⁾

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

¹⁾ Այս հալասարումն արտածումը տես Lewis a Randall, Thermodynamics.

Համասարակողություններ, վերաց մեջ մասնակցում են քիմիական ռեակցիաների վարպետ ելեկտրոլիտները—Այս դիտում մենք մինչև հիմա ջուրը դիտում ենք ինքն իրար հետ միասին լուծիչ, բայց և այնպես, թույլ թթուների կամ հիմքերի աղերի ներկայությամբ, ջրի դիտողումը ստանում է շատ մեծ նշանակություն:

— Ջուրը դիտողվում է ըստ հետևյալ համասարման



Ջրի դիտողման կոնստանտի արտահայտության մեջ ջուրը նկատվում է վորպես մաքուր հեղուկ: Այս յենթադրությունը լիապես արդարացի է, յեթե վորեւէ այլ նյութեր բացակայում են: 25° տեմպերատուրում K_w -ի նշանակությունը մոտավորապես 10^{-14} է: Սա նշանակում է, վոր այն դեպքում, յերբ ուրիշ իոնների ներկա չեն՝ ջրածին և հիդրօքսիլ իոնների ակտիվություններն առանձին-առանձին համասար են 10^{-7} -ի, վորովհետեւ դրական և բացասական իոնները պետք է համասար քանակություներով ներկա լինեն: Քանի վոր 0,001 մոլայինություներից ցածր ամեն կոնցենտրացիայի համար է կարելի է յե ընդունել համասար մեկի, ապա 10^{-7} ներկայացնում է ջրածնի և հիդրօքսիլի դրամ-իոնների խեղական թիվը 1000 դրամ ջրում: Փրամ-իոն ասելով հասկանում ենք դրամներով արտահայտված իոնի մոլեկուլար կշիռը: Այսպես, որինակ, հիդրօքսիլի մեկ դրամ-իոնը համասար է 17,008 դրամ: Թթուների և հիմքերի բնորոշ հատկությունները կախված են՝ նրանց լուծույթներում դիտողման հետեանքով գոյացած ջրածին և, համապատասխանորեն, հիդրօքսիլ իոններից: Այս պատճառով ջուրը պետք է վարվի և՛ վորպես թթու և՛ վորպես հիմք: Սակայն մաքուր ջուրն այնքան քիչ է պարունակում և՛ մեկ և՛ մյուս իոնները, վոր զգալի կերպով չի դրսեվորում վեչ թթու վեչ հիմնային հատկություններ:

Շատ փոքր թվերը 10^{-14} բացասական աստիճանով արտահայտելու յեղանակը մի քիչ անհարմար կթվա միայն մինչև սովորությունը դառնալը: Սակայն նշանակման այս բացը լրացնելու նպատակով ջրօրենսսերը ջրածնի իոնի կոնցենտրացիայի համար մացրել է pH մեծությունը: $\text{pH} = -\log m_{\text{H}^+}$ ջրածին-իոնի կոնցենտրացիայի բացասական լոգարիթմն է: Այս նշանակումով լայնորեն ոգտվում են ֆիզիկո-քիմիայի հետ առնչություն ունեցող դիտություններում:

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

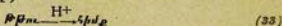
32 աղյուսակը տալիս է աղաթթվի և նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթների տարբեր կոնցենտրացիաներին համապատասխանող pH, $[\text{H}^+]$ և $[\text{OH}^-]$ նշանակությունները: Ինչպես թթու, այնպես էլ հիմնային լուծույթների կոնցենտրացիաներն ընդգծված է բնութագրել $[\text{H}^+]$ -ի համապատասխան նշանակություներով:

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

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

միանգամայն ճիշտ լինեն, հաբկավոր և միայն (H^+) սիմվոլը մեկնաբանել վորպես ակտիվություն՝ հավասարակշռության պայմանները արտահայտող հավասարումների մեջ և վորպես մոլայնություն՝ ստյուխիոմետրական հարաբերությունների մեջ: Վորպես ստյուխիոմետրական փոխհարաբերությունների որինակ՝ լուծույթներում մենք կնշենք հետևյալ ֆակտը. լուծույթում բոլոր զրական իոնները ընդհանուր մոլայնությունը միշտ պետք է հավասար լինի բացասական իոնների ընդհանուր մոլայնության: Այս հավասարությունը պարզապես լուծույթի չեղոքության պայմանն է, վորը ելեկտրոքեմիական բոլոր տեսությունների հիմնական նախադրյալն է հանդիսանում:

Աղբյւրն ընդհանրապես ուժեղ ելեկտրոլիտներ են, ուստի պետք է ընդունել, վոր նրանք լուծույթներում լրիվ դիսոցված են: Աղը կարելի է սահմանել, վորպես մի նյութ, վորը լուծված վիճակում գոյացնում է վորևէ դրական իոն, բացի ջրածնի իոնից և վորևէ բացասական իոն, բացի հիդրոքսիլ իոնից: Վորպես սահմանում, վորը կիրառելի է յետո՛ւ միայն ջրային լուծույթներին, այլ և լուծույթներին այլ լուծիչներում, կարող ենք ասել, թե թթուները նյութեր են, վորոնք ջրածին իոններ են անջատում իրենցից, իսկ հիմքերը նյութեր են, վոր միանում են ջրածին իոնների հետ: Թթվի և հիմքի միջև յեղած փոխհարաբերությունը կարելի է արտահայտել հետևյալ սխեմայով՝).



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

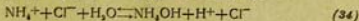
Թույլ բրուներից յեվ բույլ հիմքերից գոյացած աղերի հիդրոլիզը. Ուժեղ հիմքերից և թույլ թթուներից գոյացած աղերի լուծույթները ցույց են տալիս ալկալային ռեակցիա: Քանի վոր ալկալային ռեակցիան ցուցում է ազատ հիդրոքսիլ իոնների ներկայությունը, պարզ է, վոր այդ իոնները լուծույթում պետք է գոյանան ջրից:

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

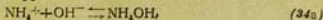
³⁾ Brönsted. Zeit. physik. Chem 108,192 (1924).

տալիս: Բացասարությունը միանգամայն նման է վերը բերածին, այն տարբերությամբ միայն, վոր այստեղ ջրածին և հիդրոքսիդ իոնները փոխանակվում են իրենց գերերով:

Հիդրոլիզի տիպական սեակցիա յն հետևյալը՝



Այս սեակցիայի ելությունը յերևում է հետևյալ քիմիական հավասարակշռությանից՝



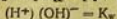
վորը կապված է ջրի զիտոցման հավասարակշռության հետ [հավասարում (32)]:

Այլ հիդրոլիզի հավասարակշռությունը հեշտ է հաշվարկելու Ուսուցիչներինք այժմ ուժեղ հիմքից և թույլ թթվից գոյացած BA աղի գեղձրը հավասարակշռության մեջ լուծույթում, բացի ջրից, ներկայեն BA^+ , OH^- իոնները և չզիտոցված HA թթուն: Մենք ունենք հետևյալ հավասարակշռությունը:



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

այլ և ջրի զիտոցման հավասարակշռությունը՝



Թող m_0 ներկա աղի ընդհանուր մոլայնությունը լինի (հաշված այն յինթադրությամբ, վոր ամբողջ աղը գտնվում է չզիտոցված մոլեկուլների ձևով): Այն ժամանակ հիդրոլիզի [աստիճանը h վորոշվում է հետևյալ հավասարումով՝

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

$$\text{ըստ վորում՝} \quad (1-h)m_0 = (\text{A}^-). \quad (37)$$

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

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

$$\text{կամ} \quad \frac{h^2 m_0}{1-h} = \frac{K_w}{K_A}. \quad (39)$$

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

$$\frac{h_2 m_0}{1-h} = \frac{K_w}{K_B}. \quad (40)$$

Ինչպես յերևում է հիդրոլիզի յենթարկված աղի հալաբերական բաժինը յերկու դեպքումն էլ պետք է աճի լուծույթի նոսրացման հետ։ Այն դեպքում, յերբ աղը զոյացել է թույլ թթվից և թույլ հիմքից, հիդրոլիզի աստիճանի համար ստացվում է մի քիչ տարբեր արտահայտություն։

Թթվի և հիմքի դիսոսցման հավասարակշռությամբ պայմանները, համապատասխանորեն, արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$\frac{(\text{HA})}{(\text{A}^+)} = \frac{(\text{H}^+)}{K_A}, \quad (41)$$

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

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

$$\frac{(\text{HA})}{(\text{A}^+)} \frac{(\text{BOH})}{(\text{B}^+)} = \frac{K_W}{K_A K_B}. \quad (43)$$

Այս դեպքում հնարավոր են հիդրոլիզի յերկու աստիճաններ, վորոնք վորոշվում են հետևյալ հավասարումներով՝

$$h_A m_0 = (\text{HA}), \quad (44)$$

$$h_B m_0 = (\text{BOH}). \quad (45)$$

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

$$(\text{H}^+) + (\text{HA}) = (\text{OH}^-) + (\text{BOH}). \quad (46)$$

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

$$(\text{HA}) = (\text{BOH}), \quad (46a)$$

$$կամ \quad h_A^- = h_B^+, \quad (47)$$

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

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

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

Ուժեղ թթվից և թույլ հիմքից դոյացած աղի լուծույթի ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան արվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$(H^+) = h\pi_0, \quad (49)$$

Ուժեղ հիմքի և թույլ թթվի աղի լուծույթի համար ունենք՝

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

Հիմքի բառայումը յերկու քրուճերի միջևով— Այս պարբերմն առաջնորում կարևոր նշանակություն ունեցող հարց է համարվել Քանի զոր աղերն ուժեղ կերպով դիտարկված են, ապա հարցի լուծումը հանգում է յերկու թթուների դիտարկման աստիճանները դանելուն, յերբ նրանք ներկա չեն միասեղ և զորոշ քանակությամբ հիմքի հետ միասին: Այս դեպքի համար մենք ունենք հետևյալ ստյոխիոմետրական հարաբերությունը.

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

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

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

Թթուների դիտարկման համար (35a) հավասարման հիման վրա ունենք

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

$$(H^+) = \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2} K_2, \quad (53a)$$

և

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

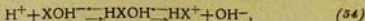
$$(A_2^-) = \alpha_2 m_2, \quad (53a)$$

զորտեղ m_1 և m_2 առաջին և համապատասխանորեն, յերկրորդ թթվի ընդհանուր մոլայնություններն են լուծույթում:

Իերած հավասարումներից կարելի չէ հեշտությամբ արտաքսել (H^+) , (A_1^-) և (A_2^-) և այնուհետև α_1 -ի ու α_2 -ի նշանակությունները կարելի չէ դանել, յեթե հայանի չեն (B^+) -ի, K_1 -ի և K_2 -ի թվական նշանակությունները: Յերկու հիմքերի միջև մեկ թթվի բաշխման հարցը հանգում է՝ հաշվարկման նույն յեղանակով յերկու հիմքերի դիտարկման աստիճանները դանելուն:

Ամճառեք Ելաքեր— Մի քանի նյութեր ունեն ինչպես թթու,

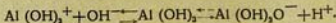
ախպես եւ հիմնային հատկութիւններ: Այսպիսի նյութերի դիտարկումը կարելի յն պատկերացնել հետևյալ համասարուժներով



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

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

Նման ելակարգիւնների տիպական որինակ ե ալլումինիումի հիդրօքսիդը՝



Զանազան տեսակի մասնիկների եքզակտ ֆորմուլաները հնարավոր չեն վորոշել, վորովհետեւ նրանց հիդրատացման աստիճանը հայտնի չեն: Ակնահայտ ե վոր, ջրի դիտցման համասարակշռութիւնն զոյութիւնն շնորհիվ, ամֆոտեր նյութը կամ ամֆոլիտը չի կարող փոքր ի շատեւ նշանակալի աստիճանով ցույց տալ միաժամանակ ե թթու ե հիմնային հատկութիւններ:

Խոսքը իոնների հասկարցումներս Իզոնիկորիկ կերպով— Յերեակայինք, թե լուծույթում մոլեկուլ կա, վոր բաղկացած ե մեծ թվով ատոմներից, ե այդ ատոմների թվում կան իոնանալու ընդունակ ջրածին-ատոմներ ե հիդրօքսիլ-խմբեր: Յեթե իոնանալու ընդունակ այդ ատոմները մոլեկուլների ներսում բաժանանաչափ հեռու յեն միմյանցից, ապա նրանցից յուրաքանչյուրն իոնանում ե անկախ մյուսներից ե ջրածին ու հիդրօքսիլ իոնների համասարակշռութիւնն ամֆոտեր մոլեկուլների հետ, կարտահայտվեն (54a) ե համապատասխանորեն (54b) համասարուժներով: Ըստ յերեույթին այսպիսի խոշոր մոլեկուլները լուծույթում չեն կարող լինել չդիտցված վիճակում: Նրանց լուծելիութունը ընույթով ելեկարքիմիական պետք ե լինի. նա պետք ե պայմանավորված լինի այն բանով, վոր ջրի մոլեկուլները ձգվում են իոններին կամ լիցքերին, վորոնք հանդես են գալիս մոլեկուլի այն կետերում, վորտեղից իոններն անջատվել են: Այդպիսի նյութերի համար լուծելիութիւնն միևնրումը պետք ե համապատասխանի նրանց մոլեկուլների միևնրումը դիտցմանը: Անկախ K_A ե K_B կոնստանտների մեծութիւնից՝ միևնրումը դիտցումը պետք ե տեղի ունենա այն պայմանով, վոր

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

(545) և (556) հաժապարումների ողնությամբ կարելի չե ցույց տալ, Վոր այս պայմանն իրականանում է, յերբ լուծույթին թթու կամ հիմք ազնվացնելու միջոցով ջրածին իոնների կոնցենտրացիան հաժապարկեցվում է հետևյալ մեծությամբ.

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

Այս պայմանով մոլեկուլի ընդհանուր լիցքը հաժապար է զերոյի և այդ հանդամների շնորհիվ նա չի կարող անցնել լուծույթ, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ նա գտնվում է ելեկտրական դաշտում: Ջրածին իոնների այս կոնցենտրացիան, վորում մոլեկուլի ընդհանուր լիցքը հաժապար է զերոյի, կոչվում է իզոսեյսկալիկ կետ:

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

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

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

Ուսումներն ամֆոտեր նյութեր չեն, սակայն, ինչպես յերևում է, նրանց բացասական իոնները ներկայացնում են իոնների և չեզոք մոլեկուլների ադրեդատներ: Այսպիսի գոյացությունը կոչվում է միցելլ: Կոլլոիդ մեծագների կայունությունը հավանորեն, պարտական է ելեկտրոլիտների հեղքերի ներկայության: Իոններ ի միայն մի ասակն և ադսորբցվում (բացասական կամ դրական), կոլլոիդ մասնիկների կողմից և այդպես գոյանում են լիցքավորված կոլլոիդ մասնիկներ: Նրանց լիցքերը փոփոխվում են ներկա աղերի

կոնցենտրացիայի փոփոխումից և մետաղները կարող են նստեցվել կոլլոիդ լուծույթից՝ սրա մեջ կոլլոիդ մասնիկների լիցքերը չնդգացնելու համար անհրաժեշտ կոնցենտրացիաներով վորոշ իոններ մտցնելով։ Այս յերևույթը նման է ամֆոլիտների նստեցմանը իզոելեկտրիկ կետում։ Կարելի չե՛ր սպասել, Վոր ներմուծած ելեկտրոլիտից կոլլոիդ մասնիկն ազատվում է ախ իոնները, վորոնց լիցքերը հակառակն են իր լիցքերին, բայց ազատորցիան կախված է սվախ լիցքի նշանից։ Իոնների ազատորցիան կախված է սպեցիֆիկ քիմիական եֆֆեկտ ներից վորոնց պատճառով, յերբեմն նույնիսկ ազատվում են մասնիկներ լիցքին նույնանիշ իոններ՝ հակառակ ելեկտրոստատիկ վանման ուժերին։ Սա առաջացնում է կոլլոիդ լուծույթի կայունություն, քանի վոր կոլլոիդ մասնիկների լիցքը ձգտում է պահել մասնիկները վորոշ տարածության վրա մեկը մյուսից, վորովհետև վանման ուժերը խոչնդոտ են դառնում նրանց միմյանց մոտենալու։ Տեղի յն ունենում ազատորցիայի հավասարակշռություն, վորը նման է դիսոցման հավասարակշռության և ազատվում է լուծույթում պարունակված իոնների միախ վորոշ բաժինը։ Այդ բաժինը փոփոխվում է նույնիսկ միևնույն վալենցի տարբեր իոններին համար, ախպես, վոր ողերի ընդհանուր կոնցենտրացիան, վորը պետք է ստեղծել լուծույթում, վորպեսզի կոլլոիդ մետաղը նստեցվի, տարբեր ողերի համար տարբեր է, յեթե միմյան չե՛ն անդամ սրանք գոյացած են միանման վալենց ռանցոդ իոններից։ Հիմք կա յինթադերու, վոր իոնների հիդրատացման աստիճանը նշանակալիորեն ազդում է նրանց կոագուլոդ ընդունակության վրա։ ամենաուժեղ հիդրատացված իոնները հանդես են բերում ամենափոքր եֆֆեկտիվություն նստեցման տեսակետից։ Կոլլոիդ նստեցնելու ընդունակությունը շատ նշանակալի աստիճանով կախված է ազատորոդ իոնի լիցքից։ Այսպես, որինակ, արդենի սուլֆիդը, վորը հանդես է դալիս, վորպես բացասական լիցք ունեցող կոլլոիդ, նստեցվում է կալցիումի ողի շատ ավել փոքր քանակությամբ, քան թե նույն նստեցման համար նատրիումի ող է պահանջվում։ Այս յերևույթը հեշտ է հասկանալ Բադմաշվախա իոններին ավելի ուժեղ ելեկտրական դաշտերի առկայությունը պայմանավորում է կոլլոիդ մասնիկները կոագուլելու։ նրանց ավելի մեծ եֆֆեկտիվությունը Մի քանի հեղինակների կարծիքով՝ առանձին իոններին կոագուլոդ կարողությունը համեմատական է նրանց լիցքերի քառակուսուն։ Յեթե մեկ դրականորեն լիցքավորված կոլլոիդ խառնվում է մեկ բացասականորեն լիցքավորված կոլլոիդի հետ, ապա նրանք նստեցնում են միմյանց։

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

հասկանալի չունենալը հասարակ թեւորոյնով ամբողջովին բացատրել չի կարելի։ Քիչ առաջ շարադրած թեւորոյն, իհարկեւ, իոններ բոլորովին չպարունակող կոլլոիդ լուծույթներին, ինչպեւս, որինակ, սոլայի լուծույթին, կիրառել չի կարելի։ Վոչ ելեկտրոլիտիկութեն լուծվող կոլլոիդները, սովորաբար ունեն փխրուն սարակառուով խոշոր մոլեկուլներ, վորոնք պոլիմերանալու և լուծույթի մոլեկուլների հետ կոմպլեկտներ գոյացնելու հակում ունեն։ Լուծված մարմնի և լուծիչի մոլեկուլների միջև գոյութիւն ունեցող այս ձգողութիւնն և, վոր հարկադրում և կոլլոիդներին գիւպերսոված վիճակում մնալու լուծույթում։ Ըստ յեղևույթին մէկ կոլլոիդ նյութերի դասը պատկանում և այս ախիւն։

Լուծիչի հետ ցեղակցութիւն ունեցող կոլլոիդները սովորաբար ընդունված և անվանել լիոֆիլն են։ Ընդհակառակը՝ այնպիսի կոլլոիդները, ինչպիսիք մետաղների զոլերն են, կոլլոիդ են լիոֆոբներ սրանով ցանկանալով ընդգծել, վոր ձգողական ուժերը կոլլոիդի և դիսպերսիւն միջավայրի միջև բացակայում են։

«Լիոֆոբ կոլլոիդ» տերմինը տրամաբանորեն շիտակ չեւ, դոնե մետաղների զոլերի վերաբերմամբ։ Նա գործածութիւն մեջ և մտել այն մասնակց, յերբ որինակ, վոսկու զոլը բաղկացած եր համարվում վոսկու մասնիկները, վորոնք դիսպերսված լինելով մաքուր ջրի մեջ, իրր թե կրում են միևնույն նշանի լիցք։ Ներկայումս յեկել են այն յեղրակացութիւն, վոր վոսկու մասնիկների լիցքը պայմանավորված և ադսորբված իոններով և յուրաքանչյուր ադսորբված իոնին լուծույթում համապատասխան հակառակ նշանի մյուս ազատ իոն կա։ Հավանական և, վոր «լիոֆոբ» տերմինն ամենայն իրավունքով կարելի յե կիրառել այնպիսի կոլլոիդներին, ինչպիսին և, որինակ, նատրիումի քլորիդի կոլլոիդ լուծույթը բնագոյի մեջ։

Յեթի լիոֆիլ կոլլոիդը, այսպես կոչված լիոֆոբ կոլլոիդին և ավելացվում, սովորաբար վերջինիս կայունութիւնը բարձրանում և։ Այս եթեկալը հավանաբար պարտական և այն ըանին, վոր լիոֆոբ կոլլոիդի մասնիկները պարուրվում են լիոֆիլ նյութով։ Լիոֆիլ նյութերը, վորոնք բարձրացնում են լիոֆոբների կայունութիւնը, ստացել են պաշտպանող կոլլոիդներ անունը։

Բաճեցալիլ լուծույթներ— Յենթադրենք, թե հազար գրամ ջրի մեջ լուծում ենք մեկ մոլ նատրիումի ացետատ և մեկ մոլ քացախական թթու։ Նատրիումի ացետատը մենք համարում ենք լրիվ դիսոցված։ Իսկ քացախական թթվի դիսոցման կոնստանտը համաձայն 31 աղյուսակի, $1,8 \cdot 10^{-5}$ և։ Այս պատճառով մենք կարող եյինք սպասել, վոր, նուսիսկ նատրիումի ացետատի բացակայութիւնը, նա պետք և դիսոցվի վոչ ավելի քան մեկ տոկոսով, իսկ նատրիումի ացետատից գոյացած ացետատ-իոնի ներկայութիւնը նրա դիսոցումն ի հարկեւ,

պետք է ավելի նվազի: Այս պատճառով, ընդունելով, վոր ակտիվության գործակիցները հավասար են 1-ի, տարբեր տեսակի մասնիկների կոնցենտրացիաները հետևյալը կլինեն.

$$(\text{Na}^+) = 1$$

$$(\text{A}^-) = 1 \quad (57)$$

$$(\text{HA}) = 1$$

Հիմա հաշվենք ջրածին-իոնների ակտիվությունը: Նա պետք է վորոշվի քաղախական թթվի իոնացման հավասարակշռությամբ, վորը կարելի չե գրել հետևյալ կերպ.

$$(\text{H}^+) = \frac{(\text{HA})}{(\text{A}^-)} \cdot 1,8 \cdot 10^{-3}. \quad (58)$$

(57) հավասարումից համապատասխան արժեքները տեղադրելով այստեղ գտնում ենք՝

$$(\text{H}^+) = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

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

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

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

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

$$(\text{H}^+) = 0,6 \cdot 10^{-3}$$

մյուս կողմից, յենթա՝

$$(\text{H}^+) = 0,6 \cdot 10^{-3},$$

այսպես

$$(\text{OH}^-) < 2,0 \cdot 10^{-3}.$$

Այս ցույց և առաջին, վոր լուծույթում փոքր ի շատև համարելի քանակությամբ նատրիումի հիդրոքսիդ մնալ չի կարող: Նատրիումի աղետառի գոյացման ուսկցիան գործնականորեն այսպիսով հասավ մինչև վերջը:

Նատրիումի աղետառ և քաղաքական թթու պարունակող մեր լուծույթին հետ մոլ ուժեղ հիմք ալկալացնելը ջրածին իոնի ակտիվության մեծությունը փոխեց՝ $1,8 \cdot 10^{-5}$ -ից մինչև $0,6 \cdot 10^{-5}$:

Այս փոփոխությունը հաղիմ թե հնարավոր լինի հայտնաբերել սովորական քիմիական մեթոդներով: Այսպիսով, բուսական աղի և լուծույթն իր թթվությունը կամ ալկալայինությունն անփոփոխ պահելու քնդուանակություն ունի: Անհրաժեշտ և նշել, վոր բուսական լուծույթն իր թթվությունը կամ ալկալայինությունը պահպանում և շատ նեղ սահմաններում: Յեթե մենք լուծույթին, վորի մասին քիչ առաջ խոսվեց, ալկալացնելինք մեկ մոլ նատրիումի հիդրոքսիդ, ապա քաղաքական թթվի կոնցենտրացիան կհասարկվեր 0-ի և դրանից հետո, ինչպես յերևում և (58) համասարումից, ջրածին իոնների կոնցենտրացիան կարող էլինել անսահմանափակ կերպով փոփոխվել:

Թույլ թթու և նրա նատրիումի աղ պարունակող լուծույթի սովյալ քանակությամբ թթու կամ հիմք ալկալացնելը կառավարելի, ինչպես ջրածին ալկալան և հիդրոքսիլ-իոնների ակտիվությունների միևնույն առկուսային փոփոխություն, անկախ (H^+)-ի թվական մեծությունից: (H^+) = 10^{-5} -ից մինչև (H^+) = 10^{-9} ինտերվալում, վորտեղ լուծույթում պարունակված ջրածին և հիդրոքսիլ-իոնների քանակությունները բավական փոքր են, այս իոններից յուրաքանչյուրի ակտիվության կրկնակի և նույնիսկ յեռակի փոփոխումները գործնականորեն միանգամայն աննշան են: Վրանով ևլ բացատրվում և լուծույթի թթվայնության և ալկալայնության առյերևութական շատատարությունը:

Բուսական գործողությունը մեծադույն կարևորություն ունի վորսմնակ և նա ապահովում և հեղուկների չեղոքությունը կենդանի օրգանիզմներում: Այսպես, շնորհիվ արյան մեջ ներկա բիկարբոնատների և ածխածնի բիդքսիդի ալև HPO_4^{--} և $H_2PO_4^{--}$ իոնների, ջրածնի իոնի ակտիվությունը պահվում և 10^{-7} -ին մոտ:

Ի ն գ ի կ ա ո ա ռ ն ք— Ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան մեծ առաժնային ճշտությամբ կարելի յն վորոշել ջրածին-էլեկտրոդի միջոցով, վորի մասին մենք կխոսենք XI գլխում: Այս նպատակի համար ջրածին-էլեկտրոդն առաջարկված և յեղել համեմատաբար մոտ անցյալում: Բացի այս, նրա կիրառման համար բավականին բարդ էլեկտրական սարքավորում և պահանջվում: Ռեակցիայի վերջնապը վորոշելու ստան-

գարս մեթոդը ծավալային անալիզում քիմիական ինդիկատորներ բերց ոգտվելն և Խնչպես մենք արդեն ասել ենք, ինդիկատորները շատ ել զգայուն չեն։ Գունավորման փոփոխումն առաջացնելու համար պետք է ջրածին իոնների կոնցենտրացիան փոփոխել մի քանի անգամ։ Ինդիկատորները ցույց են տալիս, վոչ ավելի, քան ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի մեծություն կարող։ Սովորաբար ինդիկատորները բարդ որգանական միացություններ են, վորոնք ունեն թույլ թթվի հատկություններ։ Ալկալային միջավայրում ինդիկատորներն աղ են գոյացնում։ Ներմուկելուային վերախմբավորումների հետևանքով տեղի յե ունենում կլանման սպեկտրի տեղաշարժ և թթվից աղի փոփոխելու պրոցեսում ինդիկատորը փոխում է իր գույնը։ Գունավորման փոփոխության մոմենտը համընկնում է թթու աղի փոխարկման պրոցեսի վորոշ ստադիայի հետ։ Մի քանի ինդիկատորներ, որինաղ, մեթիլ-որանժը, գունավորման յերկու փոփոխում ունեն, սակայն ալապիսի ինդիկատորները վոչ կատարելապես ըավարար են։ Գործնական նպատակների համար ինդիկատորը կարելի յե սահմանել, վորպես մի նյութ, վորը վոչ մեծ քանակություններում ներկա գտնվելով լուծույթում փոխում է իր գունավորումը՝ ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի փոփոխման վորոշ սահմաններում։

Ինդիկատորների ցուցակը և գունավորման փոփոխումների սահմանները տրված են 33 աղյուսակում։

Աղյուսակ 33. Ինդիկատորներ

Գունավորման փոփոխումը տեղի յե ունենում ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի ստորվ ցույց տված սահմաններում։

Ինդիկատոր	pH	Գունավորման փոփոխումը (թու-էիմք)
Մեթիլ-որանժ	3,1—4,4	Վարդագույն—գեղին
Մեթիլ-բու	4,2—6,3	Կարմիր—գեղին
Նեյարալ-բու	6,8—8,0	Կարմիր—գեղին
Ֆենոլ-ֆտալեյին	8,3—10	Անգույն—կարմիր
Թիմոլ-ֆտալեյին	9,3—10,5	Անգույն—կապույտ

Թրուների յեղ հիմքերի սիրումը— Ուժեղ թթվի տիրուումը ուժեղ հիմքով կամ ընդհակառակը՝ շատ հասարակ պրոցես է ինդիկատորի ընտրությունն ալնքան էյական չե, յեթե միայն նրա գունավորման փոփոխումը տեղի յե ունենում $(H^+) = 10^{-4}$ և $(H^+) = 10^{-10}$ սահմաններում։

Վերջինս որինակ, ուսումնասիրենք նատրիումի հիդրօքսիդի տիտրումը նորմալ ազաթթվով: Յեթե ընդունենք, Վոր լուծույթի ընդհանուր ծավալը տիտրման վերջում հավասար կլինի 0,1 լիտրի, ապա թթու ավելացնելուց՝ ջրածին-իոնի ակտիվությունը զանգադորեն կփոխվի մինչև Վոր նատրիումի հիդրօքսիդի քանակությունը նվազի մինչև 10^{-2} մոլի, ինչ Վոր համապատասխանում է $(H^+) = 10^{-10}$, Սրանից հետո նորից 0,01 մոլ թթվի ավելացումը կառաջացնի ջրածին-իոնի ակտիվության փոփոխում մինչև 10^{-4} :

Մյուս կողմից, թույլ թթուն ուժեղ հիմքով, կամ թույլ հիմքը ուժեղ թթվով տիտրելիս՝ ինդիկատորի ընտրությամբ մեծ գոտուշություն է պահանջում: Սովորաբար գործադրվող ինդիկատորների գունափոփոխություն փոփոխումը տեղի չի ունենում $(H^+) = 10^{-4}$ և $(H^+) = 10^{-10}$ սահմաններում: Երբ մոմենտում լուծույթում ներկա յեղող ջրածին կամ հիդրօքսիլ իոնների քանակությունն արհամարելի չի Գերադասելի է Վոր մի վտանգ չի կարող լինել, յեթե տիտրումն ընդհատենք գունափոխման փոփոխման հենց մոմենտին: Ընդհակառակը, յեթե անհամապատասխան ինդիկատորներ գործադրվեն վտանգ կլինի, Վոր տիտրումը կվերջանա ավելի շուտ, քան պետք է: Քննարկենք թույլ թթվի տիտրումը նատրիումի հիդրօքսիդով: $(H^+) = 10^{-4}$ մինչև $(H^+) = 10^{-10}$ խտերվայում մենք ունենք

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

հավասարումը, յեթե միայն լուծույթն ուրիշ իոնների նշանակալի քանակությամբ չի պարունակում: Սակայն երկակա տիտրման դեպքում, նատրիում իոնի մոլայնությունը պետք է հավասար լինի թթվի ընդհանուր մոլայնության և լուծույթում կարող է լինել չդիտարկված թթվի վերջ քանակությամբ ներկա հիմքեր: Թթվի դիտարկման հավասարակշռությամբ հավասարումը կարելի չի դրել հետևյալ կերպ.

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

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

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

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

Հիդրօքսիդի վերաբերյալ արած կառապատումների հիման վրա, կա-

բնի յե յեղրակացնել, վոր Թույլ Բթուն Թույլ հիմքով չի կարելի տեսերը

ԱՅ-ի վարձումն հիպոթեզիկ բնույթը Յերր մենց այս գլխի ակզրում ակտիվության զորեակցի դադափարը մտցրինք, նույն տեղում ընդ-դնեցինք, վոր փորձնական հանապարհով կարելի յե վորոշել ակտիվության զորեակցիցների մի շին մեծությունները, իոնների զույգի համար: Զրածին-իոնի ակտիվության մասին վերը բերած դասադու-թյունների կապակցությամբ այդ հանդամանքը հարկավոր ե միանգամ եւ ընդգծել: Անկախ այն բանից, թե վոր մեթոդով ոգտվենք ջրածին-իոնի շեղանկարացիան՝ վորոշելու համար, միակ մեծությունը, վոր մատչելի յե անմիջական վորոշման, դա ջրածին-իոնի ե նրա հետ կապված իոնի միջին ակտիվությունն ե: Այս մեծությունից ջրածին իոնի անհատական ակտիվությունը հաշվարկելիս, հարկ ե լինում զիմել զանազան յենթադրություններ: Այս յենթադրությունների բնույթի մասին մանրամասնորեն մենք կխոսենք XI գլխում:

ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Նաթրիումի սուլֆատի ջրային լուծույթը պարունակում ե 30% Na_2SO_4 ըստ կշռի: Նրա խտությունը 20°-ում հավասար ե 1,1915-ի: Արտահայտել կոնցենտրացիան նույնալ նկերով՝

ա) գրամներով 100 գրամ լուծիչի մեջ, բ) մուր բաժիններով, գ) մուլայնությամբ ըստ կշռի, դ) ծավալային նորմալությամբ ե յե) ծավալային մուլայնությամբ:

2. MgSO_4 -ի լուծույթի ծավալային մուլայնությունը 0,169 ե ե խտությունը 1,0180: Հաշվարկել մուլայնությունը ըստ կշռի:

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

Պատասխան՝ $1,25 \cdot 10^{-3}$, $1,56 \cdot 10^{-3}$, $1,2 \cdot 10^{-3}$,

և Բարիումի սուլֆատի լուծելիությունը հավասար ե 10^{-3} մոլի մեկ լիտրում: Բարիումի կարբոնատի լուծելիությունը հավասար ե $5 \cdot 10^{-3}$ մոլի մեկ լիտրում: Հաշվարկել Նաթրիումի կարբոնատի ե Նաթրիումի սուլֆատի կոնցենտրացիաները հաթորենությունը լուծույթում, վորում բարիումի սուլֆատը փախվում ե բարիումի կարբոնատի:

Պատասխան՝ 23 : 1

5. Փուր-ջրածին զագի ե նրա լուծույթի միջև հավասարակշռությունը կարելի յե արտահայտել

$$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}_{(g)}; \frac{P_{\text{HCl}}}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} = K.$$

Հավասարությամբ 37 ազոտածիւմ (XI գլխի) բերված են տարբեր իոնների ոգտում ենեղրդաները տանկարտ վիճակում (յերր ակտիվությունը հավասար ե մեկի):

Կ ղլխի (20) հաճախությունը պնդությամբ հաշվարկել զիջը ընթացած սեպտեմբերի հաճախությունը պնդությունը Յուլյան տալ, զոր ցուցաբերածնի պարզիմը հնչումն էր 0,1-մուր լուծույթի զրա հաճախը և $2,5 \cdot 10^{-6}$ մմ.

6. Հաշվարկել ΔF^0 և հաճախությունը պնդությամբ հետևյալ սեպտեմբերի համար՝

$$N_{NO} + \frac{1}{2} O_{NO} + H_2O(m) \rightleftharpoons 2H^+ + 2NO_3^-, \quad \frac{[H^+][NO_3^-]^2}{p_{NO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = K.$$

Պատասխան՝ $K=0,00245$.

Ինչպիսի՞ կոնցենտրացիա պետք է ունենա ազոտական թթուի ջրային լուծույթում ժթնուրաի հետ հաճախությունը մեջ լինելիս ԻՆչ հիման վրա այս սեպտեմբերում ջուրը կարելի չե ընդունել զորպես մաքուր ջուր:

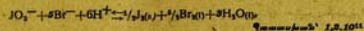
7. Յուլի լուծույթումը ջրում 25° -ում կարելի չե հաշվարկել 37 ազոտականի ազոտներից:

$$J_2(a) \rightleftharpoons J_2(aq), \quad [J_2] = K, \quad \Delta F^0 = 9326.$$

Յուլի ազոտությունը լուծույթում կարելի չե ընդունել ջրա մուլայնությունը հաճախը:

8. 37 ազոտական ջրածին-իտի ազոտ եներգիան, յերը ազոտությունը հաճախը և մեկի, ընդունված և պերայի հաճախը հաշվել ջրածին-իտի ազոտ եներգիան ազոթթվի 0,1 մուր լուծույթում:

9. Հաշվել հետևյալ սեպտեմբերի հաճախությունը պնդությամբ, պոմելիով 17 և 37 ազոտականների ազոտներից:



10. Բետք և կիլոմանն ազոթթվի տարբեր կոնցենտրացիաների լուծույթներում $C, 25^{\circ}$ -ում ցուրա-ջրածնի գարբիլու հնչման համար գտել են հետևյալ նշանակությունները՝

Մուլայնությունը	ձնչումը (առմ).10 ⁴	Մուլայնությունը	ձնչումը (առմ).10 ⁴
4	0,2395	8	11,10
5	0,5974	9	25,39
6	1,542	10	55,26
7	4,579		

Հաշվել ազոտ եներգիայի փոփոխումը՝ 1 մուլ ցուրջրածինը անսահման մեծ քանակությամբ 4 մուլ լուծույթից անսահման մեծ քանակությամբ 8 մուլ լուծույթի մեջ գետնիլիլիս Ինչու լուծույթների քանակությամբ հարկավոր և ընդունել անսահման մեծ:

11. Այս հաճախությունը պնդությամբ:

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

յուլյան տալ, զոր 8 մուլ ցուրջրածնի ազոտությունը գարծակիցը պետք է հաճախը լինի 6-ի Ոգտագործել նախորդ խնդրի և 37-րդ ազոտականի ազոտները:

12. Հաշվել ձնչրիի սեպտեմբերի կոնցենտրացիա՝ ցուր-ջրածնի տարբեր կոնցենտրացիաների համար ըստ, 10-րդ խնդրում ընթացած, ազոտականի:

13. Քաղցրահամ թթվի 0,1 մոլար լուծույթում զեր տեղան և գիտացված: Խնջի յն հաճախը ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան

14. Խնջի յն հաճախը ջրածին-իոնի կոնցենտրացիան 1 մոլ մանոնատրիում և մեկ մոլ գինատրիում ֆոսֆատի լուծույթում 1000 գրամ ջրի մեջ: Խնջիով կլինի ջրածին իոնի կոնցենտրացիան, յեթե լուծույթին ավելացված լինեն. ա) նատրիումի նիդրոջեդ կեռ մոլ և բ) քլոր-ջրածին կեռ մոլ:

15. Հալվել նիդրոլիզի աստիճանն ամոնիումի քլորիդի 1,0 և 0,01 մոլար լուծույթներում:

16. Հալվել նիդրոլիզի աստիճանն ամոնիումի ացետատի 0,1 մոլար լուծույթում:

17. Հալվել ջրածին-իոնի կոնցենտրացիան նատրիումի ացետատի 0,1 մոլար լուծույթում:

18. Կարբոնատները թթվով տեղադրել, տեղումը սովորաբար կատարում են ֆենոլֆթալեինի ներկայությամբ, թթուն ավելացնում են մինչև զուսավորման անհասցումը և նեռս ավելացնում են մեթիլորանո և տիարումը շարունակում մինչև գերը:

Հալվել

$$\frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_3^{--})} \quad \text{և} \quad \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{HCO}_3^-)}$$

հարաբերությունները տեղումն աստիճին փուլի գերջում:

Հալվել

$$\frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{HCO}_3^-)}$$

հարաբերությունը տեղումն յերկուրդ փուլի գերջին կետի համար:

ԵԼԵԿՏՐԱՏԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

Մետաղների էլեկտրատարությունը Մետաղներն էլեկտրական հոսանքի լավ հաղորդիչներ են, ինչպես կարծր, այնպես եւ հեղուկ վիճակում։ Ելեկտրական հոսանքի անցումը մետաղի միջով վորեւ շոշափելի փոփոխություն չի առաջացնում ; նրանց ֆիզիկական կամ քիմիական հատկություններում, և այս ֆակտը հիմք դառնալով այն տեսության, վորի համաձայն էլեկտրականություն փոխադրողը մետաղների մեջ չազատա՝ էլեկտրոններն են, վորոնք շարժվում են տարածական ցանցի ատոմների միջև և անցնում են մեկ ատոմից մյուսին՝ առանց մեծ դիմադրության հանդիպելու։ Վաղ ժամանակներում պայմանաբար ընդունում էին, վոր մարտկոցի յերկու բևեռները միացնող լարի միջոցով հոսանքն անցնում է դրական բևեռից դեպի բացասական։ Բայց, քանի վոր էլեկտրոնը բացասական լիցք է, պարզ է, վոր իրականում էլեկտրականության տեղաշարժը կատարվում է հակառակ ուղղությամբ։

Նյութի ճեղքակարար էլեկտրատարությունը (էլեկտրական հաղորդականությունը) չափվում է էլեկտրամեծությամբ այն բանակությամբ, վարը մեկ վառկյամբում հոսում է մեկ բառակուսի ստեխիմետր լայնական կաթվածք ունեցող հաղորդչի միջով՝ լայնական կաթվածքի մակերեսին մտնալ ուղղությամբ, յերբ պոտենցիալի գրադիենտը հավասար է մեկ վոլտի մեկ ստեխիմետրի վրա։ Տեսակարար ջերմատարությունը վորոշվում է նույն ձևով, այն տարրերությամբ, վոր այստեղ խոսքը վերաբերում է ջերմության քանակությամբ, և վոր վորպես տեմպերատուրայի դրադիենտ այստեղ ընդունվում է մեկ աստիճանը մեկ սանտիմետրի վրա։ Ելեկտրականության տեսակարար դիմադրությունը՝ տեսակարար էլեկտրադարձության հակառակ մեծությունն է։

Ամենամեծ էլեկտրատարություն ունեցող մետաղների տեսակարար դիմադրությունը 10^{-8} ոմ կարգի մեծություն է 25° -ում, վորը տեմպերատուրայի նվազման հետ նվազում է՝ բացարձակ տեմպերատուրին մո-

առփրագին համեմատական Ֆալովի Կամմերլինգ-Մենսեր (1912) ցույց է տվել, վոր հեղուկ հելիումի տեմպերատուրում մի քանի մետաղների դիմադրությունը նվազում է և դառնում անչափելի փոքր, Կապարի լարի փակ կոնտուրի մեջ K 5° -ում առաջացրած հասանքը կարող է չափանակվել ժամերի ընթացքում: Գերելեկտրատառությամբ, ինչպես անվանում են այս յերևույթը՝ մագնիսական դաշտի ազդամբ անհետանում է: Նոր քվանտային մեխանիկան գերելեկտրատառության յերևույթը բացատրում է ելեկտրոնների փոխազդմամբ: Սակայն մինչև այժմ այս յերևույթի հիշտ է մանրամասն թերութան չկա:

Ջերմաստաքյունը (ջերմակաղորդականությունը) յեղ Վիդեման-Շրամցի օրենքը Ամենաբարձր ելեկտատառություն ունեցող մետաղների շերմատառությունը $C20^{\circ}$ -ում մոտավորագին հավասար է 1 կալ: 1° -ի համար 1 սմ վրա: Տեմպերատուրայի նվազման հետ շերմական դիմադրությունն ընկնում է, սակայն նրա տեմպերատուրային գործակիցն ամեննին ախջան մեծ չէ, վորջան ելեկտրական դիմադրության տեմպերատուրային գործակիցը: Բացի այդ, բացարձակ դերոյին մոտենալիս, շերմական դիմադրությունը բոլոր դեպքերում ձգտում է վորոշ վերջնական մեծության: Յեթե հսկառակ վատտերով արտահայտված շերմական դիմադրությունը նշանակենք α -ով, իսկ հսկառակ վատտերով արտահայտված ելեկտրական դիմադրությունը՝ ω -ով, ապա մի շարք մետաղների համար, հատկապես ցածր տեմպերատուրներում, կարող ենք գրել հետևյալ հավասարումը, բաժական մեծ աստիճանի ճշտությամբ.

$$\frac{\omega}{\alpha} = 2,2 \cdot 10^{-4} T \quad (1)$$

Այս հավասարումը հենց արտահայտում է Վիդեման-Շրամցի օրենքը Յերբ մետաղը տաքացրած է մինչ բարձր տեմպերատուրան՝ նրա մակերեսից ելեկտրոնները գոլորշիանում են և կարող է հաստատվել հավասարակշռություն, վորին կարելի չէ կիրառել VI դիտում գոլորշու ճնշման համար դուրս բերված հավասարումը: Այս յերևույթն ուղղակի հաստատում է, վոր մետաղների մեջ ելեկտրակառնության փոխազդողները ելեկտրոններն են: Ելեկտրոնային գոլորշին կարելի չէ նկատել վորպես գազ, սակայն, շոբհիվ ախ հանգամանքի, վոր ելեկտրոնների միջև գործում են վանման չզոր ուժեր, նրանց գոլորշու խտությունը պետք է շատ փոքր լինի, վորպեսզի II դվա. (8) հավասարումը կիրառելի դառնա:

Գազերի ելեկտրատառությունը Ելեկտրական հոսանք կարելի չէ սահգծել Նույնիսկ բարձր վակուումում, յեթե ելեկտրոններից մեկը շիկացրած լար լինի, ինչպես այդ սեղի ունի Կուլիջի բյոնագենյան

խոզովակում։ Այս դեպքում հոսանքը բաղկացած է բացառապես ելեկտրոններից։ Ռոյոր գազերը, նույնիսկ մետաղների զոլոքայինները գործնականորեն ելեկտրականություն չեն անցկացնում։ Դադն ելեկտրականություն հազարդիչ դարձնելու համար անհրաժեշտ է, վոր նա իոնացած լինի։ Իոնացման պրոցեսը կայանում է մոլեկուլի պատակաման մեջ՝ բոնի կերպով ելեկտրոնը հեռացնելու միջոցով, վորից հետո մոլեկուլը ձևոք է բերում գրական լիցք։ Այսպիսով յուրաքանչյուր իոնացում գոյացնում է գրական և բացասական իոններ, վորոնք կրում են համասար մեծություններ լիցքեր։ Ելեկտրոնը կարող է նաև ազատ վիճակում մնալ բայց հաճախ նա կապվում է մեկ կամ ավելի չեզոք մոլեկուլների հետ։ Դադերի իոնացումը կարելի չէ կատարել մի քանի մեթոդներով, ինչպես որինակ, հառադայթման ազդեցությամբ, ռադիոակտիվ նյութերի α -մասնիկների ներգործությամբ, մեծ արագությամբ շարժվող իոններով կամ ելեկտրոններով։ Մեներգետիկ փոխհարաբերությունները և գազերի իոնացման մեխանիզմը կենսաբանական XVII դրում։

Դադի մեջ միշտ ներկա չեն լինում մի քիչ մասցորդային իոններ։ Յեթե գադի մեջ ցուրտ մետաղական ելեկտրոդներ մոցնենք և ելեկտրոդների պոտենցիալների նշանակելի տարբերությույուն ստանք, մասցորդային իոնները կսկսեն շարժվել և զբաղան իոնները կնթանան դեպի բացասական ելեկտրոդը, և ընդհակառակը։ Ուժեղ ելեկտրական դաշտում շարժվող իոններն ստանում են մեծ արագությույուն, վորի շնորհիվ մյուս մոլեկուլների հետ ընդհարվելիս, կարող են նրանց իոնացնել։ Այս իոններն իրենց հերթին նոր իոններ կգոյացնեն և այդպիսով բավական կարճ ժամանակամիջոցում դադը նշանակելի չափով կլիոնացվի և նրա մեջ սովորական կա յժ ա յին պարպում տեղի կունենա։ Այս պարպման համար ուղտիմալ պայմանը գադի մոտ 1 մմ ճնշումն է։ Յեթե ճնշումը չափազանց բարձր է լինում, իոնի ազատ վազքի յերկարությունը յերկու ընդհարումների միջև ախքան մեծ չի լինում, վոր նա կարողանա բախական ենելգիա ձևոք բերել՝ հարվածով մյուս մոլեկուլներն իոնացնելու համար։ Իսկ յեթե վազքի յերկարությունը չափազանց մեծ է լինում, իոնները անցնում են մեկ ելեկտրոդից մյուսը առանց մյուս մոլեկուլների հետ ընդհարվելու։ Այս պատճառով, ինչպես շատ բարձր, նույնպես և շատ ցածր ճնշումների տակ գադի մեջ անընդհատ պարպում կատարելը շատ դժվար է լինում։

Ելեկտրոնի լիցքը՝ F (1913 թ.) չափել և ելեկտրոնի լիցքը՝ գիտելով յուղի մանր կաթիլների անկման արագությունը ցածր ճնշման տակ զանվող գադի մեջ։ Ստուկսի որենքի համաձայն, հարմար կերպով ընտրված ճնշման տակ, յուղի կաթիլիկը գադի մեջ ծանրու-

¹⁾ Phys. Rev., 2, 143 (1913):

թյան ուժի ազդեցության տակ վայր և ընկնում հաստատուն արագությամբ: Անկման արագությանից կարելի չէ հաշվարկել կաթիլի շառավիղը և արագ միջոցով նրա կշիռը: Յեթն գաղը բյունագենյան հառաքայթների միջոցով խոնացվի, վաղ թե ուշ յուզի կաթիլները խոնների հետ ընդհարվելու հետևանքով ելեկտրական լիցք կստանան: Ուղղահայաց ելեկտրական դաշտ կիրառելով, կարելի չէ հշտիվ հավասարակշռել կաթիլի վրա ազդող ծանրության ուժը, իսկ իմանալով դաշտի ուժը և կաթիլի կշիռը, կարելի չէ հաշվել խոնի լիցքի մեծությունը: Միլլիկները գտել և, վոր բոլոր դեպքերում այս լիցքը միևնույն անփոփոխ մեծությունն ունի կամ այդ մեծությունը բազմապատկելի և: Այս ֆատկը ծառայում է վորպես ապացույց ելեկտրականության ատոմի գոյություն, վոր մենք հիմա անվանում ենք ելեկտրոն: Դուք և յեկել, վոր այս ելեմենտար լիցքի մեծությունը հավասար է 4,77 · 10⁻¹⁰ ելեկտրոստատիկ միավորի կամ 1,59 · 10⁻¹⁹ կուլոնի: Քանի վոր ելեկտրոնը նույնն է բոլոր մետաղներում, ապա հոսանքի անցնելը մետաղական շրջուղու (կոնտուրի) միջով չի ուղեկցվում նյութի փոխադրումով: Ընդհանրապես, յերր գաղի միջով աղաղում է կատարվում, համեմատյան դեպս դրական լիցքերը տեղափոխում են մոլեկուլները: Նման ելեկտրատարությունը, յերր ելեկտրականության հետ մեկտեղ և նյութ է փոխադրվում, կոչվում է ելեկտրոլիտիկ հաղորդականություն:

Կարծր մարմինների ելեկտրատարությունը: Կարծր մարմինների մեծ մասը, բացառությամբ մետաղների, ելեկտրականության վատ հաղորդիչներ են, վորովհետև նրանք չեն պարունակում վոչ ազատ ելեկտրոններ, վոչ լիցքավորված ատոմներ կամ մոլեկուլներ: Նատրիումի քլորիդի բյուրեղների տարածական ցանցում խոններն այնքան ամուր են պահված, վոր նույնիսկ հզոր ելեկտրական դաշտերի ազդեցության տակ, նրանք ազատ տեղաշարժման ընդունակ չեն: Ավելի բարձր տեմպերատուրներում ջերմական շարժումն ուժեղանալով այնպես ինտենսիվ է դառնում, վոր տարածական ցանցը մասամբ քայքայվում է և խոններն սկսում են շարժվել, այնպես վոր ստեղծվում է չափելի ելեկտրատարություն: Սակայն փորձերը ցույց են տալիս, վոր այս դեպքում, վորպես կանոն ելեկտրականությունը տեղափոխվում է խոնների տեսակներից միայն մեկի միջոցով: Որինակ՝ 500°-ում նատրիումի քլորիդի բյուրեղներում շարժունակ է միայն նատրիում-խոնը, այնինչ քլորի խոններից բաղկացած ցանցը մնում է ինչպես առաջ, անճկուն:

Յեթն խոնական բյուրեղը հեղուկ վիճակի բերենք հալման կամ լուծման միջոցով, միևնույն և՛ նյութն իսկույն ելեկտրատար է դառնում, վորովհետև խոնները նորից ազատ շարժվելու ընդունակ են դառնում: Հալված աղերը լավ ելեկտրատար են. սովորական

աղերքի մեծ մասը հալման կետի մոտերքը 1 ու կարգի տեսակարար դիմադրություն ունի:

Լուծույթների ելկորատարությունը Ելեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում ազատ ելեկտրոններ չկան: Այդ լուծույթներում ներկային միայն դրական և բացասական լիցք ունեցող իոններ: Դրակա- նորեն լիցքավորված իոններն ստացել են կատիոններ անունը, իսկ բացասական լիցք ունեցողները՝ անիոններ: Լուծույթին ելեկտրական հոսանք հաղորդելուց, կատիոնները և անիոնները սկսում են շարժվել միմյանց հակառակ ուղղություներով: Յուրաքանչյուր իոնի համար շարժման արագությունը դաշտի տրված լարվածության տակ վորոշ- վում և մեխանիկական դիմադրությամբ, վորին իոնը լուծույթի միջով տեղափոխվելիս հանդիպում և Յուրաքանչյուր տեսակ իոնի համար այս սղեցիֆիկ հատկությունը ստացել և շարժունակություն անունը և նշանակվում և μ տառով: Յոնի բացարձակ բարձունակությունը կա- ռիլի յե սանմանի, վորպես սանսիմետրմետրով արտանայած բարձունակ արա- զությունը մեկ վարկյամում, յետը պոսեմցիալի ամկումբ մեկ վոլտ և մեկ սանսիմետրի վրա: Լուծույթի միջով անցնող ելեկտրականության քա- նակությունը կարելի յե ներկայացնել վորպես լուծույթի լայնական կտրվածքով՝ մեկ ուղղությամբ անցնող բոլոր դրական և հակառակ ուղղությամբ անցնող բոլոր բացասական իոնների լիցքերի գումար: Յեթև μ_K և μ_A բիներ ելեկտրոլիտի իոնների բացարձակ շարժունակու- թյուններն են, ապա քանի վոր յերկու նշանների իոնները ներկա յեն եկվիվալենտ քանակություններով՝ լուծույթում դրական և բացասական իոններով տեղափոխվող ելեկտրականության հարաբերական քանակու- թյունները կարտահայտվեն հետևյալ հավասարություններով:

կատիոնների համար

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

անիոնների համար

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

Վորովհետև t_K և t_A լուծույթի լայնական կտրվածքով միևնույն ժա- մանակամիջոցում տեղափոխվող կատիոնների և անիոնների հարաբերա- կան քանակություններն են, ուստի սրանք կոչվում են ճեղափոխման րվեթ:

Իոնների տեսակարար ելեկտրատարության և շարժունակության դադափարների վերոհիշյալ սահմանումից բղիում և, վոր տեսակարար ելեկտրատարությունը պետք և կախում ունենա լուծույթում ներկա գտնվող իոնների շարժունակություններից, նրանց լիցքի մեծությունից

և լուծույթի 1 խոր. սմ-ի մեջ դառնող այդ իոնների թվից, *Shaw*-
կարար ելեկտրաստատոթյան եկզակտ արտահայտության հավասարումը
հետևյալն է՝

$$L = n_1 Z_1 e \mu_1 + n_2 Z_2 e \mu_2 + \dots \quad (3)$$

վորակող n_1 , n_2 և այլն ներկայացնում են տարբեր իոնների քանակու-
թյունները մեկ խոր. սմ-ում. Z_1, Z_2 և այլն այդ իոնների վալենցները.
 μ_1, μ_2 և այլն նրանց շարժունակությունները, իսկ e ՝ ելեկտրոնի
իջեթը՝

Մեկ խոր. սմ-ում պարունակված եկվիվալենտների քանակու-
թյունը $\frac{C}{1000}$ է, վորակող C նորմալությունն և ըստ ծավալի (սահմանումը
տես IX գլխում). մեկ եկվիվալենտում պարունակված իոնների թիվը
հավասար է $\frac{N_0}{Z}$, վորակող N_0 —Ավոգադրոյի թիվն է, իսկ Z -ը—համա-
պատասխան իոնի վալենցը՝

Այս մեծությունները (3) հավասարման մեջ տեղադրելով կտա-
նանք.

$$L = \frac{N_0 e}{1000} (\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \dots) \quad (4)$$

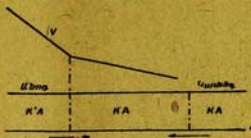
Այստեղ C_1 և C_2 -ը լուծույթում, դիտողված վիճակում դառնող
ելեկտրոլիտների եկվիվալենտների թիվն են։

Խոնքների օսմոմոստիկալայութիւնների ամփոփական վարձումը լուծույթների
սահմանի տեղատարման միջոցով։ Յեթե ընդհանուր իոն պարունակող
յերկու ելեկտրոլիտների լուծույթներ միմյանցից բաժանված են
կտրուկ սահմանով, ապա լուծույթին կիրառած պոտենցիալների տար-
բերության ազդեցության տակ այս սահմանը տեղաշարժվում է։ Հա-
մապատասխան պայմաններում տեղափոխման արագությունը կտա-
անմիջապես սահմանադրում ներկա յերկու տարբեր իոններից ավելի
արագություն ունեցողի շարժունակությունը։ Իոնների շարժունակու-
թյան այս հասարակ և անմիջական վորոշման մեթոդը մշակել է
Մակ-Լենեսը¹⁾ իր աշխատակիցների հետ։

Յեթե հոսանքն անցնում է մի նեղ խողովակում տեղավորված
ելեկտրոլիտի լուծույթի միջով և յեթե պրոցեսի նորմալ ընթացքը
խանգարող հանգամանքներ չկան, կաթոլոնների և անոդոնների շարժման
արագությունները կարելի չի համարել խտություն համեմատական նրանց
շարժունակություններին։ Յեթե իոնները կարելի լինել տեսնել, ապա
դիտված նրանց միջին արագությունը պոտենցիալների անկման ուղղու-

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

թյամբ կտար ուղղակի նրանց շարժումակությունը Առանձին իոնները առանձին թննարին և, սակայն նրանց շարժման արագությունը կարելի չե գիտել, յեթև խողովակի մեջ յերկու հեղուկներ լցնել ախպես, զոր նրանց միջև կարուկ սահման գոյանաւ Այս սահմանը կարելի չե գիտել նույնիսկ այն դեպքում, յերբ յերկու իոններն ել անգույն են. դրա համար պահանջվում և միայն զոր յերկու լուծույթների բնական ցուցիչները տարբերվեն միմյանցից: Քննության առնանք, որինակ, $K'A$ և KA (նկ. 70) ելեկտրոլիտներ պարունակող լուծույթների միջև սահմանը Այսպեղ յերկու լուծույթների միջև գտնվող սահմանի յերկու կողմերումն ել գտնվում և նույն A անիոնը, մինչդեռ K և K' կատիոնները տարբեր են: Սահմանը տեղաշարժվում և գեպի աջ: Քանի զոր նրա տեղաշարժման արագությունը և K կատիոնի միջին արագությունը, ապա վերջինիս շարժումակությունը



Նկ. 70.

թյունն իրական և արագություն և կատիոնի միջին արագություն, յեթև պահանջվում են հետևյալ յերկու պայմանները: Ամենից առաջ սահմանն յերկու լուծույթների միջև պետք և մնա կարուկ. դա ցույց և ապիս, զոր KA և $K'A$ ելեկտրոլիտներն իրար չեն խառնվում: Յերկրորդ՝ խողովակի սահմանի ֆրոնտին անմիջապես կից մասում ելեկտրոլիտի կոնցենտրացիան չպետք և փոխվի: Վորպեսզի սահմանն ելեկտրոլիտների միջև կարողանա պահանջել՝ սահմանի հետևի մասում գտնվող իոնը, ակնհայտաբար չպետք և ավելի արագ շարժվի քան առաջին մասում գտնվող իոնը, զորովհետև հակառակ դեպքում լուծույթները կխառնվեն իրար: Յեղ այսպես սահմանի հետևում գտնվող K' իոնի բացարձակ շարժումակությունը պետք և ավելի փոքր լինի, քան K իոնինը՝

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

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

Բացի դրանից, պոտենցիալի գրադիենտը (նկ. 70-V կոր) լուծույթի սահմանագծում պետք է կտրուկ կերպով փոփոխվի և սահմանի հետևում նա պետք է լինի ավելի մեծ, քան սահմանի առջևում: Յեթի այս պայմանը էլ պահպանվում, ապա կատիոնը K պատահաբար սահմանի հետևում մնացած լինելով, ավելի դանդաղ կշարժվի և դրա հետևածով ժամանակի ընթացքում նա ավելի ու ավելի հեռ կնկնի: Նույն ձևով սահմանի առջևում դանդաղ կատիոնը K' կշարժանակի առաջ ժաղել:

Յեթի խողովակի միջով անցնում է 1 հաստատուն հոսանքը, ապա պոտենցիալի գրադիենտը՝ E կարտահայտվի հետևյալ հավասարումով.

$$E = \frac{1}{aL} \quad (6)$$

V կորի թեքությունը (նկ. 70) ներկայացնում է պոտենցիալի գրադիենտը՝ E ; a այստեղ խողովակի լայնական կտրվածքի մակերեսն է, իսկ L -ը՝ (4) հավասարումով վերոշված տեսակարար ելեկտրատարությունը: Կարելի չե յենթադրել, վոր ամենից բավարար պայմաններն ստացվում են այն դեպքում, յերբ սահմանի յերկու կողմերում բացարձակ կոնցենտրացիաները մնում են անփոփոխ վորձի ամբողջ ընթացքում: Սա նշանակում է, վոր K' և K կատիոնների խկական արագությունները պետք է հավասար լինեն: Իսկ իսկական արագությունը հավասար է նրա շարժունակության և պոտենցիալի գրադիենտի արտադրյալին: Ուստի քիչ առաջ հիշած պայմանները կարելի չե արտահայտել այսպես՝

$$E\mu_K = E'\mu_{K'} \quad (7)$$

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

$$\frac{\mu_K}{L} = \frac{\mu_{K'}}{L'} \quad (8)$$

Արտահայտելով L և L' -ը (4) հավասարության ոգնությունով՝

$$\frac{\mu_K}{C(\mu_K + \mu_A)} = \frac{\mu_{K'}}{C'(\mu_K + \mu_A)} \quad (9)$$

կամ

$$\frac{C'}{C} = \frac{t_{K'}}{t_K} \quad (10)$$

Հեշտ է ցույց տալ, վոր այս պայմաններում A և A' կմնան համասար C -ին և համապատասխանորեն C' -ին: Վերահիշյալ հավասարումն առաջին անգամ դուքո է բերել Կոլբուսը: Վերջին ժամանակ-

ներս նրա նշտությունը ստուգել են Մակ-Լենսկը և իր աշխատակիցներն արխայական մետաղների հալողներինքների տիպի աղերի համար և ստացել ըստ ամենաֆի բաժարար արդյունքներ:

Կարելի չե ցույց տալ, զոր նման պայմաններ պետք և իրադրութիւն լինեն նաև այն գեղացում, յերբ խոսքը վերաբերում և սահմանին KA և KA' լուծույթների միջև:

Յեթև անցկացած ելեկտրականության քանակը չափվի, ապա լուծույթների միջև յեղած սահմանի տեղաշարժման մեծությունից կարելի չե հաշվել տեղափոխման թիվը: Ակնհայտ և, զոր պետք և ունեն կերպ վերացնել բոլոր այն ֆակտորները, զորոնք կարող են սահմանադրի Զնչման պատահող լինել: Որինակ՝ հարկավոր և նկատի ունենալ լուծույթների խտությունների տարբերությունը: Շարժունակությունները հաշվարկելու համար, անհրաժեշտ և իմանալ պոտենցիալների գրադիենտի մեծությունը, զորի աղղցության տակ իոնների շարժումը տեղի չե ունենում: Յեթև ելեկտրոդների շուրջը տեղի չե ունենում լուծույթի ծավալի փոփոխում, ապա հաշվարկման մեջ պետք և մացընել համապատասխան ուղղում, զորովհետև այս հանգամանքն աղղում և լուծույթների միջև սահմանի տեղաշարժման մեծության վրա:

Իսկնէրի ռաժմունակության վրա աղղող ճակատները Մինչև հիմա մենք վոյնել չենք ստել շարժունակության փոփոխում առաջացնող ֆակտորների մասին: Ամենից առաջ ըստ իոնների համար շարժունակությունն տեղում և տեմպերատուրայի հետ մեկտեղ: Քիմիկոսի համար ամենախոշոր նշանակությունն ունի ուրիշ իոնների ներկայությամբ՝ տվյալ իոնի շարժունակության փոփոխման հարցը: Տարբեր աղերի լուծույթների ելեկտրատարության չափման հիման վրա Կոլրաուշը յեկել և այն յեղրակացության, զոր իոնի շարժունակությունը կախում չունի իր հետ միասին լուծույթում ներկա ուրիշ իոններից: Այսպես, քլոր-իոնի շարժունակությունը պետք և լինի նույնը, ինչպես աղաթըթվի, այնպես և նատրիումի քլորիդի լուծույթներում: Դրա հետ մեկտեղ Կոլրաուշն ընդունել և, զոր նատրիումի քլորիդի մեկ-մուար լուծույթում քլոր-իոնի շարժունակությունն ունի նույն մեծությունը, ինչ զոր նույն աղի Օ,1 մուար լուծույթում: Այժմ մենք գիտենք, զոր Կոլրաուշի որենքը լիովին ճիշտ և միայն ամսահման նոսր լուծույթների վերաբերմամբ: Ավելի բարձր կոնցենտրացիաներում իոնի շարժունակությունը կախում ունի ինչպես կոնցենտրացիայից, այնպես և լուծույթում ներկա ուրիշ իոնների բնույթից:

Դրայ-Հյուէկելի թեորեան ակնառու կերպով ցույց և տալիս, թե ինչ ձևով են աղղում այդ ֆակտորները: Այդ թեորիայի համաձայն յուրաքանչյուր իոն շրջապատված և առավելագույն հակառակ նշան ունեցող իոններով, զորանք տեղափոխվում են նրա շուրջը միջին հաշ-

վով համաշխարհային Գոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ այդ համաշխարհայինը խախտված է և զրա հետևանքով խոն-
հերի միջև ազդող ուժերը այլևս միմյանց չեն հավասարակշռում
և այդ անհավասարակշիռ ուժերը մասամբ կասեցնում են խոնհերի
ազատ շարժումը։ Ավելի կոնցենտրիկ լուծույթներում շարժումակության
փոփոխման վրա ազդող կարևոր ֆակտոր է դառնում խոնհերի իրական
տրամագիծը, քանի վոր անխոնհերը և կատիոնները շարժվելով մի-
մյանց հակառակ ուղղությամբ ենթադրվում, պետք է հաճախ ընդհարվեն մի-
մյանց հետ։

Խոնհ խոնհեր։ Կառավարելու IX դլի. ցույց և արված, վոր վորոշ
կոլլոիդների վարքը կարելի չի բացատրել ընդունելով, վոր կոլլոիդ
մասնիկները խոշոր խոնհեր են։ Բացի իզոեյլիկարիկ կետին համապա-
տասխանող կոնցենտրացիայից, յերբ մասնիկների լիցքերը չեզոքա-
նում են լուծույթում յեղած խոնհերով, այդպիսի կոլլոիդ մասնիկները
պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ կշարժվեն լու-
ծույթի միջով։ Քանի վոր մասնիկների չափերն իրենց լիցքերի համե-
մատությամբ մեծ են, ապա այդպիսի մասնիկների շարժումակության-
ները պետք է շատ փոքր լինեն։ Կոլլոիդ մասնիկների տեղաշարժումը
պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ կրում է կա-
տաֆորիզ անունը։ Սակայն կատաֆորիզը, ըստ ելույթյան, միանգա-
մայն նման է սոլերական խոնհերի շարժմանն ելեկտրական դաշտում։

Լուծույթների ելեկտրաստատիկ չափումը։ Ելեկտրոլիտների լու-
ծույթների ելեկտրատատրության չափումը դժվարանում է, շնորհիվ
պրոցեսի ընթացքում տեղի ունեցող ելեկտրոլիտների պոլարացման (բևե-
ռացման)։ Ելեկտրոդները մետաղական հաղորդիչներ են, վորոնց միջո-
ցով հոսանքն անցնում է լուծույթը։ Պոլարացումը մասամբ պայմա-
նավորվում է խոնհերի տեղափոխման հետևանքով կատարվող լուծույ-
թի կոնցենտրացիայի փոփոխումով, մասամբ կապված է ելեկտրոդների
վրա անխուսափելիորեն տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիաների հետ։
Պոլարացման ազդեցությունը կարելի չի մասամբ դուրս հանել, փոփո-
խական հոսանք կիրառելով, վորովհետև դոնե թերիապես հոսանքի
ուղղության յուրաքանչյուր փոփոխմամբ վերականգնում է նախորդ
պերիոդում փոփոխված նախնական վիճակը։ Այս բանին նպաստում է
նույնպես և պլասման ելեկտրոդների (այսինքն՝ սպունդանման պլա-
ստիկ շերտով ծածկած) կիրառումը, վորովհետև սպունդանման պլա-
ստիկը ելեկտրոդային պրոցեսներում դործում է վորպես կատալի-
զատոր։

Պլասման ելեկտրոդները ծառայում են նաև այլ նպատակի։ Յերբ
հոսանքն անցնում է մեկ ուղղությամբ, ելեկտրոդի և լուծույթի միջև
քիմիական պրոցեսները հետևանքով ծագում է հակառակ ուղղված

Ելեկտրաշարժ ուժ, հիշատակեն, ինչպես այդ լինում է կոնդենսատորի լիցքավորման զեպտում։ Այս պրոցեսը նույն եֆեկտն ունի, ինչ վոր չզբաղի մեջ գիմադրություն մացնելը։ զրա վրա ավելանում է և այն, վոր ֆորմիդ ախ հանգամանքի, վոր հոսանքի ուղղությունը փոփոխվելիս քիմիական սեպելլիաները դարձվում են վոչ լրիվ կերպով, ենեղ-գիտ յե ծախսվում։ Այս պատճառով յուրաքանչյուր ելեկտրոդի մակերևոխն մի լրացուցիչ գիմադրություն է չափվում լուծույթի գիմադրության հետ միասին, վորն աղավաղում է ստացված մեծությունը։ Պլատինած ելեկտրոդը մեծ մակերես ունի, վորը գործում է վորպես մեծ ունակության կոնդենսատոր և գրանով իսկ փոքրացնում է այս եֆեկտը։

Դործնականում ելեկտրատարությունը չափելու անոթը միացվում է Ուիստոնի կամուրջի թևերից մեկին։ Դանի վոր չափումներում փոփոխական հոսանք է կերտվում, աղա վորպես գերոյական գործիք՝ գալվանոմետրի փոխարեն սովորաբար հեռախոս են գործադրում։ Ինչնինչուկցիան մետաղական ջրջուղու (կոնտուրի) մեջ այլ և չափելու անոթի ունակությունը պետք է հաշվեկշռած լինի, այլապես չի հաջողվի կամուրջում հոսանքի կատարյալ բացակայություն ստանալ։

Կարող է կասկածելի թվալ, թե վերոհիշյալ յեղանակով լուծույթների համար ստացված ելեկտրատարությունը նույնը կլինի, ինչ վոր ստացվում է հաստատուն հոսանքով։ Սակայն այս հարցի մանրադնին հետադրություններով ապացուցվել է, վոր այդ իրոք այդպես է։

Վերջին 25 տարիների ընթացքում ֆիզիկո-քիմիկոսները հսկայական ժամանակ է ենեղդիտ յեն ծախսել ելեկտրոլիտների ջրային լուծույթների ուղուկատարությունների վրա և հատկապես նրանց ելեկտրատարության չափումների վրա։ Պետք է հուսալ, վոր կգտ մի օր, յերբ վիթխարի աշխատանքով ձեռք բերված ելեկտրատարության վերաբերյալ հսկայական թվով եզրակտ ավյախները վերջապես կոդտագործվեն, ինչ վոր բանի համար։ Ինչ կուզի լինի, ելեկտրատար լուծույթների վարքը մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում, քանի վոր ոգնում է մեղ գաղափար կազմելու ուժեղ ելեկտրոլիտների վիճակի մասին լուծույթներում, ինչպես և թույլ ելեկտրոլիտների գիտացման սատիճանը համեմատաբար եզրակտ վորոշելու մեթոդ և տալիս։

Ելեկտրատարությունը յեղ գիտացման սատիճանը Անհատական ելեկտրոլիտների տեսակաբար ելեկտրատարության համար (4) հավասարումները ունում է հետևյալ ձևը։

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

Վորակի $C^{\pm}$ ներկայացնում է ինչպես կատիոնների, այնպես և անիոնների եկվիվալենտների թիվը, քանի վոր այդ յերկու քանակները միմյանց հավասար են: Յեթե C -ով նշանակենք ելեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիան, ապա գիտացման աստիճանը՝ α գործըզում է՝

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

հարաբերությամբ: Թույլ ելեկտրոլիտների նոսր լուծույթներում, վորակի իոնների շարժունակությունները անփոփոխ թվական նշանակություններ ունեն, տեսակարար ելեկտրատարությունը կարելի չէ ընդունել վորպես համեմատական մեկ ավ-ում պարունակված իոնների թվին: Սակայն ելեկտրոլիտների վարքն ուսումնասիրելիս, մենք չենք համեմատի միմյանց հետ իոնների քանակությունները 1 ավ-ում տարբեր կոնցենտրացիաներում, վորովհետև ելեկտրոլիտի ընդհանուր քանակը 1 ավ-ում ևս տարբեր կլինի: Ավելի հարմար կլինի միմյանց հետ համեմատել իոնների քանակությունները լուծույթի ախպիսի քանակություններում, վորոնք պարունակում են ելեկտրոլիտի միևնույն ընդհանուր քանակ: Վորպես համեմատական միավոր մենք կընդունենք լուծույթի այն ծավալը, վորը պարունակում է ելեկտրոլիտի մեկ գրամ եկվիվալենտ: Նա սահմանվում է՝

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

արափայտությամբ: Բայց իոնների թիվը 1 ավ-ում համեմատական է տեսակարար ելեկտրատարության, հետևաբար իոնների թիվը մեկ գրամ եկվիվալենտում համապատասխանում է նեաեյալ մեծության.

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

Այս մեծությունը սովորաբար անվանում են եկվիվալենտական ելեկտրատարություն և նշանակում են՝

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

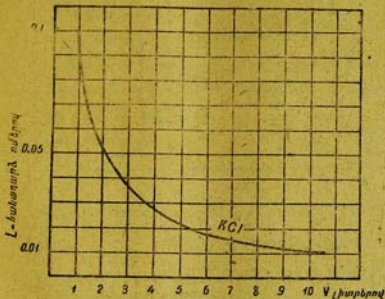
Վերև ասածի հիման վրա՝ գիտացման աստիճանների հարաբերությունը յերկու տարբեր կոնցենտրացիաների համար պետք է հավասար լինի գրանց եկվիվալենտական ելեկտրատարության հարաբերությանը՝

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

Վարդհանսե անվերջ նստացման ղեպքում α հավասար է մեկի, մենք կարող ենք այս նշանակութիւնը α -ի տեղը դրել (14) հավասարութեան մեջ և այդպիսով կստանանք՝

$$\alpha = \frac{\lambda}{1.00} \quad (15)$$

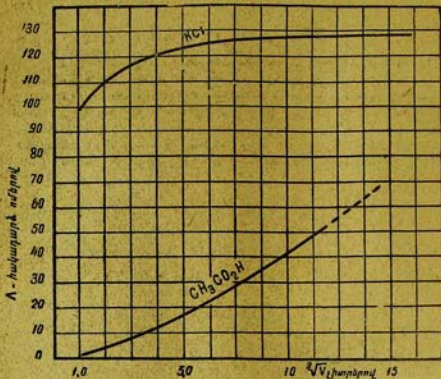
Վերսեղ 1.00 -ը՝ $\frac{1000\lambda}{C}$ նշանակութիւնն է, յերբ $C=O$ Ի հարկե, 1.00 -ի մեծութիւնը մենք անմիջականորեն չափել չենք կարող, այսպես և ստանանք այն, եղատրոպոլիտի մինչև անսահման նստացումը՝ մի շարք կոնցենտրացիաների համար չափված λ -ի նշանակութիւնները λ -ն անվանում են եկվիվալենտ ելեկտրատարութիւն։ Այս արտահայտութիւնը ձագել և հետեյալ, վորոշ չափով կամայական, պատկերացումից։ Յենթադրենք, թե մենք ունենք մի անոթ, վոր կառուցված է յերկու անորոշորեն մեծ մակերես ունեցող զուգահեռ հարթ ելեկ-



Նկ. 71. Կալիումի քլորիդի լուծույթների տեսակարար ելեկտրատարութիւնը:

որոշներից, վորոնք դանվում են մեկ ամ հեռավորութեան վրա մեկը մյուսից։ Յենթե այս անոթի մեջ ղեկեղված լինի լուծույթի այնպիսի քանակութիւն, վորը ավել նստացման ղեպքում պարունակում է 1

գրամ-եկվիվալենտ աղ, ապա այս անոթում չափված ելեկտրատարությունը հավասար կլինի՝ տեսակարար ելեկտրատարության բազմապատկած նոսրացմամբ. այսինքն՝ բազմապատկած խորանարդ սանախմետր-ներով արտահայտած ծավալով, վորը պարունակում է ելեկտրոլիտի մեկ գրամ եկվիվալենտ:



Նկ. 72. Կալիումի քլորիդի և քաղցրախմած թթվի եկվիվալենտ ելեկտրատարությունը՝

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

$$\frac{1000\Lambda}{C} = \lambda.$$

λ -ի եքստրապոլումը մինչ անվերջ նոսրացում վորոշ դժվարություններ է ներկայացնում. այդ պատճառով տարբեր ֆիզիկո-քիմիկոսներ ոգտվում են տարբեր յեղանակներով: Ընդհանրապես եքստ-

դերձեմնառաջ տվյալները զրաֆիկի վրա գծելիս ընտրում են ախտիսի կոորդինատներ, ժոր չափման տվյալներն արտահայտող կետերը վորքան հնարագոր և ուղիղ գծի վրա ընկնեն:

Ասիական անհնարին և ընտրել ախտիսի հասարակ կոորդինատներ, ժորոնց մեջ և-ի կորը կարողանա ուղիղ գծի դառնալ կոնցետրանցիաների տմրող ինտերվալի համար: և-ի փոփոխության կորի մասին ընդհանուր գաղափար ունենալու համար մենք կարող ենք և-ի նշանակությունները գնել լիտրներով արտահայտած նոսրացման խորանարդ տրմատների գիմաց: 71 և 72 նկարներում բերված են կալիումի քլորիդի տեսակարար և եկվիվալենտ ելեկտրատարությունները և քաղախական թթվի եկվիվալենտ ելեկտրատարությունը:

Այս նյութերն ուժեղ և թույլ ելեկտրոլիտների տիպական ներկայացուցիչներն են: Մինչդեռ նոսրացման ավելացմամբ տեսակարար ելեկտրատարությունը փոքրանում և, եկվիվալենտ ելեկտրատարությունը մեծանում և, և կալիումի-քլորիդի համար նա ձգտում և λ_{∞} սահմանային նշանակության:

Յենթադրվում և, ժոր, յեթև հնարագորություն լինել քաղախական թթվի բավականաչափ նոսր լուծույթների համար փորձական տվյալներ ստանալ, նրա եկվիվալենտական ելեկտրատարությունը նույնպես կբազատեր սահմանային նշանակության: Կոլրաուշը նկատել և, ժոր տա փոքր կոնցենտրացիաների համար եկվիվալենտական ելեկտրատարությունը կոնցենտրացիայի բառակուսի տրմացի գծային ֆունկցիա յ: Մաստապուլման միջոցով λ_{∞} -ի նշանակությունները ստանալու համար նպատակահարմար և դրաֆիկի վրա առնել և, ժորպես $\sqrt{C}$ -ի ֆունկցիա (նկ. 73): Ներկայացնելու այս յեղանակի թույլատրելի լինելը հաստատված և Դըրայ-Հյուկկելի թերթայով, ժորը ցույց և տալիս, ժոր նոսր լուծույթների համար՝

$$\lambda = \lambda_{\infty} - K\sqrt{C}, \quad (16)$$

հավասարումը պետք և իրավացի լինի:

Այստեղ K ժորոջ թվական գործակից և ¹):

Առանձին իոնների ելեկտրատարությունը: Քանի ժոր ι_K և ι_A [(2) հավասարումը] ներկայացնում և դրական և համապատասխանորեն բացասական իոնների տարած ելեկտրականության բաժինները, ապա առանձին իոնների եկվիվալենտական ելեկտրատարություններն անվերջ նոսրացման դեպքում կարելի յե հաշվարկել, ոգտվելով հետևյալ հարաբերությունից՝

$$\lambda_K = \iota_K \lambda_{\infty}, \quad \lambda_A = \iota_A \lambda_{\infty}. \quad (17)$$

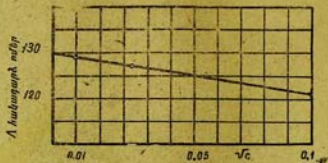
¹) Onsager, Phys. Zeit, 98 377, (1927).

34 աղյուսակում բերված են առանձինի ոճները աղյուսակ հաշվարկված ելեկտրատարության նշանակություններն անվերջ նոսրացման համար:

Աղյուսակ 34.—Ամնասկամ իոնների էլեկտրատարությունը (ամրոնականությունը) ինվերտացիոն հեղուկում $\frac{1}{\lambda_{\infty}} \left(\frac{d\lambda_{\infty}}{di} \right) 10^3$ -ում:

Իոն	λ_{∞}	$\frac{1}{\lambda_{\infty}} \left(\frac{d\lambda_{\infty}}{di} \right)$	Իոն	λ_{∞}	$\frac{1}{\lambda_{\infty}} \left(\frac{d\lambda_{\infty}}{di} \right)$
H ⁺	315,2	0,0157	OH ⁻	173,8	0,018
Ca ⁺⁺	87,5	0,0212	—	85,24	0,0216
K ⁺	64,2	0,0217	—	67,3	0,0215
NH ₄ ⁺	64,3	0,0222	J ⁻	66,25	0,0213
Na ⁺	43,2	0,0244	NO ₂ ⁻	61,6	0,0206
Li ⁺	33,0	0,0245	JO ₃ ⁻	33,8	0,0214
Tl ⁺	65,3	0,0215	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	35	0,0238
Ag ⁺	53,8	0,0229	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄ ⁻⁻	61	0,0231
$\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺	51,	0,0247	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ⁻⁻	68	0,0227
$\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺	45	0,0256			

Այսպես՝ քլոր-իոնի էլեկտրատարությունն անվերջ նոսրացման համար ստանում են, բազապատկերով կալիումի քլորիդի էկվիվալենտական էլեկտրատարության սահմանային նշանակությունը քլոր-իոնի տեղափոխման թվով:



Նկ. 73. λ_{∞} -ի գրաֆիկ վերջումը կալիումի քլորիդի համար:

Այս անմիջականությամբ λ_{∞} կարելի չէ գտնել միայն ուժեղ էլեկտրոլիտների համար: Որինակ՝ քաղախական թթվի շատ նոսր լուծույթների էլեկտրատարությունը նշույթյամբ չափել չի կարելի, վերստին հետևա լուծույթը և, իսկ շուրջը, վերի մեջ թթուն լուծված է, նույն-

պէս նկատելի ելեկտրատարություն ունի, զորը յենթակա յե պատահական պատճառներից առաջացած ուժեղ տատանումների Ամենամաքուր ջուրը, զորը մինչև այժմ հաջողվել է ստանալ, ունեցել է մոտ 0,04.10⁻⁵ տեսակարար ելեկտրատարություն: Բայց այս ելեկտրատարությունն արագ աճում է, յեթև ջուրը մթնոլորտի ողի հետ շփման մեջ է լինում, ի հաշիվ ածխածնի բինդսիդի և ամոնիակի, զորոնք լուծվում են նրա մեջ: Դժգուր է նույնպես այսպիսի ջուրը պահելու անոթի համար գտնել հարմար մատերիալ, զորը չազդի նրա ելեկտրատարության վրա: Մաքուր հալված քվարցը, ըստ յերևույթին, ամենալավ մատերիալն է այդ նպատակի համար:

Բոլոր տատանների հետևանքով λ_{∞} -ի հիպոթետիկ նշանակությունը ստիպված պետք է հաշվարկել անուղղակի ճանապարհով, ըստ հետևյալ հավասարման.

$$\lambda_{\infty} \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \lambda_{\infty} \text{H}^+ + \lambda_{\infty} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \quad (18)$$

Այնտառ իոնի համար λ_{∞} կարելի է զորոշել նաաբիումի ասցեստի, զորպես ուժեղ ելեկտրոլիտի ելեկտրատարությունից և տեղափոխման թվից (17) հավասարման միջոցով:

Մենք արդեն մատնանցեցինք, զոր թույլ ելեկտրոլիտների դիսսոցման աստիճանների զորոշումը (15) հավասարումով քիմիական հավասարակշռության որոնքներին բավարարող նշանակություններ է տալիս, մինչդեռ ուժեղ ելեկտրոլիտների դիսսոցման աստիճանների զորոշումը նույն յեղանակով զուրկ է զորեիցն իմաստից: Թույլ ելեկտրոլիտների տեսակարար ելեկտրատարությունը փոքր է լինում, ինչ զոր իր հերթին նշում է առկա իոնների թվի ճշյին լինելը և Կոլրաուշի որոնքի արգարացի լինելը թույլ ելեկտրոլիտների համար: Դրանց հակառակ՝ կալիումի քլորիդի լուծույթի λ_{∞} -ի փոփոխությունն ազելի շուտ հարկավոր է վերագրել իոնի շարժունակության փոփոխմանը, քան թե աղի դիսսոցման աստիճանի փոփոխմանը: Ջանք է արվել շտկումներ մտցնել Կոլրաուշի որոնքի մեջ իոնի շարժունակության փոփոխության համար, հաշվի առնելով լուծույթի վիսկոզությունը (մածուձիկությունը): Բայց վիսկոզությունը, ինչպես նա սովորաբար զորոշվում է չի կարող չափանիշ տալ այս դիմադրության, զորի դրահան և բացասական իոնները, հակառակ ուղղություններով շարժվելիս հանդիպում են իրար և իրենց շարժումները փոխադարձաբար արգելակում: Քանի զոր ուժեղ ելեկտրոլիտների լուծույթներում իոնների թիվը ըստ յերևույթին բավական մեծ է, ապա լուրջ սխալ չի լինի յեթև ընդունվի, զոր այդպիսի ելեկտրոլիտները բոլոր կոնցենտրացիաներում լրիվ դիսսոցված են:

Կոնցենտրացիան սխալում: 34 աղյուսակից յերևում է, զոր

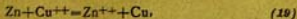
ջրածին և հիդրոքսիլ-իոնների ելեկտրատարություններն ավելի մեծ են, քան վորեն ուրիշ իոնները: Այս հանգամանքի շնորհիվ թթուն հիմքով չեղածացնելուց, իհարկե այն դեպքում, յերբ յերկու նյութերն ել ուսեղ գիտացված են, լուծույթի ելեկտրատարությունը պետք է կտրական միջինում տա այն կեսի մաս, վորտեղ $(H^+) = 10^{-7}$: Այսպիսով տխարման վերջանալու մոմենտը կարելի չե վորոշել, չափելով լուծույթի ելեկտրատարությունը: Յեթե թթուն կամ հիմքը շատ թույլ են, ելեկտրատարության կորի վրա կտրուկ միջինում չի գիտվում: տխարման վերջանալը վորոշելու այս մեթոդը լիակատար բավարար արդյունքներ չի տալիս:

Ջրածին և հիդրոքսիլ իոնների մեծ շարժունակությունների պատճառը հայտնի չե ամենայնպարզ ությամբ, քանի վոր այդ իոնները ըստ յերևույթին, լուծույթներում հիդրատացված են և դեթե նույն մեծությունն ունեն, ինչ վոր մի քանի ուրիշ իոնները: Միակ հավանական բացատրությունն այն է, վոր ջրի մոլեկուլները ասոցման հետևանքով յերկար շղթաներ են կազմում և ջրածին մեկ իոնը կարող է կրցվել շղթայի մեկ ծայրին, մինչդեռ մի ուրիշ ջրածին-իոն նույն ժամակամիջոցում անջատվում է շղթայի մյուս ծայրից: Յեթե այս իրոք տեղի չե ունենում, ջրածին և հիդրոքսիլ-իոնների բարձր շարժունակությունները կարելի չե դրսևող բացատրել:

Ելեկտրոդային պրոցեսները չեվ ճառագայի, ելեկտրոլիզի տեմբը: Յեթե հասանքն անցնում է մետաղական հաղորդիչներից և լուծույթից բաղկացած ջրջուղով, ապա ջրջուղու մետաղական մասերում ելեկտրոնները շարժվում են դեպի ելեկտրոդներից մեկը: Լուծույթում կատիոնները շարժվում են դեպի նույն ելեկտրոդը: Այս ելեկտրոդը կոչվում է կաթոդ: Իսկ անիոնները շարժվում են դեպի մյուս ելեկտրոդը, վորը կոչվում է անոդ: Յերկու ելեկտրոդներից յուրաքանչյուրի մակերեսին տեղի չեն ունենում քիմիական պրոցեսներ, վորոնք միշտ ոգտիդացման կամ բեղուցման ռեակցիաներ են: Ոգտիդացումը տեղի չե ունենում անոդի վրա, բեղուցումը—կաթոդի վրա:

Ոգտիդացման—բեղուցման սովորական խոնական ռեակցիաներում ելեկտրոններն անմիջականորեն անցնում են բեղուցողից ոգտիդացնողին: Ելեկտրոլիզում, վորպես բեղուցիչ և ոգտիդիչ հանգիստում են՝ լուծույթի մեջ ընկղմած մետաղական հաղորդիչների ծայրերը: Այստեղ ելեկտրոնները մետաղական հաղորդիչների սխտեմով բեղուցիչից դեպի ոգտիդիչն են անցնում: Ուստի ելեկտրոլիզում ոգտիդացման—բեղուցման պրոցեսը կարելի չե բաժանել յերկու կես-ռեակցիաների, վորոնցից յուրաքանչյուրը տեղի չե ունենում համապատասխան ելեկտրոդի ժակերեսի վրա: Այսպես՝ Դանիելի ելեմենտում

կատարվող դուստրային պրոցեսը արտահայտվում է հետևյալ ուսակցիայով:

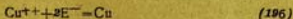


այնինչ ուսակցիաները ելեկտրոդների վրա արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով:

անոդի վրա՝



կաթոդի վրա՝

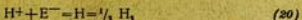


E^- սխեմայով ներկայացնում է ելեկտրոնը, վորը կարելի չէ դիտել որպես պարզագույն քիմիական ելեմենտ: (19a) ուսակցիայում աղաթվող ելեկտրոնները շրջուղու մետաղական մասի միջով փոխադրվում են մյուս ելեկտրոդի վրա, վորտեղ է նրանք դործադրվում են (196) ուսակցիայում:

Բերած որինակից կարելի չէ տեսնել, վոր շրջուղու մետաղական մասով անցնող ելեկտրականության յուրաքանչյուր եկվիվալենտի համար՝ ելեկտրոդներից յուրաքանչյուրի մակերեսին փոխարկվում է քիմիական մեկ եկվիվալենտ: Սա հենց Ֆարադեյի գտած՝ ելեկտրոլիտի որենքն է:

Ելեկտրոնը՝ բացասական ելեկտրականության ատոմ է: Քիմիական ուսակցիաներում (ոքսիդացում կամ ընդունում) նա իրեն պահում է այնպես, ինչպես է յուրաքանչյուր ուրիշ ատոմ: Այդ է, վոր մեղ իրավունք է տալիս խոսել ելեկտրականության եկվիվալենտի մասին: Մենք չենք կարող մեկ գրամ եկվիվալենտ ելեկտրոններ մեկուսացնել է կշռել: Յեթն նույնիսկ կարողանայինք այդ անել, նրանց կշիռը չափազանց փոքր դուրս կգար: Այդ պատճառով ելեկտրականության եկվիվալենտների թիվը չափվում է ելեկտրական մեթոդներով: Քիմիական վորհե նյութի մեկ գրամ եկվիվալենտին համարժեք ելեկտրականության քանակությունը հավասար է 96440 կուլոնի:

Ելեկտրոլիտի ընթացքում ջրածինը կաթոդի վրա անջատվելիս, տեղի չէ ունենում հետևյալ ուսակցիան.



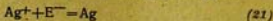
Այսպիսի ուսակցիաները մեղ հնարավորություն են տալիս ելեկտրոնի լիցքից հաշվարկել Ավոգադրոյի թիվը: Միլլիկենը գտել է, վոր ելեկտրոնի լիցքը հավասար է $1,59 \cdot 10^{-19}$ կուլոնի: Այստեղից ելեկ-

տրոնների թիվը բացասական էլեկտրականությամբ մեկ եկվիվալենտում հալասար է՝

$$\frac{96496}{1,59 \cdot 10^{-19}} = 6,06 \cdot 10^{22},$$

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

Մի բանի օրդակամ ելեկտրոդային պրոցեսներ U^{n+} նախ կդասավորենք ճիմիական տեսակետից էլեկտրոդների վրա տեղի ունեցող կիսատեակցիաները: Ելեկտրոդային պրոցեսների ամենատարածական տիպերն այն ուսակցիաներն են ներկայացնում, վորոնց մեջ մասնակցում են մետաղը և նրա իոնը: Այսպես, որինակ, գալվանական արծաթադուսման մեջ կաթոդի վրա տեղի ունի հետևյալ ուսակցիան.



Անոդի վրա պետք է կատարվի հետևյալ ուսակցիան՝

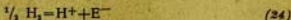


Ելեկտրոդային պրոցեսների յերկրորդ կարևոր տիպերն իներա մետաղական էլեկտրոդների վրա տեղի ունեցող ուսակցիաներն են, վորոնց մեջ մասնակցում են վոչ մետաղական նյութերը և այդ թվում հաճախ գազերը: Այս տիպի պրոցեսների կլասիկ որինակը ջրածնի էլեկտրոդն է: Յեթե սպունգանման պլատինով ծածկված պլատինի էլեկտրոդի մակերեսի վրայով բաց թողնենք ջրածին գազի բշտիկներ, պլատինը ծածկվում է ջրածնի շերտով և վարվում է վորպես ջրածնի էլեկտրոդ¹⁾: Պլատինը յերկյակ դեր է կատարում. մի կողմից նա կատալիզում է ջրածնի փոխարկումը ջրածին-իոնի և հակառակը, մյուս կողմից նրա միջոցով հեռացվում են ուսակցիայում գոյացած էլեկտրոնները:

Ջրածնի էլեմենտում կաթոդի վրա դնում է՝



ուսակցիան, անոդի վրա՝



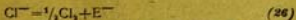
ուսակցիան: Մյուս տիպիկ ուսակցիան, վորի մեջ գազ է մասնակցում քլորի ուսակցիան և պլատինի էլեկտրոդի վրա:

¹⁾ Ամենալավ ջրածնի-էլեկտրոդը ստանում են՝ գործադրելով այս նպատակի համար իրիդիումով ծածկած վոլֆեն:

Այստեղ կաթոդի վրա տեղի չե ունենում՝

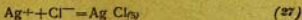
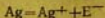


ռեակցիան, անոդի վրա՝

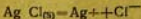
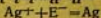


ռեակցիան: Ելեկտրոդային բոլոր պրոցեսներն ընդգրկվում են վերը տված յերկու դասով, թեև վորոշ դեպքերում վերը բերած պարզ տեղական դեպքերից շեղումներ են նկատվում:

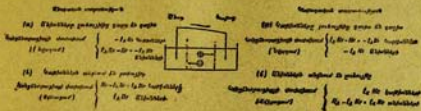
Ուրիշ հետաքրքրական որինակ և արժար-արժարի դարից ելեկտրոդը: Յնթե արծաթի-քլորիդով ծածկված արծաթե ելեկտրոդը կալիումի քլորիդի լուծույթի հետ դիպման մեջ և լինում՝ անոդի վրա տեղի չե ունենում՝



ռեակցիան. նույն ժամանակ կաթոդի վրա կատարվում և



ռեակցիան: Այստեղից յերևում և, վոր այս ելեկտրոդային ռեակցիայի պարզ արդյունքը քլոր-թոնի ազատումը և հեռացումն են: Այսպես ուրեմն արծաթ-արծաթի քլորիդ ելեկտրոդը գործում և ճիշտ ախպես, ինչպես քլորե ելեկտրոդը:



Նկ. 74. Իսնների՝ տեղափոխման հետևանքով ելեկտրոդների շարժը տեղի ունեցող կոնցենտրացիաների փոփոխման յերևույթը լուսաբանող դիագրամ:

Հոսանքն անցնելու ժամանակ բոլոր կատիոնները շարժվում են դեպի կաթոդը, բոլոր անիոնները դեպի անոդը. այս պատճառով յուրաքանչյուր ելեկտրոդի վրա կարող են ռեակցել մի քանի տարրեր իոններ: Այս դրքում մենք չենք ուսումնասիրելու ախպիսի ելեկտրոդային պրոցեսներ, վորոնք բաղկացած են մի քանի միաժամանակ տեղի ունեցող ռեակցիաներից, թեև այսպիսի դեպքեր գործնականում հաճախ են նկատվում:

Լուծույթի կանցեմարացիայի փոփոխումն իռնների սեղափոխումն են-
 սեղափոխումն Ուսումնասիրենք երկարորոշիւն մի բլիշ, վորն յերկու ծա-
 կոտենն միշտպատերով բաժանված է յերեք մասերի (նկ. 74): Միշտ-
 պատերը բաց են թողնում իրենց միջով իռնները, բայց խոչնդոտ են
 հանգիստանում կոնվենցիոն հոսանքների գոյացմանն Այդպիսով լուծույ-
 թի մեկ բաժնից մյուսն անցնելու հնարավորությունը վերացվում է
 Յենթադրենք, թե երկարորոշները ընկզմված են ծայրերի բաժանմունք-
 ների մեջ, Հետագա զատողությունների համար ելական չէ, ծառայում
 է արդյոք ուսումնասիրվող բլիշը վորպես հոսանքի աղբյուր, թե՛ հո-
 սանքը զրտից է բերվում գետի երկարորոշները՝ մնապակամ շրջուզում
 ստեղծվող երկարորոշարժ ուժի հաշվին Տեղափոխման յերկույթները լրիվ
 վորոշվում են, քանի՜ վոր հոսանքի ուղղությունը հայտնի չէ, Հոսանքը
 բլիշով անցնելիս, յեթե միայն պրոցեսը յերկար չի տևում՝ միջին բա-
 ժումնունմում լուծույթի բաղադրարյունը չի փոխվում: Համաձայն (2)
 հավասարման լուծույթով երկարականության N եկվիվալենտն անց-
 նելիս այն բաժանմունքից, վորտեղ գտնվում է անոդը կամ ալկատես
 կոչված անոդային տարածությունից հեռանում են իK N եկվիվալենտ
 կատիոններ: Նույն ժամանակամիջոցում կաթոդային տարածության
 մեջ կատիոնների թիվը ավելանում է նույն մեծությամբ իոնների մի-
 զրացիայի հետևանքով միջին բաժանմունքից, Նման մեծով իA N եկվի-
 վալենտ անիոններ հեռանում են կաթոդային տարածությունից և անց-
 նում են անոդային տարածությունը: Արդյունքը հիշտ այն է, ինչ
 վոր կլինել, յեթե մենք երկարորոշային մեկ տարածությունից վորոշ
 քանակի իոններ վերցնենք և տեղափոխենք մյուս տարածությունը:
 Լուծույթի բաղադրության փոփոխումը կատարվում է միայն երկ-
 արորոշային տարածություններում: Վերևը մենք արդեն հաշվել ենք,
 թե իոնների տեղափոխման հետևանքով ինչքան պետք է լինի նրանց
 ավելացումը կամ պակասումը յուրաքանչյուր երկարորոշային տարա-
 ծության մեջ, սակայն քանի դեռ մենք չգիտենք, թե ինչպիսի պրո-
 ցեսներ են ընթանում երկարորոշների վրա, մենք չենք կարող վորոշել
 կոնցենտրացիայի լրիվ փոփոխումը: Երկարորոշային պրոցեսների հնա-
 րավոր ախտերը սխեմատիկորեն պատկերացված են 74 նկարում, այնտեղ
 տված է երկարորոշի կոնցենտրացիայի լրիվ փոփոխումը երկարո-
 ղային տարածություններում՝ յուրաքանչյուր դեպքի համար: Պրոցես-
 ներն առանձին երկարորոշների վրա ընթանում են մեկը մյուսից ան-
 կախ: Այսպիսով անոդի վրա տեղի ունեցող յերկու հնարավոր ռեակ-
 ցիաներից վորեն մեկը կարող է զուգորդվել կաթոդի վրա տեղի ունե-
 ցող հնարավոր յերկու ռեակցիաներից վորեն մեկի հետ: Եթե երկ-
 արորոշային պրոցեսն ընթանում է ախտես, վոր լուծույթից իոնները
 հեռանում են, ապա տվյալ երկարորոշի շուրջը երկարորոշի ընդհա-

նուր կոնցենտրացիան կապակասի: Ընդհակառակը, յեթե ելեկտրոդային պրոցեսը կայանում և իոնների դոզացման մեջ, ապա ելեկտրոդային տարածութեան մեջ տեղի կունենա ելեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիայի բարձրացում:

Տեղափոխման թվերը կարելի չի հաշվարկել կատարելով ելեկտրոդային տարածություններում յեղած լուծույթի անալիզը՝ ընդի միջով հայտնի քանակութամբ ելեկտրականություն բաց թողնելուց հետո: Բացի այդ պետք և հայտնի լինի լուծույթի սկզբնական կոնցենտրացիան: Տեղափոխման թվերի հաշվարկման համար անհրաժեշտ և իմանալ ելեկտրոլիտի քանակութեան բացարձակ պակասումը կամ ավելացումը ելեկտրոդային տարածութեան մեջ: Ելեկտրոլիտի քանակությունը փորձից հետո վորոշվում և ուղղակի անալիզով: Ելեկտրոդային տարածությունների մեջ նրա քանակությունը մինչև փորձը հաշվարկում են ըստ նրանց մեջ պարունակված ջրի կռի և լուծույթի սկզբնական կոնցենտրացիայի: Այս հաշվարկումներում անհրաժեշտ և ոգտվել կշռային կոնցենտրացիաներից:

Իսկական տեղափոխման թվերը իոնները լուծույթներում հիգրատացված են և բացի այդ իրենց շարժման ժամանակ ուղղակի մեխանիկորեն տանում են իրենց հետ ջրի աղատ մոլեկուլները: Այս պատճառով իոնների տեղափոխման հետ մեկտեղ, հոսանքն անցնելիս, և ջրի տեղափոխում պետք և կատարվի յերկու ուղղություններով: Քանի վոր հակառակ ուղղություններով տեղափոխված ջրի քանակությունները բեղհանքադեա կարող են հավասար չլինել միմյանց, ապա վերոհիշյալ յեղանակով տեղափոխման թվերը հաշվարկելիս կարելի չի դգալի սխալներ թույլ տալ: Նույն սխալը կարող են տալ նաև տեղափոխման թվերի չափումները միջլուծույթային սահմանի տեղաշարժման մեթոդով: Իսկական տեղափոխման թվի վորոշման համար անաշարկվել և լուծույթի մեջ մտցնել վոշ-ելեկտրոլիտ նյութեր: Յենթադրվել և թե տյգալիս նյութերը հոսանքի հետ չեն տեղափոխվում, այս պատճառով չափելով նրա կոնցենտրացիայի փոփոխումը, փորձի ընթացքում, կարելի չի հաշվել յերկու ուղղություններով տեղափոխված ջրի քանակությունների տարբերությունը: Սակայն շատ հաճախական և, վոր այսպիսի պատանդարտ նյութը անշարժ չի թույլ: Տեղափոխման թվերը նոսր լուծույթների մեջ վորոշելիս ջրի տեղափոխումը միայն շատ աննշան սխալ և մտցնում:

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

բոնցից ամենակարևորն, ըստ յերևույթին, հիդրատացման աստիճան փոփոխումն է:

Աղյուսակ 33. Ֆեդախիումի քվեր կաթոնների համար (12).

Երկարություն	Տեղադրա- տուր C°-ով	Մագնիսական նորմալություն		
		0,01	0,1	1,0
HF	25		0,821	0,694
HCl	18	0,883	0,885	0,844
NH ₄ Cl	18	0,492		
AgNO ₃	25	0,477		
LiCl	18	0,382	0,313	
NaCl	18	0,397	0,390	0,365
KCl	18	0,496	0,495	0,490
H ₂ SO ₄	20		0,822	0,812
BaCl ₂	25		0,427	
K ₂ SO ₄	18	0,494		
CuSO ₄	18	0,373		
CdSO ₄	18	0,389	0,364	0,294

Տեղադրատուրի բարձրացմամբ բնար երկարությունների համար տեղափոխման թիվը մոտենում է 0,5-ի: Այս յերևույթը գտել է իր հաղանական րացատրությունները Դրոյա-Հյուկկելի թնորիայում:

Տեղափոխման թվերի վորոշման մի ուրիշ մեթոդ մենք կուսումնա-սիրենք XI գլխում:

Ե Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

1. Հաշվարկել 10 սմ յերկարությամբ և 4 սմ յախակն կործածքով մետաղական յարի միջով անցնող հասանքի ուժը, յիթն յարի ծայրերում կիրառված է 1 վոլտ պոտենցիալների տարբերություն, յսկ մետաղի տեսակարար դիմադրությունը հաժաար է 10⁻⁵ օմի:

2. Պզննն թիթեզն ունի 100 սմ ժակերն և 1 սմ հասարթյուն: Նրա հակառակ կողմերի միջև պոտնցիալում է 10⁵ տեղադրատուրների տարբերություն: Ընդունելով, վոր պզննի յնքմատարությունը հաժաար է 1-ի, վորտել մեկ վորեկյանում թիթեզի միջև անցնող յնքմության ցանակությունը:

3. 1 մմ յախակն կործածքով պզնն յարի միջով անցնում է 1 օմպեր ուժով հասանք: Ընդունելով, վոր պզննի յուրացանյալը տառը տալիս է մեկ աղստ երեքարն, հաշվարկել երկարանների միջին աղստությունը յարի միջև: Միջին հաշվով վորքան յերկար պնք է լինի երկարանների անցած տարածությունը մեկ կուրն անցնելիս:

4. Հաշվարկել ձողական ուժի մեծությունը մեկ զրամ-եկվիվալենտ պրոտոն-

ների և մեկ գրամ-հեկտիդարմա երկարությունների միջև, վորոնք միմյանցից հետագած են յերկարացնող տրամագծի յերկարության չափ (մաս 9600 կիլոմետր)։

5. Հասարիումի քլորիդի ազդեցան լուծույթի կոնցենտրացիան մաս 6 մալար և, Էնդունելով, վոր իոնները լուծույթում դասավորված են հասարակ խորանարդային ցանցում, հաշվարկել միջին հեռավորությունը քլոր—և հասարիում-իոնների միջև լուծույթում և այն համեմատել քլորիդում յեղան իոնների միջին հեռավորության հետ լուծույթի խտությունը մասավորապես 1,2 և։

6. Հաշվարկել զինեքով ախ ուսը, վորով հասարիում-իոնը ազդում և քլոր-իոնի վրա, յեթև գրանք գտնվում են միմյանցից 5-րդ խնդրում վորոշված հեռավորության վրա։ Վարքան մեն պետք և լինի երկարական հասանքի լարվածությունը վրաներով մեկ սմ-ի վրա, վորպիսի իոնի վրա նույն մեծության ուժ ազդի։

7. 34 և 35 աղյուսակների աղյուսներով հաշվարկել կալիումի քլորիդի 0,1 մալար լուծույթի տեսակարար երկարատարությունը, ինչպես և քլոր—և կալիում-իոնների շարժունակությունները։

8. 4 սմ տրամագծի ունեցող գլանաձև անոթում 2 երկարացներ սեղավորված են միմյանցից 2 սմ հեռավորության վրա. երկարացները սեղավորաձև են և տրամագծերը գործնականորեն հավասար են անոթի տրամագծին։ Անոթի մեջ լցված ց երկարայնաի 0,4 նորմալ լուծույթի նրա դեմագրությունը վորոշված է՝ 13,5 մմ. շանել այն երկարայնաի հեկտիդարմա երկարատարությունը։

9. 0,1 նորմալ քաղախական թթվի տեսակարար երկարատարությունը հաճախ և 4,60.10⁻³։ Հաշվարկել քաղախական թթվի դիսոցման աստիճանը և դիսոցման կոնստանտը [(21) հավասար IX գլխ.։]

10. Շատ մաքուր ջրի տեսակարար երկարատարությունը 18°-ում հավասար է 0,04.10⁻³-ի։ Հաշվարկել ջրածին—և հիդրօքսիլ-իոնների կոնցենտրացիան։ Հաշվարկել ջրի դիսոցման կոնստանտը։

11. Երկարայնաի տեսակարար երկարատարության վերաբերյալ ներքև բերված աղյուսներով հաշվարկել նրա համար 1,2 ։

KCl-ի նորմալությունը	Լ-ը 25°-ում
0,01	1,418
0,005	0,719
0,002	0,286
0,001	0,1474

Անասման նորացման եղաբույսիչու համար պահվել 73 նկ. ցույց տված յեղանակից։

12. Մի շարք հաջորդաբար միացված երկարայնաիկ ընդների միջով անցնում է 1 ամպեր հոսանք 1 մամ տեսությամբ։ Հաշվարկել ա) պլաթին կաթոդի վրա անջատվող ջրածնի ծավալը (20°-ում 760 մմ սակ), բ) պղնձի տրեմայի լուծույթից պղնձի կաթոդի վրա անջատվող պղնձի քանակը. գ) արծաթ-արծաթի քլորիդ երկարադի վրա լուծվող արծաթի քլորիդի քանակությունը գրամներով և դ) պլաթին տեսակի վրա անջատվող թթվածնի մոլերի թիվը։

13. Արծաթի նիտրատի լուծույթի մեջ խորանուղված յեղևու արծաթի երկարացներից բաղկացած երկարայնաիկ ընդներ միջով բաց և թաղնված 1 ամպեր հոսանքում ուժով հոսանք մեկ մամ տեսությամբ Փորնի սեղանով լուծույթն ուներ 0,1 մալար կոնցենտրացիա։ Երկարացային տարածությունները բաժանված են դիաֆրագմաներով։ Փորնի ընթացքում կաթոդի վրա անջատվել է 1 գրամ արծաթ։ Փորնի վերջում անոդային և կաթոդային տարածություններում գտնվում է 150-ական գրամ լուծույթ։ Հաշվարկել հոսանքի ուժը փորնի մամանակ և արծաթի նիտրատի կոնցենտրացիան յուրաքանչյուր երկարացային տարածության մեջ փորնի երջում։

14. 0,1 մուր կոնցենտրացիայով (լուս կշռի) նաթրիումի քլորիդի լուծույթը ելեկտրոլիզում է արծաթե անոթով և արծաթ-արծաթի քլորիդ կաթոդով: Լուծույթի միջով անցել է 683 կալան ելեկտրականություն, Ելեկտրոլիզից հետո ելեկտրոզային լուծույթների անալիզը ավել է՝

	Լուծույթի կշիռը	NaCl-ը.
Կաթոդային տարածություն	95.6695	0.6695
Անոդային	89.9090	0.4090

Հաշվարկել տեղափոխման թվերը:

15. Գտնվել է, թե արծաթի քլորիդի լուծույթի տեսակ. ելեկտրաառարկայունը C 25°-ում հալմամբ է 359.10°-ի: Ջուրը, ժուրով պատրաստված է լուծույթի՝ ունի 0,8-10° տեսակարար ելեկտրաառարկայուն: Գտնել արծաթի քլորիդի լուծելիությունը:

16. Արծաթի նիտրատի անոնիակային լուծույթն 0,1 մուր է՝ անոնիակի վերաբերմամբ և 0,1 մուր է՝ արծաթի նիտրատի վերաբերմամբ: Ելեկտրոլիզում է արծաթե ելեկտրոդներով և նրա միջով բաց են թողնում 0,015 եկվիվալենտ ելեկտրականություն: Արծաթի քանակը կաթոդային տարածության մեջ ավելանում է 0,55 գրամով, անոնիակի քանակությունը պակասում է 0,0141 եկվիվալենտով: Ինչ յեղրականություններ կարելի չե տնել աշատելից՝ կոմպլեկս իոնների գոյացման տեսակետից:

17. Յույց տալ, թե արժեզրույթ, յեբբ բաժարարում է (10) հալմառարումը անոնիակի արագությունները միջլուծույթային ռաժմանի յերկու կողմերում միաժամանակ:

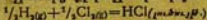
ԵԼԵԿՏՐԱՇԱՐԺ ՈՒԺԵՐ

XVIII դարի վերջին Բուրնիացի ֆիզիկոս Գալվանին, պատահաբար գտել էր, Վոր զորտի մկաններն ուժղին կծկվում են, յեթե նրա ներքե ելեկտրոստատիկ մեքենայի բևեռի հետ զիպման մեջ են դնում: Գալվանին այս յերևույթով խիստ հետաքրքրվեց և հետազայում մեծ թփով փորձեր կատարեց: Շուտով նա ապացուցեց, Վոր ելեկտրոստատիկ մեքենան ամենեվին անհրաժեշտ չե. մկանների կծկումը տեղի յե ունենում նաև, յերբ զորտի Վոտքերը զիպչում են մետաղական հաղորդչի յերկու կետերին, Վորոնք զտնվում են միմյանցից Վոչ շատ մոտ հեռավորութայն վրա: Գալվանին նկատել և նաև այն, Վոր մկանների կծկումն էլ ալելի ուժեղ և կատարվում, յեթե հաղորդիչը բաղկացած և յերկու տարրեր մետաղներից: Սակայն այս հանգամանքի վրա նա հատուկ ուշադրութայուն չեւ զարձերել: Նա կարծել էր, թե իր փորձերում զործ և ունեցել յկենդանական: Ժազում ունեցող ելեկտրականութայն հետ: Այլքսանդր Վոլտան, Պափի համալսարանի ֆիզիկայի պրոֆեսորը սահմեկացել էր Գալվանիի գյուտի մասին և ձեռնարկել փորձեր նույն ուղղութայամբ, ալելիի գիտական մոտեցումով: Նա հաստատեց, Վոր զորտի Վոտքը յերկրակ դեւ և կատարում. ամենից առաջ խոնավ լինելով՝ նա կատարում և աղի լուծույթի կամ ելեկտրոլիտի զեր, միացնելով մետաղական հաղորդչի ծայրերը. յերկրորդ՝ նա ծառայում և, Վորպես գալվանոսկոր:

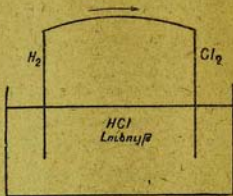
Վոլտան շուտով ապացուցեց, Վոր չգալվանական ելեկտրականութայուն ստանալու ամենալավ փորձը՝ յերկու տարրեր մետաղներ աղի լուծույթի հետ զիպման մեջ դնելն և: Այդ մետաղների միջև ստացվող ելեկտրաշարժ ուժի մեծութայունը կախված և նրանից, թե ինչ մետաղներ են ոգտադործվում: Վոլտանիգտավ՝ ույնպես, Վոր յերկու տարրեր մետաղների զիպմամբ, պոսեմցիալների տարբերութայուն և ծագում մուլմիակ ելեկտրոլիտի բացակայութայամբ: Հետազայում այս եֆֆեկտը կոչվեց Վոլտայի անուանով: Հակառակ Վոլտայի կարծիքին այդ եֆֆեկտը Վոչ մի

ուղղակի կապ չունի գալվանական ելեմենտի ելեկտրոշարժ ուժի հետ: Այդ ժամանակվա միակ գործիքը, փոքր պոտենցիալների տարբերությամբ պայմանավորված ելեկտրական եֆֆեկտների հայտարարման համար, գորտի վոտքերն էին, այդ պատճառով գալվանական ելեկտրականության առաջին հետազոտությունները մեծ թվով գորտերի կյանք արժեցին:

Կապը գալվանական ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժի յեղ շիմիական ունեցիկության ազատեմենտի միջև: Ելեկտրական շրջուղները, (կոնտուրները circuits) վորոնց մասին խոսվում է այս գլխում ամրոգվում են գտնվում են միևնույն տեմպերատուրում, վորի շնորհիվ բոլոր թերմո-եյեկտրական եֆֆեկտները բացակայում են: Այս պայմաններում ելեկտրական հոսանքը շրջուղում մեջ կարող է ինքնաբերաբար ծագել միայն այն դեպքում, յեթե շրջուղում վորեւ տեղում քիմիական ունեցիկայն կատարվում: Վորպես վերոհիշյալը լուսարանող որինակ, ուսումնասիրենք 75 նկ. սխեմատիկորեն պատկերած գալվանական ելեմենտը: Յեթե ելեկտրոնների հոսանքն ընթանում է սլաքով ցույց տված ուղղությամբ, ապա գալվանական ելեմենտում տեղի ունեցող ունեցիկան լուծույթում քլորիդ և ջրածնից քլորաջրածին գոյանալն է:



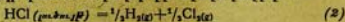
Այս ունեցիկայի համար ազատ ենեղիկայի փոփոխությունը մի մեծ բացասական քանակություն է: Շնորհիվ այս հանգամանքի՝ գալ-



Նկ. 75. Ջրածնի և քլորի ելեկտրոզներն ազոթթվի լուծույթում:

վանական բլիշը կարող է աշխատել վորպես գալվանական ելեմենտ, այլ կերպ ասած նա տալիս է ելեկտրական հոսանք, վորը կարելի է շրջուղում արտաքին մասում ոգտագործել մեխանիկական աշխատանք կատարելու համար, որինակ՝ մոտոր պտտեցնելու համար: Մաքսիմալ կիկստեամ ուժը, վոր գալվանական ելեմենտը կարող է ունենալ, չափն է մոտախմալ տոխաստմքի, վոր ելեմենտը կարող է տալ, քանի վոր

յեթե գալվանական ելեմենտին քիչ ավելի մեծ է հակառակ ուղղված ելեկտրոշարժ ուժ կիրառվի, հոսանքը կգնա հակառակ ուղղությամբ և ելեմենտում տեղի կունենա ազոթթվի ելեկտրոլիզ:



Այսպիսի դեպքում գալվանական ելեմենտը գործում է վորպես ելեկտրոլիտիկ բջիջ:

Մաքսիմալ աշխատանքը, վոր գալվանական ելեմենտը կարող է տալ՝ նրա մեջ մեկ գրամ-եքվիվալենտ նյութ փոխարկվելուց, հավասար է 96.490 E ջոուլի, կամ 23.060 E կալորիայի, յեթե E-ով նշանակենք ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը: Թերմոդինամիկայի սովորական լեզվով քիմիական ուսակցիայի մաքսիմալ աշխատանքը նշանակվում է— ΔF սիմվոլով, ապա՝

$$23.060 E = -\Delta F,$$

(3)

(3) հավասարումն արտահայտում է այն ֆակտը, վոր քիմիական ուսակցիան ազատ եներգիա յե հայթայթում, վորը փոխվում է ելեկտրական եներգիայի: Այստեղ, ինչպես է հետազայում, յեթե հասուակ վերադարձումներ չարվի, ΔF -ի տակ հարկավոր է հասկանալ ազատ եներգիայի փոփոխումը, յերր քիմիական ուսակցիայում փոխարկվում է նյութի մեկ եքվիվալենտ, քանի վոր ելեկտրական եներգիան մենք արտահայտում ենք եքվիվալենտներով: Այս պայմանավորման հետեւումքով, մենք հաճախ հարկադրված կլինենք քիմիական հավասարումները գրել կոտորակային գործակիցներով:

Գալվանական ելեմենտի մաքսիմալ ելեկտրաշարժ ուժը մենք կարող ենք չափել, յեթե գործադրենք ելեմենտից մինիմալ հոսանք վերցնելու մի մեթոդ: Չափման այդպիսի մեթոդի որինակ է պոտենցիոմետրի ոգնությամբ կոտորվող չափումը, վորովհետեւ այդ մեթոդով գալվանական ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը կոմպենսվում է նրան հակառակ ուղղված հայտնի ելեկտրաշարժ ուժով: Յեթե գալվանական ելեմենտից վերցնենք փոքր ի շատե նշանակալի հոսանք, ապա ելեմենտի եֆֆեկտիվ ելեկտրաշարժ ուժը կնկնի զանազան պատճառներով, վորոնցից գլխավորը պոտենցիալի անկումն է ելեմենտի մեջ: Հոսանքի ուժի սահմանային մեծությունը, վոր կարելի յե վերցնել ելեմենտից՝ ելեկտրաշարժ ուժը չափելիս, կախված է կիրառվող գալվանոմետրի զգայնությունից:

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

հաշվարկելու առաջ վերոհիշյալ պայմանի համաձայն այդ հաշվարկումը մենք պետք է կատարենք ուստի մեկ քանակությամբ հաշվարկելու մեջ մենք հիշած հոսանքի ուժն ունեցող գալվանական բջիջ մեջ այդ մասնաշաղկապով ունեցելու ընթացքում համար չափազանց յերկար ժամանակ կպահանջեն: Բայց յերթ հոսանքն անցնի չափազանց յերկար ժամանակի ընթացքում, մենք այլևս չենք կարող ընդունել, զոր պրոցեսի ամբողջ ընթացքում կոնցենտրացիան անփոփոխ է մնում և, իհարկե, կոնցենտրացիայի փոփոխման հետ մեկտեղ համապատասխանորեն կփոփոխվի նաև վորոշելի ելեկտրաշարժ ուժը: Յերբ մենք խոսում ենք 1 դրամ եքվիվալենտի փոխարկումից առաջացած ելեկտրաշարժ ուժին համապատասխանող ազատ ենեղիայի փոփոխման մասին, պետք է յերևակայենք, զոր լարտրատորիայում կիրառվող, ելեկտրոլիտի եքվիվալենտի միայն բաժինը պարունակող, փոքրիկ գալվանական բջիջը վերածված է մի շատ մեծ բջիջի, զորի մեջ լուծույթի մասսան ախճան մեծ է, զոր ելեկտրոլիտի մեկ եքվիվալենտի ավելացնելը կամ հեռացնելը կոնցենտրացիայի նկատելի փոփոխություն չի առաջացնի: Այս պայմանը հույժ կարևոր նշանակություն ունի այն կապակցությամբ, զոր գալվանական ելեմենտում կատարավող ուսակցիաների դեպքում հարկադրված ենք հաշվի առնել լուծման ջերմությունը:

Յերթ (3) համասարումից ΔF -ի նշանակությունը տեղադրենք քերմոդինամիկայի հիմնական համասարման մեջ, [համասարում (55) V գլխ.], կստանանք Ջիրս-Հելմհոլցի համասարումը՝

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

Քնենք (4) համասարումը՝ վերը քննարկված քլորաջրածնային ելեմենտի աշխատանքի կապակցությամբ: E -ի նշանակությունը կախված է ազաթթվի կոնցենտրացիայից բջիջում և ելեկտրաշարժ ուժի ամեն մի չափված նշանակություն համապատասխանում է վորոշակի կոնցենտրացիային: Ուսակցիայի ջերմությունը՝ ΔH ներկայացնում է տվյալ բաղադրության լուծույթում գոյացող քլորաջրածնի ջերմությունը: Սակայն, յերթ քլորաջրածնի մեկ եքվիվալենտը գոյանում է վերջավոր քանակության լուծույթի մեջ, վերջինիս կոնցենտրացիան պրոցեսի ընթացքում չի կարող անփոփոխ մնալ: Ինչպես յերևում է այստեղ մենք պետք է ոգտվենք VII գլխ. բերված՝ լուծման պարզիալ մոլար ջերմության գաղափարից: Այս մեծությունը ել ավելի ճշտությամբ վորոշելու համար կադմենք հետևյալ համասարումը՝

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2, \quad (5)$$

Թող ΔH_1 -ը՝ 1 մոլ գաղանման քլորաջրածնի գոյացման ջերմու-

թյունը լինի ստանդարտ պայմաններում. այն ժամանակ ΔH_2 -ը՝ քլորաջրածնի պարզիայ մալար լուծման ջերմությունը կլինի Այս մեծությունը կարելի չէ վորոշել վորպես $\partial \Delta H / \partial m$, այսինքն վորպես կլանված ջերմության հարաբերություն տվյալ կոնցենտրացիայի լուծույթում լուծված քլորաջրածնի մոլերի թվին, յեթև լուծվող քլորաջրածնի մոլերի թիվը, ձգտում է գերադի Գանի վոր այս պրոցեսում ջերմության անջատում է, ապա $\partial \Delta H / \partial m$ բացասական է Գլորաջրածնի համար դրամ է քվիվարկնտը և մոլը միմյանց հավասար են, հետևաբար նշանակությունների տեղադրումը (4) հավասարման մեջ վոչ մի դժվարություն չի առաջացնում:

Գալվանական բջջում ընթացող սեակցիայի ջերմության սահմանման այս յեղանակը համապատասխանում է էլեկտրաշարժ ուժի չափման պրոցեսին, վորի մեջ փոխարկվող նյութի քանակը գործնականորեն անվերջ փոքր է Բայց յեթև մենք ցանկանում ենք խոսել սեակցած նյութի մեկ գրամ-էքվիվարկնտի վրա հաշված սեակցիայի ջերմության մասին, ինչպես մենք վերը վարկցինք սեակցած նյութի մեկ էքվիվարկնտի ազատ եներդիայի փոփոխման վերաբերյալ գաղափարը սահմանելու, մենք պետք է գալվանական բջջում ընթացող սեակցիայի ջերմական էֆֆեկտին տանք ուրիշ սահմանում: Մենք կարող ենք լուծման ջերմությունը ΔH_2 սահմանել վորպես սահմանային մեծություն, վորին նա ձգտում է, յեթև մեկ մոլ քլորաջրածինը լուծվում է տվյալ կոնցենտրացիայի քլորաջրածնի լուծույթի պրոգրեսիվորեն տեղ քանակություններում: Յեվ մեկ և մյուս սահմանման մեջ մտնում է կլանված ջերմության քանակության հարաբերությունը քլորաջրածնի լուծված քանակությանը: Բացի այդ, յեթև չափումը կատարվում է նշած պայմաններում, այս հարաբերությունը կախում է ունի քլորաջրածնի քանակությունից: Այստեղից հետևում է, վոր յերկու սահմանումները բերում են նշառությամբ միևնույն թվական նշանակության և դրա հետևանքով յերկրորդ սահմանումը՝ պարզիայ մոլար լուծման ջերմության միայն մի այլ արտահայտությունն է¹⁾:

Միանգամայն ակնհայտ է, վոր պարզիայ մոլար լուծման ջերմությունը բոլորովին տարբեր է ջերմական էֆֆեկտից, վորը ստացվում է մեկ մոլ քլոր-ջրածինը մաքուր ջրի մոլերի վորոշ քանակության վրա ավելացնելուց: Այդ ջերմությունը յերբեմն կոչվում է լուծման իմեսզայ ջերմություն: Տոմանի չափումների համաձայն քլորաջրածնի

¹⁾ Յերբեմն լուծման պարզիայ ջերմությունն անվանում են լուծման դիմեռեկցիայ ջերմություն: Ռուս. բարգմ. խմբ.:

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

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

Այստեղ ΔH -ը ներկայացնում է 55,5 մոլ ջրում m մոլ ջրաջրածնի լուծման համար կլանված ջերմությունը: (6) հավասարումից կարելի չէ վորոշել լուծման պարզիալ մոլար ջերմությունը, դիֆերենցելով այն ըստ m -ի և սեղադրելով ստացված արտահայտության մեջ m -ի այն նշանակությունը, վորի համար $\partial \Delta H' / \partial m$ մեծությունը պահանջվում է հաշվել:

Գալվանական էլեմենտներում դարձկետեմ ընթացող ուսկցիոնների ջերմական եճճեկըն Յեթե գալվանական ելեմենտը տեղավորենք կալորիմետրի մեջ և շրջուղին փակենք, ապա անջատվող ջերմությունը ուղղակի հավասար կլինի ելեմենտում ընթացող ուսկցիոնի, բացասական նշանով վերցրած, ջերմական եֆֆեկտին՝ ΔH : Մյուս կողմից, յեթե ելեմենտի բևեռներին միացրած լարերը հանենք կալորիմետրից և միացնենք՝ ելեկտրական եներգիա սպառող վորեւ ապարատի հետ, տանք մոտորի հետ, այնպես, վոր մաքսիմալ աշխատանք կատարվի, ապա կալորիմետրում անջատվում է միանգամայն այլ քանակի ջերմություն՝ Վերագրելով, ինչպես այդ սովորաբար արվում է, կլանվող ջերմությանը դրական նշան, ըստ առաջին որենքի ստանում ենք՝ [հավասարում (41) V գլուխ]:

$$Q(\text{գաբ}) = \Delta H + W_{\max.} \quad (7)$$

Բայց

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

Ուստի՝

$$Q(\text{գաբ}) = \Delta H - \Delta F \quad (9)$$

(9) հավասարման Q (գաբ) մեծությունը հաեախ անվանում են գալվանական ելեմենտի դարձկի ջերմական եֆֆեկտ:

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

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

Ամենաընդհանուր դեպքում գալվանական ելեմենտը բաղկացած է տարբեր մետաղներից պատրաստած յերկու ելեկտրոդներից, վորոնք խորասուղված են ելեկտրոլիտների լուծույթի մեջ, և լուծույթն իր բոլոր մասերում կարող է միասեռ (հոմոգեն) չլինել: Արդեն ավելի քան 100 տարի սրանից առաջ քննվել է այն հարցը, թե գալվանական ելեմենտի վճր մասում և ծագում ելեկտրաշարժ ուժը: Ինչպես ասվեց:

Վոլտան հայտնաբերել էր, Վոր յերկու տարրեր մետաղների շփման դեպքում ծագում է պոտենցիալների նշանակալի տարրերություն, և այդ նրանք բերեց այն յեզրակացության, Վոր հենց այս պոտենցիալների տարրերությամբ, յեթե Վոլտ ամբողջովին գտնե գլխավորապես, պայմանավորված ելնմանտի ելնկտրաշարժ ուժը:

Ռիտտերը և ավելի ուշ Ֆարադեյն առաջադրեցին մի տեսակետ, Վորի համաձայն ելնկտրոդների վրա ելնկտրաշարժ ուժը ծագում է նրանց վրա կատարվող քիմիական ռեակցիաների հետևանքով: Պոտենցիալների տարրերությունը և ելնկտրաշարժ ուժի գաղափարներն ամենից լավ կարելի յե ըմբռնել՝ մի անսեղմելի հեղուկ պոմպով խողովակի միջով մղելու հասարակ մեխանիկական տնալողիայից: Պոմպը, Վորը մղում է հեղուկը խողովակի միջով, համապատասխանում է ելնկտրաշարժ ուժին, Վորի շնորհիվ ելնկտրական հոսանք է առաջանում շրջապատ մեջ: Ընշումը, Վոր պոմպն առաջացնում է հեղուկի մեջ համապատասխանում է պոտենցիալին շրջապատ մեջ:

Յեթե խողովակով հոսելիս հեղուկը հանդիպում է դիմադրության, ապա խողովակի յերկայնությամբ տեղի յե ունենում ճնշման անկում, Վորը համապատասխանում է պոտենցիալի անկմանը հաղորդիչի մեջ: Այս անալոգիայից յերևում է, Վոր ելնկտրաշարժ ուժը կարող է առաջացնել պոտենցիալների տարրերություն, սակայն պոտենցիալների տարրերությունն ելնկտրաշարժ ուժ չէ: Մենք տեսնում ենք, Վոր Ֆարադեյի իզեաները ավելի մոտ են իրականության:

Նորերս, մետաղում գտնվող ելնկտրոնի թերմոդինամիկայի զարգացման շնորհիվ, Վոլտայի յերևութի մի շարք մութ մոմենտներ պարզվել են: Յերբ յերկու մետաղ միմյանց հետ դիպման մեջ են լինում, ապա նրանց ելնկտրոնների միջև հավասարակշռություն է հաստատվում¹⁾:

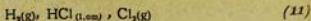
Դա նշանակում է, Վոր յերկու մետաղներից յուրաքանչյուրում ելնկտրոնների ազատ եներդիան նույնն է, ինչի շնորհիվ մի մետաղից դեպի մյուսը ելնկտրոններն անցնում են առանց աշխատանք կատարելու: Այդ պատճառով մետաղների միացման տեղում ելնկտրաշարժ ուժ չի առաջանում:

Նլեկարդային պոռնեցիալների ճառի ընտրության պայմանը: Նախքան մի քանի սովորական ելնկտրոդային պրոցեսների և նրանց համապատասխան ելնկտրոդային պոտենցիալների քննությամբ զբաղվելը, անհրաժեշտ է կանգ առնել այն պայմանական նշանակումների վրա, Վորոնցով ոգտվում են այս խնդրի մասին գրող հեղինակները²⁾: Գալ-

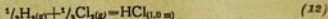
¹⁾ Rodebush, Chem. Rev. IV, 225 (1927).

²⁾ Այս գրքում ընդգնդված են Լյուիսի և Ռենզելի էլեմետ զայմանական նշանները:

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



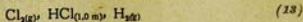
Համաձայն ընդունված պայմանական ձևակերպման՝ ֆորմուլը գրվում է այնպես, վոր բացասական ելեկտրականությունը շարժվում է ելիմենտի միջով աջից դեպի ձախ՝ Սա նշանակում է, վոր կաթոդը գտնվում է աջ կողմում, իսկ անոդը՝ ձախ կողմում։ Ելիմենտում ընթացող լրիվ սեակցիան արտահայտվում է հետևյալ ֆորմուլով.



Այս ձևով գրելիս ցույց է տրվում, վոր հոսանքը շղթայում ինքնարեւարար է գոյանում, վորովհետեւ այդ ուղղությամբ սեակցիան ուղեկցվում է ազատ եներգիայի նվազմամբ։ Այս պատճառով ելեկտրաշարժ ուժը դրական է՝

$$E = 1,37 \text{ վոլտ}$$

Յեթե շղթան ներկայացվի հակառակ ուղղությամբ՝



այն ժամանակ՝

$$E = -1,37 \text{ վոլտ}$$

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

բովհետեւ այստեղ ամենից առաջ հետաքրքրականն այն է, թե ինչ է տեղի ունենում ելեկտրոլիտիկ բջիջում: Մյուս կողմից, յեթե բջիջը նկատենք զորպէս մի ելեմենտ, զորը հոսանք է մատակարարում, ուշադրութեամբ ուղղվում է բջիջից դուրս գտնվող մետաղական շրջագումն է այս դեպքում կաթոդն ավելի դրական է, քան անոդը: Այսպէս որինտեղ, յեթե հարկավոր է շրջագումն մեջ ամպերոմետր մտցնել, ապա ամպերոմետրի + նշանով նշանակված կլեմմը պետք է միացնել ելեմենտի կաթոդի հետ:

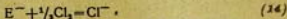
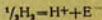
Գառնելի ելեկտրոդներու նախքան ելեկտրոդային պոտենցիալներէ ուսումնասիրութեան անցնելը կարևոր է զորոշել թե ինչ ենք հասկանում գառնելի ելեկտրոդ ասելով: Ամենից առաջ դարձելի յե այն ելեկտրոդը, զորի վրա կատարվող քիմիական ռեակցիան գարծվում է (փոխում է ուղղութեամբ), յերբ հոսանքի ուղղութեամբ փոխվում է: Վորպէս որինտեղ, ուսումնասիրենք արծաթ-իոններ պարունակող լուծույթի մեջ գտնվող մի արծաթե ելեկտրոդ: Յերբ ելեկտրոդը գործում է զորպէս կաթոդ, արծաթ-իոնները դատվում են նրա վրա մետաղական արծաթի ձևով: Յերբ նա գործում է զորպէս անոդ, արծաթը լուծույթ է անցնում, արծաթ իոններէ ձևով: Այստեղից յերևում է, զոր ելեկտրոդը գարծելի լինելու համար, նա պետք է համապատասխան ելեկտրոլիտի հետ զիպման մեջ լինի: Սակայն այդ սահմանումը բավարար չե: Հաճախ թղթի վրա դարձելի թվացող ելեկտրոդը գործնականում տալիս է ելեկտրաշարժ ուժի տարբեր մեծութեաններ՝ նայած հոսանքի ուղղութեամբ: Վեջ մի ելեկտրոդ բառիս ճշգրիտ իմաստով դարձելի չե, յեթե նրա միջով անցնում է բավական ուժեղ հոսանք:

Դա պայմանավորվում է պոլարացմամբ, զորի մասին մենք կրտոնենք ստորեւ: Սակայն զժամարութեաններն ավելի խորն են: Միևնույն մետաղի յերկու կտոր, միևնույն լուծույթի մեջ հաճախ պոտենցիալներէ հեշտութեամբ չափելի տարբերութեան են ցույց տալիս: Դաւրմանի տեղին փորձն արդեն յերևան է հանել այս ֆակտը, զորովհետեւ Դաւրմանին նկատել է պոտենցիալներէ տարբերութեան՝ նույն պարզ մետաղի լարի յերկու ծայրերի միջև: Պոտենցիալը, զորը մետաղը լուծույթում ստանում է, կախված է մետաղի նախնական ժապկումից: Այդ ճիշտ է հատկապէս պինդ մետաղների վերաբերմամբ, զորոնց մակերեսը սաստիկ լարված է: Ավելի փափուկ մետաղները ցույց են տալիս ավելի հեշտութեամբ վերաբառադրելի պոտենցիալներ: Արծաթի վերաբառադրելի ելեկտրոդային պոտենցիալ ստանալու համար, անհրաժեշտ է դանդել մանրափշուր մետաղական արծաթ պատրաստել ելեկտրոլիտի միջոցով:

Գանձել է, զոր շատ դեպքերում մետաղի ամալգամը վերաբառադրելի պոտենցիալներ է տալիս, յերբ զիպման մեջ է լինում համա-

պատասխան մետաղի իոնները պարունակող լուծույթի հետ: Այսպես որինակ՝ Վեստոնի նորմալ ելեմենտը բաղկացած է կադմիումի սուլֆատի լուծույթի հետ ղիպման մեջ գտնվող կադմիումի ամալգամից: Այսպիսի ելեկտրոդը վարվում է վորպես կադմիումյան ելեկտրոդ, վորովհետև մեղիկը լուծույթ անցնելու ձգտում չունի:

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



Ռեակցիաները բոլորի մեջ միշտ տեղի չեն ունենում ելեկտրոդներին վրա և այս պատճառով բոլոր դեպքերում բոլոր լրիվ ռեակցիան կարելի չե պատկերացնել վորպես յերկու առանձին ելեկտրոդային պրոցեսների գումար: Նույն կերպ մենք կարող ենք համարել, թե գալվանական ելեմենտի բնագիտաբան ելեկտրոդները յուրաքանչյուրի վրա տեղի ունեցող ռեակցիաների նաեւ զգացած յերկու ելեկտրոդներում տեղի ունեցող գոյացում են պոտենցիալների տարբերություն, յերբ հոսանք չի անցնում (բաց շրջագի), ապա նրանք սովորաբար անվանվում են ելեկտրոդային պոտենցիալներ:

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

հրաժեշտ և դառնում աղյուսակով ամփոփել միայն հայտնի առանձին ելեկտրոդային պրոցեսները ելեկտրոդային պոտենցիալները և վոլթեր շնորք ընդունվող դույզ կոմբինացիաների ելեկտրաշարժ ուժերը: Մոփորարար ընդունում են, Վոր վորոշակի ստանդարտ պայմաններում, վորոնց մասին մենք հետագայում կխոսենք, ջրածնի ելեկտրոդի պոտենցիալը հավասար և զերոյի:

Հետևաբար կարող ենք գրել՝

$$\frac{1}{2}H_2 = H^+ + E^-, \quad E^0 = 0. \quad (15)$$

36-րդ աղյուսակում բերված են մի քանի ամենասովորական ելեկտրոդային պրոցեսներ (կես ռեակցիաներ) և համապատասխան ելեկտրոդի պոտենցիալներն իր իոնների լուծույթի վերաբերմամբ, վորոնց ակտիվությունն ընդունված և մեկի հավասար: Ելեկտրոդային ռեակցիաները միշտ ներկայացնում են սքսիդացման կամ ռեդուցման ռեակցիաներ. այդ պատճառով պոտենցիալները սովորաբար անվանում են՝ օքսիդացման-ռեդուցման պոտենցիալներ: 36 աղյուսակում ելեկտրոդային պոտենցիալների նշանները վորոշված են այս գլխում քիչ առաջ շարադրված յերկու տեսակետներից առաջինի համաձայն: Կատողն անողի նկատմամբ բացասական ելեկտրոդ և, յեթե ելեկտրական շրջուղու այն մասն ենք գիտում, վորը բաղկացած և ելեկտրոլիտից: Այս պայմանական վորոշման նշանակութունը ամենից ավելի լավ կարելի յե պատկերացնել 36 աղյուսակում բերված ելեկտրոդներից վորեն դույզով կադմիատ յերեակայտկան ելեմենտի ողնությամբ:

(36-րդ աղյուսակը տես հաջորդ էջում):

E^0 -ի նշանակութունները այստեղ տված են այնպիսի լուծույթների համար վորանց մեջ ռեակցիային մասնակցող իոնների ակտիվությունը հավասար և մեկի: Ելեկտրոլիտի վորեն այլ կոնցենտրացիաների համար պոտենցիալի նշանակութունը պետք և վորոշվի 28 հավաստման (տես էջ 24) սղնությամբ՝

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

Այստեղ (K) -ն ակտիվությունների հարաբերությունն ևս ելեկտրոդային ռեակցիայի համար, իսկ n ՝ այս աղյուսակում բերված ելեկտրոդային ռեակցիաների հավասարություններում հանդես յեկող էջվիվալենտների թիվը և: Այս աղյուսակի տվյալները համար, այս հավասարումն հետևյալ տեսքն և ստանում.

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

Յերկու ելեկտրոդներից կադմիատ հիդրթեմիկ ելեմենտի ելեկտրաշարժումը դանելու համար՝ համապատասխան ելեկտրոդային ռեակցիաների հավասարումները պետք և գրել այն հաջորդականությամբ, վորով նրանք բերված են աղյուսակում: Այսպես սրինակ՝

$$\begin{aligned} \text{Sn} &= \text{Sn}^{++} + 2E^-, & E_1 &= 0,13 \\ 2\text{J}^- &= \text{J}_2 + 2E^-, & E_2 &= 0,535 \\ \hline \text{Sn} + \text{J}_2 &= \text{Sn}^{++} + 2\text{J}^-, & E_1 - E_2 &= -0,665. \end{aligned}$$

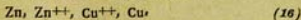
Նշանակում	Էլեկտրոդային ընթացիկ	E°
Li, Li+	$\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-$	+2,957
Rb, Rb+	$\text{Rb} = \text{Rb}^+ + \text{e}^-$	2,924
K, K+	$\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}^-$	2,922
Sr, Sr++	$\text{Sr} = \text{Sr}^{++} + 2\text{e}^-$	2,92
Ba, Ba++	$\text{Ba} = \text{Ba}^{++} + 2\text{e}^-$	2,90
Ca, Ca++	$\text{Ca} = \text{Ca}^{++} + 2\text{e}^-$	2,87
Na, Na+	$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}^-$	2,712
Mg, Mg++	$\text{Mg} = \text{Mg}^{++} + 2\text{e}^-$	2,40
Al, Al+++	$\text{Al} = \text{Al}^{+++} + 3\text{e}^-$	1,7
Mn, Mn++	$\text{Mn} = \text{Mn}^{++} + 2\text{e}^-$	1,1
Fe, Fe(OH) ₂	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{e}^-$	0,86
Pt, H ₂ , OH ⁻	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	0,828
Zn, Zn++	$\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2\text{e}^-$	0,758
Pt, Fe++, Fe(OH) ₂	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^- = \text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^-$	0,65
Ag, Ag(CN) ₂ ⁻	$\text{Ag} + 2\text{CN}^- = \text{Ag(CN)}_2^- + \text{e}^-$	0,5
Fe, Fe++	$\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$	0,44
Pt, Cr++, Cr+++	$\text{Cr}^{++} = \text{Cr}^{+++} + \text{e}^-$	0,4
Cd, Cd++	$\text{Cd} = \text{Cd}^{++} + 2\text{e}^-$	0,397
Tl, Tl+	$\text{Tl} = \text{Tl}^+ + \text{e}^-$	0,336
Pb, PbSO ₄	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{--} = \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$	0,31
Co, Co++	$\text{Co} = \text{Co}^{++} + 2\text{e}^-$	0,29
Ni, Ni++	$\text{Ni} = \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$	0,22
Ag, AgJ	$\text{Ag} + \text{J}^- = \text{AgJ} + \text{e}^-$	0,15
Sn, Sn++	$\text{Sn} = \text{Sn}^{++} + 2\text{e}^-$	0,13
Pb, Pb++	$\text{Pb} = \text{Pb}^{++} + 2\text{e}^-$	0,12
Pt, H ₂ , H+	$\frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{e}^-$	0,000
Ag, AgBr	$\text{Ag} + \text{Br}^- = \text{AgBr} + \text{e}^-$	-0,10
Pt, Cu+, Cu++	$\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{++} + \text{e}^-$	-0,17
Ag, AgCl	$\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \text{e}^-$	-0,223
Hg, HgCl	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	-0,270
Cu, Cu++	$\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,344
Cu, Cu+	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0,51
Pt, J-, J ₂	$2\text{J}^- = \text{J}_2 + 2\text{e}^-$	-0,535
Pt, Fe++, Fe+++	$\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++} + \text{e}^-$	-0,74
Hg, Hg+	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}^-$	-0,798
Ag, Ag+	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0,799
Hg, Hg++	$\text{Hg} = \text{Hg}^{++} + 2\text{e}^-$	-0,86
Pt, Br-, Br ₂	$2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	-1,065
Pt, Tl+, Tl+++	$\text{Tl}^+ = \text{Tl}^{+++} + 2\text{e}^-$	-1,2
Pt, Cl-, Cl ₂	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	-1,359
Au, Au+	$\text{Au} = \text{Au}^+ + \text{e}^-$	-1,5
PbSO ₄ , PbO ₂	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--} + 2\text{e}^-$	-1,7
Pt, F-, F ₂	$\text{F}^- = \frac{1}{2}\text{F}_2 + \text{e}^-$	-2,8

Համատարումը պետք է գրել համապատասխան գործակիցներով ախտահա, վոր նրանց մեջ մանրի երգիվալենաների միևնույն թիվը: Պալվանական ելեմենտում (շրջ-
թաներում) անդի ունեցող դամարային պրոցեսի համատարումն ստացվում է՝ յերկ-
րորդ համատարումն առաջինից հանելու: Համապարտեմ: Համապատասխան ելեկտրոդային
պատենցիալների տարբերությունը՝ $E_2 - E_1$ ներկայացնում է ելեմենտի ելեկտրաշարժ
ուժը: Ծարմուլը գալվանական ելեմենտի (շրջային) համար հարկավոր է գրել ախ-
տահա, վոր ելեկտրոնի շարժումը բնական անդի ունենա աշից դեպի ձախ: որինակ՝

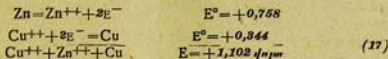


Աղյուսակում բերված շատ ելեկտրոդների համար ցույց են տրված հիպոթե-
տիկ ալյալներ, ջանք վոր իրականում այդ ելեկտրոդները աշխատում են վաղ գալ-
վաներեն: Սլ նշանակում է իներտ ելեկտրոդ:

Քննարկելնք ցինկի և պղնձի ելեկտրոդներից բաղկացած գալվա-
նական մի ելեմենտ: Ելեկտրոդներն ընկզմված են համապատասխանո-
րեն ցինկ—և պղնձ-իոնների լուծույթների մեջ և իոնների ակտիվու-
թյունը համասար է մեկի: Այս ելեմենտի ֆորմուլն է՝



Ըստ գրելու այս ձևի, վերը նշված պայմանավորման համաձայն,
ելեկտրոդների հոսանքը կերթա աշից դեպի ձախ: Աղյուսակից դռնում
ենք ելեկտրոդային սեակցիաների համասարումները և համապատասխան
ելեկտրաշարժ ուժերը:



Պուժարելով կես սեակցիաների (ելեկտրոդային պրոցեսներ) հավա-
սարումները և ելեկտրաշարժ ուժերը, ստանում ենք ելեմենտում կա-
տարվող սեակցիաների լրիվ հավասարումը և նրա լրիվ ելեկտրաշարժ
ուժը:

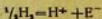
Պղնձն այստեղ կաթող է, ցինկը՝ անոդ: Քանի վոր մենք քննար-
կում ենք շրջուղու այն մասը, վորը բաղկացած է ելեկտրոլիտից, ապա
պղնձը ցինկի վերաբերմամբ բացասական ելեկտրոդ է, նշանները 36
աղյուսակում այս պայմանավորման համաձայն ել ընտրված են: Այժմ
մենք կարող ենք ձևակերպել մի կանոն՝ 36 աղ. բերված վորևե զույգ
ելեկտրոդից գալվանական ելեմենտ կազմելու համար: Պայմանավոր-
վենք ելեկտրոդներն աղյուսակում տված կարգով տնվանել առաջին և
յերկրորդ:

Գալվանական ելեմենտի ֆորմուլը կազմելու համար՝ պետք է ձա-
խից գրել առաջին ելեկտրոդը, վապես ամաղ, յերկրորդ ելեկտրոդը (օրդ-
ված կարգով) աշից, վապես կատաղ: Առաջին ելեկտրոդի ելեկտրոդային
սեակցիայի հավասարումից հանելով յերկրորդ ելեկտրոդի ելեկտրոդային

ռեակցիայի հավասարումը, ստացում ենք *h*լիմենում կատարվող ռեակցիայի լիակ հավասարումը, իսկ առաջին ելեկտրաառաժ ուժից յնդերադր համեմալ ստացում ենք *h*լիմենի ելեկտրաառաժ ուժը:

Ինչպես կարելի յս տեսնել, 36 ադ. իրենից ներկայացնում է մետաղների, ալկալի ճիշտ ձևով տված, լարման սովորական շարքը:

Փոխհարաբերություն 36 ելեկտրադային պոտենցիալի յնվ ալկալիայում միքեմ. Լուծված նյութի ցնդման ձգտումը (escaping tendency) լուծույթում չափվում է լուծված նյութի գոլորշու պարբիալ ճնշումով լուծույթի վրա: Լուծույթում գտնված իոնները գոլորշու ճնշում չունեն, բայց նրանց համար համանման չափ է ելեկտրոդային պոտենցիալը մի ռեակցիայում, վորով իոնները լուծույթից հեռանում են: Ելեկտրոդային ռեակցիան (կես ռեակցիան) կարելի յս հաշվի տանել ճիշտ ալյալես, ինչպես և վորեն գործելի քիմիական ռեակցիա: Որինակ, մենք կարող ենք գրել՝



$$\frac{[H^+]}{\sqrt{p_{H_2}}} = K, \quad (18)$$

p_{H₂} մեծությունը չպետք է շփոթել pH-ի հետ, վորի մասին մենք խոսեցինք IX գլխում: p_{H₂} ելեկտրոդի հետ դիպման մեջ գտնվող ջրածնի պարբիալ ճնշումն է: Ելեկտրոնների կոնցենտրացիան մետաղական հաղորդիչներում մնում է հաստատուն և այդ պատճառով հավասարություն մեջ չպետք է մտնի: Մենք կարող ենք չափել՝ վորողակի կոնցենտրացիայով ջրածին-իոններ պարունակող լուծույթի հետ հավասարակշռության մեջ գտնվող ջրածին-գազի ճնշումը, բայց հավանաբար մենք գտնելինք, վոր այս հավասարության համար կամ շատ մեծ կամ շատ վոքը ճնշում է պահանջվում: Բացի այդ մեզ համար գծվար էլլիներ վորողել, թե մենք հավասարակշռություն ունենք, թե վոչ: Շատ ալկալի ելեկտրոդ մեթոդ ե՝ ջրածին-ելեկտրոդի ելեկտրաշարժ ուժի չափումը, քանի վոր այստեղ ռեակցիան կարող է կատարվել միմյալի հոսանքն անցնելիս: (3) և (20) [V գլխ.] հավասարումներից ունենք՝

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

Յեթե գաղային ջրածինը գտնվում է 1 ստմ. ճնշման տակ, իսկ ջրածին-իոնի ալտիվությունը հավասար է մեկի, ապա համաձայն մեր սահմանումին (ադ. 36 և 37), E°=0: Յեթե ճնշումը և ալտիվությունը հավասար չեն մեկի, ապա աղաս եներդիայի արտահայտության մեջ պետք է մտցնել նրա կախումը ճնշումից և ալտիվությունը արտահայտող մեծությունները:

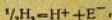
Աղյուսակ 37. Իոնացիների մոլային ազատ էներգիաները Աղյուսակը մի շարք իոնների համար առկա է մոլային ազատ էներգիաները $F^\circ C$ 25°-ում աղտիվությունը հաճախ է մեկի: F° ջրածին իոնի համար ընդունվում է զերային հաճախ, այդ պատճառով էլ ազատ էներգիան ջրի մոլային համար հաճախ է HCl աղ -ի ազատ էներգիային: Իոնի ազատ էներգիան մյուս ժորեն կոնցենտրացիաների համար որոշվում է հետևյալ հաճախումով:

$$F^\circ = F^\circ + RT \ln(x)$$

ժորեն x -ը իոնի աղտիվությունն է: Ելեկտրոդային պոտենցիալները (աղ. 36) հաշված են F° -ի հետ (3) հաճախումով:

Իոն	F°	OH^-	SO_3^{--}
Na^+	-62 598	Cl^-	SO_4^{--}
K^+	-67 431	Br^-	NO_3^-
Cu^{++}	15 912	J^-	NO_2^-
Ag^+	18 448	IO_3^-	CO_3^{--}
Zn^{++}	-34 984	S^{--}	
NH_4^+	-18 980		

Մենենք, որինակ, վերը բերած սեակցիան



Մենք ուզում ենք հաշվարկել այս սեակցիայի համար ազատ էներգիայի փոփոխությունը, յեկնելով p ճնշման տակ գտնվող գազային ջրածնից և վերջացնելով $[H^+]$ աղտիվությամբ ջրածին-իոնով: Այս սեակցիան կարելի յե գրանել ժորպես հետևյալ փուլերով ընթացող սեակցիա.

- 1) Գազային ջրածնի ճնշումը փոխվում է p -ից մինչև 1 ատմոսֆեր:
- 2) 1 ատմ. ճնշման տակ գտնվող գազային ջրածինը փոխարկվում է ջրածին-իոնի, ժորի աղտիվությամբ ջրածնից հաճախ է մեկի:
- 3) Ջրածին-իոնի աղտիվությամբ ջրածնից փոխվում է մեկից մինչև $[H^+]$:

Այս յերեք փուլից յուրաքանչյուրին համապատասխանում է ազատ էներգիայի յերեք փոփոխություն:

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

$$\Delta F = RT \ln \frac{1}{(p)^{1/3}}, \quad (20)$$

Համաձայն (19) հաճախուման՝ ազատ էներգիայի փոփոխումը յերկրորդ փուլի համար հաճախ է՝

$$\Delta F^\circ = -23060 F^\circ,$$

Ազատ եներգիայի փոփոխումը յերրորդ փուլի համար հավասար է՝

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

Կարևոր է, Վոր ընթերցողը պարզ պատկերացնի (21) հավասարման նշանակությունը: Այս հավասարումը վորեն այլ հավասարումից չի գուրս բերվում, նա ակտիվությամբ դադարաբերի սահմանումն է: Ջանազան կոնցենտրացիաների լուծույթում ելեկտրոդային պոտենցիալների չափումների հիման վրա հաշվարկված են զանազան կոնցենտրացիաներով ներկա իոնների ազատ եներգիաները: Ակտիվությամբ դաժմակիցներն ընտրվում են ախտկա, վոր (21) հավասարումն արդարացի լինի: (21) հավասարում Թ-րդ գլխում ավտն ակտիվությամբ սահմանումից տարբեր է, բայց նրա հետ լիովին համընկնում է: Այս յերկու սահմանումների ողնությամբ, նույն դասագրություններով, վորանցով V գլխում փննեցինք հավասարակշռությունը գտերի միջև, հեշտ է ցույց տալ, վոր Ծ-րդ գլխ. (20) հավասարումը՝

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

հշտերիտ է է հավասարակշռության համար իոնների միջև: Այս արդյունքն ապացուցում է, վոր ակտիվությամբ այդ յերկու սահմանումներն համընկնում են:

Դուսմարելով ազատ եներգիայի փոփոխումը 1-ին, 2-րդ և 3-րդ փուլերի համար, ստանում ենք՝

$$\Delta F = -23060 E^0 + RT \ln \frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}}, \quad (22)$$

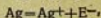
Տեղադրելով ΔF -ի նշանակությունը (3) հավասարումից և նկատի ունենալով, վոր այս մասնավոր դեպքի՝ համար E^0 ըստ պայմանի, հավասար է համարվում գերոյի, դադային ջրածնի պոտենցիալի համար, յերր ջրածինը Թ ճնշման տակ է է $[H^+]$ ակտիվությամբ ջրածին-իոնի հետ հավասարակշռության մեջ է, ստանում ենք՝

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

Յեթե դադային ջրածնի պարցիալ ճնշումը հավասար է 1 ատմոսֆերի, (23) հավասարումը ջրածնի ելեկտրոդի պոտենցիալի համար ընդունում է այս հասարակ ձևը.

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

Մետաղական ելեմենտների, որինակ, արծաթի համար՝



Արտահայտությունը, վորը կապում է ելեկտրաշարժ ուժն ակտիվության հետ, վերահիշյալից տարբերվում է յերկու տեսակետից: Արծաթի համար ջրածնի պարցիալ ճնշման համապատասխանող մեծու-

թյունը չկա: Բացի այդ, մետաղի պոտենցիալը՝ E^0 , նրա մեկի հաժա-
սար ակտիվությամբ իոնի լուծույթի մեջ, պայմանականորեն գերոյի
չի հաժասարեցրված: Արծաթի ելեկտրոդային պոտենցիալի կախումը
իոնների ակտիվությունից լուծույթում՝ դուրս բերելու համար մենք
կարող ենք գիմել վերը գործադրած յեղանակին, ռեակցիան յերկու
փուլերով անցկացնելով՝

1. Մետաղական արծաթը փոխարկվում և արծաթ-իոնի, վորի ակ-
տիվությունը հաժասար և մեկի

2. Արծաթի իոնների ակտիվությունը փոփոխվում և մեկից մին-
չև ատոմադրված մեծությունը:

Այս յերկու փուլերին համապատասխան, ինչպես վերը ջրածնի
գեպդում, մենք կուենանք ազատ եներգիայի փոփոխման յերկու
նշանակություն և կոմբինելով անպես, ինչպես վերը, կստանանք՝

$$E = E^0 - \frac{RT}{23060} \ln [Ag^+], \quad (25)$$

Ակտիվության և ելեկտրաշարժ ուժի միջև գտնված հարաբերու-
թյան ընդհանրությունը ցույց տալու համար, մեկ որինակ ևս քննենք,
այն և՝

$$Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + E^-, \quad E^0 = -1,359 \quad (26)$$

ելեկտրոդային պրոցեսը: Պետք և նշել, վոր այս ռեակցիան գրված և՝
ջրածին իոնի դոյացման ռեակցիան գրելու համեմատությամբ շրջված
ձևով. իոնը գրված և հաժասարման ձախ մասում, իսկ մոլեկուլը՝ աջ:
Ազատ եներգիայի արտահայտության մեջ մտնող ակտիվության մեջ
ճշման հարաբերությունը նույնպես պետք և կադմված լինի՝ ջրածնի
ելեկտրոդային ռեակցիայի համապատասխան մեծության հաշվարկման
համեմատությամբ շրջված ձևով [(23) հաժասարում]: Քանի վոր այս
գեպդում E^0 արդեն հաժասար չի գերոյի, ապա քլոր ելեկտրոդի ելեկ-
տրոդային պոտենցիալի համար ցանկացած կոնցենտրացիայում, մենք
կուենանք՝

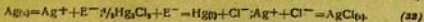
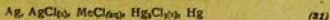
$$E = E^0 - \frac{RT}{23060} \ln \frac{[pCl_2]^{1/2}}{[Cl^-]}, \quad (27)$$

Նախորդ հաժասարումը կարելի յե ընդհանրացնել: Վորեն ելեկ-
տրոդի համար ելեկտրոդային պոտենցիալը տրվում և հետևյալ հաժա-
սարմամբ՝

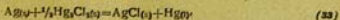
$$E = E^0 - \frac{RT}{23060 n} \ln (K) \quad (28)$$

վորտեղ n վերը գրված ձևով ելեկտրոդային ռեակցիայում տեղափոխ-
ված ելեկտրականության եքվիվալենտների թիվն և:

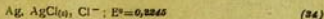
Նիկմենտի ֆորմուլը և էլեկտրոդային սեռեցիքները գրվում են այսպես.



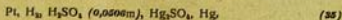
զամարելով վերջին հավասարումները, ստանում ենք



Ներկն-ի¹⁾ հասարակ չափումները ավել են $E = 0,0455$ ։ Քանի զոր ամրոց էլ էլեմենտի համար նույն մեծությունը պետք և ունենա նաև E^0 -ն ապա, կամրելնելով այս մեծությունը կարմել էլեկտրոդի (30) համար մեր առաջ դրած մեծությունն էս, ստանում ենք՝

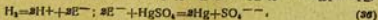


$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4_{(s)}, \text{SO}_4^{--}$; E^0 -ն այս էլեկտրոդի համար գործող էլ և, չափելով սրա էլեկտրոդային ուժը $\text{Pt}, \text{H}_2, \text{H}^+$ էլեկտրոդի վերաբերմամբ Նիկմենտի համար ֆորմուլը հետևյալն է յեղել՝

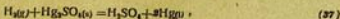


իսկ չափումները ավել են $E = 0,7544$ ։

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



Եթիվ սեռեցիքն հետևյալն է



Այստեղ մեկ մուլ պարանախում և յեղելու էջիվումնա, ուստի

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

$$E = 0,7544,$$

$$m = 0,0506,$$

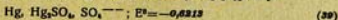
$$\gamma = 0,394$$

Տեղադրելով այս արժեքները, ստանում ենք՝

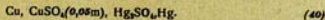
$$0,7544 = E^0 - \frac{RT}{2 \cdot 23,060} \ln([2 \cdot 0,394 \cdot 0,0506][0,394 \cdot 0,0506]),$$

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

Քանի զոր E^0 ջրածնի էլեկտրոդի համար հավասար և գերայի, ապա



$\text{Cu}, \text{Cu}^{++}$, Լյուիսը և Աեռն չափել են



¹⁾ Gerke, J. Am. Chem. Soc., 44, 1684 (1922).

²⁾ Lewis & G. Lancel, J. Am. Chem. Soc. 40, 396(1918)

Նրանք գործադրել են էլեկտրոլիտիկ յեղանակով պատրաստած նուրբ մանրացրած պղինձ: Փորձով գտած էլեկտրաշարժ ուժը $E=0,3983$: Արհամարելով Hg_2SO_4 -ի լուծելիությունը, ստանում ենք

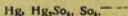
$$E=E^0 - \frac{RT}{2 \cdot 23,060} \ln([Cu^{++}][SO_4^{--}]), \quad (41)$$

0,05 մոլար $CuSO_4$ համար

$$\gamma=0,216$$

Ուստի էլեմենտի համար՝ $E^0=0,2763$

Նկատելու էլեմենտի վերին գաղտնի նշանակությունը՝ էլեկտրոդային պոտենցիալի համար,



Կոտանանք

$$Cu, Cu^{++}; E^0=0,2765-0,6213=-0,3448,$$

Na, Na^+, Li տիպը և Կրաուսն ուսումնասիրել են՝

$$Na(s), NaJ \text{ (լուծույթը էթիլալկոհոլում)}, Na \text{ (ամալգամ)}. \quad (42)$$

Էլեմենտը: Ամալգամը պարունակել է 0,0206% նատրիում: Այս էլեմենտի համար վորպես լուծիչ կարելի չէր գործադրել էթիլալկոհոլը, ինչպես և վորսն հեղուկ, վորը մետաղական նատրիումի հետ չի առաժկում, և միևնույն ժամանակ նատրիումի աղերը բավական լուծում է, վորպեսզի էլեկտրոլիտի բավականաչափ էլեկտրաստատությունն ապահովված լինի: Այս բլիշի համար էլեկտրաշարժ ուժը վորոշված է

$$0,8453 \text{ վոլտ},$$

Էլեմենտում աղի ունեցող պրոցեսն այն է, վոր նատրիումը փոխանցվում է ամալգամի: Հետազոտում ենարագոր և յեղել չափել

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

Էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը:

Նատրիումի ամալգամը լուծույթի հետ առաժկում է: Այնուամենայնիվ, հասուն սարքված էլեմենտից, վորի մեջ նատրիումն էլեկտրոդն անընդհատ հոսող ամալգամի շիթն էր, վորի շնորհիվ լուծույթի հետ միշտ պիտան մեջ և յեղել ամալգամի թարմ մակերեսը, հնարավոր է յեղել ստանալ վերաբաղակի պոտենցիալներին աղբերություն: Գտնվել է, վոր այս էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը հավասար է 2,1583 վոլտի: Կոմբինելով այս մեծությունը վերը բերվածի հետ, ստանում ենք՝

$$Na(s), NaCl \text{ (1,022 m)}, Hg_2Cl_2, Hg; E=2,0035 \quad (44)$$

Նատրիումի ցլորիդի 1,022 մոլար լուծույթի համար աղաթվության գործակիցը հավասար է 0,85: Այս էլեմենտի համար ստանում ենք

$$2,0035 = E^0 - \frac{RT}{23,060} \ln (0,85 \cdot 1,022)^2 \quad (45)$$

վորակից՝

$$E^0=2,9325$$

Քանի վոր ստանդարտ կալումել-էլեկտրոդի համար էլեկտրաշարժ ուժը $-0,700$ է, ապա Na, Na^+ էլեկտրոդի համար ստանում ենք.

$$E^0=2,7125$$

Կոնցենտրացիոն էլեմենտներ: Ուսումնասիրենք հետևյալ էլեմենտները.

$$\text{Pt, H}_2, \text{HCl}_{(1.0 \text{ m})}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}; E = 1,369 \quad (46)$$

$$\text{Pt, H}_2, \text{HCl}_{(0.1 \text{ m})}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}; E = 1,488 \quad (47)$$

Յերկու զազային էլեկտրոդների վրա էլ ջրածինը գտնվում է 1 ատմ. ճնշման տակ: Յերկու էլեկտրոդներից յուրաքանչյուրի էլեկտրաշարժ ուժը կախված է միայն ազաթթվի կոնցենտրացիայից: Յեթե յերկու էլեմենտները դեմ առ դեմ միացնենք միմյանց, կտեսնենք, զոր բացասական էլեկտրականությանը պեսք է հոսի աջից դեպի ձախ՝ E-ի ավելի դրական նշանակությամբ ունեցող էլեմենտում: Նոր էլեմենտում տեղի կունենան հետևյալ տեսիլքները՝

$$\text{HCl}_{(1.0 \text{ m})} = \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} \quad (48)$$

$$\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{HCl}_{(0.1 \text{ m})}$$

$$\text{զուամարային պրոցեսը՝ } \text{HCl}_{(1.0 \text{ m})} = \text{HCl}_{(0.1 \text{ m})} \quad (49)$$

Այս էլեմենտի էլեկտրաշարժ ուժը կլինի՝

$$E_{(0.1 \text{ m})} - E_{(1.0 \text{ m})} = 0,119 \quad (50)$$

Գումարային պրոցեսը այն է, զոր քլորջրածինը 1,0 մոլար լուծույթից անցնում է 0,1 մոլարի: Ազատ եներզիայի փոփոխումն այս տեսիլքից, սովորաբար անվանում են նոսրացման ազատ եներզիա: Նրա նշանակությամբ արվում է հետևյալ հավասարումով.

$$\Delta F = RT \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \frac{[\text{Cl}^-]_{(0.1 \text{ m})}}{[\text{Cl}^-]_{(1.0 \text{ m})}} \quad (51)$$

(3) Հավասարումից ունենք՝

$$E_{0.1 \text{ m}} - E_{1.0 \text{ m}} = - \frac{\Delta F}{23060} \quad (52)$$

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

Կոնցենտրացիոն էլեմենտներ հեղուկային միացումով: Կոնցենտրա-

ցիոն ելեմենտների ավելի հետաքրքրական տիպն են հեղուկով միա-
վորված ելեմենտները՝ Փննենք հետևյալ ելեմենտը (76 նկ.)՝



Կարելի չէ վստահ լինել, վոր այստեղ, ինչպես վերը, ելեմեն-
տում կատարվող պրոցեսը՝ դա քլորջրածնի տեղափոխելն է ավելի
կոնցենտրացիայի լուծույթից ավելի նոսր լուծույթ, (53) ֆորմուլով տեղ-
ված դասավորմամբ ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը պետք է զրական
նշան ունենա։ Բայց, յեթև (23) հավասարումը յուրաքանչյուր ելեկ-
տրոդին կիրառելով, հաշվարկենք ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժն, ապա
հաշվարկած պոտենցիալների տարբերությունը փորձում դիտվածն հետ-
յի համընկնի։ Դրա պատճառն այն է, վոր այժմ շղթայի մեջ հեղուկ-
ների կոնտակտ կա, վորտեղ պոտենցիալների տարբերությունն է ծա-
ղում։ Այս տարբերությունն, ելեմենտի լրիվ ելեկտրաշարժ ուժը հաշ-
վարկելիս, պետք է հաշվի առնել։ Հեղուկների դիպման տեղում ծագող
պոտենցիալների տարբերությունը հաշվարկելու համար, ինչպես մենք
այս դրեում առաջ արել ենք, պետք է հաշվարկենք ազատ ենթադրյալի
փոփոխումը, վորն ուղեկցում է հոսանքի անցումը ելեկտրոլիտի միջով։
Այս բանի համար մենք պետք է նկատի ունենանք իոնների տեղա-
փոխման յերևույթը։ Հաշվարկումը պարզեցնելու նպատակով, մենք
կողմնակց ենք տեղափոխման թվերի միջին նշանակություններից՝ կոնցեն-
տրացիայի ուսումնասիրվող ինտերվալի համար, քանի վոր տեղափոխ-
ման թիվը կոնցենտրացիայի փոփոխման հետ նկատելի կերպով փո-
փոխվում է։

Մեկ եքվիվալենտ ելեկտրականություն անցնելիս, 0,1 մոլար լու-
ծույթից հեռանում են 1 եքվիվալենտ ջրածին-իոններ և նույն ժա-
մանակամիջոցում մեկ եքվիվալենտ ջրածին-իոններ մտնում են 0,01
մոլար լուծույթի մեջ։ Մյուս կողմից՝ և եքվիվալենտ ջրածին-իոններ
0,01 մոլար լուծույթից շարժվում են հետ, դեպի 0,1 մոլար լուծույթը։
Այս յերևու պրոցեսների արդյունքն այն է լինում, վոր ավելի կոն-
ցենտրացիայի լուծույթից (1—և) եքվիվալենտ ջրածին-իոններ տեղափոխ-
վում են ավելի նոսր լուծույթը։ Նույն ժամանակում և եքվիվալենտ
քլոր-իոններ 0,1 մոլար լուծույթից անցնում են 0,01 մոլար լուծույթը
(3) և (21) հավասարումների ոգնությունը մենք ստանում ենք՝

$$E = -t_A \frac{RT}{23060} \ln \frac{[\text{H}^+]_{0,01 \text{ m}}}{[\text{H}^+]_{0,1 \text{ m}}} - t_A \frac{RT}{23060} \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{0,01 \text{ m}}}{[\text{Cl}^-]_{0,1 \text{ m}}} \quad (54)$$

դաս

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

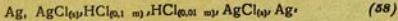
Միայն ջրածնի ելեկտրոդներով պայմանավորված պոտենցիալների տարբերությունը հավասար է՝

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

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

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

Նման կոնցենտրացիոն ելեմենտ է է՝



Այս դեպքում ելեկտրոդները քլոր-իոնի վերաբերմամբ դարձելի լին. E -ի նշանակությունը արվում է՝

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

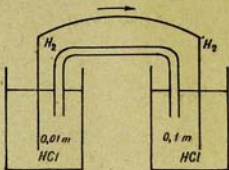
հավասարումով:

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

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

Բացի այդ, կոնցենտրացիոն ելեմենտները լայն չափով կիրառվում են ակտիվութային գործակիցների վորոշման մեջ: Սակայն շատ հոսք լուծույթներ գործադրելիս՝ ելեկտրաշարժ ուժերի չափումները բավարար արդյունքներ չեն տալիս: Նոսր լուծույթներում ակտիվութային գործակիցները կարելի չե հաշվել IX գլխում ցույց տրված յեղանակով: Այնուհետև, կոնցենտրացիոն ելեմենտները կարելի չե գործադրել ակտիվութային գործակիցները ավելի կոնցենտրացիոն վորոշելու համար, չափելով պոտենցիալները ավելի կոնցենտրացիոն լուծույթի և ավելի թույլ լուծույթի միջև, վորի ակտիվութայունը վերը նշած յեղանակով արդեն վորոշված ե:

Պոտենցիալներ չեղու լուծույթների դիպման անդում (դիֆուզիոն պոտենցիալներ): Տարբեր կոնցենտրացիաներով միևնույն ելեկտրոլիտը պարունակող յերկու լուծույթների դիպման անդում պոտենցիալների տարբերությունը միանգամայն սահմանված և հեշտ վերարտադրելի չե և կարելի չե հաշվարկել (57) հավասարման տիպի մի հավասարումով, պայմանով միայն, վոր առանձին իոնների ակտիվութայունների իսկական նշանակութայունները մեղ հայտնի լինեն: Բայց վերջիններս մեղ հայտնի չեն (պեւք և հի-



Նկ. 76. Կոնցենտրացիոն ելեմենտ անգուկային միացումով:

շել, վոր 20 արդյունակում բերված առանձին իոնների ակտիվութայունների գործակիցները պայմանական մեծութայուններ են): Միևնույն կոնցենտրացիան ունեցող տարբեր ելեկտրոլիտների լուծույթների դիպման անդում պոտենցիալների տարբերությունները վոշ հաստատուն են, վոշ վերարտադրելի, այլ կախում ունեն այն յեղանակից, վորով այդ յերկու լուծույթների կոնտակտն իրագործված ե: Ամենից բավարար արդյունքներ են ստացվում, յերբ կոնտակտն անդում լուծույթները շարունակ նորոգվում են (flowing junction հոսուն միացում): Յեթե կոնտակտն դի յերկու կողմում հեղուկները պարունակում են ընդհանուր իոն ունեցող ելեկտրոլիտներ, ապա այդ լուծույթների միջև պոտենցիալների տարբերությունը կարելի չե հաշվարկել Պլանկի դուրս բերած հավասարման ոգնութայմբ: Սակայն հաշվարկած և փորձով ստա-

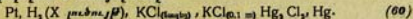
ցած արդյունքների միջև բավարար համընկնում լինում և միայն շատ թույլ լուծույթների համար: Ավելի կոնցենտրացիոն լուծույթների համար համընկնումը բավարար չի լինում: Այդպիսի հաշվումների դժվարությունը կայանում և նրանում, վոր մեզ հիշտ կերպով հայտնի չե, թե ինչպիսի բխմանական ռեակցիաներ են տեղի ունենում լուծույթների սահմանագծում:

Ընդհանրապես պոսեմցիայների ադրեբուրյունը յերկու լուծույթների սահմանում պահպանում են ավելի մեծ տարժույթայում ունեցող իոնները, վորոնք ավելի արագ են դիֆուզում բաժանման սահմանագծով, քան դամպող տարժվող իոնները, և այդ համգամանքի ճանաչիվ յերկու լուծույթների սահմանում յեկեկատեսաիկ լիցքերը միմյանց լիվ չեն ցավաստակոտում: Այս եֆֆեկտը չեղոքացնելու համար գործնականում, սովորաբար յերկու լուծույթների միջև մտցնում են այնպիսի մի աղի կոնցենտրացիոն լուծույթ, վորի իոններն ունեն համարյա միևնույն շարժունակությունը: Այդպիսի միջանկյալ լուծույթն անվանում են աղալիմ կամուրջ և դրա համար սովորաբար գործադրում են կալիումի ջրերիզը: Միջանկյալ լուծույթի կիրառումը անկասկած փոքրացնում և պոսեմցիաների տարբերությունը յերկու լուծույթների միջև այնչափ, վոր շատ նպատակների համար այն կարելի չե ըլորովին արհամարհել: Բայց նույնիսկ միջանկյալ լուծույթի գործադրությամբ, պոսեմցիաների տարբերությունը յերկու լուծույթների միջև դերո չի դառնում և նրա մեծությունը մնում և անհայտ:

Ջրածնի իոնների ակտիվայումը չափումը: Ջրածնի եկեկատգ: Ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայի ամենից եզրակտ և առհասարակ բավարար չափման մեթոդը ջրածնի երեկտրոդի գործադրելն և: Քանի վոր ջրածնի երեկտրոդի ողնությամբ կարելի չե չափել վոչ միայն ջրածին-իոնների ակտիվությունը, այլ և լուծույթների ոքսիդացիոն-ընդուկցիոն պոսեմցիաները, այս մեթոդը ոքսիդացնող կամ ռեդուկցող ագենտների ներկայությամբ բավարար արդյունքներ չի տալիս: Բացի այդ, պլատինի երեկտրոդի մակերեսը հեշտությամբ թունավորվում և՛ նրա վրա վորող նյութեր ադսորբվելու հետևանքով, վոր ամենից հաճախ լինում և բիոլոգիական լուծույթներում:

Ջրածնի երեկտրոդը սուզում են լուծույթի մեջ, վորի թթվությունը պահանջվում և չափել (նկ. 77): Ստանդարտ երեկտրոդն այս լուծույթի հետ միացվում և՛ նախորդ պարագրաֆում նկարագրած աղային կամուրջով:

Ստանդարտ երեկտրոդը, վորի վերաբերմամբ ջրածնի երեկտրոդի պոսեմցիայը չափվում և՛ կալումել-երեկտրոդն և: Գալվանական երեմնատը կազմվում և հետևյալ ձևով:

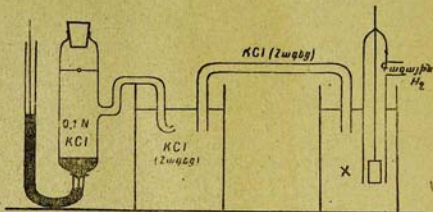


X լուծույթն այն լուծույթն է, զորի մեջ պահանջվում է զորոշել ջրածին-իոնների ակտիվությունը, հիստակսմենտի (կալոմելի ելեկտրոդի) համար ունենք.

$$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}, \text{KCl}(\text{0.1 m}); E^\circ = -0,335, \quad (61)$$

Պոտենցիալների տարբերությունը լուծույթների սահմանում զույգայուն է զույգ ել հայտնի, բայց, ամենայն հավանականությամբ նա շատ փոքր է և այն հաշվի առնելու նպատակով, սովորաբար, համարաբար ընդունում են հետևյալ կոմբինացիայի պոտենցիալը՝

$$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}, \text{KCl}(\text{0.1 m}), \text{KCl}(\text{նազեց}); E_1 = -0,338, \quad (62)$$



Նկ. 77. Սարք՝ X լուծույթում ջրածին-իոնների կոնցենտրացիան զորոշելու համար: Ջրածին ելեկտրոդը սովորաբար ծառայում է զորպես անոդ:

Սրա հիման վրա ընդունում են, զոր ամբողջ ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը ջրածին-իոնների ակտիվությունից փոփոխվում է ըստ

$$E = 0,338 - \frac{RT}{23060} \ln[H^+] \quad (63)$$

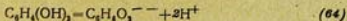
հավասարման: Վերը գաղափարն ջրածնի պարբերալ ճնշումն ընդունվել է հավասար 760 մմ-ի: Ելեկտրաշարժ ուժի փոփոխման կախումը ջրածնի ճնշումից արվում է (23) հավասարումով:

Կարող է թվալ թե (63) հավասարումը թույլ է տալիս հաշվարկել ջրածին-իոնների ակտիվությունը: Բայց արդեն առաջ մենք բաղմամբիվ անգամ ընդգծել ենք, զոր անհատական իոնների ակտիվությունը փորձնական ճանապարհով զորոշելն անհնարին է: Այդ պատճառով կարևոր է նշել, զոր (63) հավասարումը պարունակում է իր

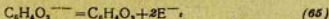
մեջ մի յենթադրություն հեղուկային միացման պոտենցիալի (պոտենցիալը լուծույթների դիպման տեղում) մեծության մասին: Այս յենթադրությունը կապված է վորոշ սխալի հետ, վորի մեծության մասին մենք վոչինչ չենք կարող ասել: Կարելի չէ յենթադրել, վոր սխալը շատ մեծ է, բայց չափազանց եյական է հիշել, վոր անհատական իոնների ակտիվությունների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

Այստեղ քննարկվող երևմենաի երկարաշարժ ուժի փոփոխման կորերը՝ թթուները հիմքով չեղոքացնելու և հակառակ պրոցեսում ցույց են տրված 78 և 79 նկարներում: Յեթն լուծույթը թույլ երկարություններ չի պարունակում, ապա ջրածնի իոնների ակտիվության տեղումային փոփոխությունը ավելացվող ուսագնաի յուրաքանչյուր 1 ամ³.-ից, չեղոք կնտին մոտենալիս, շատ մեծ է դառնում: Երկարաշարժ ուժի կորն աշատեղ համարյա ուղղահայաց է գնում արսցիսների առանցքին և շրջման կետ է ցույց տալիս յերբ $[H^+] = 10^{-7}$, Այս հանգամանքներում անհրաժեշտ է իմանալ ստանդարտ երկարողի պոտենցիալը և դիֆֆուզիան (հեղուկ միավորման) պոտենցիալը: Սակայն յեթն ներկա յեն թույլ երկարություններ, ապա բուֆերային գործողության շնորհիվ, վորի մասին մենք խոսեցինք IX գլխում, կորն ավելի տափակ է դառնում և շրջման կետը կարող է չհամընկնել չեղոք կետի հետ:

Խիմիկոսն երկարողը: Բացի ջրածնի երկարողից գոյություն ունեն նաև մի ամբողջ շարք երկարողներ, վորոնց պոտենցիալներն ուղղակի կամ անուղղակի կախում ունեն ջրածին-իոնների կոնցենտրացիայից: Գործնական տեսակետից, ամենաոգտակարը նրանցից խինհիդրոն երկարողն է: Խինհիդրոնը մեկ մոլեկուլ խինհից՝ $C_6H_4O_3$ և մեկ մոլեկուլ հիդրոխինոնից՝ $C_6H_4(OH)_2$ գոյացած միացություն է: Հիդրոխինոնը թույլ թթու չէ, վորը դիսսոցվում է շատ փոքր չափով՝ ըստ հետևյալ հավասարման՝



հիդրոխինոնի իոնը հեշտությամբ ոքսիդանում է խինոնի ըստ հետևյալ հավասարման՝

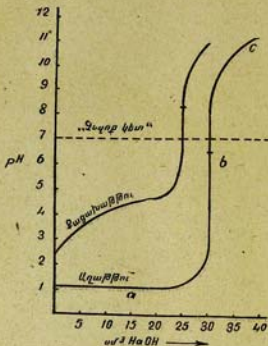


Կոմբինելով այս յերկու հավասարումները ստանում ենք՝



Քանի վոր երկարողներն ստանալն ու տալը տեղի չէ ունենում մետաղական երկարողի միջոցով, ապա երկարողը ձեռք կրերի պոտենցիալ, վորի մեծությունը կախում կունենա (66) հավասարման մեջ մտնող նյութերի ակտիվությունից: Յեթն լուծույթը խինհիդրոնով

հաղեցած և և թթու սեպեցիա ունի ապա խինոնի և հիդրոխինոնի ակտիվությունների հարաբերությունը մնում և հաստատուն և դրա հետևանքով ելեկտրոդային պոտենցիալի մեծությունը կախում և ունենում միայն ջրածին-իոնների ակտիվությունից: Այնպիսին լուծույթներում հիդրոխինոնը այնքան ևւժեղ և իոնանում, զոր վերը սահմանված պարզ հարաբերությունները այլևս չեն արգարացվում: Այս պատճառով խինհիդրոնն ելեկտրոդը կարող և բավարար արդյունքների տալ միայն այն լուծույթներում, վորտեղ ջրածին-իոնների ակտիվությունը ավելի մեծ և, քան 10^{-8} -ը:

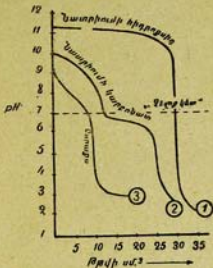


Նկ. 78. 25. ամ. քաղցրահամ թթվի և 30 ամ. աղաթթվի տեղափոխումը հիմքով:

ելեկտրոնների աղբյուր: Այդ պատճառով լուծույթում, վորտեղ ռժաբման-սեպեցիան հավասարակշռություն գոյություն ունի, մետաղը պետք և ձևք բերի պոտենցիալ, վորի մեծությունը կախում ունի ներկա իոնների կոնցենտրացիաների հարաբերությունից: Այսպես, որինակ, յերը յերկաթ-(2)-իոնը կալիումի բիքրոմատի լուծույթով ռժաբմանում և յերկաթ-(3)-իոնի, նկատվում և պոտենցիալի հանկարծական փոփոխում այն մոմենտում, յերը յերկվալնտ յերկաթի բուլոր իոններն անհետանում են (նկ. 80): Ռեակցիայի վերջացման այս ելեկտրոմետրական վորոշումն անալիտիկ քիմիայում գտել և բաղմաթիվ կիրառումներ:

Լուծույթի միևնույն կոնցենտրացիայի համար խինհիդրոնն ելեկտրոդի ելեկտրաշարժ ուժը, հավասար չե ջրածնի ելեկտրոդի ելեկտրաշարժ ուժին: Պոտենցիալներով հաշվարկելու ինքնա մետաղական ելեկտրոդը վարվում և վորպես

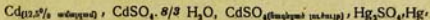
Պրակտիկայում կիրառվող զտվածական ելեմենտներ: Յեթե 35 աղյուսակի վորևիցե յերկու ելեկտրոդներից կազմել զալվանական ելեմենտ, ապա պետք է սպասել, զոր նրա ելեկտրաշարժ ուժը այնքան ավելի մեծ կլինի, զորքան աղյուսակի մեջ միմյանցից ավելի հեռու յին կանգնած համապատասխան ելեկտրոդային ռեակցիաները: Իրականում մենք տեսնում ենք, զոր շատ քիչ ելեկտրոդային պոտենսներ կան, զորոնք ընթանում են նորմալ՝ առանց պոլարիզացիայի և այլ վոչ զարմելի եֆֆեկտների՝ յերբ նրանցից զգալի ուժի հասանք է վերցվում: Ելավելի քիչ և այն ելեկտրոդային ռեակցիաների թիվը, զորոնք միմյանց հետ կոմբինված լինելով կարող են աշխատունակ ելեմենտ առաջ կիրառման տեսակետից ելեմենտները կարելի չե բաժանել հետևյալ խմբերի 1) նորմալ ելեմենտներ, 2) հոսանքի առաջնական աղբյուրներ և 3) ակումուլատորներ:



Նկ. 79. 30 ս.՝ NaOH (1) 25 ս.՝ Na_2CO_3 (2) և 10 ս.՝ բորաքթի (3) լուծույթների տեղում թթվի մեկ նորմալ լուծույթով:

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

Լայն կիրառում ունի Վեստստի նորմալ ելեմենտը



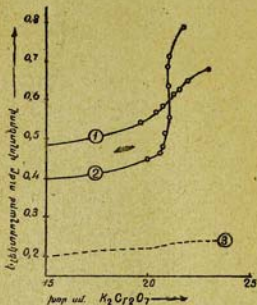
Այս ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը տրվում է

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

հալասարումով, զորտեղ t —տեմպերատուրն է 100 աստիճանյա (սան-

տիզրազ) Թերմոմետրով: Կադմիումի ամալգամը բաղկացած է զանազան հարաբերություներով սնդիկ և կադմիում պարունակող յերկու ֆազերից: Նվեմենտով հոսանք անցնելիս, յերկու ֆազերի հարաբերական քանակություները փոխվում են, իսկ նրանց բաղադրությունը մնում է անփոփոխ:

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



Նկ. 80. 1) Յերկվալենտ յերկաթի սուլֆատի 0,1 N լուծույթի ախարումը բիքրոմատի 0,1 N լուծույթով: Տիտրմոն սկզբում լուծույթին ազելացված է մոտ 50% (ըստ ծավալի) 1,2 տես կլորով HCl. 2) (1)-ի կրկնաթյունը, բայց ազելացրած 60% թթու. 3) Կորը, վոր ստացել են Հոսեմաները և Ռոբերտը պլատինե ելեկտրոդը պալադիումե ելեկտրոդով փոխարինելով:

կան ջիմիայի տարրական դասագրքերում. այս պատճառով անհրաժեշտություն չկա այստեղ մանրամասներն կանգ առնել նրանց վրա:

Վալ-գամմայի յերեզայրենե ելեկտրոլիզում: Յենթադրենք, թե մենք յերկու պղնձե ելեկտրոդներ ունենք, վորոնք խորասուզված են պղնձի սուլֆատի լուծույթի մեջ և միևնույն պոտենցիալներն ունեն:

Ակում ուլատորեն և բը առաջնական հոսանքի աղբյուր ծառայող ելեմենտներ են, ախ տարբերությամբ, վոր նրանք կադմիում են գործնականորեն դարձել ելեկտրոդներից և այդ հանգամանքի շնորհիվ պարպումից հետո ակումուլատորը կարելի յե սկզբնական վիեակի բերել, նրա միջով հակառակ ուղությամբ հոսանք անցկացնելով: Գործնականում կիրառվող զանազան ելեմենտների կառուցումը և ընութագիրը նկարագրվում են ֆիզիկայի և անորզանա-

Յեթն ԲՂՂՈՎ մի առ ժամանակ ելեկտրական հոսանք բաց թողնենք, նրա մեջ կծագի մի ելեկտրաշարժ ուժ (հակառակ ուղղված), վոր խոչընդոտ կլինի հոսանքի անցման: Ելեմենտի շրջուղին փակելուց՝ հոսանքը սկսում է ընթանալ նրա մեջ հակառակ ուղղությամբ: Այս յերևույթը ունի շատ պարզ բացատրություն: Ելեկտրոդի ընթացքում պղինձ-իոնների կոնցենտրացիան անոդի շուրջն աճում է, իսկ կաթոդի շուրջը՝ նվազում է. դրա շնորհիվ ԲՂՂՂը դառնում է կոնցենտրացիոն ելեմենտ: Այս յերևույթը կոչվում է կոնցենտրացիոն պոլարացում: Կոնցենտրացիոն պոլարացումը միշտ ծագում է, յերբ ելեկտրոդով նշանակալի հոսանք է անցնում: Հետևանքն այն է, վոր յեթն հոսանքն ընթանում է ելեկտրոդային պոտենցիալի դեմ, վերջինս աճում է, իսկ յեթն հոսանքն ընթանում է հակառակ ուղղությամբ, ապա պոտենցիալը ավելի փոքր է դառնում քան թե նա պետք է լիներ: Այս եֆֆեկտներն, ըստ յերևույթին, պետք է դուստրվեն պոտենցիալի անկման հետ, վոր միշտ տեղի յե ունենում յերբ հոսանք է անցնում հաղորդիչով, անկախ այն հանգամանքից, թե հաղորդիչը մետաղ է, թե լուծույթ: Ինչպես արդեն ցույց է տված IX գլխ. կոնցենտրացիոն պոլարացման ֆազերը բարդացնում է լուծույթների ելեկտրատարու-թյան չափումը:

Պոլարացման յերկու եֆֆեկտներ, վորոնք մեծագույն գործնա-կան նշանակություն ունեն՝ գերլարվածությունն է և պասսիվությունը: Գերլարվածության յերևույթը նկատվում է ելեկտրոդի վրա գազեր անջատելիս: Լարվածությունը, վորն անհրաժեշտ է կիրառել վորպեսզի գազը անջատվի, գերադանցում է 36 աղյուսակում տված ելեկտրոդային պոտենցիալին՝ ելեկտրոդի մատերիալից և հոսանքի խտությունից կախված մի մեծությամբ: 38 աղյուսակը տալիս է ջրածնի գերլարվածությունը մի քանի ամենատվորական մետաղների վրա:

Աղյուսակ 38: Ջրածնի գերլարվածությունը զամազան մետաղների վրա

Գերլարվածության այս մեծությունները չափված են բաթախող հոսանքով, Լոր (հաստատուն) հոսանքով չափված գերլարվածությանը քիչ բարձր է և մեծանում է հոսանքի խտության մեծացման դեպքում:

Մետաղ	Գերլարվածություն	Մետաղ	Գերլարվածություն
Cu	0,34	Al	0,50
Ag	0,30	Sn	0,45
Au	0,38	Pb	0,42
Mg	0,70	Fe	0,27
Zn	0,72	Ni	0,24
Cd	0,68	Pt	0,18
Hg	0,70	Pd	0,07

Լուծույթում վորպես անոդ տեղափորված մի քանի մետաղներ պատրվանում են: Ելեկտրոդային պոտենցիալը, վորում մետաղն անց-

Հում եւ լուծույթ այնքան եւ աճում, վոր հաճախ իր մեծությամբ գերազանցում եւ ազնիվ մետաղների պոտենցիալներէց: Այս հանգամանքի շնորհիվ մետաղը բոլորովին իներտ եւ դառնում եւ հոսանքը լուծույթ եւ անցնում միմիայն լուծույթից ելեկտրոդի վրա իոններ նստելու շնորհիվ:

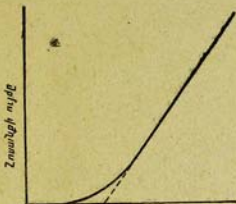
Տեսություններից մեկը բացատրում եւ գերլարվածությունը՝ ելեկտրոդի վրա դադային թաղանթի գոյացմամբ: Պատահության պատճառը համարեն նույնպես մակերեսային թաղանթի գոյացումն եւ թերեւ այս յերևույթների պատճառը համանման եւ կոնցենտրացիոն պոլարացման. այսինքն՝ նույնը ավելի արագ գոյանում եւ ելեկտրոդի շուրջը, քան հեռանում, կամ ընդհակառակը: Գերլարվածության յերևույթը կարևոր գեր եւ կատարում գալվանական ելեմենտի պարզագույն մոդել ներկայացնող փորձի մեջ: Յեթն աղաթթվի լուծույթի մեջ տեղավորենք ցինկի մի կտոր, վորի մակերեսն ամալգամած եւ, ապա գերլարվածության շնորհիվ ամալգամած մակերեսի վրա ջրածնի անջատում տեղի չի ունենա: Այժմ, յեթն հենց նույն լուծույթի մեջ տեղավորենք պղնձի մի ելեկտրոդ, վորը լարով միացնենք ցինկ-ելեկտրոդի հետ, ապա պղնձի վրա իսկույն սկսում եւ ջրածին անջատվել, իսկ ցինկը սկսում եւ լուծույթ անցնել: Սա բացատրվում եւ նրանով, վոր ջրածնի գերլարվածությունը պղնձի վրա ավելի փոքր եւ, քան ցինկի վրա: Լարի մեջ ելեկտրոնները հոսում են ցինկից դեպի պղնձ:

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

Գալվանաան պոտենցիալը Յեթն լուծույթի մեջ ընկղմած յերկու իներտ ելեկտրոդներ բարձել աստիճանաբար աճող պոտենցիալներէ տարբերությամբ, ապա լուծույթով անցնող հոսանքի ուժի կախումը կիրառած լարվածությունից գրաֆիկի վրա առնելով, կստանանք ՏՆ նկարում պատկերված կորը: Հաճախ յենթադրվել եւ, թե յեթն կորի ուղղագիծ մասն եքստրապոլել մինչև արացիաների առանցքի հետ հասկնելը, այսինքն՝ եքստրապոլել մինչև հոսանքի ուժի գերոն, համապատասխան վոլտաժը պետք եւ ներկայացնի քայքայման պոտենցիալը: Սակայն, ինչպես յերևում եւ, վոչ մի հիմք չկա հաշվելու, վոր աղաղիսի պոտենցիալ իրականում գոյություն ունի: Մոլորաբար մենք

դորձ ունենը վոչ-դարձելի ելեկտրոդների հետ, իսկ կինեմաիկ թեորիան մեղ ասում է, թե քայքայում պետք է տեղի ունենա նույնիսկ ամենափոքր պոտենցիալների տարբերությամբ անկայություն: 81 նկարի կոչը նման է գոլորշու ճնշման կորին: Այս անալոգիան ավելի խորացնելու համար, մենք կարող ենք նկատել, վոր գոլորշու ճնշումը բոլոր նյութերի համար գերոյի հավասար է դառնում միմիայն բացարձակ գերոյին անմիջորեն մոտ տեսպերատուրներում:

Ելեկտրոլիզի դեպքում հաճախ ջրի քայքայում է տեղի ունենում և ջրածինն անջատվում է կաթոդի վրա, իսկ թթվածինը՝ անոդի վրա: Զուրը քայքայելու համար անհրաժեշտ լարվածությունը կախում ունի իհարկե, հոսանքի խտությունից և ելեկտրոդների բնույթից: 28 աղյուսակի պոտենցիալ կարելի չէ հաշվարկել, վոր ջրի քայքայման համար անհրաժեշտ միմիայն պոտենցիալների տարբերությունը դարձելի ելեկտրոդների վրա պետք է հավասար լինի 1,2 վոլտի: Իրականում, սակայն, շնորհիվ գերլարվածության սովորաբար պահանջվում է նշանակալիորեն ավելի մեծ պոտենցիալների տարբերություն: Պետք է ընդգծել, վոր 36 աղյուսակը հնարավորություն չի տալիս նախադաշակել, թե իրականում ինչպիսի օեակցիա պետք է դնա ելեկտրոդների վրա:



Նկ. 81. Քայքայման պոտենցիալը:

Շնորհիվ վոչ դարձելի եֆֆեկտների, վորոնց մասին մենք վերը խոսեցինք, ելեկտրոդային օեակցիաների մեծ մասի համար իրականում դիտված պոտենցիալները շատ ավելի մեծ կլինեն, քան 36 աղյուսակում բերված դարձելի պոտենցիալները և անկարելի չէ նախատեսել, թե փորձի պայմաններում, վոր օեակցիան ամենից ցածր պոտենցիալ կտա:

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

նշատը ներկայացնում է ելեկտրոդային պրոցեսները, վորպես պրոցեսներ, վորոնք պայմանավորված են մետաղների իոնների լուծույթ անցնելու ձգտումով՝ այսպես կոչված լուծման ճնշումով։ Տարածական ցանցում մետաղների ատոմները պահվում են շատ հզոր ուժերով։ Ջանի դեռ ասումը չի կորցրել իր ելեկտրոնը, նա չի կարող լուծույթ անցնելու մեծ ձգտում ունենալ։ Այդ պատճառով լուծման ճնշման դադափարը վորք ինչ տրհեստական է թվում։

Քննենք մի դարձելի ելեկտրոդ, վորն իր իոնները պարունակող լուծույթի հետ դիպման մեջ է գտնվում։ Լուծույթի իոնները ուժակոծում են ելեկտրոդը և այս ուժակոծումը այնքան ավելի ուժեղ է, վորքան իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում ավելի բարձր է։ Ելեկտրոդին դարձող մի ջանի իոններ կմնան մետաղի տարածական ցանցում։ Վերջնական ելեկտրոդային պրոցեսը կվորոշվի այն բանով, թե գերազանցում է ցանց մտնող իոնների թիվը այնտեղից հեռացողների թվից, թե հակառակն և տեղի ունենում։ Մյուս կարևոր ֆակտորը՝ ելեկտրոնների կոնցենտրացիան է մետաղի մակերեսի վրա։ Ելեկտրոնների կոնցենտրացիայի փոփոխումը, անկասկած, կախում ունի իոնների լիցքից։ Ելեկտրոնների կոնցենտրացիայի նույնիսկ փոքր փոփոխմանը համապատասխանում է մեծ պոտենցիալների տարբերությունը։ Բացի վերը նշվածներից, ելեկտրոդային պրոցեսի բնույթը վորոշող մի շատ կարևոր ֆակտոր է իոնների հիդրատացիան։ Լուծույթի մոլեկուլների հետ մեծ խնամակցություն ունեցող իոնը լուծույթից հեռանալու փոքր տենդենց ունի։

Ինչպես արդեն ասաջ մատնացույց արվեց, մենք չենք կարող վորոշել առանձին ելեկտրոդի բացարձակ պոտենցիալը։ Դրա հետ մեկտեղ չափազանց կասկածելի չե թվում, վոր մենք կարողանանք բերոնել ելեկտրոդային պրոցեսները ավելի վաղ, քան մեծ քանակությամբ տեղեկություններ ունենանք մետաղների բնույթի մասին։ Այս ուղղությամբ, նշանակալի առաջադիմությունը կապված է նոր ջլմանտական թեորիայի կիրառման հետ։

Ելեկտրոկիմիայի շերտվույթներ։ Յերկու զանազան նյութերի մակերեսների դիպման սահմանում սովորաբար գոյություն ունի պոտենցիալների տարբերություն։ Պոտենցիալների այս տարբերության գոյությունը պայմանավորում է մի շարք յերեույթներ, վորոնք կոչվում են ելեկտրոկիմիայի եֆֆեկտներ։ IX գլխում մենք արդեն հիշատակեցինք կոլլոիդ մասնիկների շարժումը լուծույթի մեջ՝ պոտենցիալների տարբերության ազդեցության տակ։ Այս յերեույթը, վոր միանգամայն համանման է իոնների շարժմանը ելեկտրական դաշտում, կոչվում է կատաֆորես։ Յեթե ծակոտկեն դիաֆրագմով բաժանված հեղուկին պոտենցիալների տարբերություն կիրառվի, հեղուկը գիտ-

Ֆրազմի միջով կակսի հոսել երկտրոդներին մեկի ուղղությամբ: Այս յերևույթը կոչվում է ելեկտրոնադոսմոս: Մրան հակառակ յերևույթ է նկատվում, յերբ հեղուկը ծակոտկեն դիաֆրազմի միջով էնշվում է, այսպիսով ծագող պոտենցիալների տարբերությունը կոչվում է հոսման պոտենցիալ:

Ելեկտրոկինետիկ յերևույթներին բաժական դժվար է թերթական բացատրություն տալ, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ Վոլտայի յերևույթի նման նրանք յերևան են դալիս հաղորդչների դիպման տեղում: Իսկ յեթե նյութերից մեկը կամ յերկուսն էլ ելեկտրական նության վոլտադորդչներ են, ապա ալատեղ տիրող ելեկտրական վիճակն էլ ալելի դժվար է պարզել և ճիշտ թերթական բացատրություն տալ նրան:

Ելեկտրոկինետիկ յերևույթները լայն տարածված են և ունեն բավականին մեծ գործնական նշանակություն:

Դրոսյ-Հյուկկելի թերթական զգալի կերպով փոփոխել և մեր հայացքները իոններ պարունակող լուծույթի հետ դիպման մեջ գտնվող մակերեսի ելեկտրոկինետիկ պոտենցիալի վերաբերմամբ: Մենք կարող ենք յերևակայել, թե պոտենցիալների տարբերությունն այս դեպքում պայմանավորված է մեկ նշանով իոնների ալելցուկի ադսորբցիայով: Այսպիսի իոնական միջուրտի միջին խաությունը արագորեն փոքրանում է, յերբ հոսավորությունը մակերեսից մեծանում է: Այս տեսակետն արմատապես տարբերվում է կոշտ կրկնակի շերտի պատկերից, վորն առաջագրել և Հելմհոլցը:

Խ Ե Դ Ի Ր Ե Ն Ր

Բոլոր խեղդիներում, յեթե հասուկ վերադառումներ չեն աղված, տեղերաւորը C 25° է:

1. Հաշվարկել ազատ եներգիայի փոփոխումը զրոմ եզվիվալնաի վրա, 18 վորտ, ելեկտրաշարժ ուժ ալող ելեմենտի համար:

2. Դալվանական ելեմենտում կատարվող ռեպլիայի համար՝ մեկ եզվիվալնաի վրա հաշված ազատ եներգիայի փոփոխումը և շերտական եֆֆեկտը համարեն:

$$\Delta F = - 12000 \text{ կալ.}$$

$$\Delta H = 19000 \text{ կալ.}$$

Հաշվարկել ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը և նրա տեղերաւորային գործակիցը:

3. Ելեմենտը ալիս և 1,25 վորտ ելեկտրաշարժ ուժ: Ելեկտրաշարժ ուժի տեժ-

պերատուրային գործակիցը հաճախ է 0,0003 V/°C. Հաշվել ելեմենտի կլանած ջերմության քանակությունը.

ա) Յերբ Նա կառարում է մաքրիմալ աշխատանք.

բ) Յերբ Նա չբաղան (չլվան) կարճ փակված է:

Պատասխան՝ ա) 2060 կալ.

բ) — 26750 կալ.

4. Ելեմենտի ելեկտրաշարժ ուժը $= 1,17$ վոլտի Նրա մեջ ընթացող մեկ գրամ երկրիվալենտի վրա հաշված, սեռեցիկային համար $\Delta H = -17500$ կալ-ի Հաշվարկել ելեմենտի կլանած ջերմության քանակությունը պրամ երկրիվալենտի վրա, յեթև Նա մաքրիմալ աշխատանք է կառարում:

Պատասխան՝ 9500 կալ.

ՄԱՆՈՔ.—Այս խնդիրը կարելի չէ լուծել՝ կիրառելով (10) հաճախումը:

5. Ոգտվելով Տոմսենի հաճախումից՝ (եջ 84), ցուրըրածնի լուծման ջերմության համար՝ հաշվարկել ջերմական եփֆեկտները հետևյալ պարպանքների համար.

ա) 1 մոլ ցուր-ջրածին լուծվում է 55,5 մոլ ջրի մեջ:

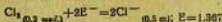
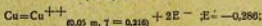
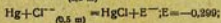
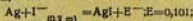
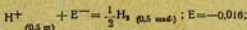
բ) 1 մոլ ցուր-ջրածին լուծվում է լուծույթում, վորը պարունակում է 1 մոլ ցուրըրածին 55,5 մոլ ջրում:

գ) 1 մոլ ցուր-ջրածին լուծվում է Նրա մոլոր լուծույթի շատ մեծ քանակության մեջ:

Պատասխան՝ ա) — 17139 կ. բ) — 16708 գ) — 15933 կալ.

Ուշագրություն դարձնել. ա)-ի մեջ մանում է լուծման ինտեգրալ ջերմությունը. բ)-ի մեջ՝ լուծման ինտեգրալ ջերմությունների տարբերությունը, իսկ գ)-ի մեջ մանում է լուծման պարպիլ (դիֆերենցիալ) ջերմությունը:

6. 28 և 36 ալյուսակների ոգնությունը ստուգել հետևյալ ելեկտրոդային պատանդիվները.



7. Ստորև բերած պոլանոկան ելեմենտների համար գրել Նրանց մեջ ընթացող սեռեցիկայինը և հաշվարկել համապատասխան ելեկտրաշարժ ուժերը. Ցույց տալ, թե վորտեղ պետք է տեղի ունենան դիֆերենցիալ պատանդիվները և պարզել, թե կարելի չէ այն հաշվարկմամբ դանելը Շոտենի վոր բոլոր լուծույթների տեղիվում ջերմությանը հաճախ է 1-ի:

ա) Zn, ZnCl_2 , Cl_2 , Pt;

բ) Pt, H_2 , HCl, AgCl, Ag;

գ) Zn, ZnSO_4 , CuSO_4 , Cu:

8. Գրել ելեմենտում ընթացող սեակցիայի համասարույթները և հաշվարկել նյութաբաշխման աստիճանը (28) համասարման ազնուությանը հետևյալ դեպքերի համար.

a) Pt , H_2 , HCl , HgCl , Hg .

Ջրածինը 0,5 ատմ. ճնշման տակ.

b) Cd , CdCl_2 , Cl_2 , Pt ;

ն) Cd , CdSO_4 , PbSO_4 , Pb :

9. Հաշվարկել կոնցենտրացիան ելեմենտի երկարաշարժում ասլը սառնց նեղուկ միավորման, զորի մեջ HCl -ը 0,1 մոլար լուծույթից 0,02 մոլար լուծույթի յեանցնում.

10. Գտնել սառնց նեղուկ միավորման կոնցենտրացիան ելեմենտի երկարաշարժում ասլի տեղեկատվությանը զորեակիցը, յեթև ելեմենտը բաղկացած է 1,0 և 0,1 մոլար ազաթթվի լուծույթներից:

11. Pt , H_2 , HCl , AgCl , Ag ելեմենտը ուսումնասիրել և լինհերաը և սառնել հետևյալ արդյունքները.

Մոլայնություն

Նյութաբաշխման ասլ.

0,4526	0,3874
0,00905	0,4638
0,00482	0,5002
0,00100	0,5791
0,000242	0,6509

Գրել ելեմենտում ընթացող սեակցիաների համասարույթը և ցույց տալ, զոր ելեմենտի երկարաշարժում ասլը արտահայտվում է

$$E = E^0 - \frac{RT}{23000} \ln [H^+][Cl^-]$$

համասարումով, պայմանով, զոր ջրածինը ճնշումը համասար է 1 ատմոսֆերի:

12. Յեղնելով այն յեկնադրությունից, զոր տեղեկության միջին զորեակիցը ջրը-ջրածինը համար 0,001-մոլար լուծույթում համասար է 0,985-ի հաշվարկել տեղեկության միջին զորեակիցները մյուս կոնցենտրացիաների համար, զորոնց համար (11) յեղրի մեջ բերված են երկարաշարժում ասլերի մեծությունները:

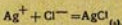
13. Մոկ-Ինհեը և Բեռտին չափել են հետևյալ ելեմենտի երկարաշարժում ասլը.

Ag , AgCl , LiCl (0,01 m) LiCl (0,001 m), AgCl , Ag .

$$E = 0,03905,$$

LiCl -ի (28 աղյուսակ) տեղեկության միջին զորեակիցի մեծության և (59) համասարության ազնուությանը հաշվել LiCl -ի համար տեղեկության թվի միջին նշանակությանը կոնցենտրացիայի պլած յեռերվարում:

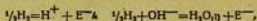
14. Ag , AgCl , KCl , KNO_3 , AgNO_3 , Ag ելեմենտում տեղի յե ունենում կարճը արծաթի ջրերիզի զայացման սեակցիան արծաթ-և ջրը-ինհերից՝



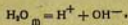
Այս ելեմենտի երկարաշարժում ասլը կարելի է սառնալ արծաթ-արծաթ-ջրերիզի երկարաշարժների համար 36 աղյուսակում բերված նշանակությաններից, արհամարհելով զիֆֆուզման պոտենցիալները: (3) համասարման ազնուությանը հաշվարկել համասարակցության կոնստանտը և նրա միջնացվ լուծելության ար-

առաջարկը արժաթի թղթերի համար ծույց առնելի դեպքին առնի 10^{-10} կարգի մեծություն:

15. Շաղկապելով հետևյալ հիդրոլիզային պրոցեսները՝



ստանում ենք՝



Այս պրոցեսների հիդրոլիզային պոտենցիալների նշանակություններից հաշվել ΔF^0 ընդ պոտենցիալ համար և K_w նշանակությունը:

ԳԱՂԱՓԱՐ ԵՆՏՐՈՊԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ ՅԵՎ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՅԵՐՐՈՐԴ ՍԿԶՐՈՒՆՔԸ

Ինչպես առաջին որոնքի ոգնությամբ մենք սահմանեցինք E մեծությունը, զորի փոփոխությունը կախված է սխտեմի միայն սկզբնական և վերջնական վիճակից, նույնպես և այժմ թերմոդինամիկայի յերկրորդ որոնքի ոգնությամբ կսահմանենք մի մեծություն, զորը մենք անվանում ենք էնտրոպիա՝ S: Դարձելի պրոցեսների համար այս մեծության փոփոխությունը նույնպես կախված է միայն սխտեմի սկզբնական և վերջնական վիճակներից: Մնաորոպիայի փոփոխությունը զորոշվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ (դարձելի պրոցես),} \quad (1)$$

զորը թերմոդինամիկայի յերկրորդ սկզբունքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է: Իզոթերմիկ պրոցեսների համար կարելի չէ գրել այն հետևյալ ձևով՝

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{տեղ}}}{T}, \quad (2)$$

Նկատի առնելով V գլխի (54) և (55) հավասարումները, թերմոդինամիկայի հիմնական հավասարումը կարելի չէ գրել՝

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

Պետք է հիշել, զոր վերը բերված (1) և (2) հավասարումները արդարացի լինելու համար, բոլոր փոփոխությունները պետք է կատարվեն դարձելիորեն:

Թերմոդինամիկի յերկրորդ սկզբունքի շատ զանազան ձևակերպումներ գոյություն ունեն: Կլասիկական արտահայտել և այն ասելով՝ աշխարհի ենտրոպիան անընդհատ աճում է: Յերկրորդ սկզբունքի մյուս ձևակերպումը պնդում է, թե յեթե սխտեմի վիճակը ինքնաբերաբար փոխվել է, ապա անհնար է այն վերադարձնել սկզբնական վիճակին, առանց զորեւ այլ սխտեմի վիճակը խախտելու: Բոլոր այս

դրությունները նույնպիսի եմպիրիկ ընդհանրացումներ են, ինչպես և
եներգիայի պահպանման որևէքը: Թերմոդինամիկային անծանոթ մարդ-
կանց կարող է թվալ, թե այդ ձևակերպումները վոչ մի ընդհանուր
բան չունեն յերկրորդ սկզբունքի վերը բերված մոթեմատիկական
արտահայտության հետ:

Գաղափար բացարձակ ենթադրադիմա Յերը մենք խոսում
ենք ռեակցիայի ազատ եներգիայի փոփոխման՝ ΔF մասին, դրանով
հասկանում ենք այն, Վոր այս մեծությունը սկզբնական և վերջնական
վիճակների ազատ եներգիաների տարբերությունն է՝

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad (4)$$

Այսպես, խոսելով հետևյալ ռեակցիայի ազատ եներգիայի մասին՝



մենք նկատի ունենք ջրի և սառույցի ազատ եներգիաների տարբե-
րությունը: Նմանապես՝ հալման ջերմությունը կարելի չե սահմանել,
վորպես ջրի և սառույցի ջերմության պարունակությունների տար-
բերություն (ենտալպիա)

$$\Delta H = H_{(N)} - H_{(N)} \quad (6)$$

V գլխում արդեն մատնանշվել է, Վոր հնարավորություն չունե-
նալով վորոշելու ազատ եներգիայի և ջերմության պարունակության
բացարձակ մեծությունները, մենք միշտ չափում ենք ազատ եներ-
գիայի և ջերմության պարունակության միայն փոփոխություն-
ները: Դրա շնորհիվ մենք հնարավորություն ենք ստանում ազատ
եներգիայի և ջերմության պարունակության մեծությունների մասին
ցանկացած կամայական յենթադրություններն անելու: V գլխում ելե-
մենտների համար ստանդարտ վիճակը մենք միանգամայն կամայական
կերպով ընտրեցինք, ընդունելով, Վոր այդ վիճակում նրանց ազատ
եներգիան հավասար է զերոյի: Նույն դրությունը պահպանվում է նաև
ենտրոպիայի համար, վորովհետև մեր չափումների հիման վրա մենք
կարող ենք հաշվել ենտրոպիայի միայն փոփոխությունները:

Այժմ մենք անցնում ենք 3-րդ կարևոր եմպիրիկ ընդհանրացման
քննարկմանը: Այս ընդհանրացումն առաջացել է հետևյալ նկատա-
ռումներից: Ռեակցիայի ազատ եներգիան կարելի չե հաշվել հավասա-
րակշռության կոնստանտի միջոցով կամ (3) հավասարման ողնու-
թյամբ ΔH -ի և ենտրոպիայի փոփոխության միջոցով, Վորն իբ հեր-
թին վորոշվում է միայն ջերմական ալյալներով: Կատարելով այս հաշ-
վարկումները, մենք գտնում ենք, Վոր բխիական ռեակցիաներում, յերբ
եռնակետատր մտեցնում է կիվիմի օկալայի գերային՝ ենթադրադիմա ΔS
փոփոխությունը ձգտում է զերոյի: Այս դրությունը մի եմպիրիկ ընդ-

հանրացում է, Վորն իր նշանակությամբ տեղի յե տալիս միայն թերմոդինամիկայի առաջին և յերկրորդ սկզբունքներին: Յեթե ուսակցիաներում ենարողիայի փոփոխությունը հալասարվում է զերոյի, ապա մենք հարմարության նկատառումներով կարող ենք ընդունել, Վոր յուրաքանչյուր նյութի ենարողիան բացարձակ զերոյում հալասար է զերոյի: Այս պարզ կանոնի գործնական նշանակությունն այնքան մեծ է, Վոր հաճախ այն անվանում են թե բոլորն ածիկայի յերրորդ սկզբունք: Նույնպես, ինչպես և մյուս յերկու որնեքները, նա մի եռյլիքի ընդհանրացում է, Վորը չի կարելի դուրս բերել Վորեն ափելի ընդհանուր գրությունից:

Յերրորդ սկզբունքի մասնամոխկական բանաձևովումը, Նարողիայի փոփոխության մասին մեր վերը տված գաղափարի սահմանման համաձայն [(1) հալասարում], նյութի ենարողիան Վորեն տեմպերատուրում հալասար է

$$S = \int_0^T \frac{dq}{T}, \quad (7)$$

Վորտեղ dq -ի ինտեգրալը Վերմության այն քանակությունն է, Վորն անհրաժեշտ է նյութը դարձելիորեն մինչև T տեմպերատուրը տաքացնելու համար: Բնականաբար հարց է ծագում, թե դարձելի տաքացում ասելով, ինչ պետք է հասկանալ: Միակ յեղանակը, Վորի ոգնությամբ մարմինը կարելի յե դարձելիորեն տաքացնել, այն է, Վոր Վերմությունը մարմնին տրվում է մի շտեմարանից, Վորի տեմպերատուրը նույնն է, ինչ Վոր տաքացվող մարմինը: Տաքացման այսպիսի յեղանակը գործնականում դժվար կլինի իրագործելը: Սակայն բոլոր դժվարություններն իսկույն վերանում են, յեթե մենք հիշենք, Վոր մարմինը կլանում է Վերմության միևնույն քանակը՝ անկախ այն բանից, թե Վերմությունը տրվում է այնպիսի շտեմարանից, Վորը նույն, թե ափելի բարձր տեմպերատուր ունի, քան տաքացվող մարմինը: (7) հալասարման մեջ տրված ինտեգրալի նշանակությունը հաշվարկելու համար անհրաժեշտ է միմիայն, հաստատուն ճնշման տակ տաքացնելիս, ընդունել թե՛

$$dq = C_p dT, \quad (8)$$

Վորտեղ dq է C_p վերաբերում են նույն նյութի միևնույն քանակին, որինակ՝ 1 մոլին: Այսպիսի ինտեգրալները հաշվարկվում են գրաֆիկ մեթոդներով (տես գլուխ IV, 9-րդ խնդիր):

Համաձայն (2) հալասարման, ենարողիայի փոփոխությունը հալման ժամանակ հալասար է՝

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (9)$$

վորակող ΔH հալման ջերմությունն է, իսկ T հալման կետի բացարձակ տեմպերատուրը: Մետաբոլիայի փոփոխությունը գոլորշիացման համար P ճնշման տակ, նույնպես արտահայտվում է (9) հավասարումով, յեթե այս դեպքում ΔH -ով նշանակենք գոլորշիացման ջերմությունը, իսկ T համարենք բացարձակ տեմպերատուրը, վորում հեղուկի (կամ կարծր նյութի) գոլորշու ճնշումը P յե:

39 աղյուսակում տրված են զանազան նյութերի ենտրոպիաների նշանակությունները 25° և 1 ատմ. ճնշման տակ: Նյութի վորոշ վիճակների համար, որինակ՝ գերցրտացած հեղուկների համար գործնականում մի շարք դժվարություններ են ծագում, յեթե ընդունենք, վոր նրանց համար ենտրոպիան գերո աստիճանում հավասար է գերոյի: Սակայն այս հարցով մենք այստեղ չենք զբաղվելու:

Թերմոդինամիկայի մի բանի դիճերեցիայ հարաբերություններ (7) և (8) հավասարումների հիման վրա մենք կարող ենք գրել.

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T}, \quad (10)$$

Եթե մենք գործ ունենք այնպիսի ռեակցիայի հետ, վորը սիմվոլիկ կերպով կարելի յե արտահայտել հետևյալ հավասարումով.

$$A = B, \quad (11)$$

ապա մենք կարող ենք գրել՝

$$\Delta S = S_B - S_A, \quad (12)$$

$$\Delta C_p = C_{pB} - C_{pA}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = \frac{\partial S_B}{\partial T} - \frac{\partial S_A}{\partial T} = \frac{C_{pB}}{T} - \frac{C_{pA}}{T} = \frac{\Delta C_p}{T}, \quad (14)$$

բայց

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p, \quad (15)$$

այստեղից՝

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T}, \quad (16)$$

Այժմ յեթե դիճերենցենք (3) հավասարումը ըստ տեմպերատուրի, կստանանք՝

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} - \Delta S - T \frac{\partial \Delta S}{\partial T}, \quad (17)$$

(16) և (17) հաժասարումներից հետևում է, Վոր

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = -\Delta S. \quad (18)$$

Տեղադրելով այս արտահայտությունը (3) հաժասարման մեջ, ստանում ենք՝

$$\Delta F = \Delta H + T \frac{\partial \Delta F}{\partial T}, \quad (19)$$

Աղյուսակ 39: Ատմական էներգիաներ մեկ ատմամիլի ատկ լիվ K-ի 298°-ում: Կազմված է ըստ Ռոզերուշի (1929 թ.):

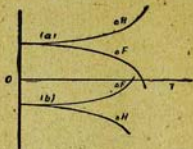
Ջրածին ($1/2 \text{ H}_2$)	17,00	Ցերկաթ	6,8
Ջրածին (H)	29,75	Կարալա	7,2
Հելիում	30,13	Նիկել	7,2
Լիթիում	7,6	Պղինձ	8,0
Բերիլիում	7,3	Տի և Կ	9,7
Ածխածին (ադամանդ)	0,6	Բրոմ ($1/2 \text{ Br}_2$ (l))	16,3
Ածխածին (զրաֆիտ)	1,4	Բրոմ (Br (g))	41,7
Ազոտ ($1/2 \text{ N}_2$)	22,94	Կրիտան	39,18
Քիմվածին ($1/2 \text{ O}_2$)	24,51	Ցիբիլիում	9,5
Քիմվածին (O)	38,04	Մոլիբդեն	7,5
Նեոն	34,95	Ռութենիում	6,9
Նատրիում	12,46	Ռոզիում	7,6
Նատրիում (g)	36,73	Պալլադիում	8,9
Մագնեզիում	8,12	Արծաթ	10,2
Ալյումինիում	6,73	Կադմիում	11,68
Միլիցիում	4,54	Անագ (սպիտակ)	12,45
Մծաժը, ուսմբուղրիկ	7,70	Անագ (գորշ)	10,73
Քլոր ($1/2 \text{ Cl}_2$ (g))	26,3	Ցնդ ($1/2 \text{ J}_2$)	13,95
Քլոր (Cl)	30,40	Ցնդ (Jg)	43,20
Արգոն	37,03	Փանան	40,53
Կալիում (g)	16,5	Հանթան	13,7
Կալիում	38,3	Ցերիում	13,8
Կալցիում	10,4	Վոլֆրամ	8,1
Տիտան	6,6	Ումիում	7,8
Քրոմ	5,8	Իրիդիում	8,7
Մանգան	7,3	Գլախ	10,0

Ցերմոդինամիկայի հիմնական հաժասարումն այս տեսքով մենք գուրս ենք բերել V գլխում:

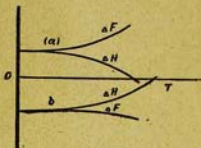
(3) հաժասարումը մեծ նշանակություն ունի, քանի Վոր նա մեզ հնարավորություն է տալիս պեակցիայի ազատ մենրգիան հաշվարկելու առանց հաժասարակշռության կոնստանտը նախապես Վորոշելու Ինչպես արդեն ասվել է V գլխ., շատ պեակցիաների համար մենք եքպերիմենտալ կերպով չենք կարող գտնել հաժասարակշռության

պայմանները: Հասկապես այս վերաբերում է որդանական ռեակցիաներին, իսկ ջերմական եֆֆեկտները գրեթե բոլոր ռեակցիաների համար չափված են, նույնպես և կարելի չե չափել յուրաքանչյուր. նյութի ջերմունակութունը: Մատրուպիաները հաշվելու համար անհրաժեշտ տվյալներ կան նյութերի մեծամասնության համար: Հետևաբար մենք հնարավորութուն ունենք հաշվելու ցանկացած ռեակցիաների ազատ եներգիաները և հաժաաարակշռության կոնստանտները:

Միացութունների կայունությունը (3) հաժաաարումից ակնհայտորեն հետևում է, վոր ΔF և ΔH պետք է K 0° -ում հաժաաարվեն միմյանց, իսկ քանի վոր ΔS հաժաաարվում է 0 -ի, ապա այստեղից հե-



Նկ. 82



Նկ. 83

տևում է, վոր ΔF և ΔH կորերը տեմպերատուրի՝ բացարձակ 0 -ին մոտենալուն զուգընթաց ասիմպտոտիկ կերպով մոտենում են միմյանց, ինչպես այդ ցույց է տված 82 և 83 նկարներում: Յեթե մենք ΔF և ΔH համարենք վորպես միացության ազատ եներգիա և համապատասխանաբար, վորպես զոյացման ջերմութուն, ապա մենք կարող ենք վորոշել, թե տվյալ միացությունը ինչպիսի պայմաններում կայուն է: Միացության կայունությունը, ինչպես հաճախ ասվում է այդ, կախում չունի այն բանից, թե նա եղողթերմիկ կլինի, թե ենդոթերմիկ: Միացության կայունությունը վորոշվում է այն բանով, թե զոյացման ազատ եներգիան նրա համար դրական կլինի, թե բացասական (V դլա.): 82 և նկարում պատկերված են հարաբերությունները ենդոթերմիկ միացության համար: Բարձր տեմպերատուրում ազատ եներգիայի փոփոխությունը փոխում է իր նշանը, ցույց տալով, վոր ցածր տեմպերատուրներում ենդոթերմիկ միացությունն անկայուն է, բայց կայուն է դառնում ավելի բարձր տեմպերատուրներում: Մյուս դեպքում (նկ. 82 b) միացությունը եղողթերմիկ է, բայց այստեղ ազատ եներգիայի փոփոխությունը դարձյալ փոխում է իր նշանը

ազիլի բարձր տնտեսաառաջնորդում, այնպես, զոր միացությունը կայուն և լինում ցածր տնտեսաառաջնորդում և անկայուն և դառնում ազիլի բարձր տնտեսաառաջնորդում:

Նկ. 83 3 վերաբերում և բոլոր պայմաններում կայուն միացությունը, մինչդեռ Ե դեպքում միացությունը միշտ անկայուն և: Ընդհանուր կանոն և, զոր ΔF և ΔH կոբերը միշտ հեռանում են միմյանցից, յերբ աեմպերատուրը բարձրանում և, ինչպես այդ ակնարկու կերպով ցույց են տալիս 82 և 83 նկարները:

Խ Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

1. Հաշվարկել աբսոլյտ հնարադիան, զորոշելով IV զլի. 10 խնդրում աբսոլտ զորով սահմանափակված մոկերեսը: Ենարադիան աբսոլտ և (7) հաշտասարմով:

2. Հաշվարկել հնարադիայի փոփոխությունը սառույցի հալման և ջրի գուրը-շիացման համար:

3. Ոգտվելով 17 և 39 աղյուսակների տվյալներից, հաշվարկել հեղուկ ջրի հնարադիան՝ չքա ըտղադրիչ ելեմենտներին հնարադիաններից:

ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԸ ՅԵՎ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ատոմի ֆիզիկական հատկությունների և նրա ստրուկտուրի միջև գոյություն կապի մասին կխոսվի XV գլխում՝ պարբերական սխեմայի քննարկման կապակցությամբ։ Ֆիզիկական հատկությունների և մոլեկուլի ստրուկտուրի միջև յեղած կապի քննարկումը զուցի կարելի լինի հետաձգել և այդ հարցով զբաղվել միայն այն ժամանակ, յերբ XVI գլխում կուսումնասիրվի մոլեկուլի ստրուկտուրը։ Սակայն յերկու պատճառով անհրաժեշտ է արդեն այստեղ քննարկել նյութերի մի քանի ֆիզիկական հատկությունների և նրանց քիմիական ստրուկտուրի միջև յեղած կապը։ Առաջինը՝ մոլեկուլի ստրուկտուրի մասին եզրակա տվյալներ չունենալով, կարելի յե նրա մի քանի ֆիզիկական հատկությունները քննել միանգամայն սպառնիչ կերպով։ Յերկրորդը՝ մոլեկուլի ստրուկտուրի մասին մեր ունեցած տվյալներն այնքան մանրամասն չեն, վոր հնարավոր լինի շատ թե քիչ լրիվ բացատրել նյութի ֆիզիկական հատկություններն ընդհանրապես։

Կարծի մարմինների սովորական ֆիզիկական հատկությունների, որինակ՝ հալման կետի, պնդություն և այլնի կախումը բյուրեղի ստրուկտուրից արդեն քննվել է IV գլխում։ Նյութի ամենահիմնական ֆիզիկական հատկությունը հեղուկ վիճակում, ըստ յերևույթին, մոլեկուլար ծավալն է։ Դժբախտաբար մենք վոչ մի միջոց չունենք, վորը մեզ հնարավորություն տար վորոշելու մեկ մոլեկուլի ծավալը ուղղակի։ Յեթե նույնիսկ յենթադրենք, թե մենք կարող ենք վորոշել, թե ինչ պետք է հասկանալ մոլեկուլար ծավալ՝ արտահայտությամբ տակ (տես I մաս III գլխ. եջ 70-ը), այնուամենայնիվ, մենք պետք է ընդունենք, վոր հեղուկի վորոշ մասսայի զբաղած ծավալը հավասար չե նրա մոլեկուլների զբաղած ծավալին։ Մոլեկուլների միջև կարող է չլցված տարածություն մնալ։ Մյուս կողմից կարելի յե յենթադրել, վոր մոլեկուլները ներքին ճնշման ազդեցության տակ այս կամ այն չափով դեֆորմված (սձևած) և սեղմված են։ Ի նկատի ունենալով, վոր հեղուկների խտությունը համարելի չափով կախված պետք է լինի ներքին ճնշումից, Սեզզենն ատաջարկել է զանազան նյութերի մոլեկուլների

հարաբերական ծավալները համեմատել միմյանց հետ հաշվելով նյութի հեղուկ վիճակի խտությունները այնպիսի տեմպերատուրներում, զորոնցում ներքին հնչումը միևնույն մեծություն ունի: Սեղդենն աղբյուր հաշվարկած մոլեկուլար ծավալն անվանել է պարախոր:

Պարախոր III գլխ. (10) հաճախումը մակերեսային լարվածության տեմպերատուրային ֆունկցիայի եմպիրիկ ֆորմուլն է, զորի մեջ տեմպերատուրը բացահայտ կերպով արտահայտված չէ, այլ հանդես է գալիս նյութի խտություններով դադային և հեղուկ վիճակում.

$$\gamma = C(D-d)^4. \quad (1)$$

Յեթև այդ հաճախման յերկու մասերից չորրորդ աստիճանի արժուտ հաննը և բաղադատվածն է մոլեկուլար կշռով, (1) հաճախումը կարելի չէ գրել այսպես՝

$$\frac{M}{D-d} \sqrt[4]{\gamma} = M\sqrt[4]{C} = p, \quad (2)$$

Ծածր տեմպերատուրներում (2) հաճախման ձախ մասը դառնում է $\frac{M}{D} \sqrt[4]{\gamma}$, $\frac{M}{D}$ մեծությունը մուլար ծավալն է: P մեծությունը, զորը հաճախար է մուլար ծավալին բաղադատված մակերեսային լարվածության 4-րդ աստիճանի արժուտով, կոչվում է պարախոր: Այդ պատճառով պարախորը հաճախար է մուլար ծավալին, յերբ մակերեսային լարվածությունը (γ) հաճախար է մեկի: Քանի զոր մակերեսային լարվածությունն ընդունվում է, զորպես ուղիղ համեմատական ներքին հնչման, ապա համեմատելով թաքեր նյութերի պարախորները միմյանց հետ, մեզ փաստում համեմատում ենք այդ նյութերի մոլեկուլար ծավալները միևնույն մեծումն պայմաններում: Առոմական պարախորներն ամփոփված են 40 աղյուսակում:

Աղյուսակ 40: Անմական պարախորներ.

C	4,8	Cl	54,3
H	17,1	Br	68,0
O	20,0	J	91,0
O ₂ բարդ էթերներում	60,0	Յեռակի կադ	46,6
N	12,5	Կրկնակի կադ	23,2
F	25,7	Ծանդած ցիկլ	6,1

Նախորդ պարբերության մեջ արտահայտած դրույթը, թե պարախորը հաճախար է մուլար ծավալին, յեթև մակերեսային լարվածությունը հաճախար է մեկի, բացատրության կարիք ունի: Յեթև մակերեսային լարվածությունը արտահայտվի դիներով մեկ սանտիմետրի վրա, նա մեկի հաճախար կլինի միայն կրիտիկական տեմպեր-

ըստուրին մոտ տեմպերատուրներում, վորտեղ գոյորշու խտությունը մեծ է և հետևաբար (2) հաճախորումը պարզեցնելիս արած յենթագրությունները անորինական են դառնում: Պարախորը իմաստ ունի միայն հեղուկների համար կրիտիկական տեմպերատուրից շատ ցածր տեմպերատուրներում, և կարելի չէ համարել վորպես եքստրապոլում մոլար ծավալ, վորի նշանակությունը (թվական) պիտանի չէ համեմատության նպատակների համար:

Պարախորը ներկայացնում է մոլեկուլների միաժամանակ արտահայտված առգրիտիվ և կոնստիտուտիվ հատկությունների միորինակ: Հասարակ ստրուկտուր ունեցող մոլեկուլների համար պարախորը ազդիտիվ մեծություն է: Այդ նշանակում է, վոր մոլար պարախորը աստմական պարախորների գումարն է: Մյուս կողմից, յեթե մոլեկուլում գոյություն ունեն ըստմաստիկ կապեր կամ փակ ցիկլեր (ողակներ), պարախորը կոնստիտուտիվ հատկություն է դառնում: Այստեղ մոլեկուլար պարախորը հաշվելիս, հարկավոր է աստմական պարախորների գումարին ավելացնել մի վորոշ կոնստանտ, վորնի մեծությունը կախված է տվյալ մոլեկուլի ստրուկտուրի առանձնահատկություններից:

Սեզզենը մոլեկուլների պարախորների հաշվարկելու այդ կանոնը կիրառել է մեծ հաջողությամբ: Նա առաջարկել է ոգտադործել պարախորը մոլեկուլների եղակա ստրուկտուրները հաստատելու և նրանց մեջ կապերի բնույթը վորոշելու համար, այն դեպքերում, յերբ այդ հարցը այլ հատկությունների ուսումնասիրության հիման վրա վերջնականապես լուծել չի կարելի: Զարմանալի չէ, վոր հասարակ ստրուկտուր ունեցող մոլեկուլների ծավալը պետք է ազդիտիվ լինի: Ավելի բարդ տիպի մոլեկուլների համար հասկանալի չէ թվում, վոր ըստ ազդիտիվության հաշված և փորձով զտնված մեծությունների միջև պետք է տարբերություն լինի:

Դուլցնը Բիմիական նյութերի մոլեկուլների ստրուկտուրի վորոշման համար առանձնապես բնորոշ և վճռական նշանակություն ունեն մի խումբ ֆիզիկական հատկություններ, վոր կարելի չէ համախմբել ուղտիկական հատկություններ անվան տակ: Ուլտիկական հատկությունները, յեթե վոչ բոլորը, գոնե նրանց նշանակալի մասը, կախում չունեն նյութի ֆիզիկական վիճակից: Այդ խմբից ամենահայտնի հատկությունը նյութի գույնն է: XIV գլխ. մենք կխոսենք այն մասին, վոր մոլեկուլները կլանում են վորոշակի հաճախություն ունեցող ճառագայթման եներգիա և վոր այս բանի հետևանքով ելեկտրոնները տեղաշարժվում են մոլեկուլում կամ նույնիսկ բոլորովին հեռանում են մոլեկուլից:

Այնպայնի հաստատած քվանտային որոնքի համաձայն, կլան-

վող ներդրման ուղիղ համեմատական և ճառագայթման հաճախությունը: Յեթն ճառագայթման հաճախությունը մի վորոշ միևիմալ մեծություն-
ներից ավելի փոքր է, ճառագայթումը բավական ներդրեալ չունի մոլե-
կուլի մեջ վորեն փոփոխություն առաջ բերելու համար, և այդ պատ-
ճառով նյութն այդպիսի ճառագայթումը չի կլանում: Դրա հետ մեկ-
տեղ, յեթն ճառագայթումը շատ մեծ հաճախություն ունի, նրա ներ-
դրայի քվանտը կարող է այնքան մեծ լինել, վոր մոլեկուլը չի կարող
կլանել այն: Ըստ յերևույթին ամենամեծ հազմանականությունը, վոր
մոլեկուլը կլանի ճառագայթումը՝ լինում է այն դեպքում, յերբ ճա-
ռագայթման եմերգիան մոտավորապես հավասար է եմերգիայի այն բա-
ցակուրյան, վորն ամենամեծ է մոլեկուլում փոփոխություններ առաջ
բերելու համար: Նյութի գույնը կախված է նյութի կլանած լույսից
տեսանելի սպեկտրի մարդում: Այնպիսի նյութեր, ինչպիսին նատրիում
քլորիդն է, տեղույն են թվում այն պատճառով, վոր նրանց մեջ երեկ-
տրոնները այնքան մոտ են կապված, վոր դրանց տեղաշարժման համար
տեսանելի ճառագայթման ներդրայի քանակությունը բավական չէ և
այդ պատճառով լույսի կլանումը տեղի չի ունենում: Յեթն տեղույն
բյուրեղները մոնրացվեն և փոշիներ դարձվեն, վերջինս սպիտակ կթվա
նրանց մակերեսից լույսը բազմաթիվ անգամ անդրադառնալու հե-
տևանքով: Մյուս կողմից, փայտածուխի մի կտոր պարունակում է իր
մեջ տարրեր ամրությունը կապված երկտրոններ, վորի հետևանքով
ածուխը ներդրալ չի կլանում տեսանելի լույսի բոլոր հաճախու-
թյուններից և այդ պատճառով նա՝ սև է յերևում: Մետաղները ավելի
ևս տարրերվում են իրենց վարքով՝ ճառագայթման վերաբերմամբ:
Երկտրոնները մետաղներում կարող են կլանել ճառագայթումից ամեն
մեծությամբ քվանտներ, սակայն նրանց կլանած եներդրան իսկույն և
յեթ յետ և դարձվում ճառագայթման ձևով: դրանով և պայմանավոր-
վում է մետաղների լույսն անդրադարձնելու բնորոշ ունակությունը:

Գունավոր յերևացող նյութերը կլանում են միայն վորոշակի մե-
ծությամբ քվանտներ, վորոնք համապատասխանում են սպեկտրի վորոշ
մարդերի հաճախություններին: Նյութի գունավորումը ցույց է տա-
լիս, վոր նրա մոլեկուլները ակտիվացած են ճառագայթումով: Բնա-
կանաբար ակտիվացած մոլեկուլներն տեղայուն են, և այդ պատճառով
նյութը հազում ունի ֆոտոքիմիական ռեակցիաների շնորհիվ: Ներկ
արտահայտությունն իր մեջ ներքին՝ հակասություն է պարունակում:
Սակայն, յեթն ռեակցիայի մեջ մտնելու կամ դիսսոցվելու համար բա-
րենաջող պայմաններ չկան, նյութի մոլեկուլները պետք է ձեռք բե-
րած ներդրան կորցնեն՝ առանց փոփոխություններ կրելու:

Դեղնավուն յերանգը, վորը վորոշ որգանական միացություններ
ընդունում են, յերբ նրանք տաքացվում են մինչև քայքայման

կետի մոտ տեմպերատուրը պայմանավորվում է նրանով, վոր բարձր տեմպերատուրներում ելեկտրոնները մոլեկուլում պահող ուժերը թուլանում են։ Որգանական մոլեկուլի նորմալ վիճակում՝ ճառագայթումը ուլտրամանիշակազույն մարզի հաճախություններին համապատասխանող եներգիայի մեծ քվանտներ պետք է ունենա, վորպեսզի ելեկտրոնները կարողանան կլանել այն (ճառագայթումը)։ Յեթե ելեկտրոններն ավելի թույլ ուժով են կապված, պահանջվող քվանտների մեծությունը նվազում է. տեսանելի սպեկտրի մանիշակազույն ծայրի հաճախություններին համապատասխանող լույսի կլանում է տեղի ունենում։

Վերջին տարիներին հնարավոր յեղով զուգոր սպեկտրների ուսումնասիրությունից նշանակալի թվով ալյալներ հանել մոլեկուլի մասին։ Այդ կարևոր հարցը մենք կքննարկենք XVII գլխում։

Վորոշ իոնների գույնը, ինչպես որինակ, պղնձի իոնների կապույտ գույնը պղնձի աղերում՝ իրեն, ատոմի հատկությունն է և միայն անուղղակի կերպով կախված է աղի քիմիական ստրուկտուրից։ Նույնն է և մագնիսական հատկությունների խնդրում։

Գույնի մասին վերն ասածը կոլլոիդալ լուծույթների գույնին չի վերաբերում։ Որինակ, ցրում դիսպերսված վոսկու զուլը գույնների սքանչելի բազմազանություն է յերևան բերում։ Այդպիսի լուծույթների գույնը, ըստ յերևույթին, կախված է մասնիկների չափսերից և ներկայացնում է, զոնե մասամբ, նյութի մանրացման (դիսպերսման) եֆֆեկտը։

Ալիքի վորոշ յերկարություններ ունեցող ճառագայթներն ավելի ուժեղ են ցրվում, քան մյուսները և դրա հետևանքով լուծույթը գունավորված է յերևում։ Լորդ Ռեյնլը հաշվել է, թե ինչ չափս պետք է ունենան փոշու մասնիկները, վորպեսզի յերկնքին կապույտ գույն տան, շնորհիվ այն հանգամանքի, վոր կարճ ալիք ճառագայթներն ավելի ուժեղ կերպով են ցրվում, քան յերկարալիք ճառագայթները։ Իրականում յերկնքի կապույտ գույնը փոշու մասնիկներով չի պայմանավորված։ Ռեյնլի ֆորմուլը կարելի յե կիրառել և կոլլոիդների սուսպենդիաներին։ Նա ցույց է տալիս, վոր մասնիկների ցրած լույսի ինտենսիվությունը պետք է փոփոխվի ալիքի յերկարությունը հորորդ աստիճանին հակադարձ համեմատական։ Այնուամենայնիվ, վորեւ մեկ թեորիայի ոգնությունը անկարելի յե կոլլոիդների սուսպենդիաների գույնը քանակապես բնորոշել։ Ընդհանրապես կարելի յե ասել, թե մասնիկների չափսերի աճման հետ զույի գույնը տեղաշարժվում է կարմրից դեպի կապույտը և մանիշակազույնը։

Լույսի պոլարացման (քվիտացման) հարույրյան պոսումը Գիմիկոս-որգանիկի համար ամենակարևոր ֆիզիկական հատկություններից մեկը պոլարացած լույսի հարթությունը պատելու հատկությունն է, վորը յերևան են բերում լուծույթներում շատ որգանական մոլեկուլներ։

Մոլեկուլը պատկերվում է պարզագույն լույսի մաքուր շաղկապում, յնքը միայն ստեղծվում է այնպես, ինչպես վեր մոլեկուլը չի կարողից համեմատել իր հայելային պատկերի հետ: Հայելի շերտի մեջ թվում է միացություններ, միմյանց համար հարադիր են յնքի և պարզ մոլեկուլներ և միմյանց պատկերում են լույսի պարզացման հարթությունը հակառակ ուղղությամբ: Այդ յնքի և պարզացման յուրաքանչյուրից համար թվում է մոլեկուլներ պարունակող խառնուրդը պարզացման հարթությունը չափաքան և պատկերի Այդպիսի խառնուրդը կոչվում է *պարզացման խառնուրդ*:

Մոլեկուլի պարզացման ակտիվությունը սովորաբար ծագում է նրա մեջ՝ զանազան ասիմետրիկ խմբից, մյուսը ըստ պարզացման և մի կենտրոնական ատոմից, սովորաբար անհամաձայն կամ աղտոտ ատոմից, մյուսը հետևյալով են շարք տարբեր ատոմներ կամ ատոմական խմբեր: Սակայն բացարձակորեն անհամաձայն չեն, մյուսը պարզացման ակտիվ մոլեկուլը ասիմետրիկ ատոմ պարունակի: Այսպես, որինակ, դիֆինիլի մոլեկուլում պարզացման ակտիվությունը պարունակում են պարզացման հարթությունը, թեև նրանք ասիմետրիկ ատոմ չեն պարունակում: Այնուամենայնիվ այդպիսի դեպքերում մոլեկուլին են անհամաձայն կոնֆիգուրացիա կարելի չե վերագրել: Այդ նշանակում է, մյուս այդպիսի նյութերի մոլեկուլները կարող են ունենալ յնքի և կոնֆիգուրացիաներ, միմյանցից մեկը մյուսի հայելային պատկերն է:

Պարզացման հարթության պատումը համախառն նկատվում է բյուրեղներում, սակայն այստեղ այդ հատկությունն անմիջականորեն չի կապված առանձին մոլեկուլի սարքավորման հետ: Առանձին մոլեկուլների կողմից լույսի պարզացման հարթության պատման թեորիան՝ ֆիզիկական պարզացման լավ մշակված մասերից մեկն է:

Նյութի պարզացման հարթության սեռականությունը պատումը սահմանվում է մյուսին այն անկյունը, մյուսով լույսի մեջի մեջ պարզացման հարթությունը թեքվում է, յնքը լույսն անցնում է 1 սմ. հաստության լուծույթի շերտով, յնքի լուծույթի 1 սմ.²-ը պարունակում է 1 գ. պարզացման ակտիվ նյութ: Պարզացման հարթության սեռականությունը պատումը տված նյութի համար կախված է լույսի ալիքի յնքի պարզությունից, լուծիչի բնույթից և տեմպերատուրից:

Յնքի ասիմետրիկ խումբ պարունակող որոշանական միացությունը գոյանում է (սինթեզվում է) կենդանի որոշանից մեջ, ապա նրա լույսը մոլեկուլները սովորաբար մի տեսակի յնք պատկերում: Այդ պատճառով նյութը պարզական ակտիվություն է ցույց տալիս: Այն հարցը, թե ինչպես է այդ կատարվում և ինչից է նա կախված առիթ է տվել առաջագրելու տարբեր հիպոթեզներ: Սակայն, թերևս, այդ յն-

բևույթն ավելի զարմանալի չե, քան այն, Վոր մարդկանց մեծ մասի աջ ձեռքն ավելի յե զարգացած, քան ձախը:

Դիֆերենսական կոմսուսնոր, Յերկու Ֆիզիկական հատկություններ՝ բնկման ցուցիչը և դիֆերենսական կոմսուսնորը կապված են միմյանց հետ հասարակ հարաբերությամբ: Մեզ համար ավելի հարմար և հարցի քննարկումը սկսել յերկրորդից: Դիֆերենսական կոմսուսնորի սահմանումը տրված և IX գլխում: Այդ սահմանման համաձայն դիֆերենսական կոմսուսնորը նյութի ստատիստիկական հատկությունն է, Վորը հանդես է գալիս նրա վոչ չափազանց փոքր քանակության մեջ: Դիֆերենսական կոմսուսնորը առանձին մոլեկուլի հատկությունների հետ կապելու համար, անհրաժեշտ է այստեղ մեջ բերել ելակարգա-նության ելամենտար թեորիայի մի քանի գաղափարներ:

Յեթն յերկու իրար հավասար, բայց նշաններով հակառակ ելակարգական լիցքեր դառնվում են միմյանցից | հեռավորության վրա, նրանք գոյացնում են դիպոլ: Դիպոլի մոմենտը, կամ դիպոլ մոմենտը (m) վորոշվում և վորպես լիցքի և հեռավորության արտադրյալը՝

$$m = el. \quad (3)$$

Նա վեկտորային մեծությունն է և ունի ցանկացած ուղղությամբ կոմպոնենտ, վորի մեծությունը համեմատական է դիպոլմոմենտի առանցքի և այդ ուղղության միջև յեղած անկյան կոսինուսին:

Մոլեկուլներում գոյություն ունեցող դիպոլները բաժանվում են յերկու դասի: Առաջին դասի դիպոլները, վոր կարելի չե կոչել առանձապես դիպոլներ, գոյություն ունեն միայն ելակարգական դաշտի առկայությամբ: Յերևակայինք դրական և բացասական լիցքերից կազմված մի ատոմ: լիցքերն առանձապես ուժերով պահվում են միմյանց վերաբերմամբ վորոշ դիրքերում: Այդ պայմանում ատոմն ելակարգական դաշտի ազդեցության տակ պետք է դեֆորմվի (նկ. 84) տյապես, վոր բացասական լիցքերը տեղաշարժվեն մեկ ուղղությամբ, իսկ դրական լիցքերը՝ հակառակ ուղղությամբ: Այդպիսի տեղաշարժի հետևանքով յերևան կգա մոմենտ, վորը՝ համեմայն դեպս ատոմից վորոշ հեռավորության վրա, դիպոլի կետավոր լիցքերից գոյացած դաշտին եզրվալենտ ելակարգական դաշտ կունենա: Դրական և բացասական լիցքերի տեղաշարժը միմյանց վերաբերմամբ համեմատական կլինի կիրառված դաշտին և մոմենտի ուղղությունը միշտ դաշտի ուղղության զուգահեռ կլինի: Հետևաբար, յեթն F-ը դաշտի ուժն է (լարվածություն), կարող ենք գրել՝

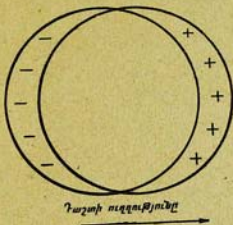
$$m = eF. \quad (4)$$

վորտեղ α ավյալ մոլեկուլի համար բնորոշիչ հաստատուն կոմսուսնոր

և և կոչվում և պոլարիզելիություն (polarizability поляризуемость),

Սակայն կան մոլեկուլներ, վորոնք հաստատուն կամ կոշտ դիպոլներ են և վորոնց մոմենտը դաշտի լարվածությունից չի կախված: Արտաքին դաշտի եֆֆեկտն այն և միայն, վոր բոլոր այդ դիպոլները շուտ են գալիս դաշտի ուղղությամբ միանգամայն այնպես, ինչպես կոմպասի սլաքը շուտ և գալիս յերկրի մագնիսական դաշտի ներդրածությամբ: Ընդ որ այնպես, ինչպես արտաքին հարվածը շեղում և կոմպասի սլաքի ընդունած ուղղությունը, այնպես ևլ մոլեկուլների ֆերմական շարժումը խախտում և որիննտացիան կամ մոլեկուլների պտտման հետևանքով կամ միմյանց հարվածելու հետևանքով: Այդ պատճառով վորոշ որիննտացիա յե ստեղծվում, վորը գոնե մասամբ յենթարկվում և պատահականության որենքներին:

Թեև հաստատուն դիպոլների որիննտացիայի և ազդող դաշտի լարվածության միջև յեղած հարաբերության արտածումն հասկանալու համար բավական լավ ծանոթ պետք և յինել քվանտային թեորիայի հետ, բայց այդ հարաբերությունն ինքնին շատ պարզ և և շատ հասկանալի: Ամենից առաջ՝ որիննտացիան դաշտի ուղղությամբ համեմատական և դիպոլմոմենտի մեծության: Մոմենտի կոմպոնենտի մեծությունը դաշտի ուղղությամբ մոլեկուլի վոր և և որիննտացիայի համար նույնպես ուղիղ համեմատական և մոմենտին: Այդ պատճառով մեկ մոլեկուլի համար հաշված դաշտին դուգահեռ միջին մոմենտը համեմատական և դիպոլմոմենտի քառակուսուն: Բացի դրանից միջին մոմենտը հակադարձ համեմատական և բացարձակ տեմպերատուրին: Յեթե μ -ով նշանակենք դիպոլմոմենտը, ապա եքզակտ հարաբերությունը կլինի՝



Նկ. 84.

պատճառով մեկ մոլեկուլի համար հաշված դաշտին դուգահեռ միջին մոմենտը համեմատական և դիպոլմոմենտի քառակուսուն: Բացի դրանից միջին մոմենտը հակադարձ համեմատական և բացարձակ տեմպերատուրին: Յեթե μ -ով նշանակենք դիպոլմոմենտը, ապա եքզակտ հարաբերությունը կլինի՝

$$m = \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right) F, \quad (5)$$

վորտեղ m մոմենտի կոմպոնենտի համադրոն և դաշտի ուղղությամբ Այստեղից յերկու տեսակ մոմենտներով պայմանավորված լրիվ պոլարացումը մեկ մոլեկուլի համար հավասար է՝

$$m = \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F, \quad (6)$$

Նույն դաշտերի համար F -ը՝ դաշտի էմֆեկտիվ ուժը վորտե՛ կետում, պարզորեն հավասար է արտաքուստ կիրառված դաշտին՝ E ։ Յեթե նյութը ավելի խտացած է, մոլեկուլի վրա ազդող դաշտը արտաքին դաշտի և հարևան մոլեկուլների որիննադրված մոմենտներով պայմանավորված դաշտերի համադրոն կլինի Այդ համադրոն դաշտի լարվածությունը չի կարելի հաշվարկել առանց վորոշ յնթադրություններ անելու։ Յեթե փոխազդեցությունը մոլեկուլների միջև (բացի այն փոխազդեցությունից, վորը պայմանավորված է էլեկտրական մոմենտով և մենք հիմա քննում ենք) կարելի չի արհամարհել, ապա F -ի և E -ի համար մենք ստանում ենք մի շատ հասարակ արտահայտություն

$$F = E + \frac{4\pi I}{3}, \quad (7)$$

վորտեղ I -ը՝ I սմ.²-ի վրա հաշված լրիվ պոլարացումը վորոշվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$I = N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F. \quad (8)$$

Այստեղ N -ը մեկ խորանարդ սանտիմետրում գտնվող մոլեկուլների թիվն է։ Արտաքին դաշտի բացակայության դեպքում I պետք է զերոյի հավասար լինի պատահական որիննադրիայի հետևանքով, նույնիսկ այն դեպքում, յեթե մոլեկուլները հաստատուն մոմենտ ունեն։ Յեթե դաշտ է կիրառված, համադրոն մոմենտը I (յեթե նա հավասար չէ զերոյի) գուգահեռ կլինի ազդող դաշտին։

Ելեկտրական դաշտի թեորիայի հիման վրա էլեկտրական կոնստանտը կարելի չի սահմանել հետևյալ հավասարումով.

$$\frac{x-1}{4\pi} = \frac{I}{E}, \quad (9)$$

Կարելի չի ցույց տալ, վոր այդ սահմանումը համընկնում է IX գլխում բերված Կուլոնի որենքից՝ x -ի սահմանման հետ (7), (8) և (9) հավասարումներից E , F և I գուրս գցելով կստանանք

$$\frac{x-1}{x+2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (10)$$

Այս հաժախությունը միանգամայն բավարար և գաղերի և նոսր լուծույթների համար, փոքր զինկեկտրական կոնստանտ ունեցող լուծիչներում 2-ն շատ թե քիչ ազդիտելով մեծություն և մոլեկուլի համար, վորովհետև յուրաքանչյուր ատոմ ունի իր համար 2-ի բնորոշիչ նշանակություն։ Սովորաբար 2 շատ փոքր մեծություն ունի։ Այդ պատճառով, յեթե ամած նյութի մոլեկուլները հաստատուն մոմենտ ունեն, նրա զինկեկտրական կոնստանտը փոքր և և կախում չունի կամ համարյա կախում չունի տեմպերատուրից։ 2-ի հետագա քննարկումը մենք կթողնենք մինչև այն պարագրաֆը, վորտեղ խոսվելու յե բեկման ցուցիչի մասին։

Սիմետրիկ մոլեկուլները հաստատուն զիպոլմոմենտ չունեն, այն-ինչ վոչ-սիմետրիկ մոլեկուլները սովորաբար հաստատուն զիպոլմոմենտ ունեն։ Այսպես, ածխածնի տետրաքլորիդը մոմենտ չունի, իսկ մեթիլ-քլորիդը, մեթիլենքլորիդը և քլորոֆորմը զիպոլմոմենտներ ունեն։ Մի քանի պոլար մոլեկուլների զիպոլմոմենտները բերված են 41 աղյուսակում։

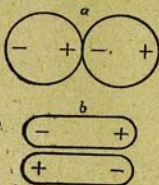
Աղյուսակ 41: Դադայիմ վիճակի մոլեկուլների զիպոլմոմենտներ, արտահայտված էկկարատայիկ միավորներով։

Նյութը	$\mu \cdot 10^{18}$	Նյութը	$\mu \cdot 10^{18}$
A	0	H ₂ S	1,0
He	0	NH ₃	1,48
H ₂	0	SO ₂	1,8
O ₂	0	CO	0,12
HCl	1,0	CO ₂	0
HBr	0,79	CHCl ₃	0,95
HJ	0,38	CCl ₄	0
H ₂ O	1,87		

Ածխածնի բիոքսիդը (CO₂) մոմենտ չունի, այդ ցույց և տալիս վոր CO₂ մոլեկուլում ատոմներն ընկած են մեկ ուղիղ գծի վրա։ Ընդհակառակը ջրի մոլեկուլն ունի մոմենտ, վորը ցույց և տալիս այն, վոր ջրի մոլեկուլը կառուցված և յեռանկյունու ձևով։

Չինկեկտրական կոնստանտները յեվ պոլար հեղուկների ասոցիումը։ Մենք արդեն նշեցինք IX գլխում, վոր դժվար է սահմանել, թե ինչ պետք և հասկանալ հեղուկի ռասոցիումն ասելով, նույնպես և այն վորոշակի ցուցմունքների անհեթեթությունը, վոր հաճախ պրականու-թյան մեջ պատահում ենք հեղուկների ռասոցիումն այս կամ այն աստիճան ցույց տալու մասին։ Այնուամենայնիվ ակնհայտ և, վոր պոլար մոլեկուլ ունեցող հեղուկ նյութերի համար կարելի յե ընդու-նել մի վորոշ ասոցիում։ Պոլար մոլեկուլը կարելի յե սահմանել վոր-պես մի մոլեկուլ, վորը գադային վիճակում հաստատուն զիպոլմո-մենտ ունի։ Քննենք զիպոլների որիննասցիայի յերկու յեղանակները,

վոր ցույց եւ աված 85 նկարում: Թե վերն եւ այդ կոմբինացիաներից ավելի կայունը, այս հարցի պատասխանը պետք ե կախված լինի մոլեկուլի մեծությունից եւ ձևից ինչպես նաև ըստ յերևույթին, վոր ավելի կարևոր ե, այն բանից, թե մոլեկուլների միջև գործում են վալենտական թե քիմիական ուժեր: Յեթե բոլոր այլ պայմանները հավասար են, մենք կարող ենք սպասել, վոր մոլեկուլները կշարվեն մեկը մյուսի հողքին, ինչպես և դեպքում, իսկ յերկայնաձև մոլեկուլները կդասավորվեն Եւ ձևով: Իհարկե, հնարավոր են բոլոր միջանկյալ կոմբինացիաները և եւ ձևերի միջև Ինչ եւ վոր լինի, վորպեսզի հնարավոր լինի վորոշակի կերպով նախատեսել, թե ասսոցման վոր տիպը մենք կարող ենք սպասել այս կամ այն դեպքում, մենք ավելի շատ տեղեկություններ պետք ե ունենանք մոլեկուլի մասին, քան ունենք ներկայումս:



Նկ. 85

Սակայն կարևոր ե ընդգծել, վոր Ե տիպի ասսոցումը՝ զերոյի հավասար դիպումմենտ պետք ե տա, իսկ Զ տիպի ասսոցումը պետք ե տա պարզ մոլեկուլի կրկնապատիկ դիպումմենտը: Դրա հետ միասին հեղուկի I սմ.³-ը պետք ե պարունակեր (վոչ ասսոցված մոլեկուլների համեմատությամբ) կրկնապատիկ դիպումմենտ ունեցող մոլեկուլների կեսը, բայց քանի վոր (8) հավասարման մեջ դիպումմենտը 2-րդ աստիճանով ե արտահայտված, ուստի I սմ.³-ում պուլբացումը պետք ե կրկնապատկվեր ե դրան կհամապատասխաներ գինեկտրական կոնստանտի մեծ աճում:

Դժբախտաբար մենք չունենք դիպումմենտների մեծության ե գինեկտրիկ կոնստանտի տեսականորեն հիմնավորված հարաբերություններ հեղուկ վիճակի համար: Սակայն, հետաքրքրական ե (10) հավասարման ոգնությամբ հաշվարկել պուլբ դադերի գինեկտրական կոնստանտները հեղուկ վիճակին մոտիկ խտությունների համար: (10) հավասարումը, իհարկե, ճիշտ չի լինի բարձր խտությունների համար: Բայց նա չի արգարանա, գոնե մասամբ, հենց ասսոցման պատճառով: իսկ ասսոցումն ե հիմա մեզ հետաքրքրողը: Մենք կարող ենք վորոշ պատկերացում կազմել ասսոցման տիպի մասին, յեթե համեմատենք (10) հավասարմամբ ե փորձերով ստացված գինեկտրական կոնստանտները: Այսպես որինակ, ինչպես ջրի, նույնպես և լուրջբածնի համար (10) հավասարման միջոցով հաշվարկված գինեկտրական կոնստանտ-

ները, յերբ այդ նյութերի խառնթյունները մոտենում են հեղուկների խառնթյուններին, անվերջ մեծ են դառնում: Իրականում, ջրի գիելիկ-կան կոնստանտը 0°-ում հավասար է 87-ի, իսկ քլորջրածնի գիելիկ-տրատրական կոնստանտն ընդամենը 4 է: Դրանից բխում է, վոր այդ յերկու գեպքում գերիշխող տեղ է բռնում Ե տիպի ասսոցիումը:

Այդ յեղրակացությունը շատ հետաքրքրական է, յեթե այն ճիշտ է: Պոլար հեղուկները անոմալ հատկությունները սովորաբար բացա-տրել են նրանց ասսոցիումով, այն ինչ, իրականում քլորջրածինը հենց դրա շնորհիվ իրեն պահում է, վորպես նորմալ հեղուկ, իսկ ջրի խո-տորումը նորմալ վիճակից նվազում է: Այստեղ մենք գիելիկտրական կոնստանտները ոգտադործում ենք վորպես նորմալությունից կատար-վող շեղումների չափ, վորովհետև նա բոլոր առանձին-առանձին վերց-րած ֆիզիկական հատկություններից ամենահարմարն է նման դասո-ղությունների համար: Վերն ասածից պարզ է, վոր մեր գիտության արդի վիճակում ճաստոցումն տերմինից ոգտվելը՝ հեղուկների վարքը նկարագրելու համար, բերում է միայն թյուրլիմացության:

Առաջ յենթադրում եյին, թե հեղուկների գիելիկտրական կոն-ստանտները կարող են բավարար կրիտերիում լինել հեղուկի՝ վորպես իոնացնող լուծիչ գործելու կարողության մասին դատելու համար:

Ներնստ-Քոմսոնի կանոնը պնդում է, թե լուծիչի իոնացնող կա-դուրյունն այնքան ավելի մեծ է, վորքան ավելի մեծ է նրա գիելիկտ-րակամ կոնստանտը: Ուժեղ ելիկտրոլիտների համար, վորոնք իոնական բյուրեղներ են գոյացնում, լուծիչի իոնացնող հատկությունը հավա-սարանիչ է այդ նյութերը լուծելու ընդունակության: Սակայն Ներնստ-Քոմսոնի կանոնը միայն սահմանափակ կիրառություն ունի: Թթուներն այնքան ավելի ուժեղ են դիսսոցիում, վորքան ավելի ուժեղ հիմնային հատկություն ունի լուծիչը: Զանազան պոլար հեղուկների՝ ուժեղ ելիկ-տրոլիտներ (աղյուսակ 26) լուծելու ընդունակությունը նրանց գիելիկ-տրական կոնստանտներից չի կախված միայն: Հեղուկի իոններ լուծե-լու կարողությունը կախված է նրա մոլեկուլների ունակությունից իոնի շրջակայքում գտնվող ուժերը չեղոքացնելու: Տարբեր իոնների համար այդ ուժերը տարբեր են լինում: Գոյություն չունի վոչ մի ֆի-զիկական հատկություն, վորը հեղուկների լուծելու կարողության ան-միջական չափ ծառայելու: Այդ հարցը մենք նորից կշռափենք XVI գլը-խում աղերի լուծելիության կապակցությամբ:

Ամուսագոնիզմ իոնների յեվ վոչ-պոլար մոլեկուլների միջև: Աղարկ-ման եճճեկար: Մաքուր ջուրը համարելի քանակությամբ յեթեր է լուծում: Ենթե ջրային լուծույթին նատրիում-քլոր ավելացնենք, յե-թերը գուրս կձգվի վորպես յերկրորդ շերտ: Աղարկման ա յ ս ե ֆ-ֆ ե կ ա ը հեշտությամբ բացատրվում է գիելիկտրական կոնստանտի

դադափարի ողնությամբ, Ելեկտրական լիցքը ձգում և իրեն մեծ դիէլեկտրական կոնստանտ ունեցող միջավայրը, ճիշտ ախտես, ինչպես մազնիսը ձգում և մեծ մազնիսական թափանցելիություն ունեցող նյութերը, այսինքն յերկաթը: Ջրի դիէլեկտրական կոնստանտը շատ ավելի մեծ է, քան յեթերինը. այդ պատճառով ջուրը ներս և դուրս լուծում իոնների միջև զոլություն ունեցող դաշտի մեջ, իսկ յեթերը դուրս և մղվում մակերեսը:

Բնկման ցուցիչն Բեկման ցուցիչը կապված է դիէլեկտրական կոնստանտի հետ հետևյալ հավասարմամբ՝

$$n^2 = \epsilon \quad (11)$$

Այս հարաբերությունը արդարացի լինելու համար այդ յերկու կոնստանտները պետք է չափվեն միևնույն հաճախությունների համար: Մոլորաբար դիէլեկտրական կոնստանտը չափվում է փոքր հաճախությունների համար, այն ինչ բնկման ցուցիչը չափվում է տեսանելի լույսի համար: Քանի վոր այդ յերկու մեծությունները հաճախության ֆունկցիաներ են, նրանք համընկնում են վոչ երգական կերպով, հատկապես պուրը հեղուկների դեպքում: Վոչ-պուրը մոլեկուլների համար, վորտեղ այդ յերկու կոնստանտները կախում ունեն միայն $2-\pi$ -ից, նրանք սովորաբար, լավ համընկնում են:

Յեթև (10) հավասարման մեջ $2-\pi$ մոլորակներն են n^2 -ով վոչ-պուրը հեղուկների համար կատանանք՝

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (12)$$

Յեթև (12) հավասարման յերկու մասը բազմապատկենք մոլեկուլար ծավալով M/d , վորտեղ M մոլեկուլար կշիռն է, իսկ d —խտությունը, կատանանք հետևյալ հավասարումը՝

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R, \quad (13)$$

R -ը մոլեկուլար ռեֆրակցիա չե կոչվում: Անհայտաբար R -ը տեմպերատուրից կախում չպետք է ունենա, ինչ վոր և դիտվում է շատ գեպքերում: Այս հավասարումը հաճախ արդար է լինում և պուր մոլեկուլների համար՝ տեսանելի լույսի դեպքում, վորովհետև դիպոլմոմենտը չի ազդում նյութի վարքի վրա բարձր հաճախություններում:

Մոլեկուլար ռեֆրակցիայի որինակով կարելի չե պարզել, թե ինչ է հասկացվում «ազդիտիվ» և «կոնստիտուտիվ» հատկություններ արտահայտությամբ: Հագեցած ալիֆատիկ ածխաջրածինների մոլեկուլար ռեֆրակցիան կտրիի չե մերկայացնել, վորպես տվածնի և ջրածնի առամուկում ռեֆրակցիաների գումար (տես աղյուսակ 42):

Ատոմական ռեֆրակցիաների մեծությունները հավասար են.

Ատոմական ռեֆրակցիաները՝ $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$ նաթրիումի D գծի համար մի

Երևանա	բանի երևանաձևերի համար		Երևանա	ռեֆրակցիա
	ռեֆրակցիա	ռեֆրակցիա		
C	2.56	Cl	6.00	
H	1.05	Br	8.93	
O OH-ում	1.52	J	14.1	
O կրկնակի կապում	2.29	կրկնակի կապի համար	1.71	
		յնակի կապի համար	2.10	

Հրածնի համար՝ 1,05-ի և ածխածնի համար՝ 2,50-ի, վորտեղից պենտանի մոլեկուլար ռեֆրակցիան պետք է հաժախար լինի 25,10, Այստեղ մենք դուրս ունենք աղդիտի հատկության հետ Մյուս կողմից, յեթև ածխածնի մոլեկուլում պարունակվում է կրկնակի կամ յեռակի կապ, ապա մոլեկուլար ռեֆրակցիան հաշվարկելիս, անհրաժեշտ է աստմական ռեֆրակցիաներին աճելացնել մի վորտ լրացուցիչ մեծություն: Ածխածնի յերկու ատոմների միջև դոյություն ունեցող կրկնակի կապի համար ալդ մեծությունը հաժախար է 1,71-ի: Այստեղ մենք ունենք կոնստիտուտիոն հատկություն: Բենզոլի մոլեկուլար մեծությունը բերվում է, վորպես ապացույց, վոր նրա մոլեկուլը չհագեցած է:

Բացի մոլեկուլար ռեֆրակցիայից, դոյություն ունեն մի շարք մեծություններ, վորոնք մոլեկուլի աղդիտիվ և կոնստիտուտիոն հատկություններն են հանդիսանում: Ալդոլիտն և, որինակ, որդանական միացությունների ալդման չեքմությունը: Բաց, հաբաբերություններն ալատեղ եմդիրիկ են և մոտավոր բնություններ: Ալդ պատմաւոն նրանց ունությամբ հաշվարկված նշանակությունները հաղիվ լին կարողանան փոխարինել եղգակա եղսպերիմենտալ տվյալներին:

Ե Ն Դ Ի Բ Ն Ե Բ

1. Սաբն բերված են պարալարի փորձական նշանակությունները մի քանի միացությունների համար: Հաշվարկել, լին ինդիքի մեծություններ կապաճելին նրանց համար ըստ 40 աղյուսակի:

C_2H_6 150,8; $CH_3COOC_4H_9$ 205,1; $(CH_3)_2CO$ 161,7; C_2H_4 99,5.

2. Հաշվարկել վերը բերված միացությունների մոլեկուլար ռեֆրակցիաները: Ստացված մեծությունները համեմատել Լանդալ-Քերնշտայնի աղյուսակներում կամ Տեխնիկական Նացիոնալդիտի Տեղեկատվում տված թվերի հետ:

3. (10) հաժախարման ունությամբ հաշվարկել ջրըղծածնի գիլեկեարական կոնստանտը 1 ատոմիքի հշման և C 250-ի և O-ի համար: յ-ի նշանակությունը արմած է 41 աղյուսակում: 3-ի մեծությունը կարելի յն հաշվարկել բեկման ցուցիչից:

4. Հաշվարկել 9 աղյուսակում բերված հինգ նյութերի պարալարները:

5. Հաշվարկել հետևյալ դոգերի գիլեկեարական կոնստանտներն ըստ 41 և 42 աղյուսակների տվյալների:

O_2 , CO, NH_3

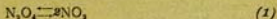
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Այն առաջնությունները՝ համար, վորոնց համար ֆերմական տվյալներ կան, թերմոդինամիկան հնարավորություն է տալիս հաշվարկելու սահմանները, վորոնցում առաջնության կարող է ընթանալ տեմպերատուրի, ճնշման և կոնցենտրացիայի տարրեր պայմաններում։ Սակայն թերմոդինամիկան մեզ վոչ մի տեղեկություն չի տալիս այն արագության մասին, վորով կարող է հաջատարակշռության վիճակը հաստատվել։ Իրականում այն առաջնությունները, վորոնք ուղեկցվում են ազատ եներգիայի մեծ նվազմամբ, հաճախ ավելի դանդաղ են ընթանում, քան այն առաջնությունները, վորոնք ընթանում են ազատ եներգիայի ավելի թույլ նվազմամբ։ Այն առաջնություն, վորը ուղեկցվում է ազատ եներգիայի մեծ նվազմամբ, ավելի հեշտությամբ կարող է ընթանալ մի շարք միջանկյալ առաջնությունների, քան մի փուլում։

Անհրաժեշտ է ընդգծել մի բացառություն։ Ռեակցիաները, վորոնք լուծույթում զանվող իոնների միացում են ներկայացնում, այնքան արագ են տեղի ունենում, վոր նրանց արագությունը գոնե ներկա ժամանակում չի կարելի չափել։ Այդ դրությունը ճիշտ է նույնիսկ այն առաջնությունների համար, վորոնք կապված են թույլ էլեկտրոլիտների դիսսոցման հետ, ինչպես, որինակ, թույլ թթուների և հիմքերի աղերի հիդրոլիզն և։ Իրա պատճառը դժվար է հասկանալ։ Յեթն արժաթի նիտրատի լուծույթը ավելացնենք նատրիումի քլորիդի լուծույթին, իոնների միջև գործող էլեկտրոստատիկ ուժերը, վորոնց նպաստում է ֆերմական շարժումը, կատիպեն, վոր արժաթի և քլորի իոնները իրար մոտենան, ու միանան, և արժաթի քլորիդի իջեցումը տեղի կունենա համարիա ակնթարթորեն։ Մյուս կողմից բարդ եսթերների հիդրոլիզում, այսինքն վոչ-իոնական առաջնությունում, քլոր և բարդ եսթերի մոլեկուլները իրար հանդիպում են միայն պատահականորեն։ Բացի այդ, վորպեսզի տեղի ունենա առաջնության, անհրաժեշտ է, վոր մոլեկուլները ընդհարման մոմենտին, իրար հանդեպ վորոշ կերպով որիննաված (կողմնորոշված) լինեն և եներգիայի մի վորոշ միևնույն ունենան։ Այդ պայմանին բավարարող ընդհարումը կարող է

կատարվել միայն պատահականորեն. այդ պատճառով ուսակցիան կատարվում է չափելի արագությամբ:

Սակայն, դանդաղ են ընթանում, վոչ բոլոր վոչ-իոնական ուսակցիաները. որինակ՝



համասարակչությունը ախճան արագ է հաստատվում, վոր մինչև հիմա այդ ուսակցիայի արագությունը դեռ չի հաջողվել չափել: Ձախի արագության չափումներն այդ դադում ցույց են տալիս, վոր սեղմումներն է ընդարձակումներն ժամանակ, վորոնք տեղի յնն ռննում ձախի ալիքը դադով անցնելիս, դիսսոցումն ախճան արագ է կատարվում, վոր այդ յերկու տեսակի մոլեկուլները յուրաքանչյուր մոմենտում համասարակչությունը շատ մոտ են դառնվում: Այդ շատ դարձանայի յե, թեև մասամբ է հասկանալի, քանի վոր քննարկվող ուսակցիային մոմենտացող ենեղիայի քանակությունը շատ մեծ չե:

Պայթման ուսակցիաները նույնպես ախճան արագ են ընթանում, վոր սովորաբար չի հաջողվում նրա արագությունը չափել: Դժվար չե բացատրել այդ ախճադ: Պայթման ուսակցիաները եկզոթերմիկ են, իսկ վորովհետև ուսակցիայի արագությունը խիստ աճում է տեմպերատուրի աճման հետ միասին, ուստի այդ ուսակցիաների մեծ արագությունը մի անհրաժեշտ հետևանք է այն բարձր տեմպերատուրների, վորոնք ստացվում են ուսակցիայից ազատվող ջերմության հետևանքով:

Շատ ուսակցիաներ ցույց են տալիս ինդուկցիոն ժամանակաշրջան (индукционный период, induction period): Այդպիսի ուսակցիաները, ըստ յերևույթին, սկզբում շատ դանդաղ են ընթանում կամ նույնիսկ ընդհանրապես չեն ընթանում, բայց հետո նրանց արագությունը մեծանում է և ախճան ալիքի աճում, վորքան շատ ժամանակ է անցել ուսակցիայի սկզբից: Այդպիսի ուսակցիաները ալտուկատալիտիկ կարող են լինել: Դա նշանակում է, վոր ուսակցիայի պրոդուկտներից մեկը դործում է վորպես կատալիզատոր և ուսակցիան արագանում է կատալիզատորի կոնցենտրացիայի աճման հետ միասին: Գերհազմման յերևույթները, վոր մենք արդեն քննելինք այս գրքում, կարելի յե նկատել վորպես այս տիպի ուսակցիաների պարզ որինակներ: Ուրիշ դեպքերում, ինդուկցիայի պերիոդը պայմանավորվում է վորոշ նյութերի փոքր քանակության ներկայությամբ, վորոնք դժվարացնում են ուսակցիայի ընթացքը: Ռեակցիան ընթանալու հնարավորություն է ստանում միայն, յերբ արգելակող նյութերը մասամբ կամ լրիվ կերպով հեռացվում են վորեն կողմնակի ուսակցիայի շնորհիվ:

Հոմոգեն ուսակցիաների կարգը: Հոմոգեն կոչվում են այն ուսակցիաները, վորոնք տեղի յնն ռննում մեկ ֆազում: Հոմոգեն ուսակցիաները,

ցիանները կարող են տեղի ունենալ համարյա բացառապես դադային և հեղուկ ֆազերում: Հոմոգեն օեակցիանները լուծույթներում կամ գազերում սովորաբար ընթանում են արագությամբ, վորը համեմատական է օեակցող նյութերի կոնցենտրացիաների վորոշ աստիճաններին:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^m C_B^n \dots \quad (2)$$

Այստեղ C_A , C_B և այլն օեակցող նյութերի ծավալային կոնցենտրացիաներն են: Ինչպես այստեղ, նույնպես հետադայում և նշանակում է ժամանակ: Լուծույթներում ընթացող օեակցիանների դեպքում կոնցենտրացիան, սովորաբար, արտահայտվում է մոլերով մեկ լիտրում, իսկ դադային օեակցիաններում, վորտեղ ընդհարումների թիվը կարելի չե վորոշել, յերբեմն կոնցենտրացիան հարմար է արտահայտել մոլեկուլների թվով 1 սմ.³-ում: Գադային վիճակում կոնցենտրացիան ուղիղ համեմատական է ճնշման, այդ պատճառով գազերի համար Ֆորմուլի մեջ կոնցենտրացիայի փոխարեն կարելի չե դրել պարզիալ ճնշումները: Այդպես և հաճախ անում են վորովհետեւ ճնշումն ամենից դյուրին կերպով փորձով չափելի մեծություն է:

Քիմիական օեակցիայի կարգը համար և ցուցիչն էրի դումարին:

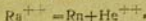
$$m+n+\dots$$

(2) հավասարման մեջ, Ջերո կարգի օեակցիայի արագությունը կախում չպետք է ունենա օեազենտների կոնցենտրացիայից: Ջերոյական կարգի օեակցիայի որինակ կարող է լինել ֆոտոքիմիական օեակցիան, վորում արագությունը կախում ունի միայն կլանված ճառագայթման ընդհանուր քանակությունից:

Առաջներում յենթադում էյին, վոր նոսր լուծույթներում, կամ ցածր ճնշման տակ գտնվող գազերում ընթացող օեակցիանների արագությունը կարելի չե արտահայտել վերը բերված տիպի հավասարմամբ [(2) հավասարում], վորի մեջ ցուցիչների գումարը փոքր ամբողջական թիվ է, որինակ 1, 2 կամ 3: Դրա համաձայն ել օեակցիանները բաժանել են առաջին, յերկրորդ և յերրորդ կարգի: Մեծ քանակությամբ օեակցիաններ են ուսումնասիրված, վորոնց համար այդ պայմանը իրականանում է գոնե պրոցենտի վորեն փուլում:

Կ կոնստանտը (2) հավասարման մեջ՝ օեակցիայի արագության կոնստանտ են կոչում: Ակնհայտորեն նա հավասար է օեակցիայի արագությանը այն դեպքում, յերբ օեակցող նյութերից յուրաքանչյուրի կոնցենտրացիան հավասար է մեկի:

Առաջին կարգի օկտեդրոնային ամենալատարյալ որինակը օստիո-
ակտիվ քայքայումն է, թեև այդ պրոցեսը սովորական իմաստով քի-
միական պրոցես չէ։ Այսպես որինակ, օստիոլումի իոնները քայքայվում
են օստոնի տատմների և շ-մասնիկների (հեյուլումի տատմներ, վորոնք
կրկնակի դրական լիցք են կրում)։



Այս օկտեդրոնի ընթանում և արտակարգ կանոնավորությամբ
օստիոլումի նմուշում յուրաքանչյուր վայրկյանում պայթման պրոցեսի
նման, քայքայվում և ներկա դանդաղ տատմների միանգամայն վորո-
շակի մասը։

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad (3)$$

Այդ հավասարումը ինտեգրելով ստանում ենք.

$$\ln N = -kt + C, \quad (4)$$

Յեթև N_0 -վ նշանակենք օստիոլումի տատմների թիվը $t=0$ մո-
մենտում, ապա այդ հավասարումը կդառնա՝

$$\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = -kt,$$

վորակից կունենանք

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (5)$$

$\frac{N}{N_0}$ հարաբերությունը վորպես t -ի ֆունկցիա արտահայտող կորը
ցույց է տված 86 նկարում։ Թեորիայի տեսակետից, օստիոլումի տվյալ
նմուշի լրիվ քայքայման համար, պահանջվում և անվերջ մեծ ժամա-
նակամիջոց։ Այդ պատճառով նման օկտեդրոնային արադուքյունն ըն-
դունված և ընութագրել մի ժամանակաշրջանով, վորը բոլոր տատմների
կեսի քայքայման համար անհրաժեշտ և։ Կիսաքայքայման
պերիոդը օստիոլումի համար մոտ 1600 տարվա յե հավասար կիսա-
քայքայման պերիոդի յերկարատևությունը մի շարք օստիոակտիվ
էլեմենտների համար բերված և 43 աղյուսակում։

Աղյուսակ 43: Կիսալայքայման պերիոդը մի քանի ռադիոակտիվ
էլեմենտների համար

Էլեմենտ	Կիսալայքայման պերիոդը
Ուրան I	$4.7 \cdot 10^9$ տարի
Ուրան II	$2.0 \cdot 10^6$ »
Թորիում	$2.3 \cdot 10^{10}$ »
Ռադիում	1580 »
Պոլոնիում	130 »
Ռադոն	3.8 »
Ռադիում C	10^{-3} վայրկ.

Ռադիոակտիվ քայքայման ռեակցիաները սովորական քիմիական ռեակցիաներից տարբերվում են այն բանով, Վոր նրանց մեջ ատոմի կորիզի փոփոխություն և կատարվում։ Նրանք ունեն այն զարմանալի առանձնահատկությունը, Վոր նրանց արագության վրա արտաքին Վոչ մի ազենտ չի ազդում։ Ռադիոակտիվ քայքայումը զնում և միևնույն արագությամբ, անկախ այն բանից, թե ռադիումը զանվում և մետաղի թե աղի ձևով, նոսր թե կոնցենտրած լուծույթում, բարձր տեմպերատուրում թե հեզուկ ոգի տեմպերատուրում։ Ըստ յերևույթին ռադիումի քայքայումը իդեալական որինակ և մի պրոցեսի, Վորը հպատակվում և պատահականության որենքներին և Վորը, սատոխտիկայի տեսակետից քննարկված լինելով, ցույց և տալիս արտակարգ կանոնավորություն։ Այդ ռեակցիայի մեխանիզմը կքննարկվի XV գլխում։



Նկ. 88

Առաջին կարգի ռեակցիան դիտվում և Վոչ հաճախ Վորպես իրոք առաջին կարգի ռեակցիաներին պատկանող ռեակցիայի որինակ, հանդիսանում և ըստ յերևույթին, ազոտի պենտոքսիդի քայքայումը գազային ֆազում¹⁾։ Այս ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ հավասարումը հետևյալն և.



Այդ ռեակցիայից անմիջապես հետո կատարվում և ազոտի տետրոքսիդի քայքայումը, Վորով գոյանում և բիոքսիդ և այդ յերկու վերջին պրոդուկտների միջև հաստատվում և հավասարակշռություն, Վորի դիրքը

¹⁾ Daniels a Johantson. J. Am. Chem. Soc. 43, 53 (1921).

կարելի չի հաշվարկել 17 ադյուսակում բերված ավյալների հիման վրա:

Յեթև մեկ լիտրի համար մուկերով արտահայտված N_2O_5 -ի կոնցենտրացիան նշանակենք A , իսկ x -ով կոնցենտրացիայի նվազումը դիսսոցիման պատճառով, ապա ուսակցիայի արագության համար կստանանք՝

$$-\frac{dx}{dt} = k(A-x), \quad (7)$$

Այս հավասարումը կարելի չի ինտեգրել ախպես, ինչպես այդ արվեց (4) հավասարման վերաբերմամբ: Ինտեգրելուց հետո կստանանք.

$$\ln \frac{A-x}{A} = -kt, \quad (8)$$

Պահել ժամ N_2O_5 -ի պարցիալ ճնշումը հաստատուն տեմպերատուրում, վորը մենք նշանակեցինք p_0 -ով, համեմատական է կոնցենտրացիային, ուստի և (8) հավասարման մեջ մտցնելով ճնշումը կստանանք՝

$$\ln \frac{p}{p_0} = -kt, \quad (9)$$

Անհրաժեշտ է ընդգծել, վոր (7) հավասարման համաձայն՝ աված ժամանակամիջոցում ուսակցած մյուսի բանակալթյունը առաջին կարգի ուսակցիամեքի համար կախում ունի ուսակցող մյուսի միայն ընդհանուր բանակալթյունից և կախում չունի մեա կոնցենտրացիայից:

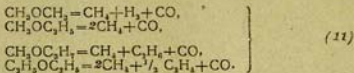
Ազոտի պենտօքսիդի դիսսոցումը իր տեմպերատուրային գործակցի նկատմամբ այլ քիմիական ուսակցիաներից չի տարբերվում, ըայց նրա արագությունը, ինչպես և ամեն մի առաջին կարգի ուսակցիայի համար, ճնշումից կախված չպետք է լինի: Կինետիկ թերթիայի տեսակետից դժվար է պատկերացնել, թե ինչպես է, վոր հոմոգեն դադային ուսակցիայի արագությունը կախում չունի ճնշումից, մանավանդ ցածր ճնշման դեպքում: Այդ դժվարության վրա մենք կանդ կառնենք հետագայում, ակտիվացման ջերմության դադափարի կապակցությամբ:

Ուրիշ որինականեր առաջին կարգի ուսակցիաների, վորոնք նման ընթացք ունեն գոնե տեմպերատուրների և ճնշումների վորոշ ինտերվալում, գտնվել են որդանական միացությունների քայքայման ուսակցիաների մեջ: Որինակ՝ ազոմեթանը 290° -ի մոտ տեմպերատուրներում քայքայվում է ըստ հետևյալ հավասարման¹⁾



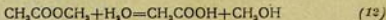
¹⁾ Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. 49, 1495 (1927)

Հինչելվուշն¹⁾ ուսումնասիրել և մի շարք ալիֆատիկ յեթերների քայքայման ուսուցիչները բարձր տեմպերատուրներում և զսեղ, վոր նրանք առաջին կարգի հոմոգեն ուսուցիչներ են Նրա ուսումնասիրած քայքայման ուսուցիչներից մի քանիսը արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով.



Որքանական միացությունների ալիֆատի շատ ուսուցիչների համար բնորոշ և այն, վոր նրանք հոմոգեն զազային ուսուցիչներ են, միայն ավելի բարձր տեմպերատուրներում Ըստ յերևույթին ավելի ցածր տեմպերատուրներում այդ ուսուցիչները նշանակալի աստիճանով տեղի յեն ունենում ուսուցիչական խառնուրդը պարունակող անոթի պատերի վրա:

Լուծույթներում ընթացող առաջի կարգի ուսուցիչների որինակները հաղվագյուտ են: Բարդ յեթերների (եսթերների) հիդրոլիզը ջրային նոսր լուծույթներում



պակզոռառջին կարգի ուսուցիչ յե, թեև ըստ ելույթյան նրանք յերկրորդ կարգի ուսուցիչներ են: Դրա պատճառն այն և, վոր ջուրը չափազանց մեծ ավելցուկով և ներկա գտնվում, ջրի կոնցենտրացիան փորձի ընթացքում նվազելի կերպով չի փոփոխվում և ուսուցիչայի արագությունը կախում ունի միայն եսթերի առկա կոնցենտրացիայից:

Ջրածնի պերօքսիդի կատալիտիկ քայքայումը ջրային նոսր լուծույթներում և յեղեգնի շաքարի ինվերսիան, ըստ յերևույթին, առաջին կարգի ուսուցիչներին են պատկանում:

Յերկրորդ կարգի ուսուցիչներ: Յոգաջրածնի գոյացումը ջրածնից և յոդի գոլորշուց յերկրորդ կարգի ուսուցիչայի մի որինակ և.



Եթե մենք յեւնենք ջրածնից և յոդից, վորոնք միահավասար մուար կոնցենտրացիաներով են ներկա գտնվում, նրանցից յուրաքանչյուրի մուար կոնցենտրացիան կարող ենք նշանակել A: Ենթադրենք այդ յերկու նյութերից յուրաքանչյուրի՝ յոգաջրածնի գոյացնելով, ուսուցիչայի մեջ մտնող մուլերի թիվը ժամանակի միավորում հավա-

¹⁾ Շաքային ուսուցիչների կինետիկան:

աւր ե dx/dt ։ Այս դեպքում *սեակցիայի արագութիւնը ցանկացած մոմենտում հետեյալ հաժաւարմամբ կարտահայտվի՝*

$$\frac{dx}{dt} = k (A - x)^2, \quad (14)$$

Ինտեգրելով ե ինտեգրման կոնստանտը դուրս հանելով, կստանանք՝

$$\frac{x}{A(A-x)} = kt, \quad (15)$$

Յեթե դադերը, սեակցիայի սկզբում, եքվիվալենտական քանակութիւններով չեն ներկա գտնվում, ապա (14) հաժաւարումը ստանում ե հետեյալ ձեւը՝

$$\frac{dx}{dt} = k (A - x) (B - x), \quad (16)$$

Այդ հաժաւարման ինտեգրումը ավելի բարդ արտահայտութիւն ե բերում։ Քննարկվող սեակցիան դարձելի սեակցիա յի, Հենց վոր յողաջրածնի փոքր քանակութիւն ե գոյանում, նա սկսում ե քայքայվել ըստ հետեյալ հաժաւարման՝



Այդ սեակցիան նույնպես յերկրորդ կարգի յի՝ այդ պատճառով, յեթե յողաջրածնի կոնցենտրացիան հաժաւար ե $2x$ -ի մէնք կունենանք՝

$$-\frac{dx}{dt} = k' (2x)^2, \quad (17)$$

Հաժաւարակչութիւնի դեպքում՝ ձախից աջ ե աջից ձախ ընթացող սեակցիաների արագութիւնները իրար հաժաւարվում են։ Այդ պատճառով (14) ե (17) հաժաւարումների հիման վրա կստանանք՝

$$k (A - x)^2 = k' (2x)^2 \quad (18)$$

կամ

$$\frac{4x^2}{(A-x)^2} = \frac{k}{k'} = K, \quad (19)$$

Վերջին արտահայտութիւնն իսկութիւնս հետեյն ե ինչ վոր հաժաւարակչութիւն պայմաններից, առաջ արտածած V գլխի (2) հաժաւարումը։

Յեթե յողաջրածնի գոյացման սեակցիան դեռ հաժաւարակչութիւն չի հասել, ապա ակնհայտ ե, վոր սեակցիայի արագութիւնն արդեն (14) հաժաւարումով պարզապես արտահայտել չի կարելի։ Այդ

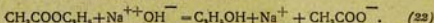
դեպքում պրոցեսի արագությունը հավասար կլինի ուղիղ և հակառակ ընթացող ռեակցիաների արագությունների տարբերությանը.

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2 - k'(2x)^2, \quad (20)$$

Բիմոլեկուլար ռեակցիաների ալլ ուրինակներ կարող են լինել՝ ազոտի բիօքսիդի քայքայման ռեակցիան զաղային ֆազում բարձր տեմպերատուրաներում՝



և եսթերի սապոնացումը ջրային լուծույթում՝

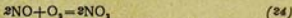


Կարելի էր սպասել, Վոր ատոմների ռեկոմբինացիան (վերստին միացումը), վերոջ յերկատոմյա մոլեկուլներ են գոյանում, պետք է բիմոլեկուլար ռեակցիա ներկայացնել: Մակայն դժվար թե այդ ռեակցիան ընդհանրապես հոմոգեն ռեակցիա լինի: Մոտ ժամանակներում Շտայները¹⁾ փորձել և չափել ջրածնի ատոմների ռեկոմբինման արագությունը



սակայն մեծ մասամբ ատոմների ռեկոմբինումը կատարվում է անոթի պատերի վրա:

Յերբոդ կարգի ռեակցիաներ: Յերբոդ կարգի ռեակցիաները լուծույթներում զարմանալիորեն հազվագյուտ են և դրա հետ միասին մինչև հիմա ուսումնասիրված ռեակցիաներից և վոչ մեկը չի կարելի կատարյալ վստահությամբ ավելի բարձր կարգի ռեակցիաների թվին վերագրել: Յույց է աված յեղել, Վոր ազոտի օքսիդի վերոջ ռեակցիաներ յերբոդ կարգի ռեակցիաներ են: Այսպես որինակ, ստորև բերած ռեակցիայի՝



արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2], \quad (25)$$

Քառակուսային փակագծերում պարփակված ֆորմուլները այստեղ ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաներն (կամ պարբիալ ճնշումներն) են: Հարկավոր է ընդգծել, Վոր այս ռեակցիայի արագության տեմպերատուրային գործակիցը բացասական մեծություն է:

Ռեակցիայի արագության փորձնական փոխումը լուծույթներում

¹⁾ Steiner, Zeit. f. phys. Chem. „Bodenstein Festband“, 817 (1931).

ընթացող ռեակցիաների արագութիւնը վորոշելու համար կլասիկ մեթոդն այն է, վոր յեւանուութեը խառնվում են միմյանց հետ թերմոստատում դրած անոթում և վորոշ ժամանակամիջոց անցնելուց հետո ռեակցիական խառնուրդից նմուշներ են վերցնում անյալիդի համար: Ռեակցիայի սկիզբն են հաշվում ռեակցիաների խառնելու մոմենտը: Այդ մեթոդը մի շարք պակասութիւններ ունի: Նա ավելի բավարար և զառնում, յեթե ռեակցիայի ընթացքը հետադուրսում և ռեակցիական սխտեմի վորեն ֆիզիկական հատկութիւններ: Այսպես որինակ՝ եթե բացման ընթացքին կարելի չէ հետեւել լուծույթի երկարատարութիւնը (եւկարահողորդականութիւնը) չափելով: Յեղեղնի շաքարի խնկրակի արագութիւնը կարելի չէ վորոշել, յեթե ժամանակի վորոշ ինտերվալներում չափվեն պոլարացման հարթութիւն պատման անկումը լուծույթում: Յեթե զապալին ֆազում կամ լուծույթում ընթացող ռեակցիան ուղեկցվում և զույնի փոփոխմամբ, ապա նրա արագութիւնը վորոշելու համար կարելի չէ ոգտվել կոլորիմետրական մեթոդներով: Յեթե զապալին ֆազում ընթացող ռեակցիան ուղեկցվում և նշման փոփոխմամբ, ռեակցիայի ընթացքին կարելի չէ հետեւել ոգտվելով մանոմետրի ցուցմունքներէ: Կորրոզիվ զապերի համար, վորոնք սովորական մանոմետրների մատերիալը մաշում են, կարելի չէ ոգտագործել ապակյա դիաֆրագմ ունեցող մանոմետրներ, վոր եզրակտ չափումների համար կարելի չէ շատ զգալուն դարձնել:

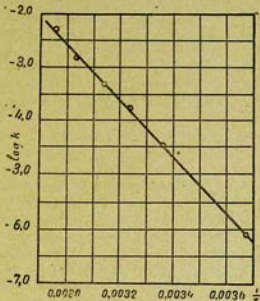
Նկարագրած ստատիկ մեթոդի փոխարեն ռեակցիաների արագութիւնը վորոշելու համար կարելի չէ հետեւել կերպ վարվել Ռեակցող նյութերը խառնվում են մի այնպիսի տեւաբաւարարում, յերը նրանց միջև ռեակցիան այնքան դանդաղ և ընթանում, վոր կարելի չէ այն արհամարհել, իսկ հետո խառնուրդը անց և կացվում ռեակցական խցի (կամերայի) միջով, վորը տաքացրած և մինչև մի տեւաբաւարար, վորում ռեակցիան տեղի չէ ունենում բավական արագութիւն: Սակայն այդ մեթոդի մեջ անորոշութիւն կա, վորովհետեւ ժամանակամիջոցը, վորի ընթացքում ռեակցիական խառնուրդը գտնվել և տված տեւաբաւարարում, եզրակտ կերպով չափելը մեծ դժվարութիւն և ներկայացնում: Այդ մեթոդը պիտանի չէ շատ արագ ընթացող ռեակցիաների արագութիւնը վորոշելու համար: Գազերի ռեակցիաների համար շատ կարեւոր և վորոշելի, թե արդյոք նրանք հոմոգեն են, թե հետերոգեն: Շատ անգամ պատահել է, վոր առաջ հոմոգեն համարված ռեակցիաները, վորոնց համար ռեակցիայի կարգը սահմանված և յեղել, ավելի ուշ պարզվել է, վոր հոմոգեն ռեակցիաներին չեն պատկանում: Այդ պատճառով նույնիսկ մի ժամանակ թեորիա չէ առաջ քաշվել, վորի համաձայն բոլոր զապալին ռեակցիաները հետերոգեն ռեակցիաներ են, այսինքն նրանք ամենքը ռեակցիական

խառնուրդ պարունակող անոթի պատերի վրա յին կատարվում։ Ռեակցիայի հետերոգեն լինելը ստուգելու ստանդարտ մեթոդի նյութումն այն է, վոր ռեակցիական անոթի մակերեսը մեծացնում են՝ առանց նրա ծավալը մեծացնելու։ Այդ սովորաբար իրագործում են՝ անոթը մասամբ նույն մատերիալի կտրոններով լցնելով, վորից անոթը ինքը լինված է։ Յեթե այսպիսով ռեակցիայի արագության վորոշ աճում է նկատվում, ռեակցիան հետերոգեն է։ Յեթե ռեակցիան ընթանում է մասամբ վորպես հոմոգեն և մասամբ վորպես հետերոգեն, յերբեմն հաջողվում է հետերոգեն ռեակցիան վերացնել, ոգտագործելով ուրիշ մատերիալից պատրաստած անոթ որինակ, ապակյա անոթը քվարցով փոխարինել կամ ծածկելով անոթի ներքին պատերը լինեթո նյութով, ինչպիսին պարաֆինն է։ Յերբեմն հոմոգեն ռեակցիայի արագությանը անմպերատուրի բարձրացմամբ այնքան է աճում (համեմատ. 87 նկ.), վոր հետերոգեն ռեակցիան աննկատելի յե դառնում է մնում է հետին պլանի վրա։ Բարձր ճնշումների տակ հետերոգեն ռեակցիաները նույնպես փոքր նշանակություն ունեն։ Դժբախտաբար, առանձնապես մեծ նշանակություն ունի հենց փոքր ճնշումների տակ կատարվող ռեակցիաների ուսումնասիրությունը։ Այստեղ ազոտրեցիան (եջ 167) մեծ սխալներ է պատճառում ճնշման չափումների մեջ և զրա հետ մեկտեղ հետերոգեն ռեակցիայի ընթացքի համար պայմաններն ալելի բարեհաջող են, քան հոմոգեն ռեակցիայի համար։ Դրա դեմ միակ ճարը չափմեծ անոթների կիրառումն է և բարձր անմպերատուրներում աշխատելը։

Ռեակցիայի կարգի վերաբերումը Հասարակ բան չե վճռել, թե տվյալ ռեակցիան վճի կարգին է պատկանում, նույնիսկ յերբ մի շարք բավարար փորձնական տվյալներ կան ստացված ռեակցիայի արագության համար։ Ռեակցիայի կարգը վորոշելու ամենից ուղղակի մեթոդը (2) հավասարման մի այնպիսի ձև գտնելն է, վորը հետադոտվող ռեակցիայի արագության փոփոխությունները արտահայտի ամենից արժանահավատ կերպով։ Ռեակցած նյութի քանակություն և ժամանակի մեջ և կախումը գտնելու համար՝ այդ հավասարումը ինտեգրվում է։ Դրանից հետո մոցնելով նրա մեջ ռեակցած նյութի փորձով գտնված քանակությունները ժամանակի դաճադան ինտերվալների համար՝ ռեակցիայի սկզբից սկսած, հաշվարկում են ռեակցիայի արագության կոնստանտը առանձին չափումների համար։ Յեթե առանձին չափումներից ստացված X-ի մեծությունները փորձի ամբողջ ընթացքում անշաճ կերպով տատանվում են մի վորոշ մեծության շուրջը, ռեակցիայի կարգն արդեն սահմանված է համարվում։ Յեթե X-ն հաստատուն չի մնում, հարկավոր է փորձել մյուս կարգի ռեակցիաների հավասարումը կիրառել։ Սակայն հաճախ պատահում է, վոր չի կարելի

հավասարման մի ախտային ձև ընտրել, վորով հաշվարկված k -ի նշանակությունները ամբողջ փոքրիկ ընթացքում չտարբերվեն:

Սովորաբար կիրառվող մեթոդը, վորը թույլ է տալիս առանց վերը նկարագրած մեթոդում անհրաժեշտ և բավական աշխատանք պահանջող հաշվարկումները կատարելու, կայանում է նրանում, վոր գրաֆիկի վրա անց են կացնում տարբեր ֆունկցիաներ, վորոնք արտահայտում են կոնցենտրացիայի փոփոխություններն ըստ ժամանակի: Առաջին կարգի աեակցիայի համար գրաֆիկի վրա ուղիղ գիծ է ստացվում, յերբ ժամանակի գիծաց նշանակվում է կոնցենտրացիայի լոգարիթմը: Այն աեակցիայի համար, վորի կարգն արտահայտվում է (15) հավասարումով, պետք է ուղիղ գիծ ստացվի, յեթե ժամանակի գիծաց գրվի $\frac{x}{A(A-x)}$ -ը: Ընդ-



Նկ 87. Ազոտի պնասքսիդի քայքայման աեակցիայի արագության կոնստանտի k -ի կախումը տեմպերատուրից: $\log k$ -ի նշանակությունները անց են կացված որդինատների վրա: Իսկ $1/(A-x)$ -ն արդենաների վրա:

հանրապես, կոնցենտրացիան ժամանակի հետ կապող ֆունկցիան համապատասխանորեն ընտրելով կարելի յե ուղիղ գիծ ստանալ: Փորձնական տվյալների համընկնումը ուղիղներից մեկի կամ մյուսի հետ, ցույց է տալիս աեակցիայի կարգը:

Սակայն անհրաժեշտ է ընդգծել, վոր կոնցենտրացիայի բազմիցս կատարված չափումը ժամանակի հավասար հատվածների համար մեր փորձում կոնստանտի միայն առերևույթական նշանակություն է տալիս, նույնիսկ այն դեպքում, յերբ առանձին չափումների թիվը շատ մեծ է: Առանձին չափումների սխալները մեծ են, իսկ առանձին չափումների միջինը նույն արդյունքն է տալիս, ինչ վոր վերջնական գիտողությունը:

Ըստ յերևույթին քիմիական ռեակցիաների կարգը վորոշելու ամենաբազմաբար և եզրակտ յեղանակն այն ժամանակամիջոցի վորոշումն է, վորի ընթացքում ռեակցիան կատարված է կիսով չափ:

Յեթն (8) և (15) հավասարումները մեջ X-ի փոխարեն տեղադրենք $1/2 A$, կստանանք ռեակցիայի կեսի ժամանակը, վոր առաջին կարգի ռեակցիայի համար կլինի՝

$$t = \frac{1}{k} \ln 2, \quad (26)$$

յերկրորդ կարգի ռեակցիայի համար՝

$$t = \frac{1}{kA} \quad (27)$$

Ավելի բարձր ռեակցիաների համար ռեակցիայի կեսի ժամանակը հավասար է՝

$$t = \frac{1}{kA^{n-1}}, \quad (28)$$

վորտեղ n ռեակցիայի կարգն է: Տարբեր սկզբնական կոնցենտրացիաներով (կամ ճնշումներով) մի շարք փորձեր կատարելով կարելի չե գտնել t -ի կախումն A -ից և այստեղից վորոշել ռեակցիայի կարգը:

Ռեակցիայի կեսի ժամանակը վորոշելու վրա հիմնված մեթոդին նախապատվություն տալու պատճառն այն է, վոր յերբ X-ը մոտ է $1/2 A$ -ի, փորձի սխալները մինիմալ մեծության են հասնում: Մենք կարող ենք ընդունել, վոր ժամանակը վորոշելու մեջ՝ անհշտությունն արհամարելիորեն փոքր է և վոր սխալը բղրում է միայն X-ի վոշ ճիշտ վորոշումից տվյալ մոմենտի համար: X-ի վորոշման սխալի ազդեցությունը վերջնական արդյունքի վրա անսահման աճում է ինչպես այն դեպքում, յերբ X-ը մոտ է զերոյին, նույնպես և այն դեպքում, յերբ նա մոտ է A-ին:

Արագության կոնստանտի մեծությունները անմիջականորեն և եզրակտ կերպով կարելի չե գտնել վերը բերած (26), (27) և (28) հավասարումներից: Հարկավոր է նկատել, վոր k -ն առաջի կարգի ռեակցիաների համար կախում չունի սկզբնական կոնցենտրացիայից, բայց բարձր կարգի ռեակցիաների համար կոնցենտրացիայի ֆունկցիա չէ: Այդ պատճառով, յեթն գտնված է մի հավասարում վորը ինչպես թվում է, բավարարում է տվյալ ռեակցիային, կարևոր է մասնադնին ստուգել այն, տանելով ռեակցիան տարբեր պայմաններում և փոփոխելով հավասարման մեջ մանող բոլոր ֆակտորները մեկը մյուսից անկախ կերպով: Միայն այդպիսով կարելի չե ապացուցել գտնված հավասարման կանոնավորությունը:

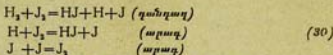
Դիմադրական և հակաօկուպանտական միջոցներով Եւրոպայում քիմիական և հակաօկուպանտական, ինչպէս ալ յենթադրուած են, բաղկացած և մի քանի ելեմենտար պրոցեսներէ կրկնութիւններ, վորոնց մէջ մասնակցուած են մեկ կամ մի քանի մոլեկուլներ։ Այդ պրոցեսները կրկնվում են շարունակ ըստ ելութեան հաստատուն պայմաններում մինչև վոր հակաօկուպանտական մասնակցող նյութերէ մի նշանակալի քանակութիւն փոխարկվում և։ Այսպէս կարելի յի յենթադրել, վոր գազային ֆազում ջրածնի և յողի հակաօկուպանտական ելեմենտար պրոցեսը մեկ մոլեկուլի ընդհարմելն և յողի մեկ մոլեկուլի հետ, վորոնք ունեն համապատասխան արագութիւն և որիննատցիա։ Այդ ընդհարման հետեանքով յողաջրածնի յերկու նոր մոլեկուլներ են գոյանում։ Այդ պրոցեսում տեղի ունեցող ատոմներէ փոխանակումը կարելի յի համարել, վորպէս տեղափոխման ամենապարզ որինակը։ Նկատի ունենալով, վոր ելեմենտար հակաօկուպանտական սկզբում յերկու մոլեկուլներ են մասնակցել, մենք ասում ենք՝ հակաօկուպանտական ռիմոլեկուլացիոն մեխանիզմ ունի նմանապէս մենք ասում ենք, թիւ ալն հակաօկուպանտական, վորոնց ելեմենտար պրոցեսում մասնակցուած են 1 կամ 3 մոլեկուլներ, մոնոմոլեկուլար կամ արիմոլեկուլար մեխանիզմ ունեն։ Կարելի յի ընդհանուր ասումը կանխով ասել, վոր հակաօկուպանտական կարգի և նրա մեխանիզմի միջև վորոշ համապատասխանութիւն գոյութիւն ունի։ Այսպէս՝ առաջին կարգի հակաօկուպանտական մոնոմոլեկուլար մեխանիզմ պետք և ունենա և ալն։ Այդպիսի համապատասխանութիւն հաճախ և դիտվում։ Որինակ, յողի և ջրածնի միջև ընթացող վերը բերած հակաօկուպանտական կարգի հակաօկուպանտական յի և համապատասխանութիւն գոյութիւն մեխանիզմ ունի։ Այս գեպում ալ յայդպիսի համապատասխանութեան պատճառը հեշտ և տեսնել։ Ռեակցիայի արագութիւնը պետք և ուղիղ համեմատական լինի ջրածնի և յողի մոլեկուլներէ միջև կատարվող ընդհարումներէ թվին։ Բայց ընդհարումներէ թիւը ալ մոլեկուլներէ միջև համեմատական և մոլեկուլներէ յուրաքանչիւր տեսակի կոնցենտրացիային։ Այսինքն՝ համեմատական և նրանց կոնցենտրացիաների արտադրարիւն։ Այդ պատճառով ալ հակաօկուպանտական յերկրորդ կարգի հակաօկուպանտական յի

Յեթն մենք ընդունենք, վոր վերը նշած համապատասխանութիւնը հակաօկուպանտական կարգի և նրա մեխանիզմի միջև հեշտ և բոլոր գեպերում, ապա իսկույն կատենենք, վոր հակաօկուպանտական ստոխիոմետրական համապատասխան հետ ալեւի շուտ բացատրութիւն և, քան թիւ ընդհանուր կանոն։ Իրականում շատ հակաօկուպանտական յերկուսի վորոշակի կարգ ունեն։ Մի շարք հակաօկուպանտական արագութիւն ըստ յերկուսի կախում ունի ալնայիսի նյութերի կոն-

ցենտրացիայից, վորոնց ամեննին հանդես չեն գալիս այդ ռեակցիաների հավասարակշռության մեջ: Այս վերջին յերևույթը սովորաբար կատարվի և կոչվում Սակախ ամենից դարձանալին այն և, վոր ռեակցիայի մեխանիզմը սովորաբար ավելի պարզ և, քան ստոխիոմետրական հավասարակշռված մեխանիզմը: Այդ ֆակտի բացատրությունը յերևի այն և, վոր բարդ ռեակցիաները ճշիլ յեն ունենում մի ռաբի իրար հաջորդող փուլերով, կամ այլ կերպ ասած կատարվում են հաջորդական (կոմսեկուսիվ) ռեակցիաներով: Յեթև այդ ռեակցիաների մեծ մասը մեծ արագությամբ և ընթանում, իսկ մեկը դանդաղ, ապա հենց այդ դանդաղ փուլն և ռեակցիայի կարգը վորոշողը: Ռեակցիաները մեծ մասամբ հավանաբար տեղի յեն ունենում միմյանց հաջորդող մի շարք փուլերով, վորոնցից յուրաքանչյուրն իր մեխանիզմն ունի, իսկ գումարային ռեակցիայի կարգը վորոշվում և ամենագումարող ելմենետար պրոցեսով: Մրանից պետք և յեզրակացնել, վոր ռեակցիայի կարգը շատ քիչ բան և տալիս նրա մեխանիզմի մասին դատելու համար: Որինակ, վերը հիշած ռեակցիայի համար, յոդի և ջրածնի միջև կարելի յե ընդունել մի քանի տարբեր մեխանիզմներ՝



կամ



ինչպես և մի շարք ուրիշները: Այն ամենը, ինչ վոր մեզ հայտնի յե այն և, վոր ռեակցիայի կարգը վորոշող ամենադանդաղ փուլի արագությամբ ուղիղ համեմատական և յոդի և ջրածնի կոնցենտրացիաներին:

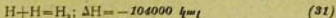
Հաջորդական ռեակցիաներում, վորոնց արագությամբները մեծության միևնույն կարգն ունեն, դիտվում և կայունության մի վիճակ (ստացիոնար վիճակ steady state), վորը փոքր ինչ նման և հավասարակշռության: Միջանկյալ նյութերի կոնցենտրացիան ռեակցիայի ընթացքում բարձրանում և մինչև վորոշ մաքսիմալ մեծության: Այսպես, հետևյալ ռեակցիաների համար

$$\begin{aligned} \text{A} &= \text{B}, \\ \text{B} &= \text{C} \end{aligned}$$

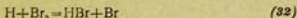
ռեակցիայի սկզբից վորոշ ժամանակ անցնելուց հետո՝ B-ի կոնցենտրացիան մաքսիմումի յե համնում: Այդ մոմենտում B-ի գոյացման և անհետացման արագությամբները իրար հավասարվում են՝

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{dC}{dt}$$

Հնարավոր սահմանափակումներ ունեցնող մեխանիզմում Ամ- նակարևոր սահմանափակումները աված ունեցիկայի հնարավոր մեխա- նիզմների համար տեղի ունի այն դեպքում, յեթև ունեցիկան նշանա- կալի քանակությամբ եներգիա յե կյանում կամ ազատում: Ռեակցիոն նյութի նստար նավաստապես ղծվար և ինչպես մեծ բուսակայությունը եներգիա նեւք բերելը, այնպես և դուրս աւելը: Այսպես որինակ,



ունեցիկան բիմոլեկուլար մեխանիզմով ընդհանրապես հոմոգեն լինել չի կարող՝ ազատվող եներգիայի մեծ քանակության պատճառով: Զրաժնի ամենացածր եներգիալի վիճակում զանվող չեզոք ատոմների միացումը, վորով չրաժնի վոչ պոլար մոլեկուլ և գոյանում, մի պրո- ցես և, վորի ընթացքում ճառագայթման արձակում կատարվել չի կա- րող: Միենույն ժամանակ այս դեպքում եներգիա արձակելու ուրիշ վոչ մի յեզանակ չկա բացի ճառագայթման ձևով արձակելը, յեթև եներգիայի և շարժման քանակության պահպանման որինքները նսում են անխախտ: Այդ ունեցիկան հոմոգեն կարող կլինել միայն այն պայմանով, յեթև նա արբիմոլեկուլար մեխանիզմ ունենար: Այն ժամա- նակ ելեմենտար պրոցեսում մոտեակցող յերրորդ մոլեկուլը կարող կլինել իր վրա վերցնել ունեցիկայի ընթացքում անջատված եներ- գիան: Մյուս կողմից ել, չրաժնի և բրոմի միջև տեղի ունեցող ունե- ցիկայի համար



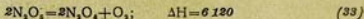
մեխանիզմը լիովին հնարավոր և, վորովհետև թեև այստեղ նույնպես անջատվում և վոչ քոքը քանակությամբ եներգիա, բայց վերջինիս ատոմները և մոլեկուլները հեռացնում են կլինալի եներգիայի ձևով:

Նախընթացին հավասարապես կարևոր մի սահմանափակում և գրվում ունեցիկայի մեխանիզմի վրա այն բանով, վոր մոլեկուլները, նախքան ունեցիկան կատարվելը պետք և եներգիա ձեռք բերած լինել: Նույնիսկ այն դեպքում, յերբ գումարային ունեցիկան եզոթերմիկ և, սկզբնական փուլը կարող և ենդոթերմիկ պրոցես լինել, Այն եներգիան, վորը ունեցող մոլեկուլները պետք և ձեռք բերեն այդ փուլում, կոչվում և ունեցիկայի ալատիվացման եներգիա: Սո- վորարար ընդունում են, վոր վերը հիշատակված տիպի ունեցիկայում [(32) հավասարում], վորն ինքնին եզոթերմիկ և, ամեննին ալատի- վացման եներգիա չի պահանջվում: Սակայն նորագույն եզոթերմիկ- տալ հետազոտությունները ցույց են տալիս, վոր այդ յենթադրու- թյունը արդարացի յե վոչ միշտ:

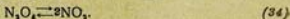
Մանոմոլեկուլար մեխանիզմի Ռադիումի ատոմի քայքայումը բա-

ցատրվում է XV գլխում ալիքային մեխանիկայի ոգնությամբ վորպես մի պրոցես, վորը վորոշվում է միայն նրա հաջանականությամբ: Սովորական յեղանակով դատելով, մենք պետք է յենթադրենք, թե նմանիկը նախքան ռադիումի ատոմը թողնելը պետք է շատ նշանակալի քանակությամբ ակտիվացման եներգիա ձևով բերի, բայց այդ պրոցեսի համար ալիքային մեխանիկայի առաջադրած մեխանիզմը այդպիսի յենթադրությունը դարձնում է վոչ անհրաժեշտ: Սակայն սովորական քիմիական ռեակցիաների համար ըստ յերևույթին մասնիկների ակտիվացման եներգիա ձևով բերելու անհրաժեշտությունը պետք է ընդունել: Մենք արդեն շեշտել ենք այն հանգամանքը, վոր քիմիական ռեակցիայի ուղղությունը ազատ եներգիայի փոփոխման նշանով է վորոշվում և դրա հետ մեկտեղ վոչ մի նշանակութուն չունի, թե ռեակցիան եզոթերմիկ է, թե ենդոթերմիկ: Ընդհանրապես, յերբ մենք անցնում ենք քիմիական ռեակցիայի արագության քննարկմանը, մենք գտնում ենք, վոր այստեղ արդեն ազատ եներգիան վոչ մի նշանակութուն չունի, բայց ռեակցիայի առաջադրված վորոշվում է ռեակցիայի մեխանիզմի լայն կամ այն փայլում կլանված կամ առատած ջերմությամբ: Մենք արդեն ասացինք, վոր ազատ եներգիայի փոփոխումը սովորաբար նույն նշանն ունի թե՛ վոր և ռեակցիայի ջերմական եֆֆեկտը, յեթե և մեկը և մյուսը բավականաչափ մեծ են: Բայց նա վորոշում է միայն ռեակցիայում մասնակցող տարբեր նյութերի հարաբերական քանակները հավասարակշռության մեջ, բայց չի վորոշում այն արագությունը, վորով հավասարակշռությունը հասնում է: Խննդարկենք ազոտի պենտոքսիդի քայքայման ռեակցիան, վոր մենք արդեն հիշատակել ենք վորպես առաջին կարգի գազային ռեակցիաների ցայտուն որինակ:

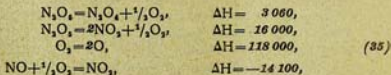
Սայոխիոմիարական հավասարումը N_2O_5 -ի դիսսոցման համար կարելի չե գրել այսպես՝



լրացուցիչ ռեակցիայի հետ միասին՝



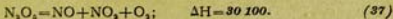
Հեշտ բան չե վճռել, թե վորպիսին պետք է լինի այս ռեակցիայի մոնոմոլեկուլար մեխանիզմը: Հետևյալ ռեակցիաների ջերմական տվյալներից՝



բղխում եւ, վոր



ռեակցիան պետք եւ կնդրթերմիկ լինի եւ ուղեկցվի 62000 կալ-ի կլանմամբ: Այն համադրմանը, վոր ռեակցիան տեղի ունենալու համար մուծելի են երկրայի քանակութիւնն արտակարգորեն մեծ եւ (36) համասարուածով արտահայտված մեխանիզմը անհամեմատեալ եւ դառնում: Ավելի համեմատեալ մեխանիզմն է՝



Սրան պետք եւ հետեի մի ուրիշ ռեակցիա՝



վորը ինչպես կարելի յե կարծել պետք եւ շատ արագ ընթանա: Ազոտի պենտօքսիդի քայքայման սուսմար (դոսմարային) ռեակցիան թույլ կնդրթերմիկ եւ, բայց (37) համասարմամբ ներկայացված մեխանիզմը, վորը բավարարում եւ սուսմար ռեակցիայի առաջին կարգի լինելու անհրաժեշտութիւնն պայմանին, պահանջում եւ վոր ռեակցիայի առաջին փուլում մոտ 30000 կալ. կլանվեն:

Այդ պատճառով նախքան ազոտի պենտօքսիդը քայքայվի, նրան պետք եւ արվի ակտիվացման են երդիա՝ 30000 կալ. մեկ մոլի համար: Այդ յեղրակացութիւնը հաստատվում եւ գտնե մոտավորապես, ռեակցիայի արագութիւնն տեմպերատուրային գործակցի մեծութիւնը (87 նկ., եջ 149), ինչպես այդ մենք ցույց կտանք հետագայում¹⁾:

Ակտիվացման մեխանիզմը: Ազոտի պենտօքսիդի քայքայման ուղիով երկուսի մեկն ալ հետազոտութիւնը ցույց եւ տվել, վոր այդ ռեակցիան ֆոտօքիմիական ռեակցիաների թվին չի պատկանում: Այդ պատճառով մենք կարող ենք համոզված լինել, վոր ակտիվացման են երդիան ձեռք եւ բերվում ընդհարումն երի միջոցով: Յեթի այդ յենթադրութիւնն անենք, ապա յերկու հարցի պետք եւ պատասխանենք: Առաջին հարցն այն եւ, թե ինչու այդ ղեպում այդ ռեակցիան չի գտնւմ վորպես յերկրորդ կարգի ռեակցիա: Յերկրորդ հարցն այն եւ, թե արդոք բավականաչափ մեծ եւ կատարվող ընդհարումների թիւը, վորպետք նրանցով կարելի լինի բացատրել ռեակցիայի գիտվող արագութիւնը տեմպերատուրի եւ ճնշման բոլոր պայմաններում: Այդ հարցերին անկարելի յե բավականաչափ վորոշակի կերպով պատասխանել առանց դադերի մեջ տեղի ունեցող մոլեկուլար ընդհարումների կինետիկ թե-

1) (37) Մեխանիզմի փոխարեն կարելի յե յենթադրել, վոր վորպես միջանկյալ արդողւկա դասնում եւ N_2O_3 : Այդ յենթադրութիւնը ակտիվացման յերմութիւնը նվազում եւ ըստ յերեւոյթին մինչեւ 10000 կալ.:

ըիսյի խորքը մտնելու Սակայն այնուամենայնիվ մենք կարող ենք ընդհանուր ձևով պատասխան տալ Մեծ ճշումների տակ յերբ ընդհարումների թիվը շատ մեծ է, մոլեկուլների ընդհանուր թվի մի մասը միշտ գտնվում է բարձր էներգիայով ուժգնացած կրիտիկական վիճակում, վորտեղ քայքայումը կարող է կատարվել Գայքայման արագությունն ուղիղ համեմատական է այդ վիճակում գտնվող մոլեկուլների թվին, իսկ վորովհետև տվյալ պայմաններում այդ թիվը ընդհարումներից կախված չէ, այդ ուսկիցիան ընթանում է վորպես առաջին կարգի ուսկիցիա: Մյուս կողմից կարելի է կանխավ ասել, վոր փոքր ճշումների տակ ընդհարումների թիվը նվազում է և հասնում է մի այնպիսի մեծություն, վորում ազոտի պենտոքսիդի մոլեկուլները չեն կարող արգին ակտիվացման էներգիա ձեռք բերել այնքան շուտ, վոր ուսկիցիայի արագությունը պահպանի իր նախկին մեծությունը: Յույց է տրվել, վոր քայքայման արագությունը պետք է նվազի արգին այն ճշումների տակ, վորոնք թեև մեծ չեն, այնուամենայնիվ բավական են, վորպեսզի ուսկիցիայի արագությունը չափելը հնարավոր լինի: Ռեակցիայի գաղաղ փուլում ակտիվացման էներգիան փոքր ճշումների տակ պետք է ձեռք բերվի ընդհարումների միջոցով, իսկ քանի վոր ընդհարումների թիվը համեմատական է ճշման քառակուսուն, մենք պետք է սպասենք, վոր այդ պայմաններում ուսկիցիան յերկրորդ կարգի կլինի:

Այդ հարցը պարզելու համար բազմաթիվ փորձեր են կատարված նույնիսկ շատ փոքր՝ 0,001 մմ կարգի մեծությունների տակ, սակայն տարբեր փորձերից ստացված արդյունքները չեն համաձայնվում միմյանց հետ: Փորձի սխալը փոքր ճշումների տակ շատ ուժեղ կերպով է աճում, այդ պատճառով դարձանալի չէ, վոր արդյունքները չեն համընկնում: Բայց և այնպես յերեւի կարելի է վստահ լինել, վոր ազոտի պենտոքսիդի դեպքում առաջին կարգի ուսկիցիայի անցումը յերկրորդ կարգի իրոք տեղի է ունենում, թեև վոչ այնքան մեծ ճշումների տակ, ինչպիսին կարելի է սպասել:

Սակայն վերը շարադրած թեորիան լրիվ կերպով հաստատվում է Հինչելվուդի ուսումնասիրած ալիֆատիկ յեթերների քայքայման ուսկիցիաների վրա, վորոնց մասին խոսք յեղավ. այս գլխի սկզբում: Ավելի մեծ ճշումների տակ քայքայումը կատարվում է վորպես առաջին կարգի ուսկիցիա, իսկ ավելի փոքր ճշումների դեպքում նա յերկրորդ կարգի ուսկիցիայի է անցնում:

Սլեմենտար պրոքսեմիդի դաժնիլուրյան սկզբում: Մոլեկուլների միջև հաստատված ստատիստիկական հավասարակշռության պայմանները քննարկելիս, հաճախ շատ ոգտավետ է լինում մի կարևոր սկզբունք, վորը հաստատել է Բուցմանը և վորը հայտնի է, վորպես

մի կրոսակապի կ'դարձնել թուփյա՞ն սկզբունք կամ ելեմենտար պրոցեսներ զարձակել թուփյա՞ն սկզբունք: Այդ սկզբունքն ասում ե, թե յեթե հավասարակշռության պայմանում ընթացող ուսակցիան վորոշ մեխանիզմ ունի, ապա նրա հետ միաժամանակ պետք ե ընթանա ե հակառակ մեխանիզմ ունեցող ուսակցիան: Որինակ, յենթադրենք, թե յողի գոլորշու մեջ մենք ունենք հավասարակշռության զեպքում յողի մոլեկուլներ, յողի ատոմներ ե յողի զբրդոված ատոմներ, վոր մենք նշանակել ենք J^* սիմվոլով: Ելեմենտար պրոցեսներն զարձակելու թուփյան սկզբունքի համաձայն, հավասարակշռությանը պահպանվելու համար բավական է, վոր ուսակցիան ընթանա հետևյալ գիակ սխեմայով.

$$J_2 + J_3 = J + J^* + J_3, \quad (a)$$

$$J^* = J, \quad (b)$$

$$J_2 + J + J = J_2 + J_3. \quad (b)$$

Այդ ուսակցիաների հետ միաժամանակ պետք ե ընթանան նաև հետևյալ ուսակցիաները՝

$$J + J^* + J_3 = J_2 + J_3, \quad (r)$$

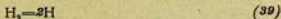
$$J = J^*, \quad (d)$$

$$J_2 + J_3 = J_2 + J + J \quad (e)$$

Այնպիսի արագություններով, վորոնք հավասար են հակառակ ընթացող ուսակցիաների արագություններին:

Այդ սկզբունքը հաճախ ոգտակար ե լինում: Այսպես, որինակ, մոլեկուլների ակտիվացման արագությունը հաշվելիս, հաճախ ոգտագործում են այն հանգամանքը, վոր ակտիվացման արագությունը պետք ե հավասար լինի դեղակտիվացման (ապակտիվացման) արագության: Դեղակտիվացման արագության հաշվարկումն ավելի հեշտ ե, վորովհետև երբեք հիմքեր կա յենթադրելու, վոր արտասոգոր կերպով մեծ են երգիա ունեցող մոլեկուլն իր են երգիայի մեծ մասը պետք ե կորցնի արգեն ուսաջին ընդհարման մեջ ուրիշ մոլեկուլի հետ:

Վերը մենք արգեն ցույց ենք տվել, վոր (31) ուսակցիան էի կարող տեղի ունենալ այն պատճառով, վոր նա բավական մեծ քանակությամբ են երգիա յե ազատում: Ելեմենտար պրոցեսների զարձակելու թուփյան սկզբունքն այստեղ կա կարելի կլինի ոգտագործել ցույց տալու, վոր



մեխանիզմը իրականում էի կարող տեղի ունենալ: Մակայն նման դատողությունները մեզ այս դեպքում նորություններ էնե տա, վորովհետև

տեւ, մենք արդեն գիտենք, վոր Զրածնի մոլեկուլի գիսացում առաջ բերելու համար, նրան տյա կամ այն ճանապարհով շատ մեծ քանակությամբ եներգիւս պետք և տալ:

Յերկրորդ և յերրորդ կարգի գազային ռեակցիաների դեպքում, սովորաբար ռեակցիայի կարգն ըստ յերևույթին համապատասխանում և նրանց հնարավոր մեխանիզմին: Ռեակցիան Զրածնի և յոդի միջև մենք արդեն քննարկել ենք վերը:

Բողննշտայնը ցույց և տվել, վոր բրոմի ատոմները ռեկոմբինացիայի հոմոգեն ռեակցիան յերրորդ կարգի յւ: Այդ կարելի յեր նախորոք ասել, վորովհետեւ ռեկոմբինման մեջ արատգրված եներգիւս կարելի յւ հեռացնել միայն ուրիշ ատոմների հետ ընդհարվելու միջոցով:



Բողննշտայնը հաշվել և, վոր հազար ընդհարումներից միայն մոտավորապես մեկն և եֆֆեկտիվ՝ բրոմի ատոմները ռեկոմբինելու համար: Լուծույթներում տեղի ունեցող ռեակցիաների մեխանիզմի քննարկմամբ զբաղվելը ապարդյուն և թվում մեր գիտելիքների ժամանակակից վիճակում:

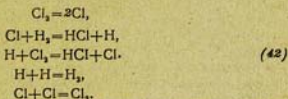
Շարայաիսկ ռեակցիաներ: Ռեակցիան Զրածնի յիւ Բրոմի միջև: Մրանից 100 տարի առաջ արդեն հայտնի յւ յեղել, վոր քլորն ու Զրածնի լույսի տակ միմյանց հետ միանում են: Յեթն լույսը բալական ինտենսիւի և, ռեակցիան կատարվում և պայթյունով: Վորպեսզի սովորական լույսով լուսավորելիս՝ ռեակցիան տեղի ունենա, խոնավության հետքերի ներկայությունն անհրաժեշտ և: Յուցմունքներ կան, վոր ինտենսիւի կերպով չորացրած գազերի խառնուրդը կարող և շատ որեր մնալ արևի լույսի տակ, բայց նկատելի ռեակցիա տեղի չի ունենա: Մյուս կողմից խոնավության բացակայության դեպքում զգայնությունն ուշորա-մանիշակազույն ճառագայթների նկատմամբ չի փոփոխվում: Այդ ռեակցիայում հաճախ ինդուկցիոն պերիոդ և յերևան հանվել: Այդ նշանակում և, վոր ռեակցիան ընդհանրապես մնում և աննկատելի՝ ռեակցիական խառնուրդը լույսի տակ դրվելուց հետո վորոք ժամանակամիջոցում: Հաստատված և, վոր ինդուկցիոն պերիոդը պայմանավորված և խառնուրդների հետքերի ներկայությամբ: Նա չի դիտվում, յեթե գազը նախապես խնամքով մաքրված և յեղել: Ռեակցիայի արագությունը շատ ուժեղ կախում ունի ներկա գտնվող թթվածնի քանակությունից: Յերթ թթվածնի քանակությունը նվազում և, ռեակցիայի արագությունն անսահմանորեն աճում և, այդ պատճառով, վորպեսզի ռեակցիան չափման համար մատչելի արագությամբ ընթանա, անհրաժեշտ և թթվածնի վորոք քանակության ներկայու-

թյունը Այս ուսակցիության արագությունը կախված է այնքան շատ ֆակտորներից, զոր հավասարման ոգնությամբ բավարար կերպով արտահայտելը համարանց դժվար է: Ավելի մեծ ճշգրտություն տալ ուսակցիության արագությունը բավական լավ արտահայտվում է հետևյալ հավասարմամբ՝

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = k \frac{(\text{Cl}_2)(\text{H}_2)}{(\text{O}_2) \left[(\text{H}_2) + \frac{1}{10}(\text{Cl}_2) \right]} \quad (41)$$

Բողոնշտայնը 1913 թվին գտել է, զոր լույսով աղտիվացրած քլորի ամեն մի մոլեկուլի դիմաց ուսակցիության մեջ են մտնում 10^3 -ից մինչև 10^6 մոլեկուլ: Նա յենթադրել է, թե այդ յերևույթը կարելի չե բացատրել ընդունված, զոր ուսակցիան շղթայատիպ մեխանիզմ ունի: Ըստ յերևույթին այդ բացատրությունը միանգամայն ճիշտ է: Պատճառի միակն ուսակցիան միայն սկսում է շղթան, բայց նրա շարունակման մեջ նա վոչ մի դեր չի կատարում:

Այս շղթայատիպ ուսակցիության ամենապարզ մեխանիզմը առաջադրել է Ներնստը՝



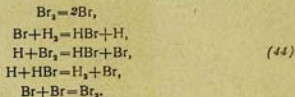
Առաջին ուսակցիան ֆոտոքիմիական է 2-րդ և 3-րդ ուսակցիաները եզրթերմիկ են և կարող են կատարվել ինքնաբերաբար: Միանգամ սկսված լինելով, նրանք շարունակվում են մինչև այն մոմենտը, յերբ միջին թվով քլորի 1 ատոմի դիմաց մոտավորապես 10^3 մոլեկուլ քլորջրածին է գոյանում: Ինչպես չորրորդ, նույնպես և հինգերորդ ուսակցիաները կասեցնում են պրոցեսը: Թթվածնի արգելակող ազդեցությունը ուսակցիայի վրա, հավանորեն պայմանավորվում է այն բանով, զոր նա միանում է ատոմական ջրածնի կամ ատոմական քլորի հետ: Հաղթի թե կարելի լինի յենթադրել, թե ուսակցիան, զորն այնքան բարդ վարք ունի, ինչպես դա իրականության մեջ դիտվում է, հնարավոր լինե՞ր բացատրել վերը բերած պարզ մեխանիզմի ոգնությամբ: Սակայն կասկած չի կարող լինել, զոր իսկական մեխանիզմը նույն տիպի պես է լինի, թեև հավանորեն շատ ավելի բարդ:

Ուսակցիան բրոմի յե՞լ քրոմնի միջով: Բողոնշտայնը և Լինդը ուսումնասիրել են բրոմի և ջրածնի միջև ընթացող ջերմական ուսակ-

ցիան 200°-ից մինչև 300° տեմպերատուրաների արանքում: Ինչպես և քլորի ու ջրածնի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի դեպքում, նրանց ստացած տվյալները բերում են բարդ արտահայտության ռեակցիայի: արագության համար՝

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k \frac{(\text{H}_2) (\text{Br}_2)^{3/2}}{1 + 10 (\text{Br}_2)} \quad (43)$$

Այդ արտահայտությունը մի ապշեցուցիչ կոնտրաստ է այն պարզ արդյունքների դիմաց, վոր ստացվել է յոդի և ջրածնի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի ուսումնասիրությունից: Մի քանի տարիներ այս ռեակցիան ուսումնասիրելուց հետո, մի շարք հետազոտողներ համարյա միաժամանակ առաջադրել են հետևյալ շղթայատիպ մեխանիզմը.



Կարելի չէ ցույց տալ, վոր ռեակցիաների այդ բարդ շարքն է, վոր բերում է (43) արտահայտության՝ սուսմար (գումարային) պրոցեսի արագության համար:

Պայքման ռեակցիաներ: Ենթաթերմիկ զազային ռեակցիաների առանձնահատկությունն այն է, վոր յեթե նրանք ընթանում են բավական մեծ արագությամբ, ապա անցնում են դեռույթի փուլ: Այդ նշանակում է, վոր պայթման ալիք է դոյանում, վորը տարածվում է գազի ամբողջ մասսայի միջով 1000-ից մինչև 4000 մետր արագությամբ մեկ վայրկյանում: Առաջներում յենթադրել են, թե այդ արագությունը համապատասխանում է ձայնի ալիքների արագության գազի մեջ բարձր տեմպերատուրաներում: Սակայն մի քանի ժամանակ առաջ պարզվել է, վոր այդ թեորիան, վորը պայթյունի տարածվելը բացատրում էր վորպես ձայնի ալիք, զիտվող ֆակտերին աղեքվառ բացատրություն չի տալիս: Ըստ յերևույթին չի կարող կասկած լինել այն բանի մասին, վոր պայթյունով ընթացող ամեն մի զազային ռեակցիա իրականում պարզ ռեակցիաների շղթա չե: Ռեակցիայի յուրաքանչյուր փուլ գոյացնում է այս կամ այն բարձր ակտիվ ատոմներ կամ մոլեկուլներ, վորոնք սկիզբ են տալիս շղթայի հետևյալ ռեակցիաներին: Բերնարդ Լյուիսը նշել է, վոր այդ ակտիվ մասնիկները, վորոնք միացնում են միմյանց շղթայի առանձին ողակները,

պետք և ազատվեն մեծ կիներտիկ ններդիայով, ուստի նրանք իրենք արդեն կարող են լինել դետոնացիայի ակիքի տարածողը դազի մասսայի միջով: Նա մի շարք հաշվարկումներ և կատարել, վորոնք ցույց են տալիս, վոր սլայքումնի Ելիքի արագությամբ վորոք գազային խառնուրդներում նամապատասխանում և այն արագությամբ, վոր կտելի յե ողորայանիս ռեակցիաները տարածող (սեղափոխող) մասնիկների նամաբ նալումնակամ նամաբնի: Սակայն հաշվարկումներում փոքր ինչ կամայական և դառնում այն առումի ընտրությունը, վորի արագությամբ դետոնացիայի ակիքի տարածման արագությունը սահմանվում և:

Նառալիզ: Կատալիզատոր կարելի յե սահմանել, վորպես մի նյութ վորը ներկա գտնվելով փոքր քանակությամբ ազդում և ռեակցիայի արագության վրա, ըայց ռեակցիայից հետո ինքը մնում և անփոփոխ: Ենթե ռեակցիան դարձելի յե, ապա կատալիզատոր պեք և միանավաւաւ կելոյվ արագացնի ինչպես ռիդ ռեակցիան, նոյնպես և նակաւաւի: Վորովհետեւ այլ կերպ ռեակցիայի հալասարակշռությունը պետք և աւղաշարժել: Սովորաբար կատալիզատորը արագացնում և ռեակցիան, սակայն հայանի յին շատ դեպքեր, յերբ կատալիզատորի ներկայությամբ ռեակցիան դանդաղում և: Հաճախ կատալիզատորի ազդեցությունը հանելուկային և թվում, ըայց մանրադնին ուսումնասիրությունը ցույց և տալիս, վոր իրականում նա ըալուկան պարզ և: Ենթեմն կատալիզատորը մասնակցում և քիմիական ռեակցիայի փոլիքից մեկում, և դարձյալ ազատվում հաջորդող փոլիքից մեկում: Նման դեպքերում այդպիսի նյութերը մենք կարող ենք նկատել, վորպեզ վոչ կատալիզատոր, այլ ալիլի շուտ վորպես ռեակցիայում մասնակցող նյութերից մեկը: Այսպիսով կատալիզատոր տերմինի գործածությունը հաճախ վկայում և մեր աղիտությունը: Այդ մասնավանդ արդարացի յեր ալիլի վաղ ժամանակում, յերբ նույնիսկ այնպիսի մի յուրահատուկ եֆֆեկտ, ինչպիսին լույսի ազդեցությունն և ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում, դրվում և կատալիզի ընդհանուր հասկացողության տակ: Իհարկե հիմա մենք գիտենք, վոր լույսի դերը ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում այն և, վոր նա ակտիվացման ններդիա յե մատակարարում ռեակցող նյութին: Այդ գործողությունն ամենևին չի համապատասխանում կատալիտիկ գործողության սահմանման, վոր վերը մենք տվելինք:

Վորպես իլլուստրացիա, վոր կատալիզատորը ռեակցիայի հալասարակշռությունը չի կարող տեղաշարժել, քննարկենք հետևյալ ռեակցիան՝



Յենթադրենք, թե մենք գտել ենք մի կատալիզատոր, վորն ախպես և տեղաշարժում հաժաարակշռությունը, վոր C 25^o-ում ջուրը ուժեղ կերպով դիսսոցվում և ջրածնի և թթվածնի Յեթե մենք այդպիսի կատալիզատորը մտցնեյինք ջրի մեջ, տեղի կունենար ջրի դիսսոցում, վորը կուղեկցվեր ջերմության կլանմամբ, այդ պատճառով այդ ռեակցիան կգործեր վորպես ցրտացնող սարք: Դոյացած գազերը կարելի կլիներ հալաքել և այրել շոգեկաթսայի հնոցում, այդպիսով ջրի ռեգեներացիա կկատարվեր (կվերստացվեր), իսկ շոգեկաթսան աշխատանք կկատարեր: Սակայն՝ յերկրորդ կարգի perpetuum mobile կլիներ այդ, վորովհետև մենք այստեղ ջերմությունն աշխատանքի կվերածնեյինք հաստատուն տեմպերատուրում: Այդպիսի հաճմարանքը նույնիսկ ավելի ձեռնառու կլիներ, քան առաջին կարգի perpetuum mobile-ն, վորով աշխատանքը կատարվում և ամենևին առանց եներգիտյի վորևեւ աղբյուրի՝ վոչնչից:

Վերը բերած դատողությունները կարող են արդարացի լինել միայն այն դեպքում, յեթե նրանք մի քանի նկատառումներով լրացվեն: Իհարկե կարող և դուրս գալ, վոր կատալիզատորի ավելացումը և նրա հեռացումը ջրից և գազային խառնուրդից, աշխատանքի այնպիսի ծախս և պահանջում, վոր պրոցեսն ամբողջությամբ վերցված աշխատանքի շահում չի տալիս: Այդպիսի հնարավորությունը չի հակասում թերմոդինամիկայի որևէ քննարկին, բայց նա հակասում և մեր փորձին, վորը սովորաբար ցույց և տալիս, վոր նյութի անվերջ փոքր քանակության ավելացումը (և հեռացումը) այլ նյութերին, աշխատանքի վերջավոր քանակություն չպետք և պահանջի: Դրան համապատասխան շատ դեպքերում բավական և ռեակցիական խառնուրդին կատալիզատոր ավելացնել, վորպեսզի նյութերի ակտիվությունը խառնուրդում փոխվի և յեթե այդ տեղի ունենա, կարող և հաժաարակշռության համապատասխան տեղաշարժ (смещение) կատարվել: Վերջապես, քանի վոր շատ դեպքերում կատալիզատորը ծախսվում և ռեակցիայի մեջ, կամ կորցնում և իր եֆֆեկտիվությունը, ապա ակնհայտ և, վոր կատալիզատորի վերը աված սահմանում խստորեն արդարացի չե միայն իդեալական դեպքերում:

Հաճախ պնդում են, թե վոչ մի ռեակցիա առանց կատալիզատորի չի կարող տեղի ունենալ: Այս պնդումն առանց այլևայլության ճիշտ չե բարձր տեմպերատուրների համար, և ըստ յերևույթին ընդհանրապես սխալ և: Այնուամենայնիվ բավական թվով որինականեր կան, վորոնք հիմք են տալիս մինչև հիմա կրկնել այդ պնդումը: Ըստ յերևույթին ջուրն ավելի մոտ և ունիվերսալ կատալիզատոր լինելուն, քան վորևեւ ուրիշ նյութ: Զարմանալի մեծ թվով ռեակցիաների համար հաստատված և, վոր խոնավության հետքերի ներկայությունը անհրա-

ժեշտ և, վորպեսզի ունակցիան չափավոր արագությամբ տեղի ունենա: Եստ զեպքերում զժվար և հասկանալ, թե ջրի աշգքան արհամարհելի քիչ քանակության ավելացումը կամ հեռացումը ինչպես կարող և այնքան ուժեղ ազդեցություն ունենա ունակցիայի արագության վրա:

Եստ հաժմանական և, վոր յեթե զբաղանության մեջ նկարագրե-
ված շատ զեպքեր ավելի խնամքով հետազոտվելին, կարգվել, վոր
ունակցիայի արագության փոփոխությունները, վոչ թե ջրի հեռաց-
մամբ և պայմանավորվում, այլ վորևե այլ ֆակտորներով, վորոնք խո-
նավության հեռացման պրոցեսում կարող են ներգործել: Համենայն
զեսպ ջուրն ըստ յերևույթին շատ ակտիվ կատալիզատոր և այն ունակ-
ցիաների համար, վորոնցում մասնակցում են իոնները: Զրային լու-
ծույթներում ընթացող ունակցիաների համար հաճախ ամենաուժեղ կա-
տալիզատորը ջրածնի իոնն է:

Կարծիք և հայանվել, թե ջրի վերջին հետքերը հեռացնելը նյու-
թից պետք և նկատելի կերպով փոփոխի նրա ֆիզիկական հատկու-
թյունները: Որինակ՝ նշվել և, վոր յեթե ամմոնիումի քլորիդը ինտեն-
սիվ կերպով չորացվի, նրա զիստացումը գոլորշու ֆազում չի կատար-
վի: Սակայն այդ կարծիքները վոչ մի փորձական հաստատում չեն
ոտացել¹⁾:

Եստ կարևոր նշանակություն ունի հետերոգեն կատալիզը, մա-
նավանդ զազային ունակցիաների համար: Ինչպես արդեն նշվեց, ավելի
վաղ ժամանակում հեղինակներից վոմանք, նույնիսկ յենթադրել են,
թե բոլոր զազային ունակցիաները հետերոգեն են: Հետերոգեն կատա-
լիզի սքանչելի որինակ և մետաղների ազդեցությունը սովորական
յերկատոմյա զազերի ատոմների ունակցիայի վրա: Այսպես որինակ, ջրածնի, թթվածնի և ազոտի ատոմները մետաղների
և մետաղական ռժսիդների մակերեսները վրա արագորեն միանում են
յերկատոմյա մոլեկուլների: Ատոմական ջրածնի միջավայրում տեղա-
վորված վորֆրամի լարը տաքանում և մինչև շիկանալը ի հաշիվ ջրա-
ծնի ատոմների ունակցիանցիայի (վերստին միացման) ջերմության:
Այդ տիպի ունակցիաների համար մետաղների՝ վորպես կատալիզատոր-
ների եֆֆեկտիվությունը կարող և պայմանավորվել, գոնե մասամբ լավ
ջերմատարությամբ:

Ինհիբիտորներ (Inhibitors): Զարմանալիորեն շատ
որինակներ գոյություն ունեն, վորտեղ տարբեր նյութերն ազդում են
վորպես բացասական կատալիզատորներ կամ դանդաղեց-
նողներ (ինհիբիտորներ): Ուղիներից մեկը, վորով դանդաղեցնողը
կարող և գործել, կատալիզատորի թուլանավորումն է: Այդ տե-

¹⁾ Rodebuch a Michalek, J. Am. Chem. Soc. 51, 784. (1929)

սակի գործողութեան որինակ և համաձայնաբար, յերկատույն զազերի մոլեկուլներէ ճեղքուած ատոմներէ՝ ելեկտրական պարպումներէ հետեանքով: Պարպումը չոր ջրածնի, ազոտի և թթվածնի մեջ փոքր ճընշումներէ տակ ուղեկցվում և գծային սպեկտրներէ արձակմամբ, ինչ վոր նշում և ազատ ատոմներէ գոյութիւնը: Յեթն դազը արագ կերպով պարպման մարդից դուրս և հանվում, նրա մեջ ազդեն ազատ ատոմներ չեն հայտնաբերվում: Սակայն, յեթն պարպման խողովակը մտնող գազին մի քիչ ջրային գոլորշի ավելացվի, ապա դուրս յեկող գազի մեջ խեղույն յերևան ևն դալիս մեծ քանակութեամբ ազատ ատոմներ: Այդ յերևույթը սովորաբար բացատրում ևն նրանով, վոր խոնավութեան բացակայութեամբ ատոմներն ապակե անոթի պատերէ մակերեսին ռեկոմբինվում ևն, մոլեկուլներ գոյացնելով: Խոնավութեան ներկայութեամբ ապակու մակերեսի վրա ադսորբվում և ջրի մոլեկուլներէ մի շերտ, վորը խափանում և ատոմներէ շփումը կատալիզող մակերեսին:

Յուշց և տրվել, վոր այրման ռեակցիաները շղթայատիպ ռեակցիաներ ևն, ինչպես այդ արդեն կարելի յի յեղրակացնել նրանց պայթիւնի վերածվելու ընդունակութիւնից: Յուշց և տրվել, նույնպես, վոր այրման շատ ռեակցիաներէ դեպքում շղթան կտրվում և ռեակցիական անոթի պատերէ վրա. այդիսով պատը գործում և, վորպես դանդաղեցնող (ինհիբիտոր): Ռեակցիայի դանդաղեցման շատ հետաքերքեր դեպք և անտիդետոնատորներէ, որինակ՝ կապարի տետրա-եթիլի և յերկաթի պենտակարբոնիլի գործողութիւնը: Ածխաջրածիններէ այրումը ներքին այրման շարժիչներում շղթայատիպ ռեակցիա յի: Բարձր սեղմումի մոտորներում հեշտութեամբ ծագում ևն դետոնացիայի ալիքներ, վորոնք մոտոռի կանոնավոր աշխատանքը սաստիկ խախտում ևն: Քիչ առաջ հիշատակված մետաղական միացութիւնները կանխում ևն դետոնացիան: Կարելի յի յենթադրել, թի մետաղներէ այդ միացութիւնները բարձր տեմպերատուրներում քայքայվում ևն գոյացնելով մետաղի նուրբ մասնիկներ: Մետաղի այդ մասնիկները պատում ևն ռեակցիաների շղթան: Թի ինչպես ևն ազդում արդյոք մետաղական մասնիկները այրման ռեակցիայի վրա՝ կատալիտիկ կերպով անոթի պատերէ նման, թի մետաղի մասնիկները քիմիապես ռեակցում ևն շղթայի ակտիվ մասնիկներէ հետ, առ ալժմ հայտնի չի:

Հետեոգեմ ռեակցիաներ: Հետեոգեն կոչվում ևն այն ռեակցիաները, վորոնք տեղի յեն ունենում յերկու ֆազերի բաժանման մակերեսում: Նման ռեակցիաների ամենապարզ որինակները հեղուկ և կարծր մարմիններէ գոլորշիացումն ու՝ կոնդենսումն և: Ավելի բարդ հետեոգեն ռեակցիաների որինակ կարող ևն լինել լուծման պրոցեսները,

բյուրեղացումը և կարծր մարմինների այրումը, III գլխում ասվեց, վար գոլորշիացման և կոնդենսման արագությունները պետք և իրար համասար լինեն, յերբ հեղուկն իր գոլորշու հետ հավասարակշռության մեջ և։ Ընդունեցինք նույնպես, վոր գոլորշու յուրացանչյուր մուկուլը՝ զարնվելով հեղուկի մակերեսին, կոնդենսվում և նրա վրա։ Սակայն այդ յենթադրությունը կարող և ճիշտ լինել միայն իդեալական պայմաններում։ Հեղուկների գոլորշիացման արագության չափման փորձերը վակուումի մեջ, այնպեսի տեմպերատուրներում, վորոնցում գոլորշու ճնշումը մեծ չէ, ցույց են տալիս, վոր գոլորշիացման դիտվող արագությունը թերթական մեծությունից 10^{10} -ով ավելի փոքր կարող և լինել, այն պատճառով, վոր հեղուկի մակերեսին, զանազան կեղտոտություններից զոյացած մի թաղանթ և զանվում։ Համապատասխան նախադրուշական միջոցներ գործադրելով հեղուկի մակերեսին կեղտոտություններ կուտակվելու դեմ, կարելի չե գոլորշիացման արագությունը մոտեցնել թերթականին։ Տված տեմպերատուրում հազեցած գոլորշու ճնշումը չի կարող փոփոխվել, այդ պատճառով կոնդենսման արագությունը, ինչպես և գոլորշիացման արագությունն ակնհայտաբար պետք և զանազանաժան մակերեսային կեղտոտությունների թաղանթի ներկայությունից։ Այդ նշանակում և, վոր մոլեկուլը հարվածելով հեղուկի մակերեսին այն կետերում, վորտեղ նա ծածկված և կեղտոտությունների թաղանթով, չի կոնդենսվում, այլ հետ և մղվում հեղուկի մակերեսից։

Հետևողեն ուսակցիայի արագությունը պետք և կախում ունենա յերկու ֆակտորներից. առաջինը՝ արագությունից, վորով ուսակցիան տեղի չե ունենում մակերեսում։ յերկրորդը՝ այն արագությունից, վորով ուսակցող նյութերը հասնում են մակերեսին, իսկ ուսակցիայի պրոդուկաները հեռանում են մակերեսից։ Ավելի վաղ ժամանակում կարծել են, թե մակերեսի վրա ուսակցիան շատ արագ և զնում այնպես, վոր ուսակցիայի դիտվող արագությունը պետք և սահմանավորեր յերկրորդ ֆակտորը։ Քանի վոր յերկրորդ ֆակտորը հիմնականում դիֆուզիայի պրոցեսն և, ապա ուսակցիայի կարգը պետք և վորոշվեր դիֆուզիայի արագությունն արտահայտող պարզ ձևի հավասարումով։ Գաղային վիճակում և լուծույթներում գտնվող նյութերի համար ժամանակի մեկ միավորի ընթացքում դիֆուզող նյութի քանակությունը համեմատական և կոնցենտրացիայի գրադիենտին դիֆուզիայի ուղղությամբ և, ինչպես այդ մասին մենք ասացինք յերկրորդ գլխում, նա դիֆուզող նյութի մուկուլուլար կշռի ֆունկցիա չէ։ Հոգուտ այդ հայացքի հետևողեն ուսակցիաների մասին՝ փորձական օպացույցները սովորաբար չեն։ Այսպես, որինակ, դիֆուզիայի արա-

գության տեմպերատուրային գործակիցը բավական փոքր է, այն ինչ հետեւողին ռեակցիաների մեծ մասը արագության մեծ տեմպերատուրային գործակից ունենւոյն հետեւողին մասին և խոսուած այն ֆակտոր, վոր նյութերի բյուրեղացումը լուծուլթից վորոշակի և չափելի մեծութիւն ունի, վորը չի կարող վորոշ սահմանից ավելի բարձր լինել, նույնիսկ յեթե ողնել գիֆֆուլիային՝ լուծուլթը խառնելով:

Հետեւողին կատալիզը Մենք բազմիցս կրկնել ենք, վոր զազային ռեակցիաներն ըստ յերևուլթին, մեծ մասամբ հետեւողին պրոցեսներ են, բացի այն դեպքերից, յերբ նրանք ըստ ամենայնի յուրահասուակ պայմաններում են տեղի ունենում: Հետեւողին կատալիզը հիմա զազային ռեակցիաներում գիտվող ամենահետաքրքրական յերևուլթներից մեկն է:

IV գլխում մենք ուշադրութիւն դարձրինք այն բանի վրա, վոր բյուրեղի մակերեսում գտնվող ատոմների և մոլեկուլների ձգողական ուժերը պետք է ավելի քիչ հագեցված լինեն, քան բյուրեղի խորքում գտնվող ատոմները կամ մոլեկուլները, վորոնք ամեն կողմից շրջապատված են հարեան մասնիկներով: Այս հայացքի հիման վրա մենք պետք է սպասենք, վոր զազերի կամ գոլորշիների մոլեկուլները պատահականորեն ընկնելով բյուրեղի մակերեսի վրա, կենթարկվեն այդ ձգողական ուժերի ազդեցութեան, և կազմեն բյուրեղի մակերեսային շերտում գտնվող ատոմների կողմից: Ազատը ված մոլեկուլները մակերեսի վրա պահող ուժերն իրենց մեծութեամբ շատ տարբեր կարող են լինել: Այսպես՝ վալենտական տիպի բյուրեղների դեպքում նրանք իրենց մեծութեամբ պետք է մոտենան վալենտական ուժերին, իսկ մոլեկուլար ցանց ունեցող բյուրեղների դեպքում նրանք մոտ պետք է լինեն Վան-դեր-Վալսյան ուժերին:

Սովորաբար ընդունում են, վոր բյուրեղի մակերեսի մեծ մասը ծածկված է ադսորբված մոլեկուլների շերտով, վորը 1 մոլեկուլի հաստութիւն ունի: Փորձով այդ ապացուցելն այնքան էլ հեշտ չէ, վորովհետեւ, յեթե փորձը կատարվի խիտ բյուրեղի մակերեսի վրա, ապա նրա վրա ադսորբված գազի քանակութիւնը չափազանց փոքր պետք է լինի ճշտութեամբ չափելու համար, իսկ յեթե վորպես ադսորբենտ մեծ մակերես ունենալու նպատակով, ոգտադրածվի ծակոտ կեն մարմին, ինչպես որինակ, փայտի ածուխն է, ապա հարկավոր է սպասել, վոր մակերեսի ներսում ադսորբված շերտի հաստութիւնը 1 մոլեկուլի տրամագծից ավելի կլինի: Բացի այդ՝ մակերեսային լարվածութեան ազդեցութեան տակ ավելի նեղ ծակոտիներում ադսորբված գոլորշիները կարող են հեղուկի վերածվել:

Լենդվուլտի ազատըցիայի քննարկման Լենդվուլտը ընդունում է, վոր կարծիք մարմնի մակերևան արտասովոր կերպով ուժեղ հակում ունի իր մակերևսի վրա ազատըցված գազի մոնոմոլեկուլար շերտ պահելու Լնդ-հակառակը մոլեկուլների մի յերկրորդ շերտ պահելու հակումը, ըստ Լենդվուլտի այնքան փոքր է, վոր նրա գոյությունը կարելի չէ բոլորովին արհամարհել։ Այդ յենթադրություններից յեկնելով, կարելի չէ մի հարաբերություն արտածել՝ գազով ծածկված մակերևսի համեմատական մեծության և նրա ճնշման միջև։ Յնթե Θ ընդհանուր մակերևսի այն մասն է, վորն ազատըցված մոլեկուլներով ծածկված է, ապա գազի մակերևսից դուրսիցնալու արագությունը R_1 -ը պետք է ուղիղ համեմատական լինի Θ -ին՝

$$R_1 = k_1 \Theta, \quad (46)$$

կոնդենսացիայի արագությունը՝ R_2 պետք է համեմատական լինի գազի ճնշման և ազատ մակերևսի մեծությանը, այսինքն $(1 - \Theta)$ -ին։

Այստեղից՝

$$R_2 = k_2 p (1 - \Theta), \quad (47)$$

Հավասարակշռության մեջ այդ յերկու մեծությունները միմյանց հավասար պետք է լինեն. այդ պատճառով՝

$$k_1 \Theta = k_2 p (1 - \Theta), \quad (48)$$

վորտեղից՝

$$\Theta = \frac{k_2 p}{k_1 + k_2 p}. \quad (49)$$

Փոքր ճնշումների դեպքում (49) հավասարումը դառնում է՝

$$\Theta = \frac{k_2 p}{k_1}, \quad (50)$$

Բարձր ճնշումների տակ Θ -ն ձգտում է մի սահմանային նշանակության, վորը հավասար է մեկի։ Քանի վոր փոքր ճնշումների տակ Θ -ն համեմատական է p -ի առաջին աստիճանին, իսկ մեծ ճնշումների տակ p -ի դերոտ աստիճանին, մենք կարող ենք սպասել, վոր միջին մեծության ճնշումների տակ, նա պետք է համեմատական լինի ճնշման մի կոտորակային աստիճանի։ Այդ կշռադատումները կարող են թեորեական հիմք ծառայել Ֆրոյնդլիխի՝ ազատըցիայի իզոթերմի հավասարման համար։

$$\Theta = kp^n, \quad (51)$$

¹⁾ Պոլանի (Polanyi) ազատըցիայի մի քիչ տարբեր թեորեա յե աշխ. Zeit. für phys. Chem 132, 321 (1928),

վորում Ա-ը փոփոխվում է 0,5-ից մինչև 0,1 սահմաններում: Աղսորբ-
ցիայի իզոթերմի հավասարումը ստուգվել է շատ զեպքերում: Նման
հարաբերությունները կարող են արդարացվել միայն ճնշումների փոքր
ինտերվալների համար, վորովհետև Լինգմյուրի դատողությունների
համաձայն՝ Ա-ը չի կարող հաստատուն մեծություն լինել:

Անսերգելի ուսկցիվաների արագությունը Յեթե զազային ուսկ-
ցիան միայն անոթի պատերի վրա չեղում է աղսորբցիան մեծ չե,
ապա (50) հավասարման համաձայն ուսկցիայի արագությունը հա-
մեմատական պետք է լինի ուսկցող նյութերի ճնշման: Նման զեպք
է ներկայացնում ֆոսֆորաթանի քայքայման ուսկցիան, վորը, ինչ-
պես այդ հաստատված է յեղել, առաջին կարգի ուսկցիա չե:

Սումմար պրոցեսը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով.



Նմանապես Հինշելվուդը գտել է, վոր յողաջրածնի ջերմական քայքա-
յումը պատինի վրա առաջին կարգի ուսկցիա չե, Թեև նույն ուսկ-
ցիան հոմոգեն պայմաններում ինչպես այդ ցույց տրվեց առաջ սույն
գլխում, յերկրորդ կարգի չե: Հազիվ Թե անհրաժեշտություն լինի նշել,
վոր մակերեսում տեղի ունեցող ուսկցիաների մեխանիզմը պետք է
արմատապես տարբեր լինի զազային ֆազում տեղի ունեցող նույն
ուսկցիայի մեխանիզմից:

Այն զեպքերում, յերբ աղսորբցիան մեծ է ($\Theta = 1$), ուսկցիայի
արագությունը ճնշումից կախված չպետք է լինի: Ջերմ կարգի այդ-
պիսի ուսկցիաներ դիտել են Հինշելվուդը և իր աշխատակիցները: Հե-
տերոգեն ուսկցիաները, միջանկյալ զեպքերի համար, վորոնք վերը
հիշատակված սահմանների միջև են գտնվում, վորոշակի կարգ չունեն:
Վերջինս արտահայտվում է կոտորակային թվով:

Աղսորբցիայի յեվ տեխնիկական մեխանիզմը Լինգմյուրը գտնում
է, վոր յերբ թթվածինը վորֆրամի վրա աղսորբվում է, թթվածնի և
վորֆրամի ատոմների միջև ծագում է մի կապ, վորը նույն բնույթն
ունի, ինչ վոր վալենտական կապը:



Բացահայտորեն այդ աղսորբված չերտը պետք է շատ կայուն լի-
նի, ինչ վոր ապացուցվում է փորձով: Մյուս կողմից Լինգմյուրը գրո-
շում է, վոր յեթե մակերեսը լրիվ կերպով ծածկված չե (Θ -ն 1-ից
պակաս է), ապա աղսորբված ատոմները կամ մոլեկուլները կարող են
եղի ֆֆոուզել մակերեսով այնպես, ինչպես յեթե նրանք
յերկշափ դադեր լինեյին: Այդ պատճառով մետաղի մակերեսը,
կարծես ծածկված է բծերով, վորոնք ներկայացնում են ծածկված և

ազատ մարզերու Լենգմյուսըն ընդունում ե, վոր յերբ ջրածնի մթնոլորտում տաքացնելու միջոցով վոլֆրամի լարից թթվածինը հեռացվում ե, ռեակցիան ջրածնի և թթվածնի միջև սկսվում ե ծածկված մարզերի ծայրերից։ Այդ պատկերը համապատասխանում ե այն պրոցեսին, վորը մենք ունեյինք կարծր մարմնի, որինակ, կալցիումի կարբոնատի դիսսոցման հալմասարակչության դեպքում։ Յեթն ամիսածնի բիոքսիդի մոլեկուլները կարողանային գոլորշիանալ կալցիումի կարբոնատի բյուրեղի մակերեսի տմեն մի տեղից, և յեթն նրանք կարողանային կոնգենսվել կալցիումի ոքսիդի բյուրեղի մակերեսի տմեն մի կետում, ապա հալմասարակչության դեպքում այդ յերկու կարծր ֆազերի մակերեսների միջև պետք ե վորոշակի հարաբերություն հաստատվելու։ Սակայն մենք դիտենք, վոր հալմասարակչությունը կախում չունի այդ յերկու ֆազերի մակերեսների հարաբերությունից, հետևաբար կալցիումի կարբոնատի դիսսոցումը և ամիսածնի բիոքսիդի ռեկոմբինումը (վերստին միացումը) կալցիումի ոքսիդի հետ պետք ե միայն կարծր ֆազերի անջատման սահմանի կամ մակերեսի վրա կատարվեն։

Կարծր մակերեսներով պատճառված ակտիվացման մեխանիզմը հեշտ ե պատկերացնելու Մենք պետք ե ընդունենք, վոր զադային ֆազում կատարվող ակտիվացման մեջ մոլեկուլը մասամբ դիսսոցվում ե։ Այս դիսսոցումը համարելի քանակությամբ եններգիա յն պահանջում, վորը պետք ե ձևոք բերվի ընդհարումների միջոցով, ուրիշ մոլեկուլների հետ, կամ մի վորևե ֆոտոքիմիական պրոցեսով։ Մյուս կողմից մոլեկուլների ազդորդցիան կարծր մակերեսների վրա կարող ե տեղի ունենալ առանց եններգիայի մուծման. վորոշ դեպքերում այդ պրոցեսը նույնիսկ եղողթեմիկ կարող ե լինել։ Ազդորդվելիս՝ մոլեկուլը մասնակի կերպով դիսսոցվում ե և այդ պատճառով նա կարող ե ռեակցելու վրճակում դառնալ։ Իհարկե հարկավոր ե նկատի ունենալ, վոր յեթն մոլեկուլը մակերեսի վրա չափազանց ամուր ե ըռնվում՝ նա ռեակցելու ավելի փոքր ունակություն կարող ե ունենալ, քան ազատ վրճակում։

Ֆազերի ամեհացումը փոքր ճնշումների տակ՝ օրկացրած լարի ոգնությամբ (Լենգմյուսըն¹⁾) մեծ թվով փորձեր ե կատարել, վորոնք վերաբերում են գազերի անհետացմանը (clean up) ապակե կոլբայում, վոլֆրամի շիկացրած լարի միջոցով։ Միակ ռեակցիան, վորը կարող ե կատարվել ջրածնի այդպիսի մշակման դեպքում, այն ե՝ վոր ջրածինը լարի մակերեսի վրա դիսսոցվում ե ատոմների։ Այդ ատոմները հետո ընկնում են կոլբայի մակերեսին, վորտեղ նրանք և ազդորդվում են ապակու վրա։

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 35. 931. (1913).

Թթվածնի ունակցիան ավելի բարձր է Ցեթե լարի տեմպերատու-
րը 1200°-ից բարձր է և թթվածնի ճնշումն 0,02 մմ-ից չի անց-
նում, լարը մնում է շիկացած, իսկ սրվակի մակերեսի վրա նըս-
տում է վոլֆրամի ոքսիդը՝ WO_3 ։ Ռեակցիայի արագությունը հա-
մեմատական է թթվածնի ճնշմանը և լարի մակերեսին։ Ռեակցիան տեմ-
պերատուրային դրական գործակից ունի։ Լենգմյուրը այդ ունակցիայի
մեխանիզմը բացատրում է հետևյալ կերպ։ Լարը ծածկված է թթվա-
ծնի ատոմների մոնոմոլեկուլար շերտով։ ատոմները կախված են վոլ-
ֆրամի հետ նախորդ պարագրաֆում բերած սխեմայով։ Վոլֆրամի յու-
րաքանչյուր ատոմը պահում է թթվածնի 1 ատոմ։ Լարի մակերեսի
վրա կապած թթվածնի մոլեկուլները ունակցում են հետևյալ սխեմայով.



WO_3 -ի մոլեկուլները լարի վրայից սուրլիմում են և իջնում կոլբայի
պատերի վրա։

Ռեակցիայի բացատրությունն ավելի դժվար է ազոտի դեպքում։
Ըստ Լենգմյուրի, յեթե ազոտի ճնշումը մի վորոշ մեծությունից ավելի
փոքր է, ապա ընթացող պրոցեսը ազոտի ճնշումից անկախ է և Այդ
պրոցեսը վորոշվում է միայն այն արագությամբ, վորով վոլֆրամը
գոլորշիանում է լարից։ Գոյացած պրոդուկտը WN_3 -ն է, վոր և նստում
է անոթի պատերի վրա։ Լենգմյուրի բացատրությունն այն է, թե
մինչև այն մոմենտը, յերբ ազոտի ճնշումը դեռ այնքան փոքր չէ,
վորպեսզի վոլֆրամի ատոմն առանց ընդհարվելու կարողանա անոթի
պատին հասնել, վոլֆրամի յուրաքանչյուր ատոմը ունակցում է ազոտի
1 մոլեկուլի հետ հետևյալ հավասարմամբ՝



Սա հոմոգեն ունակցիա չէ, վորն ըստ յերևույթին իր գոյությամբ
խախտում է այն կանոնը, (եջ 153), ըստ վորի կոնդենսման բիմոլեկու-
լար ունակցիաներն անհնարին են։

Մակերեսների ակտիվացումը։ Վորպեսզի մի նյութ հետերոգեն գա-
զային ունակցիաների համար ակտիվ կատալիզատոր լինի, ցանկալի
չէ վոր նա լավ դարգացած մակերես ունենա։ Այդ պատճառով
իսկ այնպիսի նյութեր, ինչպիսին փայտի ածուխը, սիլիկատները և մա-
սամբ ուղղակիված մետաղների ոքսիդներն են, վորոշ ունակցիաների
վերաբերմամբ կատալիտիկ մեծ ակտիվություն են ցուցաբերում։

Գոյություն ունեն այնպիսի նյութեր, վորոնք ամեն տեսակի
ունակցիաների վրա կատալիտիկ ազդեցություն ունենան։ Մի մակե-
րես, վորի վրա մի ունակցիա կատալիզվում է, կարող է բոլորովին
ինչրտ լինել մյուս ունակցիաների վերաբերմամբ։ Կատալիտիկ ակտի-

վացման այդ սպեցիֆիզմը ցույց է տալիս, վոր նյութը կատալի-
տիկ հատկութիւն ունենալու համար, բացի դարգացած մակերեսից,
մի այլ հատկութիւն ևս պետք է ունենայ:

Յերբ կարծիք նյութը պատրաստվում է նրբորեն մանրացված վի-
ճակում, մակերեսի վրա կեցած ատոմներից շատերը մասնակի կերպով
են կապված լինում իրենց հարեանների հետ: Այդ բանի հետևանքով
նրանց մեջ վոչ լիովին ոգտագործված վալենտական ուժեր են մնում,
վորոնք և կարող են ազդորդել և ակտիվացնել միայն վորոշ ակտի-
մոլեկուլներ: Այսպես որինակ, մասամբ ռեզուցված մետաղների ռե-
սիդները ակտիվ կատալիզատորներ են ռեզիդացման և ռեզուցման
ռեակցիաների համար: Առանձնահատուկ ակտիվութիւն ունեն տուր-
բեր մետաղների ռեզիդների խառնուրդները, վորովհետև այդ դեպքում
մասնակիորեն ազատ ատոմների թիվը աճում է: Մի քանի մետաղների
ռեզիդների, որինակ, պղնձի և նիկելի ռեզիդների կատալիտիկ ակտի-
վութիւնը ռեզիդացման և ռեզուցման ռեակցիաների վերաբերմամբ
ուսումնասիրել են Թեյլորը և Նրա աշխատակիցները¹⁾: Նրանք պատ-
րաստել են ռեզիդների մի խառնուրդ, վորն առավելագույն ածխածնի
ռեզիդն ռեզիդացնելու սպեցիֆիկ առանձնահատկութիւն է ունեցել,
նույնիսկ մեծ քանակութեամբ ջրածնի ներկայութեամբ:

Հիշյալ ակտիվ կատալիզատորների պատրաստումը բավական նուրբ
ոպերացիա չէ, վորովհետև մաքրմալ ակտիվութիւնը միայն վորոշ
պայմաններում է ստացվում: Ամենամեծ զգալութիւնն ըստ յերևույ-
թին, կատալիզատորը չափավոր ակտիվ դարձնելու խնդիրն է: Յեթե
յերևույթները կամ ռեակցիայի պրոդուկտները չափազանց ուժեղ
կերպով են ազդորդում կատալիզատորի կողմից, ապա ռեակցիան
այդպիսի կատալիզատորի վրա կարող է ընթանալ վոչ ավելի լավ, քան
այն դեպքում, յեթե նրանք ամենևին չեն ազդորդում:

Վերը նկարագրված ակտիվ կատալիզատորները շատ թե քիչ ամորֆ
վիճակում են գտնվում: Ապակին, վորն ակնհայտաբար ամորֆ է և
այդ պատճառով ծակոտկեն է, բացառիկ ազդորդիւն ընդունակութիւն
և յերևան բերում ջրի վերաբերմամբ: Յեթե ապակին յերկար ժամա-
նակ տաքացվում է վակուումի մեջ, նա վերջ է վերջո ամբողջ ազդոր-
ւած ջուրը դուրս է տալիս և դրանից հետո նրա մակերեսը, ինչպես
իր բաղադրութեամբ, այնպես էլ իր ծակոտկենութեամբ սիլիկատիկ
նման կլինի: Այդ պատճառով դարմանալի չէ, վոր այդպիսի մակերեսը
կատալիտիկ մեծ ակտիվութիւն է ցուցաբերում մոլեկուլն ատոմների
գիսսոցելու և ատոմները ռեզիմրինելու ռեակցիաների նկատմամբ,
ինչպես այդ դիտվում է որինակ՝ ջրածնի վերաբերմամբ: Հաժանորեն

1) Treatise on Physical Chemistry.

հենց այդ պատճառով, վոր ապակին ամորֆ է, յողի և ջրածնի ատոմները հեշտությամբ թափանցում են նրա մեջ, Ապակու այդպիսի հագեցումը ջրածնով և յողով վաղ թե ուշ բերում է այն (ապակին) դեգրենտացիայի և քայքայման:

Կարող ե գարմանալի թվալ, թե ինչու ապակին այդքան հարմար մատերիալ է վակուումի գործիքներ պատրաստելու համար, յեթե նա այդ չափով ծակոտկեն է: Պատասխանն ըստ յերևութին այն է, վոր նրա ծակոտիները փոքր են, այդ պատճառով զաղերի դիֆֆուզիայի արագությունն ապակու միջով չափազանց փոքր է վակուումի վրա ազդելու համար: Փոքր տրամագիծ ունեցող անցքերի մասին արած յենթադրությունը բացատրում է նաև այն, թե ինչու ադսորբված կամ արսորբված (կլանված) ջուրը ապակու մակերեսից հեռացնելու համար այդքան յերկարատև տաքացում է պահանջվում: Բյուրեղային նյութն, որինակ մետաղը, պետք է ավելի քիչ ծակոտկեն լինի, յեթե միայն առանձին բյուրեղների միջև, վորոնցից մետաղը բաղկացած է (IX դիւ.), դատարկություններ կամ ճեղքեր չեն մնում:

Ակտիվացրած ածուխը ծակոտկեն նյութերից ամենահետաքրքրական որինակներից մեկն է: Փայտի ածուխը հսկայական քանակությամբ զաղ կարող է կլանել, մանավանդ, յերբ նա ցրտացված է մինչև մի տեմպերատուրը, վորը մոտ է զազի կոնդենսման տեմպերատուրին: Այսպես, որինակ, հեղուկ ողում ցրտացրած փայտի ածուխի միջոցով կարելի չէ շատ լավ վակուում ստանալ: Եվակուացիայի յենթակա գործիքը հաճախ ուժտում են փոքրիկ կոլրով, վորն ակտիվացրած ածուխով լցված է լինում: Պոմպի ոգնությամբ զաղի մեծ մասը գործիքի միջից հեռացնելուց հետո, պոմպի հետ միացնող շողովակը զոգելով փակում են և կոլրը ածուխով հանգերձ հեղուկ ողով ցրտացնում: Ակտիվացրած ածուխը, նույնիակ հեղուկ ողով ցրտացնելիս նկատելի քանակությամբ հեղում է ջրածին չի կլանում: Ակտիվացրած ածուխը շատ զաղերի վերաբերմամբ սպեցիֆիկ կերպով է պահում իրեն: Հատկապես հետաքրքրական է նրա վերաբերմունքը թթվածնին, յերբ ակտիվացրած ածուխի կլանած թթվածինը ածուխից հեռացնում են, դուրս է գալիս մասամբ վորպես մոլեկուլար թթվածին և մասամբ կապված վիճակում, վորպես ածխածնի ոքսիդ և ածխածնի բիոքսիդ: Ակտիվ ածուխի վրա թթվածնի ադսորբցիայի ջերմության չափումները տալիս են մոտ 200,000 կալ. մեկ մոլի համար: Այդպիսով ադսորբցիայի ջերմությունը ավելի քան յերկու անգամ այրման ջերմությունը գերազանցում է: Այդքան մեծ ջերմական էֆֆեկտը կարելի չէ բացատրել, յեթե յենթադրենք, վոր ատոմները ածուխի մակերեսի վրա միմյանց հետ գրեթե կապված չեն, և այդ պատճառով նրանք իրենց այնպես են պահում, ինչպես կապահային, յեթե նրանք զազային վի-

հակում դառնվելիս լինելին: Ածուխի գոլորշու այրման ջերմությունը պետք է կարծր ածուխի այրման ջերմությունից ավելի լինի, մի քանակությամբ, վորը հավասար է նրա գոլորշիացման ջերմության: Ածխածնի գոլորշիացման ջերմությունը հավանաբար մոտ է 200,000 կալ.-ի, մեկ մոլի համար:

Ջրածնի գերբարձության յերևույթը մետաղական ելեկտրոդների վրա, վոր XI գլխում քննվեց, մի որինակ է հետերոգեն կատալիզի, յերբ գազն ու լուծույթը գիպման մեջ են կարծր մարմնի հետ: Կարծր մարմինների կատալիտիկ գործողությանը լուծույթներում շատ ասնչությամբ նման է գազերի մեջ նրանց ցույց տված գործողության, վոր մենք վերը քննարկեցինք: Սակայն մինչև այժմ շատ քիչ բան գիտենք լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների մեխանիզմի մասին:

Ռեակցիայի արագության անալիտիկական գործակիցը Սոլորաբար քիմիական ռեակցիաների արագությունն ուժեղ կերպով փոփոխվում է տեմպերատուրի հետ: Տեմպերատուրը 10° բարձրացնելուց ռեակցիայի արագությունը սովորաբար աճում է 2—4 անգամ:

Շատ հազվադեպ դեպքերում ռեակցիայի արագության տեմպերատուրային գործակիցը բացասական է լինում: Այդպիսի ռեակցիաների մի որինակ է ազոտի բիքսիդի զոյացումը, վորը մենք արդեն վերը հիշեցինք:

Աղյուսակ 22. Արագության կոնստանտի՝ K -ի նշանակությունը ազոտի բիքսիդի համար զամպան անալիտիկականներում¹⁾

Տեմպերատուրը $^{\circ}\text{C}$ -ով	$K \cdot 10^3$	Տեմպերատուրը $^{\circ}\text{C}$ -ով	$K \cdot 10^3$
65	487	35	13.5
55	150	25	3.46
45	49.8	0	0.0787

Արրենիուսը ցույց է տվել, վոր տեմպերատուրի ազդեցությունը K -ի (ռեակցիայի արագության կոնստանտի) վրա սովորաբար կարելի է արտահայտել հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{a}{T^2} \quad (55)$$

Դարձելի ռեակցիաների համար (55) հավասարումը դառնում է՝

$$\frac{d \ln K_2}{dT} - \frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{a_2 - a_1}{T^2} \quad (56)$$

Բայց V գլխ. (57) հավասարման համաձայն՝

¹⁾ Daniels & Johnston, J. Am. Chem. Soc. 43, 53 (1921).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

վորակող ΔH յերանյութերի և ուսկցիայի պրոդուկտների շերտ պարունակությամբ տարբերություներն են:

Ուստի մենք կարող ենք գրել՝

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_2 - Q_1}{RT^2}, \quad (57)$$

հավասարեցնելով a_1 և a_2 , համապատասխանորեն, Q_1/R և Q_2/R -ին:

Առաջուց կարելի չի նախատեսել, վոր (56) հավասարումը համաձայն կլինի թերմոդինամիկայի որոշումների հետ: Սակայն այդ համաձայնություները ինքնին դեռ չի ապացուցում նրա ճիշտ լինելը, վորովհետև կարելի չի ընտրել այլ հավասարումներ, վորոնք նույնչափ լավ համաձայն կլինեն:

Ակնիվացմամբ քեմուսթյուներ, Կինետիկ թեորիան ցույց է տալիս, վոր (57) հավասարման մեջ յեղած Q_1 և Q_2 մեծություներին կարելի չի կոնկրետ իմաստ տալ: Ինչպես այդ մասին մենք արդեն առաջ ասացինք, վորպեսզի մոլեկուլը կարողանա ուսկցել, նա նախապես ազատ է վազման և ներգրիտ պետք է ձեռք բերի: Այդ արդարացի չի յեթե վոչ բոլոր ուսկցիաների, դոնե նրանց մեծ մասի համար: Մոլեկուլն ազատիվացնելու համար անհրաժեշտ է նրան մի վորոշ միջինմումից վոչ պակաս ենեղգիա հաղորդել: Քննարկենք հոմոգեն բիմոլեկուլար մի ուսկցիա, վորը պատկանում է (13) հավասարումով ներկայացվող ախիւն: Ընդհարումների թիվը մեկ վայրկյանում 1 սմ.³-ում արվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$2N_1N_2\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2\sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}}\sqrt{2\pi RT}$$

վորակող N_1 և N_2 մոլեկուլների թիվն է 1 սմ.³-ում σ_1 և σ_2 եֆֆեկտիվ տրամագծերն են, իսկ M_1 և M_2 ՝ տոաջին և համապատասխանորեն, յերկրորդ գազերի մոլեկուլար կշիւները: Այն ընդհարումների թիվը, վորոնք դեպքում ընդհարվող մոլեկուլների կինետիկ ենեղգիան գերազանցում է z_0 մեծությամբ՝ այսպես կոչված կրիտիկական մեծությամբ, հավասար է՝

$$n\left(1 + \frac{z_0}{kT}\right)e^{-\frac{z_0}{kT}}$$

վորակող n ընդհարումների¹⁾ ընդհանուր թիվն է Կարելի չի յենթա-

¹⁾ Այստեղ նույնպես և (58) և (59) հավասարումների մեջ k և T մեծություներն արտադրյալը (kT) ներկայացնում է գազային մոլեկուլար կոնստանտ:

դրել, թե ուսակցիայի արագության կոնստանտը՝ K_1 համեմատական է ակտիվ ընդհարումների թվին.

$$K_1 \sim e^{-\frac{z_0}{kT}}. \quad (58)$$

Այստեղից՝

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = + \frac{z_0}{kT^2}. \quad (59)$$

Այսպիսով մենք տեսնում ենք, Վոր z_0 մեծությունը կարելի չե նույնացնել եներգիային, վոր պետք է ունենան մոլեկուլները (մեկ մոլի համար հաշված), վորպեսզի ակտիվացան այն աստիճան, վոր կարողանան ուսակցիայի մեջ մտնել:

Արբենիուսի հավասարումը սովորաբար այս ձևով են գրում.

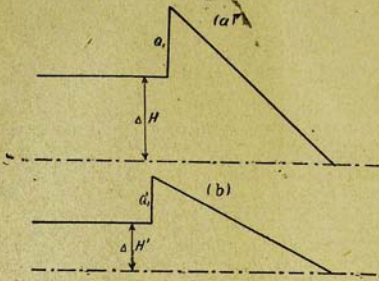
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \quad (60)$$

վորտեղ Q ակտիվացման ջերմությունն է մեկ մոլի համար: Արբենիուսը կիրառել է իր հավասարումը լուծույթում ընթացող՝ յեղեղնի շաքարի ինվերսիային: Այդ ուսակցիայի դեպքում դժվար է շատ թեքիչ պատկերացնել, թե ինչպիսի վիճակում պետք է գտնվեն ակտիվ մոլեկուլները: Իսկ գազային ուսակցիաների դեպքում մոլեկուլների ակտիվացումը կարելի չե պատկերացնել վորպես մասնակի կամ լրիվ դիսսոցում: Ատոմների և մոլեկուլների ակտիվացման պրոցեսի ավելի մանրագնինքն ըննությունը հետաձգում ենք մինչև XVII գլ: Սույն գլխի սկզբում ցույց տրվեց, վոր լուծույթներում ընթացող իոնական ուսակցիաներն ամենակին ակտիվացման եներգիայի կարիք չունեն:

z_0 մեծությունը այն միևիմալ եներգիան է, վորը պետք է ունենան ատոմները կամ մոլեկուլները, վորպեսզի կարողանան ուսակցել: Յերբեմն այդ մեծությունը կոչում են կրիտիկական եներգիա:

Սովորաբար ակտիվացման պրոցեսում մոլեկուլների ձևը բերած եներգիան վորոշ չափով գերազանցում է անհրաժեշտ միևիմալ մեծությունը: Այդ պատճառով ակտիվացման եներգիան մեծ մասամբ հավասար չե կրիտիկական եներգիային: Ակտիվացման եներգիայի իմաստը եզրութերմիկ ուսակցիաների համար ցուցադրում է նկ. 88, a գլխադրամը: 88 նկ. b-ն ցույց է տալիս ակտիվացման եներգիայի հնարավոր նվազումը՝ մոլեկուլների կարծր մակերեսների վրա ադսորբվելու դեպքում: Բոլոր ընդհարումների ընդհանուր թիվը առ մեկ եֆֆեկտիվ ընդհարումը, այսինքն, այնպիսի ընդհարումը, վորի հետևանքով ուսակցիա չե տեղի ունենում, կարող է չափազանց մեծ լինել: Պարզ է, վոր բացի մոլեկուլի եներգիայի պաշարի մեծությունից

ռեակցիայի հնարավոր լինելը պայմանավորվում է և այլ ֆակտորներով: Այդպիսի ֆակտորներից մեկը անկասկած ընդհարվող մոլեկուլների փոխադարձ ուժի ենթասցիան է: Հավանորեն տեմպերատուրի բարձրացումը պետք է ազդի միայն ընդհարվող մոլեկուլների էներգիայի վրա, այդ պատճառով ակտիվացման էներգիան հաշվելու համար (59) հավասարումը ավելի պիտանի չե քան (58) հավասարումը: Չպետք է մոռանալ նույնպես, զոր այն դեպքերը, զորտեղ միլիոն հարվածներից միայն մեկն է բերում ռեակցիայի, չեն կարող բացատրել ամեն-



Նկ. 88. Ակտիվացման էներգիան

նայն վորոշությամբ: Այսպես որինակ, հնարավոր է, զոր եֆֆեկտիվ ընդհարումներում պետք է մասնակցեն և ոտար մոլեկուլներ (որինակ H_2O), զորոնք խառնուրդներում շատ փոքր քանակություններով ներկա չեն լինում: Այդպիսի հանգամանքներում շատ դժվար է քիմիական ռեակցիայի իսկական մեխանիզմը ամենայն վստահությամբ վորոշել:

Վերը բերած արտահայտությունը ակտիվ ընդհարումների համար միայն առաջընթաց շարժման էներգիան է հաշվի առնում, բայց պտուտային և ճոճման էներգիաները հաշվի չեն առնում: Անկասկած էներգիայի այդ վերջին ձևը ամենամեծ նշանակությունն ունի մոլեկուլների միջև ընթացող ռեակցիաներում: Սակայն ներկա ժամանակում մենք դեռ շատ քիչ բան գիտենք այն պայմանների մասին, զորոնց

Բնակչի-	Մոսկովյանի թիվը կլանված հառ- գայթման առ մեկ ժամանակ		Բնակչի-	Մոսկովյանի թիվը կլանված հառ- գայթման առ մեկ ժամանակ	
$3O_2=2O_3$	1		$2H_2O_2=2H_2O+O_2$	10^3	
$2NH_3=N_2+3H_2$	0,25		$CO+Cl_2=COCl_2$	10^3	
$H_2+Cl_2=2HCl$	10^3		$2HJ=H_2+J_2$	2	
$2O_3=3O_2$	0,28		$2HBr=H_2+Br_2$	2	

Հռոսիական և ռուսացիական բնականությունը Գրոսհուս-Գրոս-պերի որենքն ասում է, Վոր միայն ռուսացիայի մեջ մասնակցող նյութերի կլանած լույսը կարող է ֆոտոքիմիական ռեակցիա առաջ բերելու և ամբողջականությամբ ելույթ ունենալ, Վոր հոմոգեն միջավայրի կլանած հառագայթման ենթադրության քանակը հավասար է

$$I=I_0e^{\beta x}, \quad (61)$$

վորտեղ I և I_0 լույսի ինտենսիվությունն է մինչև կլանող միջավայրից անցնելը և անցնելուց հետո, β լույսի տեսակաբար կլանման գործակիցն է աված հառագայթման համար և x —շերտի հաստությունն է: Յեթն լույսի կլանման գործակիցը համեմատական է ներկա գտնվող նյութերից վորտե մեկի կոնցենտրացիային, ապա ամբողջականությամբ փոխվում է Բերի որենքի՝

$$I=I_0e^{-\alpha x}, \quad (62)$$

վորտեղ α կոնցենտրացիան է, իսկ α հաստատուն մեծություն է: Յեթն αx փոքր է, ապա

$$\frac{I}{I_0}=1-\alpha x, \quad (63)$$

Այդ հավասարումը ցույց է տալիս, Վոր լույսի ընդհանուր քանակից կլանված մասը համեմատական է կլանող կոմպոնենտների քանակին, վորի միջով լույսն անցնում է:

Այնպիսի որենքից կարելի չէ յեղրակացնել, վոր գոյություն ունի ֆոտոքիմիական գործողություն չմեջ, այսինքն՝ ֆոսֆորական ռեակցիան կարող է ծագել միայն այն դեպքում, յերե լույսի հառագայթումը մի միմիայն մեծաբյուրեղյա պակաս չէ: XVII գլխում մենք կատեսնենք, վոր ֆոտոքիմիական ռեակցիա առաջացող լույսի հառագայթման համար կարող է գոյություն ունենալ նաև վերին սահման:

Ջերմական ճառագայթում Ամբափառացիկ մարմինը, վոր լիովին կլանում է բոլոր նմաբոլոր հառագայթումների հառագայթումը, կոչվում

և բացարձակ սև մատմիմ: Յեթև մենք մի տարածություն ունենք, վորը բոլոր կողմերից շրջապատված է բացարձակ սև մարմնից պատ-
րաստված պատերով, և յեթև նրա տեմպերատուրը հաստատուն է և
բոլոր կետերում միահավասար, ապա ճառագայթման և այդ տարա-
ծությունը պարփակող պատերի միջև պետք է հաստատվի հավասա-
րակշռություն: Քանի վոր տեմպերատուրը միշտ միահավասար պետք
է մնա բոլոր կետերում, ապա այստեղից ըզխում է, վոր եներգիայի
այն քանակությունը, վոր մակերեսի մեկ միավորը ժամանակի մեկ
միավորի ընթացքում արձակում է ճառագայթման ձևով, պետք է հավա-
սար լինի ճառագայթման եներգիայի այն քանակին, վորը ժամանակի
մեկ միավորում պատի 1 սմ.²-ը կլանում է: Սա՝ ջերմակալի հավա-
սարակշռության որենքն է: Հիմա, յեթև վերը նշած փակ տա-
րածության մեջ մենք մի անթափանցիկ մարմին տեղավորենք, ապա
ջերմակալի հավասարակշռության որենքի համաձայն այդ մարմինը ևս
պետք է եներգիա արձակի ճառագայթման ձևով՝ նույն արագությամբ,
ինչ արագությամբ նա եներգիան կլանում է: Հակառակ դեպքում նա
չէր կարող պահել այն տեմպերատուրը, վորը պատերն ունենա: Յեն-
թադրենք, այնուհետև, թե փակ տարածության մեջ մտցրած մարմինը
բացարձակ սև է, այլ նա կլանում է իր վրա ընկնող ճառագայթի
միայն վորոշ մասը: Այդ մասը նշանակենք A: Յեթև [—ով նշանակենք
ժամանակի մեկ միավորի ընթացքում պատի վորես տեղում մակերեսի
մեկ միավորի վրա ընկած ճառագայթման եներգիայի քանակը, իսկ
E՝ անթափանցիկ մարմնի մակերեսի մեկ միավորից ժամանակի մեկ
միավորի ընթացքում արձակված ճառագայթման եներգիայի քանակը,
ապա մենք կստանանք հիշելահոֆի որենքը.

$$\frac{E}{A} = I, \quad (64)$$

Անթափանցիկ մարմնի արձակման ունակությունը բաժանած նրա
կլանման ունակության վրա, հավասար է բացարձակ սև մարմնի ար-
ձակման ունակության՝ J: Վոր այդ հավասարումը բավարարում է ջեր-
մական փոխանակման որենքին, ցույց է տալիս հետևյալ դատողությու-
նը: Անթափանցիկ մարմինը պետք է անդրադարձնի իր չկլանած ամբողջ
եներգիան: Անթափանցիկ մարմնի մակերեսի մեկ միավորի վրա ժամա-
նակի մեկ միավորում ընկած լրիվ եներգիան հավասար է J: Անթա-
փանցիկ մարմնի արձակած լրիվ եներգիան պետք է հավասար լինի՝

$$E + (1 - A)I, \quad (65)$$

Իսկ ըստ (64) հավասարման՝

$$E + (1 - A)I = I,$$

ճառագայթման խտությունը (եներգիան ծավալի մեկ միավորի
մեջ) միայն տեմպերատուրի ֆունկցիա չէ և կախում չունի պատերի

մեջ կարենոր դեր ե կատարում ժելատինը: Յերբ մեկ ատոմ մետաղա-
կան արծաթ ե անջատվում, պետք ե 1 ատոմ բրոմ ազատվի: Այդ
պրոցեսը տեղի յե ունենում միայն վորոշ տեսակի ժելատինի մեջ, ե
գտնում են, վոր ժելատինի բրոմ կապելու հատկությունը պայմանա-
վորվում ե նրա մեջ ծծմբի միացությունների հետքերի ներկայու-
թյամբ:

Հառահեղների զացիտ: Արդեն վաղուց ե գտնված, վոր լուսա-
նկարչական թիթեղները կարելի յե սինսիբիլի ե, այսինքն զգայու-
նացնել, կարժիբ ե կանաչ լույսերի հանդեպ, յեթե նրանք մշակվեն
վորոշ ներկերով: Սինսիբիլացման մեխանիզմը մինչև հիմա ել դեռ
լիովին պարզված չե: Նմուխիան զգայնացնելու ընդունակ են վոչ բո-
լոր ֆլուրեսցող ներկերը: Ուստի հաճանական ե թվում, վոր սինսիբիլի-
զացիայի մեխանիզմը չի կարելի բացատրել սինսիբիլիզատորի կլանած
հառաքայթման արձակված: Վերջերս ուսումնասիրված են մի շարք
ֆոտոգրաֆիական ռեակցիաներ, վորոնք ընթանում են զգայունացնող
(սինսիբիլիզ) ազնեանների ներկայությամբ: Սինսիբիլիզատորներն ըստ
յերևույթին քիմիական ռեակցիայում չեն մասնակցում: Ֆոտոսինսի-
բիլիզացիայի ամենակարևոր որինակը՝ ասսիմիլացիայի պրոցեսն ե կա-
նաչ բույսերի մեջ: Այդ պրոցեսում լույսի ազդեցության տակ զլորո-
ֆիլը ռեզուցում ե ածխածնի բիոքսիդը: Կարնոն ե Ֆրանկը¹⁾ այլ ե
ուրիշ շատ հետազոտողներ դիտել են մի շարք ռեակցիաներ, վորոնք
ընթանում են սնդիկի գոլորշու ներկայությամբ, պայմանով, յեթե
ռեակցիական խառնուրդը սնդիկի ազնդի լույսով լուսավորվում ե: Այդ
ռեակցիաների մեխանիզմները կըննարկեք XVII գլխում:

Առումական Բրախա: Անցյալում քիմիկոսները ձգտել են հավաքե-
լու ե միացնելու ըստ ստյոխիոմետրական հավասարումների միմյանց
հետ ռեակցող քիմիական նյութերի վերաբերյալ յեղած բոլոր տվյալ-
ները: Վորտեղ հնարավոր ե յեղել, կարծվել ե, թե հարցը լիովին լուծ-
ված ե: Այս գլխում մենք ցույց տվինք, վոր քիմիական ռեակցիանե-
րի մասին յեղած այդ տեղեկությունները հարցը չեն սպառում: Իհար-
կե ստյոխիոմետրական հավասարումները մեզ ասում են, թի ինչ մըտ-
ցրինք ռեակցիայի մեջ ե ինչ ստացանք ռեակցիան վերջանալուց
հետո: Թերմոդինամիկայի ոգնությամբ մենք կարող ենք վորոշել
ռեակցիաների յեղանցները, յեթե հավասարակշռությունը հաստատ-
վել ե: Մակայն այդ մեզ վոչինչ չի ասում այն մասին, թե ինչ-
պիսի պայմաններում կարող ե հավասարակշռությունը տեղի ու-
նենալ, ինչ արագությամբ ե նա հասնում ե կարժիկ ե արդյոք նա
* ընդհանրապես հաստատվել, թե վոչ: Վոչ թերմոդինամիկան, վոչ ստյո-

¹⁾ Zett. f. Physik. 11, 161 (1922).

խիտմտորիան մեզ վրէժնչ չեն ասում *ռեակցիայի մեխանիզմի մասին*։ Նրանք ներկայացնում են քիմիայի ստատիկան, վորը մենք կարող ենք մոլեկուլի քիմիա կոչել։ Բայց այս գլխում մենք իմացանք, վոր կայուն մոլեկուլների միջև քիմիական *ռեակցիա* չի կատարվում։ Նա կատարվում է զրգռված մոլեկուլների և ամպիսի յերկարատև գոյութիւն չունեցող ազդեղանների միջև, ինչպես որինակ, հիդրոքսիլն է, այլ և հաճախ՝ ատոմների միջև։ Ավելի ընտիր անուն չլինելու պատճառով քիմիայի այդ հյուղը կարող ենք ասումք քիմիա անվանել։ Նա դեռ համեմատաբար քիչ հայտնի ընազանք է։ Մենք դեռ շատ քիչ բան գիտենք ատոմների քիմիական հատկութիւնների և *ռեակցիաների* մասին։ Այսպես որինակ, ջրածնի ատոմը կարող է վորպես ոքսիդացնող հանդես գալ, իսկ ատոմային թթվածինը՝ վորպես *ռեդուցող*¹⁾։ «Ապագայի քիմիան», ըստ յերեւելթին նշանակալի աստիճանով ատոմի քիմիա յե լինելու։

Գրականութիւն

Гинзельвуд. Кинетика газовых реакций. ГТТИ 1933 г.

Խ Ե Ղ Ի Ր Ե Ն Ր

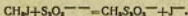
1. Հաշվարկել՝ ա) *առդիումի* կշռի վճի մասն է քայքայվում 1 վայրկյանում, բ) *մամանակի* տեղաւթյունը, վորի ընթացքում *առդիումի* վերցրած քաշի 0,75 մասը քայքայվում է։

2. Հաշվարկել ազատի զննաքսիդի քայքայման *ռեակցիայի* ակտիվացման էներգիան՝ ըստ *ռեակցիայի* արագութիւն կոնստանտի տեմպերատուրային զործակցի։

3. Յուրջ տալ, վոր յերկրորդ կարգի *ռեակցիայի* համար ինտեգրալ հավասարումը ունի հետեյալ տեսքը, յիմե սկզբնական կոնցենտրացիաները A և B տարբեր են՝

$$\ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = k(A-B)t$$

4. Սխառը ²⁾ հետեյալ տվյալներն և բերում ասորե նշանակած *ռեակցիաների* համար



մամանակը (բազմներով)	0	4,75	10	20	35	55	∞
Na ₂ S ₂ O ₂	35,35	30,5	27,0	23,2	20,3	18,6	17,1
CH ₃ J	18,25	13,4	9,9	6,1	3,2	1,5	0

կոնցենտրացիան արտահայտված է պայմանական միավորներով։ Նաորիումի թիւ-

¹⁾ Rodebush a. Nichols. J. Am. Chem. Soc., 52, 3864 (1930). Haber, Naturwissenschaften, 18, 256 (1930).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 85, 1286 (1904).

սուլֆատը վերցրած և ավելցուկով Ազոպուցեմ, վոր այդ սեակցիան յերկրորդ կարգի յն և հաշվարկելի կ-ի տարբեր նշանակութիւնները (կոնցենտրացիայի տարբեր շափումների համար):

5. Յույց առն, վոր (20) հաճախումից ստացված ինտեգրալ հաճախումը նույն տեսիլ ունի, ինչ վոր 3 խնդրի ինտեգրալը:

Մանրաւրլում. հառարել հետեյալ տեղագրումները՝

$$\xi_1 = \frac{\Lambda}{1 - \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}, \quad \xi_2 = \frac{\Lambda}{1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}$$

Դրանից հետո (20) հաճախումը վերափոխվում է՝

$$\frac{dx}{dt} = (k_2 - k_1) (\xi_1 - x) (\xi_2 - x)$$

6. Ստորև բերածը լուծույթի սմ³-ների թվերն են, վորոնց ծախսվել են սեակցիաների խառնուրդի նմուշը տիրելու համար, և վորոնց վերցված են յեղել տարբեր ժամանակամիջոցներում սեակցիայի սկզբից հաշված՝

ժամանակ	0	20	40	60	80	∞
սմ ³	0	12,3	17,8	21,6	24,2	35,9

Վորտել սեակցիայի արագութիւն կոնստանտը և կարգը:

7. Ստորև բերած աղյուսները ստացել են Մակ-Բեռն և Բըխտանը¹⁾ փայտի տնայի վրա կառարած ազոտըցիայի համար 20°-ում:

x/m	p	x/m	p
0,176	4,1	0,202	11,5
0,180	4,8	0,210	22,2
0,194	8,7	0,214	27,3

x/m-ազոտըրված եթիլենի կշիռ և տնայի կշիռ հարաբերութիւնն են, p-էթիլենի ճնշումն և սամոսֆերներով: Լինգմայրի հաճախումը կարելի յն դրել հետեյալ ձևով:

$$\frac{p}{\theta} = k_1 + k_2 p$$

8-ն ուղիղ համեմատական է x/m: Յեթե p-ի դիմաց դրաֆիկի վրա անցկացվի p/(x/m), պետք է ուղիղ դիմ ստացվի: Բերած թվական աղյուսներով վորտել դրաֆիկի միջոցով այս դեպքի համար կոնստանտների նշանակութիւնը Լինգմայրի հաճախման մեջ:

8. Հաշվարկել ջերմութիւնի ցանկութիւնը կալորիաներով, վոր արձակում է բացարձակ սե ժարմի 5 սմ³ մակերեսը 500°-ում:

9. Արեգակի լույսի համար ամեմաձեծ ինտենսիւթիւնի ալիքի յերկարութիւնը $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, Վեբըան և արեգակի թվացող տեմպերատուրը:

10. Հաշվարկել α մասնիկների այն թիվը, վորը արձակում է 1 մգ. սպիտակը մեկ վայրկյանում:

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 52, 2198 (1930).

Ա Տ Ո Մ

Արդի ֆիզիկայի ծագման սկզբից արդեն լույսի բնության մասին յերկու իրար հակադիր թեորիաներ են դուռնացում ունեցել: Մասնագետների մի գաղափր, վերի յերևելի ներկայացուցիչը Իսահակ Նյուտոնն էր, պաշտպանում էր այն տեսակետը, վոր լույսը բաղկացած է կորպուսկուլներից: Մյուս գաղափրը գտնում էր, վոր լույսը ալիքային բնույթ ունեցող յերևույթ է: Ալիքային թեորիայի պաշտպանները յերկար ժամանակ իրենց ձեռքի տակ ավելի ընտիր արդումենտներ ունեյին: Բայց վերջին տասնամյակում ֆիզիկոսները հաստատել են, վոր այդ յերկու թեորիաներից և վոչ մեկը, առանձին վերցրած, չի կարող բացատրել ճառագայթման բոլոր հատկութունները:

Վերջին մի քանի տարիների ընթացքում յերևան է բերվել, վոր նույն դժվարութունները ծագում են և նյութի դեպքում: Մինչև այժմ կարծում էին, թե նյութն իր բնութով բացառապես կորպուսկուլար հատկութուններ և ցուցաբերում: Սակայն նորագույն փորձերը ցույց են տալիս, վոր նա ունի նույնպես վորոշ հատկութուններ, վորոնք բնորոշ են ալիքների համար: Նման առաջին փորձերը ելեկտրոնների վրա և Շտերնի վերջին փորձերը հելիումի ատոմների դիֆրակցիայի վրա, վոչ մի կասկած չեն թողնում, վոր նյութը վորոշ ալիքային բնույթ ունի:

Շտերնի փորձերը ելեկումի մոլեկուլար ձառագայքների վրա: Շտերնը հելիումի ատոմների մի փունջ ուղղել և լիթիումի ֆլուորիդի բյուրեղի թարմ (նոր հերձված) մակերեսին: Յեթե մակերեսը խորթ ու բորթ լիներ, ինչպես այդ նկարագրված է յերկրորդ զլխում, ապա կարելի կլիներ դիֆֆուզ (ցիր) անդրադարձում ստանալ: Յեթե, ինչպես այդ հասուկ է բյուրեղի մաքուր մակերեսին, նա միանգամայն վողորկ լիներ, կարող էր տեղի ունենալ հայելային անդրադարձում (անդրադարձման անկյունը հավասար է անկման անկյան): Սակայն Շտերնը փորձով յերևան հանեց վոչ միայն փնջի հայելային անդրադարձումը ճշտությամբ, այլ և դիֆֆրակցիայի հետևանքով գոյացած՝ պարզորեն արտահայտված ճառագայթների փունջ (նկ. 90): Վերջինս համապա-

տասխանել և առաջին կարգի անդրադարձման և ուղղված է յեղել մի անկյունով, վորով վորոշ յերկարության ալիքի լույսը պետք է անդրադառնալ, յեթե նա դիֆրակցիայի յե յենթարկվել լիթումի քլորիդի տարածական ցանցի չափսերով ցանցից, Ատոմի եքվիվալենտական ալիքի յերկարությունը՝ λ արտահայտվում է դը-Բրոյլի ֆորմուլով՝

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

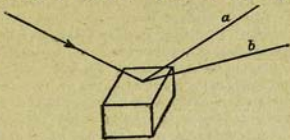
վորտեղ h Պլանկի կոնստանտն է, իսկ mv ՝ ատոմի շարժման քանակությունը (գծային մոմենտը)։

Հետաքրքիր է քննարկել առանձին ատոմների անդրադարձման մեխանիզմը։ Առանձին ատոմը կարող է բնականաբար անդրադառնալ միայն վորեւ առանձին անկյունով։ Այդ անկյան մեծությունը կախված է բացառապես նրա հավանականության աստիճանից։ Հավանականությունը համեմատական է այն հարաբերական ինտենսիվության, վորը կունենար անդրադարձված հառադայթը ալիքի նույն յերկարության լույսի դիֆրակցիայի դեպքում։ Հավանականությունը, վոր ատոմը հայելային կանդրադարձվի, շատ մեծ է։ Նա մի քիչ ավելի փոքր է դիֆրակցիական անդրադարձման դեպքում, յերբ անդրադարձման անկյունը համապատասխանում է առաջին կարգի դիֆրակցիային և մոտ է դերոյին մի վորեւ ալ անկյունով կատարված անդրադարձման դեպքում։ Այդ հարկադրում է մեզ յեզրակացնելու, վոր այն ուղղությունը, վորով ատոմը բյուրեղի մակերեսից դեն կնետվի կանխորոշված չէ և չի կարելի նախազուշակել, մինչև վոր ատոմը բյուրեղին չի դարկվել, իհարկե կարելի յե յենթադրել, թե ատոմի անդրադարձման անկյունը կախում ունի բյուրեղի յերեսի այն կետի առանձնահատկություններից, վորին նա հարվածում է։ Սակայն այդ դեպքում մենք պետք է դիֆֆուզ անդրադարձում սպասելինք։ Այդ պատճառով վորքան վոր խոսքը առանձին ատոմին և վերաբերում, հելիումի ատոմների անդրադարձումը բյուրեղի յերեսներից Հայդենբերգի անոթոշության սկզբունքի իլլյուստրացիա յի Միայն, յեթե մենք մեծ թվով ատոմներ ենք անդրադառնալ տալիս բյուրեղի յերեսից, ապա այդ դեպքում մոտենում ենք ստատիստիկական վորոշության, յերբ մենք կարող ենք կանխավ ասել, թե ատոմների ընդհանուր թվի վոր մասը կանդրադառնա մի վորոշ անկյունով։

Անորոշության սկզբունքի իմաստը կարող ենք պարզաբանել մի շարք ակնառու որինակներով։ Այսպես, մենք չենք կարող ցանկացած ճշտությամբ վորոշել ելեկտրոնի արագությունը և դիրքը ժամանակի տրված մոմենտին։ Այդ յերկու մեծությունները վորոշելու անճշտությունների արտադրյալը նույն կարգի մեծություն է, ինչ վոր Պլանկի

կոնստանտը՝ γ Նույն հանգամանքը կլինի և ելեկտրոնային որբիտ-
ների քվանտելու ժամանակ:

Սակայն, ներկայումս անորոշության սկզբունքը մենք պետք է
նկատենք միմիայն, վորպես դիտված յերևույթները նկարագրելու մեր
լեզվական հնարավորությունների սահմանափակության հետևանք:
Նյութի բովանդակած մեծ քանակություներ ունի կորպուսկուլյի բոլոր
հատկությունները, ինչպես և եներգիայի բովանդակած մեծ քանա-
կություները: ճառագայթման ձևով, ունի ալիքային շարժման բոլոր հատ-
կություները: Յեթե մենք դործ ունենանք նյութի և ճառագայթման
ձևով եներգիայի ավելի ու ավելի փոքրացող քանակություների հետ-
ապա նրանք վերջի վերջո կկորցնեն, ինչպես կորպուսկուլյի, նույն-
պես և ալիքի հատ-
կություները: Կլինա
մի բան, վորի համար
այժմ մենք հարմար
բառ չունենք: Իհար-
կե, մենք հեշտու-
թյամբ կարող ենք
նոր բառեր հնարել,
բայց բացի մեր հին
հասկացողություներից
մենք չենք կարող
վոչ մի նոր իմաստ
մացնել նրանց մեջ:
Նոր իմաստ կտա նը-



Նկ. 80. Հելիումի ատոմների դիֆրակցիան լիտիում-
ֆլուորիդի կրիստալում: a առողջագործած ֆունկցիոն
b բեկված ֆունկցիոն է:

բանց միայն փորձը: Հնարավոր է, վոր մի քանի տարուց հետո, մենք
կունենանք մի լեզու, վորը մեզ կտա անորոշելի ատոմի ակնասու-
բոյանքը, ճիշտ այնպես, ինչպես որինակ, Բորի թեորիան տվեց
ջրածնի ատոմի մոդելը՝ տարածության և ժամանակի մեջ սահմանված
ելեկտրոնի տեղով հանդերձ: Իսկ առայժմ մենք միշտ զգուշությամբ
կգործադրենք այն բառերը, վորոնցով մենք ոգտվում ենք, վորովհե-
տե նրանք ապիս են նորը հին իմաստով և այդ պատճառով վոչ ճիշտ:
«Բովանտային միևնույնիայի կլասիկ անալոգիաներ»՝ արտահայտու-
թյունը շատ հաճախ ենք հանդիպում ժամանակակից ֆիզիկական գրա-
կանության մեջ: Սակայն ատոմի ուսումնասիրության մեջ կարող ենք
վորոշ հաջողություներ ունենալ, նկարագրելով այն այնպես, ինչպես
նա կլինի, յեթե վորոշակի կերպով կառուցված լինել: II գլխում,
ինչպես և հետագա մի շարք տեղերում, մենք բազմիցս ընդգծել ենք,
վոր չի կարելի ատոմին վորոշակի ձև և ծավալ վերագրել: Նրա սահ-
մանները կարուկ չեն, այլ ավելի շուտ նրանք հեղեղուկ են: Այդ

մատերիալից: Սա Մտեֆանի որենքն է: Նրա մաթեմատիկական/արտահայտությունը հետևյալ հավասարումն է՝

$$u = aT^4, \quad (66)$$

վորտեղ $a = 7,64 \cdot 10^{-15}$ էրգ./սմ.³ °C: Այստեղից բխում է, վոր սև մարմնի արձակման ունակությունը՝ E արվում է այս արտահայտությամբ—

$$E = \sigma T^4, \quad (67)$$

վորտեղ $\sigma = 5,73 \cdot 10^{-8}$ էրգ./սմ.³ °C:

Հասարակալի մեջ եմերգիայի բաժանումն ըստ հաճությունների Փափ տարածության մեջ վոր միայն ճառագայթման եներգիայի լրիվ խտությունն է վորոշվում միմիայն տեմպերատուրայով, այլ և եներգիայի բաշխումն ըստ բոլոր հնարավոր հաճությունների՝ զերոյից մինչև անվերջություն, տեմպերատուրայի փոփոխությամբ:

Եներգիայի բաշխման համար հավասարումը արտածել է Պլանկը: Պլանկի այդ հավասարումը նման է Մաքսվելի այն հավասարման, վոր վերաբերում է արագությունների բաշխմանը գազի մոլեկուլների միջև [(19) հավասարումը II գլխ.]: Յեթե U_ν -ով նշանակենք ճառագայթման եներգիայի խտությունը հաճությունների ν և $\nu + d\nu$ ինտերվալի համար, ապա

$$U_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (68)$$

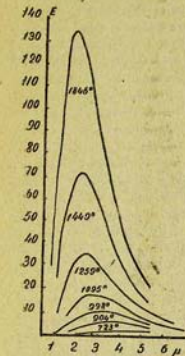
վորտեղ h Պլանկի կոնստանտն է, իսկ c լույսի արագությունն է: Եներգիայի բաշխումը բացարձակ սև մարմնի ճառագայթման (սև ճառագայթման) մեջ և նրա կորերը ցույց է տրված նկ. 89: Կորի մագնիսումին համապատասխանող ալիքների յերկարությունը արվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\lambda_{\max} T = 0,294, \quad (69)$$

վորտեղ λ արտահայտված է սանտիմետրներով: Մաքսիմալ ինտենսիվությունը լույսի ալիքների յերկարության չափումների հիման վրա կարելի չէ հաշվարկել ճառագայթող բացարձակ սև մարմնի տեմպերատուրը: Այսպիսով, որինակ (69) հավասարման ոգնությունը կարելի չէ հաշվարկել արեգակի տեմպերատուրը: (68) հավասարումից բխում է, վոր Գիրեհոֆի որենքն ճիշտ է վոր միայն լրիվ ճառագայթման համար, այլ և յուրաքանչյուր հաճություն համար՝ առանձին վերցրած: Նշանակալի քանակությունը վերցրած նյութերի մեծ մասը ունի փոփոխ

և այն ճառագայթման համար, վորի ալիքների յերկարությունը մոտ է եներդեայի բաշխման կորերի մաքսիմումներին՝ քննարկելով նյութի ունեցած տեմպերատուրում։ Այդ պատճառով անթափանց նյութից պատրաստված պատերով շրջապատված տարածության ներքում ճառագայթման խառնիվումը շատ մոտ է Չլանկի հավասարումով հաշվարկած բաղաբնակ սև մարմնի ճառագայթման խառնիվին։

Լուսանկարչական պրոցեսների բիմիան։ Ամենաստվորական և կարևոր ֆոտոգրիֆիկան ունակցիան այն ունակցիան է, վորը տեղի յն ունենում լուսանկարչական թիթեղի վրա։ Չնայելով, վոր լուսանկարչական պրոցեսը արդեն մոտ 100 տարի յն, վոր հայտնի յն և այդ ժամանակամիջոցում բազմաթիվ հետազոտողների ուսումնասիրության առարկա յն յեղել, միայն վերջին ժամանակներում մտքերի միամտություն փոքրվեց հիմնական ֆոտոգրիֆիկան պրոցեսների ելության վերաբերմամբ։



Նկ. 89. Եներդեայի բաշխումը սև ճառագայթման աղեկալի մեջ

դանվում են արծաթի բրոմիդի վորոշ հատիկների մակերեսի վրա։ Այդ ատոմները մետաղական արծաթի բյուրեղների գոյացման սաղմերի (բյուրեղացման կենտրոնների) դեր են կատարում արտածման պրոցեսում (процесс проявления, developing process), վորը կայանում է աղուցող ազնետով թիթեղը մշակելու մեջ։ Թաղուն պատկերի գոյացման

«դիֆֆուզ գոտին», վորով շրջապատված է նյութը, մեծ մասսաների համար արհամարհելիորեն փոքր է, բայց ատոմի համար համեմատաբար այնքան է մեծանում, վոր նրա լրիվ ծավալի նշանակալի մասն է դառնում: Իսկ ելեկտրոնի համար չափսի և ծավալի զազափարնները կորցնում են իրենց իմաստը:

Ատոմի ստուկուլուրը կարգ. Ատոմի կորիզի մասին մեր արդի պատկերացումով մենք պարտական ենք Ռուզերֆորդին (1911): Ռուզերֆորդը ուսումնասիրել է α մասնիկների ցրումը զանազան տեսակի ատոմներով: α մասնիկների ուղին կամ հետքը կարելի չէ տեսանելի դարձնել վերին ստախճանի սրամիտ յնդանակով, վոր առաջարկել է Վիստնը: Յերբ ջրային գոլորշով հագեցած ողջ հանկարծակի ընդարձակվի, նա գերհագեցած է դառնում, ինչպես այդ մանրամասնորեն քննարկվեց յերրորդ գլխում:

Յեթե α մասնիկն անցնում է այդպիսի գերհագեցած ջրային գոլորշի պարունակող գազի միջով, նա իր ճանապարհին գոյացնում է հազարավոր իոններ, վորոնք ջրային գոլորշու համար կոնդենսման (թանձրացման) կենտրոնների դեր են կատարում: Այսպիսով α մասնիկի ուղին ներկայացնում է մառախուղի մի գուլ (полоса), վորը կարելի չէ հեշտ նշմարելի դարձնել ուժեղ լուսավորման միջոցով:

Նյութի կողմից α մասնիկները ցրելու յերևույթին վերաբերող իր փորձերից Ռուզերֆորդը մի շարք յեզրակացություններ է արել: Նյութը ծակոտակեն ստրուկտուր ունի, α մասնիկը հարյուր հազարավոր ատոմների միջով անցնում է առանց նկատելի դիմադրության հանդիպելու: Սակայն վորոշ դեպքերում α մասնիկը թեքվում է սուր անկյունով. հանդիպել է մի բանի, վորով նա հետ է մղվել, հետևաբար այդ բանը նույն նշանի լիցք ունի, ինչ վոր α մասնիկը: Վորովհետև α մասնիկը հետ է մղվել սուր անկյունով, ապա հետ մղող լիցքավորված մասնիկը պետք է ունենա նույնքան մեծ մասսա, վորքան α մասնիկը, կամ ավելի մեծ: Դրանով կորիզի հատկությունները վորոշվում են: Կորիզը շատ փոքր է. մի քանի ունգամ ավելի փոքր, քան այն արամազինը, վոր մենք վերադրում ենք ատոմին (10⁻⁸ սմ.): Նա լիցքավորված է զրոականորեն և ատոմի մասսայի մեծ մասը նրա մեջ է կենտրոնացած:

Ամենապարզ կորիզը դա ջրածնի իոնն է: Սակայն դա ջրածնի հիդրատացած իոնը չէ, վոր գոյություն ունի լուծույթներում: Այստեղ մենք նկատի ունենք ջրածին իոնը զազային վիճակում, վոր մենք գտնում ենք վորպես այն բեկորներից մեկը, վորոնք գոյանում են, յերբ ջրածնի մոլեկուլն ընդհարվելով 30 վոլտ-եւելտրոն եներգիայով ելեկտրոնի հետ՝ քայքայվում է: Նրա լիցքը և մասսան հայտնի չեն,

և, զօրոյնհետև նա մինչև այժմ մեզ հայտնի դրական ելեկտրականության¹⁾ ամենափոքր քանակությունն է, նա կոչվել է պրոտոն:

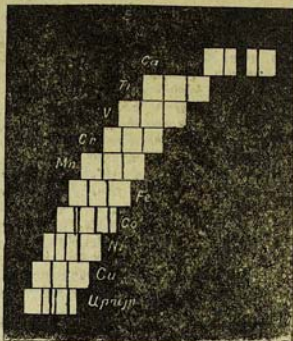
Նիկեացոյ: Ելեկտրոնի գոյությունն ըստ յերևույթին կռահել է Ֆարադեյը: Նրա գոյությունը նախատեսել են նաև Ստոնեն և Հելմհոլցը: Ելեկտրոնը հայտնաբերել է անցած դարի համարյա վերջում Զ. Զ. Թոմսոնը, զորը և չափել և նրա լիցքի և մասսայի հարաբերությունը ($\frac{e}{m}$): Նրա լիցքը չափող Միլլիկենի փորձերի մանրամասն

նկարագրությունը արվեց X գլխում: Ելեկտրոնը շատ քչով է ավելի, քան մասսայից զուրկ մի լիցքը. նրա մասսան պրոտոնի մասսայի 1/1840 մասն է կազմում: Պրոտոնի և ելեկտրոնի լիցքերը նշույթյամբ իրար հավասար են: Այդ արտահայտության տակ մենք հասկանում ենք, զոր ձգողության ուժը պրոտոնի և ելեկտրոնի միջև, յերբ նրանք իրարից հեռացված են գծային տարածության մեկ միավորով, նշույթյամբ հավասար է նույն հեռավորության վրա գտնվող յերկու ելեկտրոնների կամ յերկու պրոտոնների վանման ուժին: Այդ պատճառով, յերբ նրանք միասեղ ազդում են վորևէ յերբորդ լիցքի վրա, միմյանց լիովին չեզոքացնում են, յեթե միայն նրանք իրար բավական մոտ են գտնվում կամ թե յերբորդ լիցքը բավական հեռու յե գտնվում: Այդ դեպքում ելեկտրոնից և պրոտոնից յենող հակադիր ուժերը ներգործում են մեկ ուղիղ յերկարությամբ: Ատոմում ելեկտրոնները առնվողն արտաքին ելեկտրոնները, կորեկից մեծ հեռավորության վրա յեն գտնվում: Այստեղից հետևում է, զոր բավականաչափ մոտ տեղավորված լիցքի նկատմամբ զույ մի ատոմ չպետք է պահի իրեն վորպես ելեկտրականորեն չեզոք մարմին:

Ատոմական կարգաթիվ: Մենդելեյևիզ դասավորել և ելեմենտներն աղյուսակում ատոմական կշիռների աճման կարգով: Բայց, մի քանի դեպքեր են յերևան հանվել, զորտեղ ելեմենտների հատկությունների հիման վրա անհրաժեշտ է յեղել փոխել նրանց՝ ըստ ատոմական կշիռների սահմանած կարգը: Ռիզերգը յենթադրել է, զոր ելեմենտների քիմիական հատկությունները կախում ունեն մի մեծությունից, զորն ավելի հիմնական (ֆունդամենտալ) նշանակություն ունի, քան ատոմական կշիռը: Այդ ֆունդամենտալ մեծությունը ատոմական համար կամ կարգաթիվ է կոչվել:

¹⁾ 1933 թվին հայտնաբերվել են պրոտոնից ըստ ավելի փոքր մասսա ունեցող դրական մասնիկներ: Այդ մասնիկները՝ ալպա կոչված պոզիտրոնները, զուրա են մզվում ատոմների մեջից հոսմիկ նոսրացումների կողմից: Պոզիտրոններն ունեն նույնպիսի մասսա և նույնպիսի լիցք, ինչպիսին ելեկտրոնները, միայն դրական նշանով: Ռուս քաղմ.

Անգլիայի յերկտասարդ փայլուն ֆիզիկոս Մոզլին (Moseley), վորն իմպերիալիստական կռիվներում սպանվեց, բաժին ընկավ իրագործել մի փորձ (1913 թ.), վորը հնարավորութուն է տվել ելեմենտների ատոմական համարներն անմիջականորեն վորոշել Իր փորձերում Մոզլին² չափել է մեծ թվով քիմիական ելեմենտների խարակտերիստիկ ույնտգենյան ճառագայթների հաճախութունները, տեղավորելով այդ



Նկ. 91. Ույնտգենյան ճառագայթների խարակտերիստիկ գծերը տարբեր ելեմենտների համար ըստ Մոզլի:

Արմյոյի (латунь) սպեկտրը ցինկի և պղնձի դարձացած սպեկտրներն են Կարալտի սպեկտրը ցույց է տալիս, վոր կարալը կեղտոտված է նիկելով և յերկաթով: Կալցիումի և ախառնի միջև յերեսում է, վոր մեկ ելեմենտ (սկանդիում) բացակայում է:

Ելեմենտները ույնտգենյան խողովակում վորպես անտիկաթոզ Բոլոր դեպքերում, վորպես դիֆրակցիական ցանց ծառայել է կալիումի ֆերրոցիանիդի բյուրեղը. այդ պատճառով այն անկյունը, վորով անդրադարձված խարակտերիստիկ ճառագայթներն ընկել են լուսանկարչական թաղանթի վրա, կախված է յեղել միայն նրանց հաճախութուն-

ներից, Համախոսությունները հաջորդական ելեմենտների համար փոփոխվում են միանգամայն որինաչափորեն (նկ. 91), այնպես, Վոր հնարավոր է յեղել ինտերպոլել նրանց մեծությունները բաց թողած ելեմենտների համար: Վերջի վերջո, յերբ Մոզլիի փորձերը շարունակել են ուրիշ հետազոտողներ, յերևան է յեկել, Վոր հնարավոր է եքստրապոլել համախոսությունները ելեմենտների համար ներուռյալ ջրածինը, և մասնավորապես ցույց տալ այդ հանապարհով, Վոր մի քանի գծեր, Վորոնք դիտվում են ամպամածությունների (ТУМАННОСТЬ) և արեգակի թաղի ապեկարներում, յեն կարող պատկանել զեռ չգանված ելեմենտների, Վորոնք, ինչպես յնխադրվում էր, պետք է զետեղվեյին ջրածնի և հելիումի միջև:

Սպեկտրների քվանտային թերիան ցույց է տալիս, Վոր ոյանգեմյամ խառակելիսիկ նառագայրմերի հանախոսյումների փոփոխություններ, մի կլեմենտից մյուսին անցմիլիս, առաջ են գալիս կերիդի դրակամ լիցքի փոփոխմամբ: Ատոմական կարգաթիվը հենց ներկայացնում է նորիդի դրական լիցքի մեծությունը: Կորիդի դրական լիցքի մեծություն իր հերթին Վորոշում է կորիդը շրջապատող արտաքին ելեկտրոնների թիվը: Մյուս կողմից, ինչպես մենք այդ կտեսնենք հետո, առոմի քիմիական հատկությունները Վորոշվում են արտաքին ելեկտրոնների թվով: Դրա համար ել ատոմական կարգաթիվը լիովին Վորոշում է ելեմենտի քիմիական հատկությունները:

Ռադիոակտիվություն: Իզոտոպներ: Բոլոր այն առոմների կորիդները, Վորոնց ատոմական կշիռն ափելի մեծ է քան կապարինը, անկայուն են: Նրանք ինքնաբերաբար քայքայվում են առաջին կարգի ռեակցիաների համար բնորոշ արագությամբ, ինչպես այդ արդեն նկարագրված է XIV գլխում: Քայքայումն ուղեկցվում է մեծ թափանցող ունակությամբ կամ, ինչ Վոր նույնն է նշանակում, մեծ համախոսություն ունեցող հառագայթների արձակմամբ, Վորոնք կոչվել են γ հառագայթներ, ինչպես և α կամ β մասնիկների արձակմամբ:

Հեշտ է ցույց տալ, Վոր α մասնիկը հելիումի առոմն է, Վորը կորցրել է իր յերկու ելեկտրոնը (He^{++}): Նա դուրս է նետվում կորիդից մի արագությամբ, Վորը յերբմն հասնում է լույսի արագության $1/15$ մասին: β մասնիկները ելեկտրոններն են, Վորոնք թռչում են մոտավորապես լույսի արագությամբ: α մասնիկները հարվածելով անատրիլացած (զգայունացրած) ցինկի սուլֆիդի եկրանը, առաջ են բերում շողողումներ (սցինցիլլացիա): Այդ շողողումները նյութի կորպուսկուլյար բնույթի միանգամայն համոզիչ ապացույցներն են տալիս մեզ:

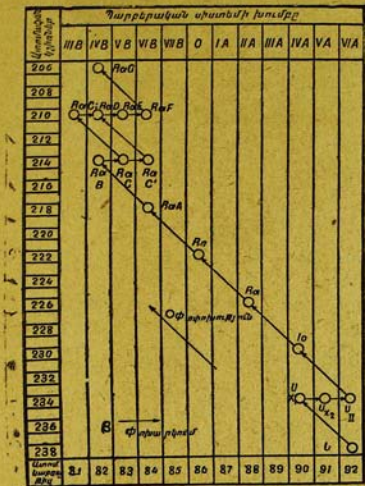
Ատոմական կարգաթիվով 2 և 4-ի համասար առոմական կշիռ ու-

Նեցոյ ա մասնիկի կորուստը՝ քայքայվող ատոմի ատոմական կարգաթվի և կշռի համապատասխան փոփոխություններ և առաջ բերումը Այսպես ռադիումը, վորի ատոմական համարը 88 և և ատոմական կշիռը՝ 222, 1 ա մասնիկը կորցնելով փոփոխվում և ռադոնի (եմանացիայի), վորի ատոմական համարը 86 և և ատոմական կշիռը՝ 218: Յեթե ատոմը յերկու դրական լիցք կորցնի, ապա չեզոք մնալու համար՝ նա պետք և կորցնի նաև յերկու ելեկտրոն: Այսպես ռադիումը, վալենտական միայն յերկու ելեկտրոններ ունի, ապա ռադոնը վալենտական ելեկտրոն ամենեկին չունի և պատկանում և ազնիվ գազերին: Մյուս կողմից, ք մասնիկի կորուստը ատոմական կշռի նկատելի փոփոխություն չի պատճառում, սակայն ատոմական համարը և նույնպես վալենտական ելեկտրոնների թիվը այդ պրոցեսի հետևանքով մեկով աճում և: Այդ ավելորդ անգամ ապացուցում և, վոր ատոմի քիմիական հատկությունները, նրա կարգաթվի ֆունկցիա չեն:

92 Նկարը պարբերական սխեմայի հետ համեմատելով, մենք տեսնում ենք, վոր ռադիում Բ-ն նույն ատոմական համարը և նույն քիմիական հատկություններն ունի, ինչ վոր կապարը: Անալիտիկ քիմիայում կիրառվող անալիզի մեթոդներով, ռադիում Բ-ն պետք և անջատվի կապարի հետ մեկտեղ: Այդ պատճառով կապարի ներկայությամբ քիմիական մեթոդներով չի կարելի հայտնաբերել այն, քանի նա դեռ չի յենթարկվել հետազա քայքայման: Ռադիում Բ-ն և կապարը իզոտոպներ են: Այդ տերմինը կիրառվում և այն ատոմները նշանակելու համար, վորոնք միևնույն ատոմական կարգաթիվն ունեն, բայց տարբեր են իրենց կորիզների տարբեր ստրուկուրով (կառուցվածքով) և (սովորաբար) տարբեր ատոմական կշիռներ ունեն: Իզոտոպների առաջին որինակները գտնվել են ռադիոակտիվ ելեմենտների միջև, սակայն հետագա հետազոտությունները ցույց են տվել, վոր շատ ուրիշ ելեմենտներ նույնպես իզոտոպների խառնուրդներ են: Այդ պատճառով քիմիական ելեմենտները կարելի չե սահմանել, վորպես հավասար ատոմական կարգաթիվ ունեցող իզոտոպների մի խառնուրդ: Հաշվի առնելով ռադիոակտիվ իզոտոպների քայքայվելու և քիմիական հատկությունների փոփոխելու հակումը, ընդունված և նրանցից յուրաքանչյուրը նշանակել առանձին անունով:

Անալիզ դրական ձևազայքների ռզուլտյամբ (մասնակարգողությամբ): Զ. Զ. Թոմսոնի առաջարկած մեթոդն ելեկտրոնի լիցքի և մասսայի հարաբերական չափման համար, նրա լարորատորիայում Ատոնը կիրառել և իզոտոպների ատոմական կշիռները վորոշելու համար: Ծակտած կաթոդի միջով իոնացված գազ պարունակող խցից (Նկ. 93) դուրս և բերվում դրական իոնների մի փունջ: Դրական իոնների այգպիսի փունջը վորը յերբեմն կա և ալալին հառաքայթներ են կոչում, բայց և

թողնվում են կարգադրողական և մագնիսական դաշտերով և լիցքի ու մաս-
նային հարաբերությամբ ղեկավարվում և փոքրիկ ընթացքում դիտվող թե-
քուններին: Սովորաբար խոնները մեկական կամ կրկնակի լիցք ունեն,
այդ պատճառով աստիճանների իդենտիֆիկացիան, վորպես կանոն, մեծ



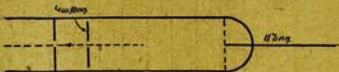
Նկ. 92 Ռադիոակտիվ փոփոխությունները ապրիլի 2-ին:

զմվարություն և ներկայացնում: Տարբեր իզոտոպների ատոմական կշի-
ռերն այս մեթոդով կարելի չէ վերոշել մոտավորապես 1/10000-ի ճշ-
տությամբ:

Իզոտոպների հայտնաբերումը դրական նառաջադիմությունների մեթոդով,

յեթե նրանց քանակությունը $10/0$ -ից պակաս է, դժվար է Զուլվոր սպեկտրների անալիզի մեթոդը (համեմատ. I գլխ.) յերկատոմյա մոլեկուլներ գոյացնող ելեմենտների համար ավելի զգայուն է, քան անկությամբ իզոտոպներ հայտնաբերելու համար:

Կապն առամակամ կուռի յեվ կտրգարվի միջով — Գրուի հիպոթեզի համաձայն՝ հելիումի ատոմը գոյանում է ջրածնի 4 ատոմներ ժխցմամբ: Այդ ռեակցիայում $0,032$ գր. մասսան կորչում է, ինչպես յենթադրվում է վորպես ճառագայթման եներգիա: Այդ նշանակում է, վոր հելիումի կորիզը (2 մասնիկը) չափազանց կայուն կոմֆիզուրացիա ունի: Յեթե $\text{He} = 4$ (յերբ $\text{O} = 16$), ապա մյուս բոլոր առամների հայցնի սետակների առամակում կիւռմներ բավական մեծ կլիմնն ամբողջ րվելի: Յեթե ընդունենք, վոր մյուս ելեմենտների ատոմները կառուցված են ջրածնի ատոմներից, գուրս կգա, վոր ատոմների տարբեր տեսակները գոյանա-



Նկ. 23. Ջրածնի ճառագայթների գոյացումը ծակառած կաթոդի նեոնում:

լիս՝ մասսայի կորուստը բոլոր դեպքերում համարյա միևնույնն է և հավասար է միացող ջրածնի ատոմների մասսայի $0,77\%$ -ին: Մասսայի այդ կորուստը կոչվում է ծրարման էֆֆեկտ:

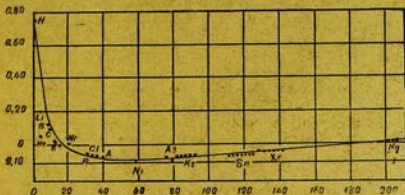
Շատ հիմքեր կան ընդունելու, վոր հելիումից նեոն յեկող բոլոր ելեմենտների ատոմները, վորոնք չորսի վրա չեն բաժանվում, բաժանվան փերուն կերպով կապված կոմպլեքսներ են, գոյացած հելիումի ատոմների և մեկ կամ յերկու և կամ յերեք ջրածնի ատոմների միացումից: Այդ հայացքը հիմնավորվում է այն բանով, վոր 2 մասնիկներից ռադիոակտիվ քայքայման պրոդուկտներից մեկն են: Հարկինսը ընդթյան մեկ զանվող տարբեր ատոմների հարաբերական քանակությունների հիման վրա մի շարք նեոնաքեզիլ յեզրակացություններ և արել, վորոնք հաստատում են այդ հիպոթեզը: Նա հատկապես ընդգծում է այն ֆակտը, վոր այն ատոմները, վորոնք կլիոնները բաժանվում են չորսի վրա, առանձնապես ավելի հաճախ են պատահում և այդ պատճառով պետք է առանձնապես կայուն լինեն: Իզոտոպների նկատմամբ, բացի այդ, կարելի չէ արտահայտել հետևյալ ընդհանուր դրությունը.

1) Այն կորիզները, վորոնք գույք թվով երկտրոններ ունեն,

ավելի բազմաթիվ են, քան կենտ թվով երկատրոններով կորիզները:
 2) Կենտ ատոմական կարգաթիվ ունեցող երեմենտները յեր-
 բնմե չեն ունենում ավելի քան յերկու իզոտոպներ և վերջիններին
 ատոմական կշիռները սովորաբար իրարից տարբերվում են յերկու
 միավորով:

3) Իզոբարները, այսինքն հաճախ ատոմական կշիռ, բայց
 տարբեր ատոմական կարգաթիվ ունեցող կորիզները, համեմատաբար
 հազվադյուռ են:

Մբարման եֆֆեկտի մեծությունը տալիս և ատոմի գոյացման
 եներգիան, այդ պատճառով այդ եֆֆեկտը կարելի յե նկատել վորպես
 ատոմի կայունության չափ: Ատոմի կազմած կորը (94 նկ.) այդ տե-



Նկ. 94. Ատոմի կորը ծրարման եֆֆեկտի համար:

սակետից շատ հետաքրքրական և նա ցույց և տալիս, վոր միայն
 200-ից բարձր ատոմական կշիռ ունեցող երեմենտները կարող են ու-
 դիտակարիվություն ունենալ: Ինչպես մենք հետո կտեսնենք, դժվար և
 պատկերացնել, վոր ուդիտակարիվություն յերևան դա՝ կորիզը միան-
 դամայն անկայուն դառնալուց առաջ:

Ատոմական կարգաթիվը, փոքր ատոմական կշիռ ունեցող շատ
 երեմենտների համար հաճախ և ատոմական կշռի կեսին, իսկ ծանր
 երեմենտների համար՝ նա ատոմական կշռի կեսից պակաս և: Այդ նշա-
 նակում և, վոր կորիզում գտնվող երկատրոնների թիվը, պրոտոնների
 թվից առնվազն յերկու անգամ ավելի փոքր և: Քանի վոր պրոտոն-
 ները պետք և միմյանց վանեն, մեկ երկատրոն յերևի պետք և ընդու-
 նակ լինի յերկու պրոտոններ մեկը մյուսի հետ կապելու: Այդ պատ-
 ճառով կորիզում գտնվող երկատրոնները կոչվում են կապող և լիկ-
 տրոններ: Ավելի ծանր կորիզներում պահանջվում և մի քիչ ավելի

մեծ թվով կապող ելեկտրոններ, թեև այդ պայմանով ևս կորիզը կայուն չի դառնում: Յեթե շուրջ նշանակենք ատոմական կարգաթիվը, իսկ P-ով ատոմական կշիռը, ապա դժվար չե տեսնել, Վոր ամեն մի կորիզ բաղկացած է P պրոտոններից և P—Z ելեկտրոններից և $Z \leq \frac{1}{2} P$: Հարկինսը գտնում են, Վոր իզոտոպների թիվը հավասար է P—2Z-ին 96 նկ. դիագրամը ցույց է տալիս այդ մեծությունների հարաբերությունները, տարբեր ելեմենտների իզոտոպների համար դրաֆիկ յեղանակով:

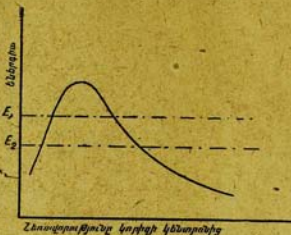
Վորոշ հետազոտողներ յենթադրում են, թե ջրածնի ատոմներից հելիումի և ուրիշ ատոմների կորիզների գոյացման առաջին փուլը նեյտրոնի գոյացումն է: Յեթե պրոտոնն ու ելեկտրոնը, Վորոնք պարունակվում են ջրածնի ատոմում, շատ մոտենալին միմյանց, նրանք ախպես կշեղոքացնեյին միմյանց, Վոր նրանց հակառակ նշան ունեցող լիցքերի ազդեցություները նույնպես նկատելի չեր լինի նույնիսկ ատոմական մեծություն ունեցող հեռավորությունների վրա և նրանք կկորցնեյին իրենց բոլոր ֆիզիկական հատկությունները, բացի մասսայից: Այդպեսի կոմբինացիան կոչվել է նեյտրոն: Նեյտրոնը կարելի չե նկատել Վորպես մի ելեմենտ, Վորի ատոմական կարգաթիվը զերո չի: Նեյտրոնները, ըստ յերևույթին, չի կարելի հայտնաբերել նույնիսկ այն դեպքում, յեթե մեր դիտած տարածությունը լեփ լցված լիներ նրանցով, Վորովհետև նրանք կանցնեյին նյութերի միջով առանց դիմադրություն¹⁾:

Գայզեր—Նուռայի արեմը յեվ Կոնգոն—Դերմեյի ռադիոակտիվ Բայ-Բայամն քեռիամ: Գայզերի և Նուռայի դտած եմպիրիկ որենքը կայանում է նրանում, Վոր ռադիոակտիվ քայքայման ընթացքում զատված և մասնիկների եներգիան ախքան ավելի մեծ է, Վորքան կարեն ռադիոակտիվ ատոմի ավյալ տեսակի կիսաքայքայման պերիոդը: Այդ որենքը շատ լավ արդարացվում է, սակայն նա վերին աստիճանի հանելուկային է թվում: Փաստորեն նյութերի ամբողջ վարքը ռադիոակտիվ քայքայման ընթացքում, ինչպես այդ մասին XIV դիում խոսվեց ռադիոակտիվ քայքայման արագության քննարկ-

¹⁾ Գրական ելեկտրոնների (պալիտրոնների), նեյտրոնների հայտնաբերման և ռադիոակտիվ հառաքայթների և—պեկտրների ուսումնասիրման հետևանքով, կորիզի ստեղծուրի վերաբերյալ հայացքները խիտ փոփվել են: Կեռք է կարծել, Վոր ելեկտրոնները չեն մտնում կորիզի կազմի մեջ, այլ գոյանում են նրա մոտերքում «Атомное ядро» сборник статей. I Всесоюзной ядерной конференции, Ленинград—Москва, 1934, ինչպես և հոգածալարքը վերին տարիներէ «Успехи физических наук» և «Успехи химии» մուանդերում):

ման կապակցությամբ, միանգամայն հանելուկային և Բժանատային մեխանիկային միասն բաժին ընկած ռադիոակտիվ քայքայման մեխանիզմի ռադիոնալ բաղադրությունը տալի

Կոնգոնի և Գերնեյի¹⁾ թեորիան կայանում և հետևյալում։ Ռոզերֆորդի փորձերից մենք գիտենք, Վոր շ—մասնիկը վանվում և ատոմական կորիզից մի ուժով, վորը փոփոխվում և հակադարձ համեմատական հեռավորության քառակուսուն, քանի ղեռ հեռավորությունը 10^{-13} սմ.—ին չի գերազանցում։ Ավելի փոքր տարածությունների վրա արդեն պետք և դործի ձգողական ուժը, վորովհետև, հակառակ դեպքում ռադիոակտիվ ելմանները չպետք և կարողանային դոյություն ունենալ 36 նկ. մի դիագրամ և, վորը ցույց և տալիս պատեն—



Նկ. 96. α մասնիկի եներգիան կորիզի մոտերքում

ցիալ եներգիայի կախումը տարածությունից մինչև կորիզի կենտրոնը։ Կորի կառուցման հիմքն և ընդունված այն յենթադրությունը, թե ուժերն այն ընույթն ունեն, վորի մասին մենք նոր խոսեցինք։ Յեթե կորիզում գտնվող α —մասնիկը e_1 եներգիա ունի, ապա կլասիկական մեխանիկայի համաձայն՝ նա վոչ մի դեպքում չպիտք և կարողանար կորիզից հեռանալ։ Նրան հարկավոր կլիներ դրա համար հաղթահարել պոտենցիալի բարձր երը (պատնեշը), վորի համար նա պետք և եներգիայի բավականաչափ պաշար ձեռք բերած լինելու։ Իսկ ալիքային մեխանիկայի յեղրակացությունների համաձայն, պոտենցիալի բարձր երը այդպիսի անհաղթահարելի արգելք չի ներկայացնում։ Հավանա—

¹⁾ See also Гамов, Zs. f. Phys. 51, 204 (1928).

կանութիւնն կա, թեև վոչ մեծ, վոր ա—մասնիկը թափանցում է այն մարզը, վորտեղ, մեր կշարեկական պատկերացումների համաձայն, նա ընկնել չեր կարող՝ եներգիայի բաժանականաժի պաշար չունենալու պատճառով: ա—մասնիկը եներգիայի վորեւե ավելցուկ չի ձեռք բերում, այլ բարեխերով անցնում է (ընդծծվում) իր ունեցած եներգ ալով և դուրս պրծնում կորիզից այն եներգիայով, վորը համապատասխանում է չւիւն: Այժմ քննարկենք մի այլ ռադիոակտիվ նյութ, վորի մեջ ա—մասնիկը չ եներգիա ունի: Յեթե չւը փոքր է չւիւց, ապա բարեխերը այդ ա—մասնիկի համար ավելի լուրջ արգելք է հանդիսանում և կորիզից ա—մասնիկի հեռանալու հաժանականութիւնը պետք է համապատասխանորեն փոքր լինի: Հետևաբար այն ժամանակամիջոցը, վոր պետք է անցնի նախքան ա—մասնիկը կորիզը թողնի, ավելի մեծ կլինի, քան առաջին դեպքում: Յերբ ա—մասնիկին կհաջողվի կորիզից ազատվել, նա կունենա, ինչպես առաջ չւիւց փոքր եներգիա՝ չւ: Այսպիսով այդ դատողութիւնները բերում են այն յեզրակացութիւններին, վորոնք վորակապես համընկնում են Գայգեր-Նուտալի որենքի պահանջների հետ: Նախընթացից պարզ յերևում է, վոր յեթե ատումը միայն թույլ աստիճանով անկայուն լինի, ապա նրա քայքայման արագութիւնը այնքան փոքր կլինի, վոր նրա ռադիոակտիվ հատկութիւններն ընդհանրապես չեն կարող հայտնաբերվել:

Կորիզից դուրս գալովոց ելեկտրոնները Չեզոք ատոմի մեջ կորիզից դուրս գալովոց ելեկտրոնների թիվը պետք է հաժասար լինի ատոմական կարգաթիվին, հետևաբար ատոմի ստրուկտուրը կարելի յե պատկերացնել հետևյալ սխեմայով.

$$\begin{array}{cc}
 \text{Կորիզ} & \text{արտաքին ելեկտրոններ.} \\
 P \text{ դրսեաններ} + (P-Z) \text{ ելեկտրոններ} & Z \text{ ելեկտրոններ}
 \end{array}$$

Բորի թեորիան ատոմի կայունութիւնը (ստաբիլութիւնը) բացատրում է այն բանով, վոր յուրաքանչյուր ելեկտրոնին վերադրում է պատշաճ շարժում մի վորոշ որրիտով և մի արագութիւն, վոր ելեկտրոնի կենտրոնախույզ ուժը ճշտութիւն հաժասարակչում է կորիզի ելեկտրոստատիկ ձգողութիւնը:

Անորոշութիւնն սկզբունքը մեզ թույլ չի տալիս պարզ պատկերացնել ելեկտրոնի շարժումը որրիտով, վորովհետև որրիտով շարժվելու համար ելեկտրոնը ժամանակի վորոշ մոմենտներում պետք է գտնվի տարածութիւն վորոշ կետերում, այն ինչ ելեկտրոնի եզրակարգիքի (տեղի) մասին ժամանակի և տարածութիւն մեջ խոսելն ընդհանրապես անկարելի յե: Այդ պատճառով մենք պետք է հրաժարվենք ելեկտրոնի սահմանված շարժման մասին մեր ունեցած պատկերացումներից և դրա փոխարեն տանք ելեկտրոնի միջին հնարավոր դրութիւններին ստատիստիկական նկարագրութիւնը:

Ալիքայիմէմէխանիկա: Գլերէ Մաքսուելի առաջին փայլուն աշխատանքներից հետո անցյալ դարում լույսի ելեկտրոմագնիսական թեորիան մշակվեց այն աստիճան, վոր նրա ողնությամբ հնարավոր յեղավ հաջող կերպով բացատրել լույսի սովորական բոլոր յերևույթները մասնավանդ զիֆֆրակցիայի հետ կապված յերևույթները: Այդ թեորիան այնպիսի ալիքների հետ և գործ տեսնում, վորոնց ամպլիտուդները ելեկտրական և համապատասխանորեն, մագնիսական ուժեր են և դրա հետ մեկտեղ ընդունում են, վոր այդպիսի ալիքները տարածվում են մի հիպոթեթիկ միջավայրում, վորը կոչվում է յեթեր: Վերջին 25 տարիների ընթացքում մի շարք հետազոտողներ ուսումնասիրում են այն հարցը, թե արդյոք իրականության մեջ գոյություն ունի այդ միջավայր՝ յեթերը:

Դրա հետ միասին վերջին տարիներում ավելի արմատական հարց է ծագել՝ ելեկտրոմագնիսական ալիքների իրական գոյության մասին: Յերբ մենք այս կամ այն կերպ դիտում ենք լույսը, մենք ելապես հներդիս յենք դիտում: Այդ պատճառով լույսի ինտենսիվության ամեն մի չափում՝ լույսի հետ բերված եններդիայի քանակության չափում և: Սակայն, վորքան մենք ավելի տեղեկացանք աստիճան վարքի մասին, այնքան ավելի ստիպված յեղանք մի անխուսափելի յեզրակացության հանգել: այն, վոր լույսի յերևույթների հետ կապված եններդիան գոյություն ունի վորպես կորպուսկուլներ, վոր մենք այժմ անվանում ենք ֆոտոն:

Յերբ լույսի փունջը ցանցից անդրադառնալիս զիֆֆրակցիայի յի յենթարկվում, այդ ֆոտոնները հետ են մղվում տարբեր ուղղություններով, ըստ այդ ուղղությունների հավանականության: Վորեւ ուղղության հետ կապված հավանականությունը մենք կարող ենք հաշվել, ոգավելով լույսի ալիքային թեորիայով: Դիֆֆրակցիայի յենթարկված փնջի ինտենսիվությունն ուղիղ համեմատական է լույսի ալիքի ամպլիտուդի քառակուսուն: Լույսի ալիքի ամպլիտուդը ելեկտրական վեկտորի մեծություն է: Ֆոտոնների թիվը լույսի փնջի մեջ ուղիղ համեմատական է նրա ինտենսիվության: Յնթն մենք դիտենք փնջի սկզբնական ինտենսիվությունը և զիֆֆրակցիոն ցանցի խաբակտերիստիկը, ապա ալիքային թեորիայի ողնությամբ մենք կարող ենք հաշվարկել փնջի ինտենսիվությունը զիֆֆրակցիայից հետո: Սակայն այն ամենն, ինչ մենք միշտ դիտում ենք զիֆֆրակցիայի յենթարկված լույսի փնջի մեջ, մեկ վայրկյանում տեղափոխված ֆոտոնների թիվն է: Այժմ յեթե գոյություն չունի վոչ մի միջավայր, վորի մեջ լույսի ալիքները տարածվում են և մենք վոչ մի դեպքում այդ ալիքներն անմիջականորեն չենք դիտում, ապա բնականորեն հարց է ծագում, թե արդյոք այդ ալիքները իրականում գոյություն ունեն: Սակայն այդ հարցն ավելի շուտ վերաբերում է փիլիսոփային,

քան ֆիզիկոսին: Վորքան, վոր խոսքը ֆիզիկայի մասին է, լույսի ելեկտրոմագնիսական թեորիան մի մաթեմատիկական թեորիա չէ, վորը նկարագրում է լույսի վարքը ընդունելով, վոր ֆոտոնների թվի և ալիքի ամպլիտուդի քառակուսու միջև գոյություն ունի համեմատականութուն: Սակայն այն, ինչ վոր մենք իրականորեն դիտում ենք, ներկայացնում է ֆոտոնների թիվը:

Մենք արդեն տեսանք, վոր կատարելապես նույն հարաբերությունը տեղի ունի ալիքի և մասնիկի միջև Շտերնի փորձերում, վորոնք վերաբերում էյին հելիումի ատոմների դիֆֆրակցիային բյուրեղում: Այստեղ մասնիկը մեղ ծանոթ հելիումի ատոմն է, իսկ ալիքը Դը-Բրոյլի մատենբիտայի ալիքն է, վոր մենք ավելի քիչ ենք ճանաչում: Ալիքների և մասնիկների միջև գոյություն ունի նույնպիսի հարաբերություն, ինչպես և լույսի դեպքում: Ատոմների խտությունը տարածության վորևե մասում ուղիղ համեմատական է Դը-Բրոյլի ալիքի ամպլիտուդի քառակուսուն այդ մարզում: Դը-Բրոյլի ալիքները, դոնե իրենց ամենապարզ տեսքով սկայյար ալիքներ են, վորոնք ավելի շուտ հիշեցնում են ձայնի ալիքները, քան լույսի ալիքները: Սակայն նրանց ամպլիտուդները չունեն մեղ ծանոթ վորևե ֆիզիկական մեծության տարչափումները (размерности) ինչպես որինակ, ճնշումը կամ ելեկտրական ուժերը: Բայց և այնպես ամպլիտուդի փոփոխությունները ժամանակի և տարածության մեջ արտահայտվում են նույն սիպի մաթեմատիկական հավասարումներով, վորոնք կիրառվում են միխանիկական տատանումները նկարագրելու համար: Այսպիսով Դը-Բրոյլի ալիքները ֆիզիկականորեն վոչ ավելի ռեալ են, քան լույսի ելեկտրամագնիսական ալիքները: Սակայն կարևոր է գիտակցել, վոր նրանք և վոչ պակաս իրական են քան լույսի ալիքները:

Մինչև այժմ Դը-Բրոյլի ալիքները քննարկեցինք միայն տարածության մեջ ազատ ատոմի շարժման կապակցությամբ: Սակայն ամենակարևոր կիրառումը Դը-Բրոյլի ալիքները դոնում են՝ ելեկտրոնի շարժումն ատոմի մեջ նկարագրելիս: Այդ շատ բնդմնավոր մեթոդը, վորը Թուլլ և տալիս նախագուշակել ելեկտրոնների վարքը ատոմում, գործադրության մեջ և մտցրել Շրեդինգերը, վորն արտածել է այժմ այնքան հայտնի՝ Շրեդինգերի տնունն ստացած ալիքային հավասարումը:

Նա մասնակի ածանցյալներով արտահայտված հավասարման սովորական տեսք ունի, բացի այդ, նա պարունակում է միայն մի քանի լավ հայտնի կոնստանտներ, նույնպես և ելեկտրոնի լրիվ և պոտենցիալ եներգիաների մեծությունները: Կասկածից դուրս է, վոր ելեկտրոնի շարժումն ատոմի մեջ արտասովոր բարդ ընույթ ունի. այդ պատճառով մենք կարող ենք սպասել, վոր Շրեդինգերի հավասարումը

նույնպես ավելի բարձր տեսք պետք է ունենաւ: Սակայն նա դարձյալ ավելի բարձր չի, քան որինակ, հավասարումը մեմբրանի մեխանիկական շարժման համար և նույն տեսքն ունի ինչ վոր այս վերջին հավասարումը: Երեղինգերի դիֆերենցիալ հավասարման հնարավոր լուծումները կոչվում են սեփական ֆունկցիաներ (eigenfunctions) և ունի այն առանձնահատկութիւնը, վոր ելեկտրոնի լրիվ եներգիան միայն վորոշ դիսկրետ նշանակութիւններ կարող է ընդունել, վորի հետևանքով ատոմի մեջ գոյութիւն ունեն եներգետիկ մակերևութներ, վորոնք կնկարագրվեն VIII գլխում:

Երեղինգերի հավասարման եքզակա լուծումը հնարավոր է միայն ամենապարզ ատոմների համար: Բայց և այնպես ստացած արդյունքների հիման վրա հնարավոր է յեղել գուշակել և հասկանալ վորևէ ատոմի վարքի առանձնահատկութիւնների նշանակալի մասը: Ընդա լուծումը ստացվել է ջրածնի ատոմի համար. այդ պատճառով շատ ոգտակար է ջրածնի ատոմը քննարկել ավելի մանրամասնությամբ:

Ջրածնի ատոմը: Ջրածնի ատոմը բաղկացած է պրոտոնից և ելեկտրոնից: Երեղինգերի ալեքային հավասարման լուծումը (սեփական ֆունկցիան) ջրածնի ատոմի համար կարելի չի գրել այսպես՝

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (2)$$

վորտեղ r ելեկտրոնի հեռավորութիւնն է պրոտոնից, իսկ a_0 -ն հավասար է $0,528 \cdot 10^{-8}$ սմ-ի, վորը Բորի սկզբնական թեորիայի համաձայն նշուությամբ հավասար է ատոմում պտտվող ելեկտրոնի որրիաի շառավղին: ψ կարելի չի համարել վորպես ալիքի մաքսիմալ ամպլիտուդը: (2) հավասարման մեջ բաց է թողնված ժամանակի ֆակտորը: Ժամանակի ֆակտորի մուծումից հետևում է, վոր ψ մեծութիւնը տատանվում է $+\infty$ -ից մինչև $-\infty$ և ընդհակառակը, ինչպես այդ կատարվում է յուրաքանչյուր հարմոնիկ շարժման ամպլիտուդի հետ: Մի կարևոր հանգամանք, վորը պետք է ընդգծել, դա այն է, վոր ψ փաբացում է եքսպոնենցիալ կոլսումով, յեր տեւում է նեոտվորայումը կտրիզից:

Պատկերացումը ելեկտրոնի մոտին վորպես դիճճուզ սետիկ լիցքի մոտին: Ալիքի և մասնիկի միջև յեղած հարաբերութիւնը քննարկելիս մենք մի հիմնական յենթադրութիւն արինք, վոր մասնիկների խտութիւնը տարածութիւն վորևէ կետում համեմատական է ալիքի ամպլիտուդի քառակուսուն տարածութիւն նույն մարզում: Ջրածնի ատոմի դեպքում դժվարութիւններ են ծագում, վորովհետև

երկատրոնների խտության մասին մենք չենք կարող խոսել, յեթերնդամենը մեկ երկատրոն կա: Մենք այդ նույնպես չենք կարող անել դիֆերակցիայի փորձերը քննարկելիս, յեթև բյուրեղին զարկվեր միայն մեկ մասնիկը, անդրադառնալով բոլոր հնարավոր անկյուններից միայն մեկով: Բայց, երկատրոնը, վոր ջրածնի ատոմում ներկա չէ, հաժանաբար շարունակ իր տեղը փոփոխում ե: Այդ պատճառով երկատրոնի խտության փոխարեն մենք կարող ենք մոռնել ժամանակի այն հարաբերական տեղության դադափարը, վորի ընթացքում երկատրոնը դառնում ե տված վորոշակի տեղում: Այդ հաժանակաՆությունը (քանի վոր տեղափոխման հարաբերական հարատևությունը միաժամանակ չափ ե հանդիսանում հաժանակաՆության, վոր երկատրոնը ժամանակի վորոշ մոմենտում դառնում ե տված կետում), մեր պոստուլատի համաձայն, համեմատական ե փամպլիտուդի քառակուսուն (2) հաժաստրման մեջ: Այդ պատճառով ջրածնի ատոմի հատկությունները մի շարք նպատակների համար միանգամայն բավարար կերպով կարելի չէ վորոշել, յեթև մենք մեր դատողություններում երկատրոնը փոխարինենք բացասական երկատրականության համապատասխան քահակությամբ, վորը բաշխված ե տարածության մեջ անընդհատ կերպով:

Նախընթաց պոստուլատի համաձայն, երկատրոնային մթնոլորտի խտությունը արվում ե հետևյալ հաժաստրմամբ՝

$$\rho = \psi^2 = \frac{z}{\pi x_0^3} e^{-\frac{z}{x_0}} \quad (3)$$

վորտեղ z երկատրոնի լիցքն ե: Կարելի չէ պատկերացնել, վոր ջրածնի ատոմի երկատրոնային մթնոլորտը բաշխված ե կորիզի շուրջը գնդաձև տարածության մեջ: Խտությունը այդ տարածության մեջ կորիզից հեռանալիս նվազում ե եքսպոնենցիալ¹⁾ որենքի համաձայն:

Այստեղ հարկավոր ե ընդգծել, վոր ատոմի պատկերացումը, վորպես դրական լիցք, վոր շրջապատված ե ստատիկական երկատրոնային մթնոլորտով կիրառելի չէ միայն վորոշ նպատակների համար, ինչպես այդ կտեսնենք XVI գլխում:

Այնհայտ ե, վոր քիչ առաջ տված ատոմի քննությունը լիովին համաձայնվում ե անորոշության սկզբունքի հետ, վորքան վոր մենք

¹⁾ փարտհայտությունը հետո կամպլեկս թվեր ե պարունակում, այդ պատճառով փ-ի փոխարեն տվել ընդհանուր նշանակության ունեցող արտահայտություն կլինի ψ^2 , վորտեղ ψ ներկայացնում ե փ-ի համալուծ կամպլեկսային մեծությունը: Մի դրաֆիկ նկարագրության մեթոդի մասին, վորի պնդությամբ կարելի չէ պատկերել, քե ինչպես շարժվող լիցքը երկատրականության անընդհատ բաշխում ե տեղգծում, տես Van-Vleck, Chem. Rev. V, 407 (1928).

վոչ մի անգամ չենք փորձել լուծել այն հարցը, թե վորտեղ և գտնու-
վում ելեկտրոնը ժամանակի վորևե մոմենտում։ Ավելին՝ ելեկտրո-
նային ստատիկ մթնոլորտն անցնում և անվերջության մեջ, Կարող
և պատահել, վոր ելեկտրոնը վորոշ ժամանակում գտնվի կորիզից այն-
քան հեռու մարդում տարածության մեջ, վոր նրա պոտենցիալ ենե-
րդիան գերազանցի նրա լրիվ ենեղգիային։ Այդ նշանակում և, վոր
ելեկտրոնն ալդպիսի գրություններում բացասական էինե տիկ
ենեղգիա ունի։ Առաջին հայացքից կարող և յերևալ, թե ալդպիսի
դեպքերում ենեղգիայի պահպանման սկզբունքը խախտվում և, սա-
կայն այդ պարագայը անորոշության սկզբունքի իլյուստրացիա յե
միայն, վորովհետև ժամանակն ու ենեղգիան մեծություններ են, վո-
րոնք առանձին ելեկտրոնի համար միաժամանակ լիովին եքզակտ չի
կարելի սահմանել։

Յեթե մենք ցանկանում ենք եքզակտ կերպով վորոշել ելեկտրո-
նի ենեղգիան, ապա մենք պետք և վերցնենք նրա միջին նշանակու-
թյունը ժամանակի մի վորոշ ինտերվալում։ Այդպիսով ստացված մե-
ծությունը միշտ կբավարարի ենեղգիայի պահպանման որենցին։ Ընդ-
հակառակը, յեթե փորձենք վորոշել ելեկտրոնի ենեղգիան ժամանակի
մի վորևե մոմենտում, մենք բավական զարմանալի արդյունքներ կստա-
նանք, վոր սակայն լրջորեն ընդունել չի կարելի։ Քիչ առաջ շարադրված
ատոմի պատկերացման հետևանքներից մեկն այն և, վոր ատոմին վո-
րոշակի սահման վերագրել չի կարելի, թեև ելեկտրոնային մթնոլորտի
խտությունն արհամարհելի յե արգեն կորիզից փոքր հեռավորության
վրա։ Այդ հանգամանքից ևլ կախված են այն դժվարությունները, վո-
րոնք, ինչպես այդ մենք մի քանի անգամ նշեցինք, ծագում են յերբ
փորձում ենք ատոմին մի վորոշ շառավիղ վերագրել։ Եթե կախիվ շա-
ռավղի մեծությունը, վոր մենք առանձին դեպքերում վորոշում ենք,
կախում ունի տված դեպքում կիրառվող չափման մեթոդից։ Այդ պատ-
ճառով ատոմի շառավիղը մենք կարող ենք սահմանել միմիայն վոր-
պես մի միջին հեռավորություն կորիզից։

Նյեկտրոնային քաղամբներ։ Ատոմի մեջ մեկը մյուսի հետևից մի-
քանի ելեկտրոններ մուծելու պրոցեսը պատկերացնելիս, մենք պետք և
սպասենք, վոր յուրաքանչյուր հաջորդ ելեկտրոնի ազդեցությունը լիցքի
խտության բաշխման վրա յուրահատուկ կերպով կարտահայտվի։ Մենք
կարող ելինք սպասել, վոր ատոմի այն հատկությունները, վորոնք կախ-
ված են արտաքին ելեկտրոնների թվից, պետք և շարունակ փոփո-
վեն մի ուղղությամբ ատոմական կարգաթվի հետ։ Համարենք ատոմի
ամենահիմնական հատկությունը, վորը մենք կարող ենք չափել, ի ո-
նացման պոտենցիալն և։ Կորը տված և 97 նկ. Նա ցայտուն
արտահայտված պարբերականություն և ցույց տալիս և վերարտա-

գրում են Մենդելեյևի աղյուսակի պարբերությունները: Յուրաքանչյուր պարբերության վերջում գտնվող ելեմենտների կարգաթվերն արտահայտվում են Ռիդերգի հետաքրքրական շարքով:

$2 (1^3)$	$= 2$
$2 (1^3 + 2^3)$	$= 10$
$2 (1^3 + 2^3 + 3^3)$	$= 18$
$2 (1^3 + 2^3 + 3^3 + 4^3)$	$= 36$
$2 (1^3 + 2^3 + 3^3 + 4^3 + 5^3)$	$= 54$
$2 (1^3 + 2^3 + 3^3 + 4^3 + 5^3 + 6^3)$	$= 86$

Վերջին պարբերությանը լրիվ չեն նկատի ունենալով, Վոր այդ շարքերում մեկից հետո յուրաքանչյուր թվանշան կրկնվում է յերկու անգամ, Ռիդերգը յենթադրել է, թե յերկու անգամ պետք է կրկնվի և 1-ը և Վոր հետևաբար ջրածինը ըստ կարգի յերրորդ ելեմենտը պետք է լինի:



Նկ. 97. Ինքնագծան պարբերական շարքը:

Բացի այդ չարդարացված յենթադրությունից, ատոմների կարգաթվերի մասին առած Ռիդերգի բոլոր յենթադրությունները լրիվ կերպով հաստատվել են:

Ելեմենտների պարբերականության բացատրությունն առաջին անգամ տվել է Զ. Զ. Թոմսոնը (1904), կոսմոլոգի, Վոր ելեկտրոններն ատոմներում բաշխվում են կորիզի շուրջը հաջորդական շերտերով կամ թաղանթներով: Թաղանթի լրացումը նշանակում է պարբերության վերջը:

Ելեկտրոնային թաղանթների մասին խոսելիս մենք գործ կածենք ներքին կամ արտաքին թաղանթ արտահայտությունները, առկայն ատոմի շերտերն չպետք է հասկանալ այդ Զի կարելի համարել, թե ելեկտրոնը կորիզից Վորտակի հեռավորության վրա յի գտնվում, թե եհարկն մի Վորոշ միջին հեռավորություն կարող ենք նրան վերա-

դրել: Սակայն առաջին և գլխավոր տարբերությունը թաղանթների միջև—դա ելեկտրոնը կորիզի հետ կապող եներգիայի մեծությունն է: Ելեկտրոնի համար, վորպես զերոյա կան են երգետիկ վիճակ պայմանական կերպով ընդունված և այն վիճակը, վորի մեջ ելեկտրոնը կորիզից անվերջ մեծ հեռավորության վրա յե գտնվում: Ելեկտրոնն ատոմից հեռացնելու համար, մենք պետք և նրան վորոշ քանակութամբ եներգիա հաղորդենք: Այդ պատճառով ատոմում գտնվող ելեկտրոնի եներգիային բացասական նշան պետք և վերագրենք: Միևնույն թաղանթում գտնվող ելեկտրոնները կապված են կորիզի հետ հավասար եներգիայով և արտաքին թաղանթի ելեկտրոնների համար կապի եներգիան ավելի փոքր է, քան ներքին թաղանթների ելեկտրոնների համար:

Հաջորդ թաղանթները կորիզից սկսած, սովորաբար, նշանակում են K, L, M, N, O, P, Q, տառերով:

Թե ինչպես և բացատրվում ելեմենտների հատկությունների տարբերությունը ելեկտրոնների խմբավորմամբ հաջորդական թաղանթներում, կարելի յե պարզել իոնացման պոտենցիալի կորի գննությամբ: Իոնացման պոտենցիալի մեծությունը չափ և այն աշխատանքի, վորը հարկավոր և ծախսել արտաքին ելեկտրոններից մեկն ատոմից հեռացնելու համար: Նա չափում և ելեկտրոնի կապի եներգիայի մեծությունն ատոմում: Հելիումի կորիզի լիցքը ջրածնի լիցքից յերկու անգամ ավելի մեծ է, ուրեմն հելիումի յերկու ելեկտրոններից յուրաքանչյուրը պետք և ավելի ուժեղ կապված լինի կորիզի հետ, քան ելեկտրոնը ջրածնի ատոմում: Այդ պատճառով հելիումն ավելի բարձր իոնացման պոտենցիալ ունի: Ուստի մենք կարող ենք սպասել, վոր ելեկտրոնների կապի եներգիան լիթիումի ատոմում, վորի կորիզը յերեք լիցք ունի, ավելի մեծություն կունենա: Այդ յենթադրությունն արդարացի յե դուրս գալիս միայն յերկու ելեկտրոնների համար, վորոնք գտնվում են K թաղանթում: Սակայն իոնացման պոտենցիալի դիտվող մեծությունը վերաբերում և ամենաարտաքին ելեկտրոնին, իսկ լիթիումի յերրորդ ելեկտրոնը գտնվում և այն թաղանթում, վորի միջին հեռավորությունը կորիզից նշանակելիորեն ավելի մեծ է: Կուրնի որոնքի համաձայն՝ կապի ուժը կորիզի հետ պետք և փոփոխվի հակադարձ համեմատականությամբ հեռավորությանը և, բացի այդ, ներքին յերկու ելեկտրոնները պետք և արտաքինի վրա վանող ազդեցություն ունենան: Այդ պատճառով լիթիումն ատոմի ավելի փոքր իոնացման պոտենցիալ ունի, քան ջրածինը: Յերը ելեկտրոնները հաջորդական կերպով մուծվում են L թաղանթը, կորիզի լիցքի աճման համապատասխան իոնացման պոտենցիալը սկսում և նորից աստիճա-

նաբար անելու Գարբերականությունը իոնացման պոտենցիալի մեծություններում կախում ունի՝ միջին հեռավորությունը կորիզից հանկարծակի մեծանալուց, յերբ ելեկտրոնն անցնում է հետևյալ թաղանթը և դրան համապատասխանող կորիզի լիցքի եֆֆեկտիվ նվազումից, շնորհիվ ներքին թաղանթների ելեկտրոնների վարազուման գործողության:

Պարբերական աղյուսակ: Քիմիական ելեմենտների միջև իրարից դուրսից ունեցող և յերևակայելի փոխարարերություններն արտացոլելու նպատակով՝ պարբերական սխեմեմի կառուցման բավական մեծ թվով յեղանակներ են առաջադրվել: Գոյություն ունեցող բոլոր փոխարարերություններն այդպիսով չի կարելի լուծարել, այդ պատճառով ցանկալի յե թվում սահմանափակվել միայն նմանության ամենահիմնական և ամենակարևոր դեբը յերևան բերելով: Աստի մեր բերած 46 աղ. միայն աննշան կերպով է տարբերվում այն դասավորումից, վոր իր ժամանակ Յու. Քոմենը առաջարկել է: Այստեղ ջրածինը նկատվում է վորպես հալոգեն: Բացի այդ՝ աղյուսակի մի քանի վանդակներն զրազեցրած են հավասար վալենց ունեցող ելեմենտների խմբերով, ինչպես այդ տեղի ունի հազվագյուտ հոդերի ելեմենտների դեպքում:

Ելեկտրոնների բաշխումը թաղանթներում առանձին ելեմենտների համար ավելի լավ է ցննարկել, համեմատելով այն իներա դադի հետ, վորը գտնվում է այդ պարբերության վերջում, վորտեղ տեղավորված է ելեմենտը: Իներա դադի բոլոր թաղանթները լցված են ելեկտրոններով, վորոնց բաշխումն առանձին թաղանթներում տված է աղյուսակի առաջին մասում: Առաջին յերեք պարբերություններին համապատասխանում է ելեկտրոնների պարզ բաշխում: Յուրաքանչյուր ելեմենտի մեջ ելեկտրոնների դասավորությունը նույնն է, ինչ վոր տված պարբերության վերջում գտնվող ադնիվ դադինը, այն տարբերությամբ միայն, վոր պարբերության բոլոր ելեմենտներն ավելի քիչ թվով ելեկտրոններ ունեն իրենց ամենից արտաքին թաղանթում: Ելեկտրոնների թիվն արտաքին թաղանթում տված ելեմենտի համար 8-ից փոքր է մի թվով, վորը հավասար է ադնիվ դադի և այդ ելեմենտի ատոմական կարգաթվերի տարբերությանը:

Չորրորդ պարբերության մեջ դրությունն ավելի բարդ է: N թաղանթը սկսվում է կալիումից և կառուցումը ավարտվում է կալցիումով մինչև յերկու ելեկտրոն: Սկանդիումից սկսած նոր յերևույթ է դիտվում: Ոգտվելով մի վոչ կատարյալ անալոգիայով, ելեկտրոնային թաղանթը կարելի յե համեմատել մի ազեդի հետ: Ելեկտրոնների միջև գործող վանող ուժերը թույլ չեն տալիս, վոր ազեղը փակվի և խոչընդոտում են ելեկտրոնների մուտքը նրա մեջ արտաքին թաղանթից: Սակայն

արտաքին թաղանթներից: Սակայն կորեզի լիցքը աճելիս՝ ձողազան հզոր ուժերի ազդեցութեան տակ վորոշ մոմենտում ելեկտրոնները արտաքին թաղանթից խորասուզվում են M թաղանթի մեջ և ազեղը փակվում և: Ատոմների ստրուկտուրը՝ M թաղանթի առաջին թաղանթի, կարելի չէ ներկայացնել հետևյալ շարքերով. տեղանի համար՝ 2, 8, 10, 2, վանադիումի համար՝ 2, 8, 11, 3 և քրոմի համար՝ 2, 8, 12, 3:

M թաղանթում 8-ից 18-ը ելեկտրոններ, ըստ յերևութի՛ն, չեն կարող սիմետրիկ և կայուն կերպով դասավորվել այդ պատճառով ուժեղ դրական դաշտի ներկայութեամբ (որինակ ռադիոազդանոց առումի ներկայութեամբ) այդ ելեկտրոններից մի-քանիսը, նույնիսկ բոլորը, բացի 8-ից կարող են նորից դուրս պրծնել: Դրանով բացատրվում և այն ֆակտը, վոր անցողական ելեմենտները կարող են դոյություն ունենալ ռադիոազման մի քանի աստիճաններով և մեկից մյուսին անցնելը շատ հեշտ և կատարվում: Դանի վոր այդպիսի կառուցման մեջ գտնվող թաղանթներով ատոմների ելեկտրոնի տեղաշարժման համար անհրաժեշտ են երկրային շատ դեպքերում իր մեծութեամբ հավասար և տեսանելի լույսի են երկրային, ապա այդ ելեմենտները կլանում են վորոշ հաճախութեաններ ունեցող լույս: Այդ հանգամանքի շնորհիվ նրանց միացությունները գունավորված են դանազան գույներով, վորոնք բնորոշ են ռադիոազման դանազան աստիճաններին:

M թաղանթի ավարտման պրոցեսը վերջանում և պրծնի մոտ սրա միավորին աճում, վորտեղ M թաղանթը արդեն 18 ելեկտրոն և պարունակում: Դրանից հետո N թաղանթը շարունակում և լրացվել, մինչև վոր նրա մեջ ելեկտրոնների թիվը հասնում և մաքսիմումի, վորը կրիպտոնի համար հավասար և 8-ի:

Ներքին թաղանթների փակման նման յերևութ գիտվում և նաև հաջորդ պարբերութեան մեջ: Իտարիումից մինչև պալլադիումը լրացվում և N թաղանթը: Նրա մեջ ելեկտրոնների թիվը աճում և 8-ից մինչև 18: Վեցերորդ պարբերութեան մեջ անցողական ելեմենտները յերկու սերիա դոյություն ունի: Նրանցից առաջինը հազվագյուտ մետաղների խումբն և, վորոնց նմանութեամբ միմյանց հետ կախում ունի այն բոնից, վոր այստեղ նորից N թաղանթի լրացում և կատարվում: Լանթանից լուտեցիումին անցնելիս՝ ելեկտրոնների թիվը մեծանում և 18-ից մինչև 32: Պետք և նկատել, վոր ելեկտրոնները P թաղանթից մտնում են N թաղանթը, անցնելով O թաղանթով՝ առանց վերջինս խախտելու: N թաղանթը 32 ելեկտրոնով լցվելուց հետո սովորական ձևով կատարվում և O թաղանթի փակումը: Այդպիսով ելեկտրոնների թիվը նրանում աճում և 8-ից հաջորդում մեջ մինչև 18-ը՝ վոսկու մեջ:

Պարբերական աղյուսակը յեվ ճիգիկական հասկարչունքներ: Մեծ

թվով ֆիզիկական հատկություններ՝ պարբերականություն են ցուցաբերում, յեթե նրանց մեծություններն անց են կացվում դրաֆիկի վրա, վորպես ատոմական կարգաթվի ֆունկցիա: Վորպես փոքրաթիվ որինականեր կարելի չի մեջ բերել ատոմական ծավալները, հալման կետերը, գոլորշիացման ջերմությունները, ջերմունակությունները, ենթադրականները և ելեկտրատարությունները: Ատոմական ծավալների կորը շատ ել ցուցական չէ այն պատճառով, վոր իսկական ատոմական ծավալների վորոշումը գծվար եւ Յեվա ավելի անկանոն ե, քան բոլոր ուրիշ կորերը, հալման կետերի կորը, վորովհետև վորոշ ֆակտորների փոքրագույն փոփոխությունները, վորոնք ազդում են բյուրեղի սարակատուրի վրա, բավական մեծ ազդեցություն ունեն հալման կետի վրա:

Ելեկտրոնների բաշխումը: Մենք արդեն ելեկտրոնները դասավորեցինք խմբերի կամ թաղանթների: Այդ դասավորումը համապատասխանում ե ֆիզիկոսների գլխավոր քվանտային թվին (n): Այսպես n=1, K թաղանթի համար; n=2, L թաղանթի համար; n=3 M թաղանթի համար, և այլն: Ինչպես առաջնիվեց ելեկտրոնների այդ դասավորումը կատարված ե ըստ նրանց եներգիայի մեծությունների: Սակայն այստեղ նկատի չե առնված նրանց եներգիայի պաշարի հաբարբրական մեծությունը, վորովհետև եներգիան աված ամեն մի թաղանթի համար փոխոխվում ե ելեմենտից—ելեմենտ:

Յեթե կապիտ անալոգիայով սկսվելու լինենք, կարող ենք պատկերացնել, վոր գլխավոր քվանտային թիվը վորոշում ե ելեկտրոնի բարձրությունը կորիցի մակերևութից: Բացի այդ, աված թաղանթում ելեկտրոնի վեճակը վորոշելու համար մենք լրացուցիչ քվանտային թվեր ունենք, վորոնցով վորոշվում ե նրա բաշխությունը և յերկայնությունը: Իրոք նրանք ելեկտրոնի պտտման առանցքի որիննտացիան են միայն վորոշում, բայց այդ արդեն մեզ բավական մոտեցնում ե յաշնություն և յերկայնության գաղափարին ատոմի մեջ, վորտեղ ըստ ժամանակի և տարածության դասավորման գաղափարը չի կարելի ճշտությունը սահմանել:

Ըստ յերևույթին մի քանի ատոմներում. որինակ՝ ջրածնի ատոմում, ելեկտրոնային մթնոլորտը զնդի սիմետրիա ունի: Այլ ատոմներում առանցքի սիմետրիա գոյություն ունի, վորի շուրջն ըստ յերեևույթին ելեկտրոնի լիցքը պտտվում ե: Այդ պատումը համապատասխանում ե ելեկտրոնի շարժման փակ որբիտներով ըստ Բորի թեորիայի, ատոմի նորագույն թեորիայում ելեկտրոնի դիրքի անորոշելիության հետևանքով, ելեկտրոնի շարժումը չի սահմանափակվում վորեն վորոշ որբիտով, բայց ելեկտրոնը կարող ե առկայանալ (որբիտալ) մոմենտ ունենալ մի վորոշ առանցքի վերաբերմամբ, վորը հաստատուն (fixed, фиксированное) դիրք ունի տարածության

մեջ, ելեկտրոնի անկյունային մոմենտի քվանտումը կատարվում է ճիշտ նույն ձևով, վորով և մուլեկուլի պտուտային շարժման քվանտումը կատարվեց (II դրուև): Յերկու դեպքում էլ միևնույն ֆորմուլներով են ոգտվում: Յուրաքանչյուր ելեկտրոնի վերադրվում է մի քվանտական թիվ՝ 1, վորը նշանակում է անկյունային մոմենտի քվանտների թիվը, վորը ելեկտրոնն ունի: Յեթե Ω նշանակում է գլխավոր քվանտական թիվը, ապա այն մեծությունները, վոր կարող է ընդունել 1-ը, տրվում են հետևյալ հավասարմամբ

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (4)$$

հետևապես ջրածնի ատոմի համար

$$l=0,$$

այդ պատճառով այստեղ ելեկտրոնի լիցքը չի կարող կորիզի վերաբերմամբ անկյունային մոմենտ (որբիտալ իմպուլս) ունենալ:

Ցատածական Բալմերում: Ելեկտրական հոսանքը կապված է մագնիսական դաշտի հետ: Յեթե հոսանքը հոսում է վոչ մեծ, բայց փակ շրջուղու մեջ, ապա նրա մագնիսական գործողությունն եկվիվալենտ է մի փոքրիկ մագնիսի գործողության, վորի առանցքն ուղղահայաց է այն հարթության, վորով հոսանքը հոսում է: Սրանից մոտ 100 ատրի առաջ Ասպերը առաջարկել է մագնիսիզմի մի բացատրություն, վորի համաձայն մագնիսիզմն արդյունք է փակ ելեկտրական ելմմնատար հոսանքների, վորոնց շրջուղիները (circuits, контуры) ատոմի չափսեր ունեն:

Միանգամայն նույն ձևով ելեկտրական հոսանքն ատոմում, վորն անկյունային մոմենտ ունի վորոշ ձևով ուղղված մի առանցքի վերաբերմամբ, պետք է ունենա նույն առանցքով ուղղված մագնիսական մոմենտ: Մագնիսական դաշտում դրված լինելով, այդ առանցքը ինքն իրեն՝ մագնիսական դաշտի ուժագծերին համակերպված որիննտացիայի տենդենց է ցուցաբերում: Նրա վարքը համաձայն է կոմպասի ասեղի որիննտացիային (կողմնորոշման), սակայն այստեղ յերկու կարևոր տարբերություններ կան: Կոմպասի ասեղը մագնիսական դաշտում տատանվում է իր սայրի (առանցքի) վրա, դաշտի ուժագծերի շուրջը, իսկ ելեկտրոնի առանցքը, շարժման քանակության անկյունային մոմենտ ունենալով, դաշտի ուժագծերի վերաբերմամբ պրեցեսսիայի շարժում է կատարում միանգամայն նույն ձևով, վորով նոճանակը պրեցեսսիայի շարժում է կատարում յերկրագնդի ձգողական դաշտում, յերբ նրա շարժումը խախտվում է: Կոմպասի սլաքը շփման հետևանքով շուտով հանգստանում է, իսկ ելեկտրոնի առանցքի պրեցեսսիական շարժումը, շնորհիվ այն հանգամանքի, վոր ատոմային պրոցեսներում չկումք բացակայում է, շարունակվում է միշտ: Բացի այդ, ելեկտրոնի առանցքի պրեցեսսիական շար-

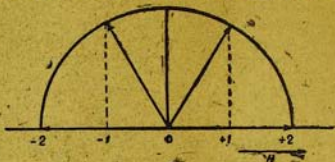
ծուլը կատարվում է միայն վորոշ անկյուններով, դաշտի ուղղության վերաբերմամբ: Այդ յերևույթը կոչվում է տարածական քվանտում: Այդպիսի քվանտման ելությունը պարզ է 98 նկարից, այստեղ 1-ը շարժման քանակության անկյունային մոմենտի ուղղությունն է (վեկտորը), իսկ H-ը արտաքին դաշտի ուղղությունն է: Այն տարրեր անկյունները, վորոշեցով 1-ը կարող է պրեցեսսի H-ի վերաբերմամբ, վորոշվում է հետևյալ հավասարումից՝

$$l \cos \Theta = m,$$

վորտեղ m մագնիսական մոմենտն է և կարող է ունենալ հետևյալ նշանակությունները՝

$$m = 1, 1-2, \dots, -(1-2), -1. \quad (5)$$

Այլ խոսքով m կարող է ընդունել միմյանցից մեկով տարբերվող բոլոր նշանակությունները, վորոնք ընկնում են՝ $+1$ -ի և -1 -ի միջև: Այդ պատճառով m -ի լրիվ թվական նշանակությունը հավասար է $2l+1$: 98 նկարի վրա ցույց է տրված 1 -ի հինգ զիրքեր m -ի համա-



Նկ. 98. Ցալածական քվանտումը

պատասխան նշանակություններով: Քանի վոր ասումը շարունակ վորեն մագնիսական դաշտի ազդման տակ է դառնում, ապա մագնիսական փոխադրումներով առաջ յեկած պրեցեսսիայի առկայության հետևանքով, անկյունային մոմենտի վեկտորը՝ միշտ քվանտվում է դաշտի ուղղության վերաբերմամբ:

Շլեկերոմի յեվ պրոսոմի օպիմը: Շլեկարոնը կարող է պտտվել կորիզի շուրջը որբիտի վրա շարժվելու համանման կերպով: Սակայն, բացի դրանից ելեկարոնը և պրոտոնը պահում են իրենց, ինչպես կապահեյին, յեթե նրանցից յուրաքանչյուրը պտտվեր իր առանցքի շուրջը: Սպինը՝ ելեկարոնի (կամ պրոտոնի) պտուտային իմպուլսը իր սեփական առանցքի շուրջը, չի կարող փոփոխվել՝ նա միշտ էլ է միաժող եր

Այդ նշանակում է, զոր պատման ֆորմուլի մեջ [զլուխ II (19) հավասարում] քվանտային թիվը միշտ հավասար է $\frac{1}{2}$ -ի: Վորպեսզի աստիճան կատարվող ելեկտրոնի յերկու տեսակ շարժումների մասին խոսելիս չփոխվի շնագի, մենք նրանցից առաջինին կրնորոշենք վորպես որբխալ իմպուլսի կամ շարժման քանակության անկյունային մոմենտ, իսկ յերկրորդը հասարակ կերպով կանմանենք սպին: Սպինն առաջացնում է մագնիսական մոմենտ, զորը արտաքին մագնիսական դաշտի հետ փոխադրման մեջ լինելով, առաջ է բերում սպինի առանցքի պրեցեսիա արտաքին դաշտի վերաբերմամբ: Անհրաժեշտ է, զոր մենք ուշադրության առնենք սպինի միայն յերկու որիննատցիաներ, այն որիննատցիաները, զորոնց անկյունային մոմենտի կոմպոնենտները դաշտի ուղղությամբ հավասար են $+1/2$ -ի և $-1/2$ -ի, զորոնք համապատասխանում են սպինի վեկտորի զուգահեռ և համապատասխանորեն անտիզուգահեռ որիննատցիաներին:

Պվանային րվերի ընդունվումը օարքե ելեմենտների համար յեղ Պաուլիի սկզբունքը: 47 աղյուսակում մանրամասն կերպով նշանակված է ելեկտրոնների դասավորությունն աստիճան ըստ n -ի և l -ի նշանակությունների: Ելեկտրոնների այդպիսի դասավորությունը ներկա մոմենտում ընդունված է ֆիզիկոսների կողմից: Ելեկտրոնների դասավորությունն ըստ n -ի նշանակությունների համապատասխանում է ելեկտրոնային թաղանթների K, L, M և այն տառերով նշանակելու, զորով մենք ռզավցինք 46 աղյուսակում: Սպեկտրոսկոպիայում ընդունված նշանակումների համաձայն՝ ելեկտրոնը կոչում են s -, p -, d -,..... և այլ ելեկտրոններ, յեթե l -ի նշանակությունը սրանց համար հավասար է 0, 1, 2 և այլն:

Պաուլիի սկզբունքը մի եմպիրիկ կանոն է, բայց և այնպես նա հիմնական նշանակություն ունի: Այդ սկզբունքը կարելի չե տրտահայտել այսպես. աստիճան մեջ կարող են գոյություն ունենալ միայն յերկու ելեկտրոններ, զորոնց յերեք քվանտային թվերը n , l և m հավասար նշանակություններ ունեն և այդ յերկու ելեկտրոնները պետք է իրարից տարբերվեն իրենց սպինների հակադիր որիննատցիայով դաշտի ուղղության վերաբերմամբ: Սպինների կոմպոնենտները համապատասխանորեն հավասար են $s = +\frac{1}{2}$ և $s = -\frac{1}{2}$: Պաուլիի սկզբունքի մի ուրիշ արտահայտությունը պնդում է, թե աստիճան կարող է զայսրյում ունենալ միայն մեկ ելեկտրոն, վորը չորս բաղադրյալի րվերի՝ n , l , m և s -ի համար օրված ճեանակայուններն ունի: Պվանային թվերի այդ սկզբունքը սահմանափակում է ելեկտրոնների թիվը, զորոնք կարող են տված ելեկտրոնային թաղանթում ներկա գտնվել: Որինակի համար քնենք L ($n=2$) թաղանթը: Այստեղ L-ը կարող է ունենալ միայն 8 կամ 1 նշանակությունները: Մենք արդեն տեսանք,

Ելման Ատոմական Համարը	K	L			M			N		Նախնական Թիվ	V ₂
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p		
H He	1 2	1 2								¹ S ₁ ¹ S ₀	13,54 24,48
Li Be B C N O F Ne	3 4 5 6 7 8 9 10	2 2 2 2 2 2 2 2	1 2 2 2 2 2 2 2							¹ S ₁ ¹ S ₀ ¹ P ₁ ¹ P ₀ ¹ S ₁ ¹ P ₁ ¹ P ₁ ¹ S ₀	5,37 9,20 8,28 11,22 14,50 13,56 18,0 21,46
Na Mg Al Si P S Cl Ar	11 12 13 14 15 16 17 18	Նմանի հանգիստության			1 2 2 2 2 2 2 2					¹ S ₁ ¹ S ₀ ¹ P ₁ ¹ P ₀ ¹ S ₁ ¹ P ₁ ¹ P ₁ ¹ S ₀	5,12 7,61 5,96 8,14 13,3 10,31 13,0 15,68
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni	19 20 21 22 23 24 25 26 27 28					1 2 3 5 5 6 7 8		1 2 2 2 1 2 2 2		¹ S ₁ ¹ S ₀ ¹ D ₁ ¹ F ₁ ¹ F ₁ ¹ S ₁ ¹ S ₀ ¹ D ₁ ¹ F ₁ ¹ F ₁	4,32 6,09 6,57 6,80 6,76 6,74 7,40 7,82 7,81 7,64
Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr	29 30 31 32 33 34 35 36	Արդյունի հանգիստության				10 10 10 10 10 10 10 10		1 2 2 2 2 2 2 2	1 2 3 4 5 6	¹ S ₁ ¹ S ₀ ¹ P ₁ ¹ P ₀ ¹ S ₁ ¹ P ₁ ¹ P ₁ ¹ S ₁	7,69 9,35 5,97 7,85 (10) 9,48 11,64 18,04

Ելիմենտ	ատոմական համարը	Ելիկարանների թիվը ներքին թաղանթներում	N		O			P	Նախնական թիվ	V ₁
			4d	4f	5s	5p	5d	6s		
Rb	37	Պերիդանի Կենտրոնական			1				¹ S ₁	4,16
Sr	38				2				¹ S ₀	5,67
Y	39		1		2				¹ D ₂	6,5
Zr	40		2		2				¹ F ₂	
Nb	41		4		1				¹ D ₁	
Mo	42		5		1				¹ S ₂	7,35
Ma	43		6		1				¹ D ₂	
Ru	44		7		1				¹ F ₂	7,7
Rh	45		8		1				¹ F ₁	7,7
Pd	46		10						¹ S ₀	8,28
Ag	47	Պալլադիումի Կենտրոնական			1				¹ S ₁	7,54
Cd	48				2				¹ S ₀	8,95
In	49				2	1			¹ P ₁	5,76
Sn	50				2	2			¹ P ₀	7,37
Sb	51				2	3			¹ P ₀	8,85
Te	52				2	4			¹ S ₂	8,7
J	53				2	5			¹ P ₁	10,2
Xe	54				2	6			¹ P ₁	12,06
Cs	55	(1s—4d=46)			(5s—5p=8)			1	¹ S ₁	3,88
Ba	56							2	¹ S ₀	5,19
La	57						1	2	¹ D ₂	5,5
Ce	58		1				1	2	¹ H ₂	6,9
Pr	59		2				1	2	¹ K ₀	5,8
Nd	60		3				1	2	¹ L ₄	6,3
Il	61		4				1	2	¹ I ₁	
Sa	62		5				1	2	¹ H ₂	
Eu	63		6				1	2	¹ H ₂	6,6
Cd	64		7				1	2	¹ H ₀	
Tb	65		8				1	2	¹ H ₀	6,7
Dy	66		9				1	2	¹ L ₁₀	6,8
Ho	67		10				1	2	¹ K ₁₀	8
Er	68		11				1	2	¹ K ₀	
Tu	69		12				1	2	¹ L ₁₀	
Yb	70		13				1	2	¹ K ₀	
Lu	71		14				1	2	¹ D ₂	7,1

Ելման նշան	Ատոմական համարը	Ելեկարոնների թիվը ներքին թաղանթներում	O		P		Q		Նորմալ քիմի	V ₁
			5d	5f	6s	6p	6d	7s		
Hf	72	(1s—5p=68)	2		2				⁵ F ₃	8,1
Ta	73		3		2				⁴ F ₃	
W	74		4		2				³ D ₃	
Re	75		5		2				³ S ₂	
			6		1				³ D ₃	
Os	76		6		1				³ D ₁	9,2
			7		1				³ F ₄	
Ir	77		7		2				⁴ F ₃	
			8		1				⁴ F ₃	
Pt	78		8		2				³ F ₄	
			9		1				³ D ₃	9,20 10,30 6,08 7,80 7,25
			10						¹ S ₀	
Au	79	(1s—5d=78)			1				³ S ₂	
Hg	80				2				¹ S ₀	
Tl	81				2	1			³ P ₁	
Pb	82				2	2			³ P ₀	
Bi	83				2	3			⁴ S ₃	
Po	84				2	4			³ P ₁	
—	85				2	5			¹ S ₀	
Rn	86				2	6				
—	87	(1s—5d=76)					1		¹ S ₀	³ S ₁ ³ D ₃ ³ F ₃ ³ F ₂ ³ D ₅
Ra	88						2			
Ac	89						1		³ H ₄	
Th	90		1				2		⁴ K ₄	
Pa	91		2				3		³ L ₄	
U	92		3				4			

Վոր 1-ի ամեն մի նշանակությունը համար III-ը կարող է 2|+1 նշանա-
 ություններ ունենալ, III-ի յուրաքանչյուր նշանակությունը համար կա-
 րող են յերկու ելեկարոններ գոյություն ունենալ, վորոնցից մեկն ու-
 նի $s = +1/2$, իսկ յերկրորդ՝ $s = -1/2$ ։ Այդ պատճառով էլ կարող են գոյու-
 թյուն ունենալ յերկու ելեկարոններ, վորոնց համար $l=0$ ։ Յեթե $l=1$,
 III կարող է յերեք նշանակություններ ունենալ (+1, 0, -1) և հավա-
 սար III-եր կարող են ունենալ զարձյալ յերկու ելեկարոնների Հետևա-
 պես $l=1$ նշանակություն կարող են ունենալ 6 ելեկարոններ։ Այսպի-

տով 1. Թաղանթում կարող են ներկա լինել մոլ ավելի քան 8 ելեկտրոններ: Այդ մաքսիմալ թիվը լրանում է նեոնի մեջ, 67 ադյուտակը տալիս է ելեկտրոնների զստավորումն առանձին ելեկտրոնային թաղանթներում, ըստ Պաուլիի սկզբունքի: Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, արգոնից հետո յեկոգ ելեմենտը՝ կալիումը M թաղանթում կարող է ունենալ 9 ելեկտրոններ, 2 3—ելեկտրոններ, 6 p—ելեկտրոններ և 1 d—ելեկտրոն: Սակայն կալիումի մեջ սկսում է լրացվել միայն N թաղանթը: Ելեկտրոնների այդ թաղանթը մտնելը շարունակվում է և կալցիումի մեջ, բայց սկանդիումից սկսած՝ M թաղանթի կառուցումը շարունակվում է և ելեկտրոնների թիվը նրա մեջ հասնում է Պաուլիի սկզբունքից բխող սահմանին: Բոլոր ազնիվ զազերի մեջ արտաքին ելեկտրոնային թաղանթը միայն 8 ելեկտրոն է պարունակում: Այստեղից պարզ է, մոր ազնիվ զազերի ատոմի ստրուկտուրը լրիվ կերպով չի վերաբերում Պաուլիի սկզբունքով:

Առանի մագնիսական հասկարյուններ: Բարի մագնեսներ: Վերը արդեն հիշվեց, մոր Ամպերը ալմմանից շատ առաջ մագնիտիզմը բացատրել էր ատոմային կամ մոլեկուլար հոսանքների գոյությամբ: Սակայն վերջին ժամանակներում միայն ցույց տրվեց, մոր մագնիսական մոմենտի առկայությունն ատոմի մեջ պայմանավորվում է շարժման քանակության անկյունային մոմենտի գոյությամբ ելեկտրոնում: Բորը նշել է, մոր յեթե ելեկտրոնն անկյունային մոմենտ ունի, մորի կոմպոնենտը զաշտի ուղղությամբ հավասար է $m\hbar/2\pi$, նա պետք է մագնիսական մոմենտ ունենա, մորը հավասար է՝

$$\mu = \frac{e}{2m_0c} \cdot \frac{m\hbar}{2\pi} \quad (6)$$

Այստեղ՝ m-ը մագնիսական քվանտային թիվն է, e/m_0 —ելեկտրոնի լիցքի հարաբերությունն է նրա մասսային, խիս c —լույսի արագությունն է:

Երբ $m=1$, Բորի մագնիսոտոնն ունի հետևյալ մեծությունը:

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m_0c} \quad (7)$$

Մյուս կողմից, մագնիսական մոմենտը, մորը պայմանավորվում է ելեկտրոնի պտտումով սեփական առանցքի շուրջը, e/m_0c անդամ ավելի մեծ է, քան սպինը: Վերջինս հավասար է $1/2 \hbar/2\pi$, այդ պատճառով, սպինից առաջացած մագնիսական մոմենտը հավասար է

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m_0c} \quad (8)$$

այսինքն ունի նույն մեծությունը, ինչ մոր և մագնիսական մո-

մենար, վորը կապված է կորիզի շուրջը ելեկտրոնի կատարած պարաման հետ, յերբ շարժման քանակության անկյունային մոմենտը հավասար է 1 քվանտի:

Նրկատրոնային թաղանթը կոչվում է փակ, յեթե նա պարունակում է Պաուլիի սկզբունքով թույլատրած բոլոր ելեկտրոնները: Ամեն մի փակ ելեկտրոնային բաղաձևի համար մագնիսական մոմենտը պեք է հավասար լինի գերայի, վորովհետև ելեկտրոնների մագնիսական մոմենտները լիովին միմյանց չեզոքացնում են: Փակ թաղանթների այդ հատկութունը հեշտ է ցույց տալ որինակով, վերցնելով դրա համար թեկուզ նեոնը: Նեոնում K թաղանթը միայն յերկու ելեկտրոններից է կազմված: Սպինի առկայությամբ պայմանավորված նրանց մագնիսական մոմենտները միմյանց չեզոքացնում են: Եթե նույնպես ել L թաղանթի վեց ելեկտրոնների սպինները զույգ-զույգ կերպով միմյանց կչեզոքացնեն: Այդ վեց ելեկտրոններից յերկուսի անկյունային մոմենտի կոմպոնենտը $m=1$, մյուս յերկուսի համար՝ $m=0$ և վերջապես վերջին զույգի համար՝ $m=-1$: Հեշտ է տեսնել, վոր մագնիսական մոմենտները յուրաքանչյուր զույգում միմյանց չեզոքացնում են: Չնայելով, վոր վերջին թաղանթը արդեն է մյուս ազնիվ գազերի մեջ վերջնականապես կառուցված չե, այնուամենայնիվ վերը բերված հայացքը հիշտ է և նրանց համար, վորովհետև նրանք բոլորն ել 2 3—ելեկտրոններից և 6 p—ելեկտրոններից բաղկացած միևնույն խմբավորումներն ունեն արտաքին թաղանթում: Յեթե թաղանթում ավելի քան 8 ելեկտրոններ են գտնվում, վոչ մի խմբավորումով մագնիսական մոմենտը, վորպես կանոն, չի կարող գերոյի հավասար դառնալ, քանի դեռ ելեկտրոնների թիվը 18-ի չի հասնել: Վոչ մի կասկած չի կարող լինել, վոր 8 ելեկտրոններից բաղկացած խմբի համար բնորոշ դարձանայի կայունությունը, վոր հատուկ է ազնիվ գազերին, նշանակալի չափով կախված է այն բանից, վոր այդտեղ մագնիսական մոմենտը հավասար է գերոյի:

Նրկանեմների սպեկտրալ քերտերը Նախորդ դաստորոթյուններից հետևում է, վոր ներքին ելեկտրոնային թաղանթները փակ թաղանթներ են և վորպես այդպիսիք գերոյի հավասար մագնիսական մոմենտի համազոր ունեն: Ընդհանրապես, մենք կարող ենք սպասել, վոր ատոմի կամ իոնի արտաքին թաղանթը պետք է մագնիսական մոմենտ ունենա, բացի այն դեպքերից, յերբ նա բաղկացած է 2, 8 կամ 18 ելեկտրոններից: Ընդհանրապես այդ ել գիտվում է իրականում: Արտաքին թաղանթը բնորոշող մեծությունների անկյունային մոմենտների համազորների, սպինների և այլի բոլոր զանազան նշանակութունները ներկայացնելու համար, սպեկտրոկոպիստները մի շարք սիմվոլներ են առաջարկել: Նրկատրոնների շարժման քանակի անկյունային մո-

մենտի լրիվ համազորը կորիզի վերաբերմամբ նշանակվում է գլխա-
տառերով S, P, D, F, G և այլն:

Այդ սիմվոլների նշանակութունները բացատրում է 48 աղյու-
սակը:

Աղյուսակ 48

S	P	D	F	G	H
L=0	1	2	3	4	5

Դիտատառերի վերից ձախ կողմում գրվում են այն թվերը, վո-
րանք ցույց են տալիս $2S+1$ -ի թվական նշանակութունները, վո-
րանք S ներկայացնում է առանձին ելեկտրոնների սպինների գումարը:
 $2S+1$ արտահայտութունը ցույց է տալիս սպեկտրալ թերմների մու-
տիպի և տալիս է Այսպես՝ առումը վորի սպինների գումարը
հավասար է $1/2$ -ի, սպեկտրալ դուբլետներ է տալիս: Յեթն սպինների
գումարը հավասար է 1 -ի, սպեկտրի մեջ յերևան են գալիս տրիպլետ-
ներ և այլն: Ինչպես մենք հետո կտեսնենք այդ թիվը անմիջական
կապ ունի առումի վալենցի հետ: Վերջապես, շարժման քանակի ան-
կյունային մոմենտի և սպինների վեկտորական գումարման միջոցով
ստացվում է համազոր վեկտոր, վորը բնութագրում է առումն ամբող-
ջությամբ: Այդ վեկտորը սովորաբար նշանակվում է J տառով: Նրա
նշանակութունները գրվում են թերմի սիմվոլը ներկայացնող գլխա-
տառի ներքևում՝ աջ կողմից:

Այդ նշանակումների իմաստը պարզ դարձնելու համար, քննենք
թթվածնի նորմալ թերմը, վորը նշանակվում է 3P_2 սիմվոլով: Նա
կարգացվում է շտրիպիտ P յերկու և տալիս է մեզ, վոր թթվածնի
մեջ սպինների գումարը հավասար է մեկ միավորի, շարժման քանակի
որրիտալ անկյունային մոմենտի համազորը հավասար է մեկ միավորի,
իսկ շարժման քանակի անկյունային մոմենտի լրիվ համազորը հավա-
սար է յերկու միավորի:

Ատոմի շնորմալ թերմը վերաբերում է ելեկտրոնների ամե-
նակայուն բաշխմանը առումի մեջ, յերբ առումը դանվում է գազային
վիճակում, մեկուսացած ուրիշ առումներից, վորովհետև միայն այս
պայմանում է դժային սպեկտր ստացվում:

Սովորական վիճակում կարծի կամ հեղուկ ելեմենտների համար
նույնպես և յերկու կամ մի քանի առումներից բաղկացած մոլեկուլներ
ունեցող ելեմենտների համար, քիմիկոսի տեսակետից մեկուսացած
առումի վիճակը հազիվ թե նորմալ համարվի: Առումների նորմալ թեր-
մերը ցույց է տված 47 աղյուսակում: Վորեն առումի նորմալ թերմը
լիակատար կերպով կարելի չե վերոշել նրա սպեկտրի անալիզի հիման
վրա, սակայն 47 աղյուսակում բերած թերմերի մի քանի նշանակու-

թյուններն ստացվել են ավելի շուտ թեորիաբար, քան եքսպերիմենտալ ճանապարհով: Նորմալ թերմրի կերպումն՝ ամենից պարզ և կարճ յեղանակն և ատոմական սպեկտրների ուսումնասիրության միջոցով հանդես բերված հատկությունները նկարագրելու համար:

49 աղյուսակում տված են պարբերական սխեմայի առաջին տասն ելեմենտների համար լրիվ ելեկտրոնային ֆորմուլաները, ինչպես և նորմալ թերմրը:

Աղյուսակ 49: Առաջին տասն ելեմենտների ելեկտրոնային ժամուկները:

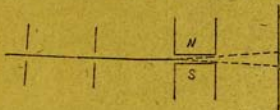
H	1s	¹ S ₁
He	1s ²	¹ S ₂
Li	1s ² 2s	² S ₁
Be	1s ² 2s ²	¹ S ₂
B	1s ² 2s ² 2p	² P ₁
C	1s ² 2s ² 2p ²	³ P ₂
N	1s ² 2s ² 2p ³	⁴ S ₃
O	1s ² 2s ² 2p ⁴	³ P ₂
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	² P ₃
Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	¹ S ₈

Ելեկտրոնային ֆորմուլաներում տառերից առաջ բերված թվանշանները զլիտավոր քվանտային թիվն են ցույց տալիս, տառերը, վերը (եջ 212) բերած նշանակումների համաձայն տալիս են l-ի նշանակությունները, իսկ տառերի աջ կողմից գրված ցուցիչները տալիս են այն ելեկտրոնների թիվը, վորոնք n-ի և l-ի նույն նշանակություն ունեն: Որինակ՝ թթվածնի ատոմն առաջին թաղանթում պարունակում է զերո որքիտալ անկյունային մոմենտ ունեցող յերկու ելեկտրոններ, յերկրորդ թաղանթում՝ զերո որքիտալ անկյունային մոմենտ ունեցող յերկու ելեկտրոններ և յերրորդ թաղանթում չորս ելեկտրոններ, վորոնց որքիտալ անկյունային մոմենտները հավասար են մեկ միավորի:

Առումական մագնիսիզմը: Եսերմ-Պերլախի փորձը: Սպեկտրալ թերմրը տալիս են անկյունային մոմենտի քվանտային թվերը և սպինները, նույնպես և նրանց համադրոները ատոմի համար: Ատոմի մագնիսական մոմենտը հաշվարկելու համար, այդ մեծությունները անհրաժեշտ է բազմապատկել վորոշ ֆակտորներով, վորոնց նշանակությունը տալիս է մեզ քվանտային մեխանիկան: Այդ հաշվարկումը չափազանց բարդ է այստեղ շարադրելու համար. բավական է տեսլ, վոր նա բերում է այն յեղրակացության, վոր բոլոր այն տատմներ, վորանց մեջ J-ն գերայից տարբեր է, պեճ է մագնիսական մոմենտ ունեցում: Այդ նշանակում է, վոր մագնիսական մոմենտ ցուցաբերում են բոլոր այն ելեմենտները, վորոնց ատոմական կարգաթվերը կենտ են,

նույնպես և դույզ ատոմական կարգաթիվ ունեցող մի քանի ելեմենտներ:

Այդ յեղրակացությունը հաստատվել է Շտերնի կատարած զեղեցիկ փորձով: Դրա հետ միասին նրա փորձերը ծառայում են, փորպես տարածական քվանտման յերևույթի դեմոնստրացիա: Այդ ուղղությամբ առաջին փորձերը Շտերնը կատարել է արծաթի ատոմներ փոխելույր փնջի վրա, ոչտազործելով այնատանքի նույն ձևը, ինչ վոր II դիֆուզ նկարագրված փորձում և (նկ. 99): Արծաթի ատոմների փունջը բաց և թողնվել ուժեղ մագնիսական դաշտի միջով: Արծաթի ատոմի համար նորմալ վիճակն արտահայտվում է 1S_1 թերմով, այդ պատճառով տարածական քվանտման կանոնի համաձայն, մագնիսական դաշտում նա պետք և որիննամվի զուգահեռ կամ ան-



Նկ. 99. Ատոմների փնջի արհամը Շտերն-Գերլախի փորձում:

տիզուգահեռ դիրքում: Այդ դրություններից յուրաքանչյուրի մեջ մատուցողապես միահավասար թվով ատոմներ են որիննամվում: Մագնիսի բևեռներից մեկը սեպածն և յեղել, այդ պատճառով նրա սուր ծայրի մոտ դաշտը մեծ լարվածություն և ունեցել: Արդյունքն այն և յեղել, վոր զուգահեռ դիրքում որիննամված ատոմները գրավվել են, իսկ անտիզուգահեռ դիրքում որիննամված ատոմները, վանվել են: այդ հանգամանքի հետևանքով սկզբնական փունջը բաժանվել և յերկու փնջերի, վորոնք եկրանի վրա տվել են անցքի կրկնակի պատկեր (նկ. 100): Յերկու պատկերների միջև յեղած հեռավորության և ուրիշ հայտնի ֆակտորների հիման վրա, հնարավոր և յեղել հաշվարկել արծաթի ատոմների մագնիսական մոմենտը: Թերևս Շտերն-Գերլախի փորձի ամենակարևոր կիրառումը ջրածնի ատոմի¹⁾ մագնիսական մոմենտի վորոշումն և յեղել: Քանի վոր այս զեպքում երկարորնը մոմենտ չունի, ապա մագնիսական մոմենտի գոյությունը ցույց և տալիս ելեկտրոնային սպինի գոյությունը:

Բնականորեն հարց և ծագում, թե ինչ՞ու նշանակալի մասնայով

¹⁾ Phillips a. Taylor, Phys. Rev., 29, 309 (1927).

վերցրած նյութերը սակավ են մազնիսական հատկություններ ցույց տալիս, չնայելով, Վոր ելեմենտներից ավելի քան կեսի ատոմները մազնիսական հատկություններ ունեն։ Այդ ֆակտը բացատրվում է այն բանով, Վոր ատոմները միանալիս մոլեկուլների և բյուրեղների, գոսավորվում են ախտեա, Վոր նրանց մազնիսական մոմենտները իրար չեզոքացնում են։

Իսկացման պոռնիցիայի մեծությունը յեվ նրա հետ կապված հատկությունները Այս դիտում արդեն մենք ցույց ավելին, Վոր ատոմի ամենակարևոր ֆիզիկական հատկությունը նրա իոնացման պոտենցիալն է։ Վերջինս մենք սահմանեցինք վորպես աշխատանք, Վորն անհրաժեշտ է ելեկտրոնը մեկ ատոմից հեռացնելու համար, պայմանով, Վոր վեր-



Նկ. 100 Ջրածնի ատոմների փնջի արեւմտի գոյացած պոռնիցիա

ջինս գազային վիճակումն է և մեկուսացված է ուրիշ ատոմներից։ Դրանով հասկացվեց, Վոր ելեկտրոնը հեռանում է ու անցնում անվերջության, բայց անվերջությունն ատոմի համար միլիմետրի մի փոքրիկ մասն է միայն։

Ամենայն հավանականությամբ իոնացման պոտենցիալի ամենից ավելի երգակտ մեծությունը կարելի չէ հաշվարկել սպեկտրոսկոպիկ ալյալների միջոցով։ Այնուամենայնիվ, նրա անմիջական վորոշումը ելեկտրոնական հար-

վածների ոգնությունը բավական ուսանելի փորձ է։ Այդ փորձում կիրառվող ապարատի սխեման տված է 101 նկարում։ Ելեկտրոնների աղբյուրը մի շիկացրած լար է A , վորը ծառայում է վորպես կաթոդ։ Ելեկտրոնին արագացնող մի լարվածություն V_A կիրառվում է լարային ցանցին G , վորի միջով լարից ելեկտրոնը պոկվելուց հետո, անցնելով, ելեկտրոնը լրացուցիչ կինետիկ ենեղգիա չի ձեռք բերում։ Յեթե ալյալիսով ելեկտրոնը բավական կինետիկ ենեղգիա չի ձեռք բերում, ապա ընդհարվելով ատոմի հետ իոնացնում է վերջինս, սրանից մի ելեկտրոն գուրս հանելով։ Պրոցեսի մեխանիզմը կարելի չէ ներկայացնել հետևյալ հավասարմամբ՝

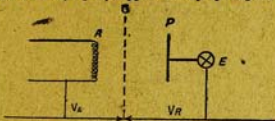


Ընդհարման հետևանքով գազում մեկ իոնի (ելեկտրոնի) փոխարեն յերեք իոններ են գոյանում, և այդ հանգամանքի շնորհիվ գազի

ելեկտրատարությունն աճում և Այդ պատճառով պոտենցիալի կրիտիկական մեծությունը կարելի չե վորոշել դադի ելեկտրատարության հանկարծական աճմամբ, ցանցի հետևի տարածության մեջ (GV₂ P):

Այդպիսով վորոշված իոնացման պոտենցիալը առումի արտաքին թաղանթում գտնվող ելեկտրոններին և վերաբերում: Կանխորեն արդեն կարելի չե նախատեսել, վոր առումի քիմիական հատկությունները պետք և վորոշի նրա արտաքին ելեկտրոնային թաղանթը, ինչ վոր և հաստատվում և իրականում: Այդ պատճառով արտաքին թաղանթը վալենտական ելեկտրոնների թաղանթ և կոչվում: Ելեմենտի սովորական գծային սպեկտրները ծագում են այդ թաղանթի ելեկտրոնների զրգուռումի հետևանքով:

Կորիզի եմենկիսով լիցքը Արտաքին թաղանթում գտնվող ելեկտրոնը զրգովում և մի ուժով, վորը վորոշվում և Կուլոնի որենքով [IX գլ. հավասարում (1)]: Միաժամանակ ելեկտրոնը վանվում և ասումում գտնվող բոլոր ելեկտրոնների կողմից և վանողական ուժերը նույնպես հպատակվում են Կուլոնի որենքին: Առումի իոնացման պոտենցիալը կարելի էլինել հաշվել, յեթև մեզ հայանի լինել ելեկտրոնների ճիշտ դասավորումը ասումում: Սակայն մենք վոչ միայն չգիտենք այդ դասավորումը այլ բացի այդ՝ նա



Նկ. 101. Այն դրեքի որենքն, վորով չափվում և իոնացման պոտենցիալը զաղեցում՝ ցածր հնչման տակ:

անփոփոխ չի մնում: Յեթև ընդունենք, վոր բոլոր ելեկտրոնները այնպես են դասավորված, վոր նրանց գործողությունը համարժեք և կորիզում կենտրոնացված մի բացասական լիցքի գործողության, ապա կարող ենք սահմանել կորիզի և ֆֆեկտիվ լիցքը՝ Z^* հետևյալ արտահայտությամբ:

$$Z^* = Z - S \quad (10)$$

Այստեղ Z առումի կորիզի կարգաթիվը և, իսկ S արտահայտում և վանող գործողությունը ասումում գտնվող բոլոր ելեկտրոնների բացի մեկից, վորի համար կորիզի ձգողական (գրավման) ուժը հաշվարկում ենք: S մեծությունը կոչվում և վարագուռման և ֆֆեկտ (эффект экранирования screening effect):

Ելեկտրոնական լրացված թաղանթներն ունեն աֆերիկ սիմմետրիա. այդ պատճառով նրանք կառող են դիտվել վորպես մի վորոշ աֆերայում անընդհատորեն բաշխված բացասական ելեկտրականության մի լիցք, վորքան վոր խոսքը վերաբերում է նրանց գործողությանը մի ելեկտրոնի վրա, վոր կորիզից մեծ հեռավորության վրա յն գտնվում։ Այդպիսի լիցքավորված աֆերան նույն գործողությանն է առնում, ինչ վոր յնթե նրա ամբողջ լիցքը կենտրոնացած լինել կորիզում։ Հետևաբար լրացված ներքին թաղանթների վարագուրման եֆֆեկտը կարելի յն համարել հավասար նրանց մեջ գտնվող ելեկտրոնների թվին։ Արտաքին թաղանթների ելեկտրոնների պայմանավորած վարագուրման եֆֆեկտը չի կարելի հեշտությամբ հաշվարկել Այն դեպքում, յերբ արտաքին թաղանթները գնդային սիմմետրիա չունեն, ատոմի կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքը պետք է փոփոխվի՝ կորիզից հաշված հեռավորության և ուղղության հետ։

Յեթե կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքը միանգամայն սահմանված մեծություն լինել, ապա խոնացման պոտենցիալը կարելի կլինել հաշվարկել Կուլոնի որենքով։

$$V_e = \int_{r_0}^{\infty} \frac{Z^* e^3 dr}{r^3} = \frac{Z^* e^3}{r_0}, \quad (11)$$

վորտեղ r_0 միջին հեռավորությունն է կորիզի և ելեկտրոնի միջև նորմալ վիճակում։ Այկալական մետաղների համար Z^* միանգամայն վորոշակի մեծություն պետք է ունենա, վորովհետև այստեղ արտաքին թաղանթում միայն մեկ ելեկտրոն է գտնվում։ Բայց այդ դեպքում r_0 չեղոք ատոմի շառավիղն է, վորի չափելն այնքան ել հեշտ լինդիր, չե՛ Մյուս կողմից քլորի ատոմի համար կարելի յն ոգտագործել իոնի շառավղի մեծությունը 13 ադյուսակից, բայց այդ դեպքում Z^* արդեն լիովին վորոշակի նշանակություն չունի։

Ումային դասն առամք օւղքը Զեդոք ատոմը շրջապատող լուծային դաշտը պայմանավորված է բացասական և դրական լիցքերից կոմբինված գործողությամբ։ Այդպիսի դաշտի լարվածությունը նվազում է հակադարձ համեմատությամբ հեռավորության յերրորդ կամ նույնիսկ ավելի բարձր աստիճաններին։ Ելեմենտների մեծամասնության դադային վիճակում մեկուսացված չեղոք ատոմները ընդունակ են ելեկտրոն գրավելու և այդպիսով իոնի վիճակն անցնելու Բվանտային մեխանիկայի ոգնությամբ հաշվարկած ենեղդայի փոխփոխությունը այդ ռեակցիայում, վորը Զրածնի համար արտահայտվում է



համասարուժով, պետք է Վոր մոտ—17000 կալորիա լինի։ Այդ ներ-
դրան կոչվում է ջրածնի խնամակցությունն և էլեկտրոնի
հետ փորձեր են արվել նույնպես հալոգենների խնամակցությունն
էլեկտրոնի հետ հաշվարկելու համար, բայց նրանք բավարար արդյունք
չեն տվել։ Այնիվ դադերը էլեմենտների յերևելի որինակներ են, վո-
րոնք էլեկտրոնի հետ խնամակցություն չունեն։

Յեթն ատոմի քիմիական ակտիվության քննությամբ սահմանա-
փակված միայն, ապա կտեսնենք, Վոր այդ ակտիվությունը պայմա-
նավորված է կորիզի զրական լիցքով, Վորը ատոմի պերիֆերիա-
յում գրահան դաշտ և ստեղծում։ Հետևաբար, միանգամայն արա-
մարանական է յերևում դասավորել ատոմները ըստ իրենց պերիֆե-
րիայի դաշտերի ինտենսիվության։ Այսպես, նատրիումի ատոմը թույլ
զրական ատոմ է, իսկ քլորի ատոմը ընդհակառակը ուժեղ զրական է։
Դրականության գաղափարի այսպիսի կիրառումը, կարող է շփոթում
առաջ բերել և էլեկտրադրական և էլեկտրաբացասական
գաղափարների մեջ։ Սակայն այդ տերմինների կիրառումը նատրիու-
մին և քլորին նշանակում է միայն, Վոր ադ ցայցցնիլս մաքիումի
աստը ցայիս է դրականորեն լիցքավորված իմ, իսկ բարի աստը՝ բա-
ցասականորեն լիցքավորված իմ։ Յեթն հետազայում նման դեպքերում
մենք միշտ ոգտագործենք «էլեկտրադրական» և «էլեկտրաբացասական»
և Վոչ շրական» և «բացասական» արտահայտությունները, ապա զժվար
թե այդ բանից Վորեն թյուրիմացություն ծագի։ Դեպի ստորին աջ
անկյունն ուղղված անկյունագծերով պարբերական աղյուսակը բաժան-
վում է գոտիների, Վորոնց մեջ զետեղված էլեմենտները զրականության
ատոմաճանով շատ թե քիչ միմյանց նման են։ Աղյուսակի այդ բաժա-
նումը գոտիների արտահայտում է այն հանրածանոթ փաստը, Վոր աղ-
յուսակի վերին աջ անկյան մեջ զետեղված էլեմենտները Վոչ-մետաղ-
ներ են և թթու գոյացնող են այսինքն՝ ուժեղ դրական են։
Ընդհակառակը ստորին ձախ անկյունում զետեղված էլեմենտները մե-
տաղներ են և հիմքեր գոյացնող, ուրիշ խոսքով՝ թույլ զրական են։

Պերիֆերիայի գաշտի ինտենսիվությունը կուլոնի որենքով հա-
մեմատական պետք է լինի՝

$$\frac{Ze}{r_0^2},$$

էլեկտրոնների վարագուրող եֆֆեկտը մենք կորող ենք ար-
համարել միայն այն դեպքում, յերը նրանք արտաքին թաղանթում
են գտնվում։ Այն դեպքում Z^* պետք է համասար լինի արտաքին թա-
ղանթում գտնվող էլեկտրոնների թվին, այսինքն՝ վալենտական էլեկ-
տրոնների թվին՝ N_v ։ Դրանով r_0 -ն վորոշելու զժվարությունը իհարկե

չի վերանում Զպետք և կարծել, թե ատոմի շառավիղն աճում և ելեկտրոնային թաղանթների թվի համեմատականությամբ, վորովհետև կորիզի լիցքի աճումը նպաստում և ելեկտրոնային թաղանթները ավելի մոտ զաշել կորիզին: Բայց և այնպես, յեթե մենք համեմատում ենք համասար թվով վալենտական ելեկտրոններ ունեցող ատոմները, միանգամայն տկնհայտ և դառնում, վոր ատոմի շառավիղը պետք և աճի թաղանթների թվի աճման հետ: Մոտավորապես կարելի չե ընդունել, վոր

$$r_0 \propto N_0$$

վորտեղ N_0 ելեկտրոնային թաղանթների ընդհանուր թիվն է: Այն ժամանակ դաշտերի ինտենսիվություան ատոմի շուրջը պետք և փոփոխվի

$$\frac{N_0}{N_0}$$

հարաբերության համեմատականությամբ, ինչ վոր լիովին արդարացիում և յերկու դրական ելեմենտներ համեմատելիս, վորոնք պարբերական սխեմայի միևնույն սյունակում կամ միևնույն շարքում են գտնվում չհաշվելով, իհարկե, անցողական ելեմենտները: Հնարավոր է, վոր հատկությունների ամենալավ չափը, վորն այժմ քննարկում ենք, խոնացման պոտենցիալն է: Սակայն նույնիսկ նա ել լիովին չի բավարարում, վորովհետև խոնացման պոտենցիալը վիճակի փոփոխման ենթարկելի չափ է, վորը առնչություան չունի սովորական քիմիական ուսանողների հետ: Այնուամենայնիվ ամփոփելով բոլոր վերն ասածը, պետք և ընդգծել, վոր ատոմի քիմիական հատկությունները նշանակալի կերպով կախված են ատոմի դրականություանից. այդ հատկություան իր հերթին կորիզի եֆֆեկտիվ լիցքի և եֆֆեկտիվ շառավղի պարզ ֆունկցիա չէ:

Ե Ն Դ Ի Ր Ն Ե Ր

1) Ալիքային ֆունկցիան ջրածնի ատոմի համար արվում և հետևյալ հավասարմամբ

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

վորտեղ $a_0 = 0,528 \cdot 10^{-8}$ սմ. Հաշվարկել այն միջին հեռավորություանը, վորը դոյուսություան ունի ելեկտրոնի և կորիզի միջև ջրածնի ատոմում:

2) Ընդունելով, վոր ելեկտրոնի լիցքը դեֆֆուզ կերպով բաշխված է ատոմային մեջ, հաշվարկել պրոտոնի և ելեկտրոնի պոտենցիալ ենթադրանք՝ $\frac{e_1 e_2}{r}$, ինտեգրելով ψ^2 ամբողջ ատոմային շրջանում:

3) Ջրածնի ատոմի ենթադրանք 13,6 վոլտ—եկտրոն է: Հաշվել ելեկտրոնի հարաբերական տեղափոխումն այն մարզում, վորը ընթարշտվում և բացատրական կլինալի ենթադրությով:

Մ Ո Լ Ե Կ ՈՒ Լ

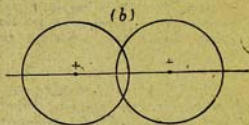
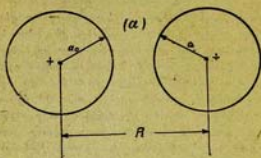
Առաջինների միջև գործող ուժերը նախորդ գլխում ցույց տրվեց, վոր շատ նպատակների համար ջրածնի ատոմը կարելի չէ նկատել, վորպես դրականորեն լիցքավորված շատ փոքր չափսի կորիզ, վորը շրջապատված է բացասական ելեկտրականության համակենտրոն զնդանքով: Բացասական ելեկտրականության խտությունը այդ թաղանթում նվազում է եքսպոնենցիալ որոնքով, յերբ անում է հեռավորությունը կորիզից: Ջրածնի յերկու ատոմների միջև գործող ուժերի ընդլայնվող պարզելու համար հարմար է ջրածնի ատոմը դիտել վորպես մի մասնիկ, վորը կազմված է յերկու ատոմկառույցի ելեմենտներից՝ բացասական ելեկտրականության թաղանթից և իր մեծությունը դրան հավասար կորիզում կենտրոնացած դրական լիցքից: Քննենք յերկու իրար նման ատոմների փոխազդեցությունը (նկ 102 a): Գնդանք թաղանթի շառավիղը նշանակենք a_0 , իսկ ատոմների կենտրոնների հեռավորությունը՝ R :

Ելեկտրական պոտենցիալի թեորիայի համաձայն ելեկտրական լիցքերի մի սխտեմի եներգիան կարելի չէ ներկայացնել վորպես $e_1 e_2 / r$ ձևի բոլոր հնարավոր մեծությունների դուստր, վորտեղ e_1 և e_2 ներկայացնում են լիցքերը, իսկ r —նրանց հեռավորությունը միմյանցից: Իհարկէ եներգիայի նշանը կախված է այն բանից, թե e_1 և e_2 լիցքերի նշանները միեւնոյն են, թե տարբեր: Այդ պատճառով ջրածնի յերկու ատոմների այդ յերկու ելեմենտների փոխազդեցությամբ պայմանավորված պոտենցիալ եներգիան պետք է գումարվի այն մեծություններից, վորոնք ընդ որում են առաջին ատոմի ելեկտրոնային թաղանթի փոխազդեցությունը յերկրորդ ատոմի կորիզի և ելեկտրոնային թաղանթի հետ և նույն մեծություններից՝ առաջին ատոմի կորիզի համար: Այդ պատճառով պոտենցիալ եներգիան կարելի չէ ներկայացնել չորս մեծություններից կազմված գումարի ձևով:

Միևնույն ատոմի կորիզի և ելեկտրոնային թաղանթի միջև փոխազդեցությունն արտահայտվում է ատոմում բոլորովին նույն ձևով, ինչպես և մոլեկուլի մեջ. այդ պատճառով մոլեկուլի գոյացման պրո-

ցեսի մեր ելեմենտար քննարկման մեջ մենք նրանով չենք դադարելու։ Ելեկտրոստատիկ պոտենցիալի թեորիայի կիրառումը գնդաձև ելեկտրոնային թաղանթներին ցույց է տալիս, Վոր ելեկտրականության լիցք կրող միասեռ գնդաձև թաղանթը, իրենից դուրս գտնվող լիցքի վերաբերմամբ իրեն պահում է այնպես, ինչպես կպահեր, յեթե նրա ամբողջ լիցքը կենտրոնացված լիներ թաղանթի կենտրոնում մի կետում։ Թաղանթի ներսում գտնվող լիցքի վրա թաղանթը զույ մի ազդեցություն չի գործում։

Նախ քննենք այն դեպքը, յերբ ատոմները գտնվում են մեծ հե-



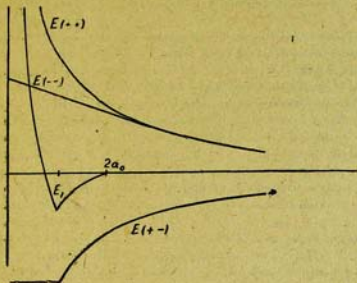
Նկ. 102 Ելեկտրոստատիկ ուժերը յերկու հիպոթետիկ ատոմների միջև

ռավորության վրա միմյանցից այնպես, Վոր $R \gg 2a_0$ ։ Այս դեպքում յերկու բացասական թաղանթներն իրենց պահում են այնպես, ինչպես կպահեյին, յեթե նրանց լիցքը կենտրոնացած լիներ համապատասխան ատոմի կորիզի մեջ։ այդ պայմանում վանող և ձգող ուժերը լիովին չեզոքացնում են միմյանց։ Այդ պատճառով պոտենցիալ եներգիան հավասար է զերոյի։ Սակայն յեթե յինքադրենք թե դրականորեն լիցքավորված կորիզները կոշտ ամրացված չեն ելեկտրոնային թաղանթի կենտ-

րոնում, այլ կարող են շատ թե քիչ ուժեղ կերպով տեղաշարժել (Նկ. 102 a), ապա վերը բերած դատողությունն արդեն ճիշտ չի լինի։ Այսպիսի տեղաշարժերը, կարելի յի համարել վորպես ատոմի պոլաբացում, վորը XIII գլխում (Նկ. 84) նկարագրվածին լիովին նման է։ Այսպիսի պոլարացումը կարելի յի քվանտային մեխանիկայի հիման վրա նախատեսել վորպես յերկու ատոմների փոխազդեցության արդյունք, իսկ վորովհետև հակառակ լիցքերը կարող են ավելի մոտենալ միմյանց, քան համանուն լիցքերը, ապա այդ պատճառով առաջ

են դալիս ձգողական ուժերը Նույնպիսի բնույթ ունեն նաև վան-դեր Վալսյան ձգողական ուժերը մոլեկուլների միջև (II գլ.)։ Վերջին ժամանակներս ցույց է տրվել, վոր այս ուժերը փոփոխվում են հակադարձ համեմատականությամբ մոլեկուլների միջև յեղած հեռավորության վեցերորդ աստիճանին։

Հետևյալ դեպքը, վոր պետք է մենք քննենք, բնորոշվում է այն բանով, վոր $R < 2a_0$, բայց $R > a_0$ (նկ. 103 6)։ Այստեղ յերկու ելեկտրոնային թաղանթները փոխադարձաբար թափանցում են մեկը մյուսի մեջ։ Այսպիսի թափանցման կամ ինչպես մենք ասելու յենք՝ թա-



Նկ. 103. Ենթդեպիկ դիպոլաժը յերկու հիպոթետիկ ատոմների համար։

ղանթների վերաբերման արդյունքը լինում է այն, վոր վանման ուժն ելեկտրոնային թաղանթների միջև աճում է, վորովհետև առաջին ելեկտրոնային թաղանթը չի ներգործում յերկրորդ ատոմի թաղանթի այն մասի վրա, վորը թափանցել է առաջին թաղանթի ներսի տարածության մեջ։ Այդպիսով ատոմներից մեկի կորիզի և յերկրորդի ելեկտրոնային թաղանթի միջև ձգողական ուժը յոչ միայն չի նվազում, այլ ընդհակառակը, վորոշ չափով աճում է. այդ պատճառով յերկու ատոմները ձգում են միմյանց և ատոմների միջև հեռավորությունը նվազելուց ձգողական ուժը աճում է մինչև այն ժամանակ, յերբ $R = a$ ։ Այն դեպքը, յերբ $2a > R > a$, իրադրոծվում

և այն մոլեկուլներում, վորտեղ ատոմները կապված են վալենտական ուժերով: Ակներևորեն վալենտական ուժերը, համեմատյալ դեպս մասամբ կարելի չե բացատրել ելեկտրոնային թաղանթների վերարկմամբ (перекрывание):

Յեթե $R < a_0$, ապա առաջին ատոմի կորիզն ընկնում է յերկրորդ ատոմի ելեկտրոնային թաղանթի ներսը, և ընդհանրապես Այս դեպքում ձգողական ուժերը առաջին ատոմի կորիզի և յերկրորդ ատոմի ելեկտրոնային թաղանթի միջև բոլորովին անհետանում են, մինչդեռ վանող ուժերը շարունակում են աճել R -ի նվազման հետ: Դրա հետևանքով յերևան են գալիս հզոր վանող ուժեր, վորոնք խանգարում են յերկու ատոմներին միաժամանակ գրավելու միևնույն տարածությունը:

Այս վանող ուժերը նյութին տալիս են նրան հատուկ անանցանելիության հատկությունը: 103 նկարում տրվում են այն կորերը, վորոնք զբաղեցնում են պատկերում են պոտենցիալ եներգիայի փոփոխությունները յերկու հիպոթետիկ ատոմների փոխադեցություն դեպքում, յերբ փոփոխվում է տարածությունը նրանց կենտրոնների միջև՝ R -ը: Այս հիպոթետիկ ատոմներն ունեն դրական և բացասական լիցքերի նույն քանակները, ինչ վոր ունի ջրածնի ատոմը, սակայն բացասական լիցքը սրանց մեջ կենտրոնացված է a_0 շառավղով զենդան թաղանթի մեջ: a_0 -ն ելեկտրոնի հեռավորությունն է կորիզից ջրածնի ատոմում: Հարկավոր է նշել, վոր ատոմների փոխադեցության համազոր եներգիան արտահայտող կորը (E_1) ունի միևնույն, յերբ $R = a_0$:

Ջրածնի մոլեկուլը՝ Վերը բերած մեթոդը, վորով պարզեցված տիպի յերկու հիպոթետիկ ատոմներից բաղկացած մոլեկուլի մեջ յեղած ատոմների կապը և սրանց հեռավորությունը միմյանցից հաշվարկվում են, այս մեծությունների համար տալիս է նույն կարգի նշանակություններ, ինչ վոր նրանք իսկապես դիտվում են ջրածնի մոլեկուլի համար: Այս հաշվարկումը կարող է լավ պատկերացում տալ այն մասին, թե ինչպես են ծագում ձգող և վանող ուժերը: Սակայն նա դեռ ևս բավարար չէ ջրածնի մոլեկուլը ընտրող կոնստանտները վորոշելու համար: Մեր քննարկած ատոմն իրական ատոմի խիստ պարզեցրած մոդելն է: Ջրածնի ատոմի մեջ ելեկտրոնի լիցքը բաշխվում է զնդան յերտերով, վորոնց մեջ լիցքի խտությունը շառավղի մեծացման հետ նվազում է եքսպոնենցիալ օրենքով: Դրա հետևանքով գրեթե ամբողջ լիցքը կենտրոնանում է կորիզի մոտերքում: Յերբ ջրածնի յերկու ատոմներ մոտենում են միմյանց այնքան, վորքան տարածություն կա նրանց միջև ջրածնի մոլեկուլի մեջ, նրանց ելեկտրոնները լիցքերը շատ աննշան չափով են ծածկում միմյանց: Լիցքերի վերարկ-

մամբ պայմանավորված ձգողական ուժը չափազանց փոքր է և կազմում է ջրածնի մոլեկուլի մեջ ատոմների կապի լրիվ եներգիայի փոքր մասը: Այստեղից պարզ է, Վոր ջրածնի մոլեկուլի մեջ կապի եներգիայի համար մենք պետք է ուրիշ բացատրություն ունենանք:

Փոխանակմամբ յերևույթանալի Վորպենգի բացատրել ջրածնի յերկու ատոմների ախ փոխադրեցության ընույթը, Վորի շնորհիվ ջրածնի մոլեկուլը գոյանում է, անհրաժեշտ է հրաժարվել XV գլխ. առաջարկված ատոմի մոդելից, վորտեղ բացասական ելեկտրականությունն անընդհատ կերպով բաշխված է համարվել: Այժմ անհրաժեշտ է ելեկտրոնը նկատել վորպեն կետային լիցք, վորը շարժվում է կորիզը շրջապատող ուժային դաշտում և իր շարժման մեջ յենթարկվում է XV գլխի (2) հավասարման ալիքային ֆունկցիային: Այս ֆունկցիան ցույց է տալիս, վոր փ-ի բացարձակ նշանակութամբ արվող վորոշ հավանականություն կա, վոր ելեկտրոնը կշարժվի տված է հեռավորության վրա կորիզից: Հետևաբար, յեթե մենք ունենք միմյանցից նշանակալի հեռավորության վրա գտնվող ջրածնի յերկու ատոմներ, ապա, թեև շատ փոքր, բայց հաշվարկելի հավանականություն կա, վեր տեսմանից մեկիմ պատկանող ելեկտրոնը կգտնվի յերկուսի տեսմի գրաված ծավալում: Դրա հետ միասին վորոշ հավանականություն կա, վոր միաժամանակ յերկուրդ ատոմին պատկանող ելեկտրոնը կանցնի առաջին ատոմին: Ելեկտրոններ էրի այսպիսի փոխանակում հնչալ է պարզ պատկերացնել, սակայն նա պատահում է վոշ շատ հաճախ: Յեթե ատոմները միմյանց մոտենում են, փոխանակումը տեղի յե սեննում հետզհետե ավելի հաճախ, բայց այստեղ դժվարություն է ծագում, յերբ ուղում են պրոցեսը պատկերացնել: Նույնիսկ ախ զեպքում, յեթե մենք կարողանայինք ելեկտրոնները և կորիզները տեսնել, ապա կորիզները բավականաչափ միմյանց մոտեցնելիս, մենք դժվարությամբ կկարողանայինք վորոշել, թե ժամանակի տվյալ մոմենտում գիտվող ելեկտրոնը վոր կորիզին է պատկանում: Այնուամենայնիվ, յերբ կորիզները նույնիսկ այնքան մոտ են միմյանց, վոր ելեկտրոնների փոխանակման պրոցեսը դժվար է ակնառու կերպով պատկերացնել, նրա փոխանակման գոյության մասին մատնանշում են վորոշ ֆիզիկական յերևույթներ:

Այն ֆակտը, վոր ելեկտրոնների փոխանակումը կատարվում է չափազանց հաճախ, պետք է ունենա յերկու հետևանք: Առաջին հետևանքն ախ է, վոր ելեկտրոնի շարժումը պետք է ուժեղ կերպով գրգռվի ախպես, վոր նրա՝ տվյալ տեղում գտնվելու հավանականությունը XV գլխ. (2) հավասարմամբ արգեն չի կարող վորոշվել: Այդ միևնույն է թե, ասել, վոր յերբ ելեկտրոնն անցնում է մեկ ատոմից մյուսին հաճախ, ախ ֆունկցիան, վորով ելեկտրոնի տարածության վորո-

շակի կետում գտնվելու հավանականութունն արտահայտվում է, այլևս չի կարող դնդաձև սիմմետրիա ունենալ ատոմներից յուրաքանչյուրի՝ կարելի է վերաբերմամբ Հաժմանականությունը, վոր ավյալ ատոմում գտնվելով ելեկտրոնը վորոշակի դիրք է գրավում, արդեն կախում ունի նաև յերկրորդ ատոմից յենող ելեկտրոստատիկ ուժերից:

Հաճախակի փոխանակման յերկրորդ հետևանքն այն է, վոր յերկու ելեկտրոնները շարժման մեջ յերևան է գալիս վորոշ սինխրոնիզմ, վորն արտահայտվում է այն բանով, վոր նրանք այլևս չեն կարող շարժվել մեկը մյուսից անկախ: Ավելին՝ նրանց շարժման մեջ կարող է տեղի ունենալ յերկու տեսակի սինխրոնիզմ: Առաջին դեպքում ելեկտրոնները շարժվում են այնպես, վոր միաժամանակ յերկու կորիզների միջև գտնվում են կամ յերկու ելեկտրոնները կամ նրանցից վոչ մեկը: Այսպիսի դասավորությունը նշանակում է, վոր յուրաքանչյուր մոմենտում անմիջականորեն մոտ են գտնվում միմյանց միևնույն նշան ունեցող լիցքերը և յերկու ատոմների փոխազդեցության համադրը ուժը վանման ուժ է: Սինխրոնիզմի յերկրորդ դեպքի համար բնորոշ է այն, վոր կորիզների միջև յուրաքանչյուր աված մոմենտում գտնվում է միայն մեկ ելեկտրոն: զրա հետևանքը՝ ատոմների միջև ձգողական ուժի ծագելն է, վորի շնորհիվ ջրածնի կայուն մոլեկուլ է գոյանում:

Վերը բերած հետևանքները մաթեմատիկական ձևակերպմամբ արտահայտել են Հայտերը և Լոնգմը, վորոնք այդ յեղանակով կարողացել են հաշվարկել ջրածնի մոլեկուլի գոյացման ենթդրիան: Այդ հաշվարկումն անելու համար, անհրաժեշտ է նախապես ծանոթ լինել մասնակի ամանցյալներով դիֆֆերենցիալ հավասարման վեռելու մաթեմատիկական մեքանի առանձնահատկությունների հետ:

Քննարկենք յերկու կորիզ, վոր նշանակենք a և b տառերով և յերկու ելեկտրոն, վոր նշանակենք (1) և (2) թվանշաներով: Յեթն (1) ելեկտրոնը կապված է a կորիզի հետ, ապա ψ -ն XV գլխ. հավասարումից՝ Շրեդինգերի մասնակի ամանցյալներով հավասարման լուծումն է ավյալ ատոմի համար: Յեթն միաժամանակ (2) ելեկտրոնը կապված է b կորիզի հետ, ապա Շրեդինգերի հավասարման լուծումը այս ատոմի համար ներկայացնում է կատարելապես համանման մաթեմատիկական ֆունկցիա: Նշանակենք այս ֆունկցիան φ սիմվոլով: Բացի դրանից, ելեկտրոնների դիրքը նշելու համար պայմանավորվենք այս ֆունկցիաները նշանակել ψ_1 և φ_2 : Յեթն մեք մի ֆունկցիա ունենք, վորը նկարագրում է մի սխտեմի ալիքային շարժումը, և յեթն նկատելով այս յերկու սխտեմները վորպես մի ավելի խոշոր սխտեմի մաս, ցանկանում ենք գրել այս նոր սխտեմի, վորպես մի ամբողջության ալիքային շարժման ընդհանուր ֆունկցիան, ապա մասնակի ամանցյալներով հավասարումների հետ գործողություններ կատարելու

կանոնների համաձայն՝ մենք պետք է վերցնենք հիմնական ֆունկցիաների արտադրյալը՝ $\bar{L}_1$ -ը պատճառով յեթե ջրածնի յերկու ատոմներ համարենք վորպես մի սխտեմ, ապա նրա ալիքային շարժում արտահայտող հավասարման ընդհանուր լուծումը կարելի յե գրել հետևյալ տեսքով՝

$$\psi_1 \varphi_1$$

Սակայն, այս լուծումը բոլորովին հաշվի չի առնում երկարոնների փոխանակումը։ Յեթե տեղի յե ունեցել երկարոնների փոխանակում, ապա արտահայտությունն ընդունում է հետևյալ տեսքը՝

$$\psi_2 \varphi_1$$

Ըստ վորում առաջին հայացքից դժվարության մեջ կլինենք, թե յերկու արտահայտություններից, վորը պետք է ոգտագործենք, Սակայն վերոհիշյալ մաթեմատիկական կանոնները վերացնում են այս դժվարությունը։

Միտեմի ալիքային շարժման հավասարման ամենից ավելի ընդհանուր լուծումը գտնելու համար, պետք է վերցնել այս սխտեմի համար բոլոր հնարավոր մասնավոր լուծումների գումարը և բազմապատկել լուծումներից յուրաքանչյուրը մի առանձին կոնստանտով, վորի նշանակութունը մենք կվորոշենք հետագայում։ Մեր նպատակների համար բավական է ընդունել, վոր այս կոնստանտները հավասար են միավորի։ սակայն պարտադիր չե, վոր նրանք բոլորն ել միևնույն նշանն ունենան։ Հետևաբար ալիքային շարժման հավասարման ամենաընդհանուր լուծումը ջրածնի յերկու ատոմների համար, յերբ նրանք բավական մոտ են միմյանց, վորպեսզի երկարոնների փոխանակում տեղի ունենա, տրվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$\Phi = \psi_1 \varphi_1 \pm \psi_2 \varphi_1 \quad (1)$$

Համաձայն քվանտային—մեխանիկական մեկնարանման, յերկու կորիզների մոտերքում գտնվող յերկու կետերի կոորդինատները (1) հավասարման մեջ տեղադրելուց հետո՝ Φ մեծությունը հավանականությունն է աալիս, վոր մեկ երկարոնը գտնվում է կետերից մեկում այն մոմենտում, յերբ մյուս երկարոնը գտնվում է յերկրորդ կետում, առանց հաշվի առնելու, վոր երկարոնն է գտնվում ալյալ կետում։

Ջրածնի մոլեկուլի ենթադրան հաշվարկելու համար, անհրաժեշտ է վերցնել $\bar{L}_1 \bar{L}_2$ արտահայտությունների գումարը մոլեկուլում գտնվող բոլոր լիցքերի համար։ Ոգտվելով կորիզների և երկարոնների համար վերը մացրած նշանակումներից և պայմանավորվելով, վոր մենք գործ

ուանեց ստատիկական սխառմի հետ, մոլեկուլի եներգիան վորոշում ենք հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$E = \frac{e_a e_b}{R} + \frac{e_1 e_2}{r_{12}} - \frac{e_1 e_a}{r_{a1}} - \frac{e_1 e_b}{r_{b1}} - \frac{e_2 e_a}{r_{a2}} - \frac{e_2 e_b}{r_{b2}}, \quad (2)$$

Այստեղ յուրաքանչյուր անդամի մեջ հայտարարը՝ համարիչում ներկայացված լիցքերի հեռավորությունն է միմյանցից: Իսկապես, միայն կորիզները կարող են համարվել մեկը մյուսի վերաբերմամբ հաստատ դիրքում, այդ պատճառով այդ աստիճանի պարզ յեղանակով կարելի չե հաշվարկել (2) հավասարման աջ մասի միայն առաջին անդամը: Իսկ ելեկտրոնների վերաբերմամբ մենք կարող ենք խոսել միայն ելեկտրոնի վորոշակի տեղում գտնվելու հավանականություն մասին. այդ պատճառով, E եներգիան հաշվարկելու համար, անհրաժեշտ է (2) հավասարման մնացած անդամների խնտեղրումը կատարել յերկու ատոմները շրջապատող տվողջ տարածության վերաբերմամբ: Հայտերը և Լոնդոնը կատարել են այս դժվար խնտեղրումը և ջրածնի մոլեկուլի եներգիայի համար միանգամայն բավարար մեծություս ստացել:

Ելեկտրոնային սպինների զույգվելը (1) հավասարումը միևուս նշանով համապատասխանում է վերը նկարագրված սինխրոնիզմի առաջին դեպքին, վոր բնորոշվում է վանմամբ, մինչդեռ պլյուս նշանը համապատասխանում է ձգողության դեպքին: Փորձով գտնվել է, վոր ձգողությամբ դեպքում ջրածնի մոլեկուլի մեջ ելեկտրոնային սպինները հակադիր են միմյանց, այդ պատճառով մագնիսական տեսակետից նրանք չեզոքացնում են միմյանց: Ընդհակառակը, այն դեպքում, յերբ վանում է տեղի ունենում, սպինները զուգահեռ են, և դրա հետևանքն այն է, վոր մագնիսական մոմենտի համազոր գոյություն ունի: Այսպիսով սլիքային մեխանիկան հաստատում է Գ. Ն. Լյուիսի պոստուլատը, վորի համաձայն վալենտական կապն իրագործվում է մի զույգ ելեկտրոններով, վորոնց մագնիսական մոմենտները միմյանց չեզոքացնում են:

Ելեկտրոնների փոխանակման յերևույթը խոշորագույն նշանակություն ունի այնպիսի ատոմների կապերը հասկանալու համար, ինչպիսին ջրածնի ատոմներն են, վորոնց մեջ լիցքի բաշխումը զնդի սիմետրիա ունի: Այն ատոմների դեպքում, վորոնց ելեկտրոնները որբի տալ մոմենտ ունեն, լիցքի խտության բաշխումը կորիզի շուրջը զնդի սիմետրիա չունի, այլ լիցքի խտությունը վորոշ ուղղություսններում ավելի է մեծ է¹⁾:

¹⁾ Լիցքի խտության բաշխման մոդելների լուսանկարներով ցուցադրած նկարագրությունն ընթերցողը կարող է գտնել J. Urey-ի հոդվածում J. Chem. Education 8, 1114, (1981).

Լիցքի խտության աչալիսի բաշխումը հասկանալի չե դարձնում քիմիկոսներին հանրածանոթ ուղղված ժալենցի գոյությունը։ Վորոշ ուղղություններում կենտրոնացած լիցքի խտությամբ հնարավոր և դառնում տարբեր աստիճաններին պատկանող յերկու ելեկտրոնների լիցքերի նշանակալի վերաբերումը (մեկը մյուսին ծալկելը)։ Այս գլխի նախորդ պարագրաֆներում ցույց տրվեց, վոր լիցքերի վերաբերման նման դեպքերում պետք և ձգողական ուժեր ծագեն։ Միանգամայն հնարավոր և, վոր աստիճանների կապի եներգիան, ելեկտրոնների միջոցով կարելի չե բացատրել լիցքերի աչալիսի վերաբերմամբ, ամենևին չդիմելով ելեկտրոնների փոխանակման դադափարին։

Գ. Ն. Լյուիսը յեկել և այն յեղրակացության, վոր ելեկտրոններն իրենք խմբավորվում են զույգերով և ինչպես կորիզում, նույնպես և կորիզից դուրս խմբավորումներ են գոյանում առավելապես զույգ թվով ելեկտրոններից։ Այս յեղրակացությունը կարելի չե ցուցադրել հետևյալ մի շարք որիննաչափություններով։

1. Կորիզում սովորաբար պարունակվում են զույգ թվով ելեկտրոններ։

2. Ռադիոակտիվ Բ—քայքայումը սովորաբար տեղի չե ունենում յերկու անգամ մեկը մյուսի հետևից։

3. Հայտնի չեն շատ քիչ թվով մոլեկուլներ, վորոնք պարունակում են կենտ թվով ելեկտրոններ։ Հաշվի առնելով քիմիային հայտնի հսկայական թվով տարբեր մոլեկուլները, այս հանգամանքը շատ ուշագրավ պետք և համարել։

4. Կենտ կարգաթվով ելեմենտների իոնացման պոտենցիալը հաճախ ավելի ցածր և, քան զույգ կարգաթվով հարևան ելեմենտներինը։

Մի ուրիշ յեղրակացություն, վորին Լյուիսը հանգել և այն և, վոր պարամագնիսական հատկություններով մոլեկուլներ շատ քիչ են հայտնի։ Ելեկտրոնների միջև գործող մագնիսական ուժերը շատ թույլ են՝ նրանցով մոլեկուլների գոյացման եներգիան բացատրելու համար։ Սակայն ելեկտրոնների մագնիսական մոմենտների փոխադարձ չեզոքացումը նշում և ելեկտրոնների բարձր աստիճանի սինխրոնացումը, այնպես, վոր գոյացման եներգիան կարելի չե վերագրել ելեկտրոստատիկ ուժերին։

Հելիումի յերկու ելեկտրոնները ատոմի նորմալ վիճակում շաղկապվում են այնպես, վոր ատոմի եներգիան նվազագույն լինի այսինքն՝ այնպես, վոր յերկու ելեկտրոնների սպինները հակադիր լինեն։ Աչալիսի վիճակում ելեկտրոնները ձգտում են դասավորվել կորիզի վերաբերմամբ հակադիր կողմերում։

Սակայն հելիումի գրգռված ատոմի մեջ հնարավոր են սպինների յերկու կոմբինացիաները, վորի ճնորհիվ ստացվում են որթ ու պա-

բաւելիումին համապատասխանող յերկու տարբեր սպեկտրներու Այս սպեկտրներէ ծագումը յերկար ժամանակ հանելուկային եւ թվում:

Որքո՞ւն է պարաջրածնի ստրուկտուրներէ տարբերությունը կախված է պրոտոններէ սպիններէ որիննտացիայից: Պրոտոնի մագնիսական մոմենտը վորոշվում է նույն հավասարումով, ինչ վոր ելեկտրոնի համար ե կիրառվում, սակայն e/m հարաբերությունը ելեկտրոնի համար նույն մեծության 1/1840 մասն է կազմում. այս հանգամանքի հետեանքով պրոտոններէ մագնիսական փոխազդեցությունը շատ թույլ եւ Յեթն պրոտոններէ սպինները զուգահեռ են, ապա արտաքին դաշտում հնարավոր են յերկու որիննտացիաներու: Այս յերկու որիննտացիաներից յուրաքանչյուրը տալիս է որթոջրածնի մոլեկուլ, վորը պետք է ունենա պրոտոններէ սպինից կախված փոքր մագնիսական մոմենտ: Պրոտոններէ սպիններէ հակառակ որիննտացիայի դեպքում հնարավոր է փոխազդման յերկու ձևերու նրանցից մեկում գոյանում է որթոջրածնի մոլեկուլ իսկ մյուսում—պարաջրածնի: Մոլեկուլներէից վոչ մեկը է վոչ մյուսը մագնիսական մոմենտ չպետք է ունենա: Այդ պատճառով, յեթն բոլոր այլ պայմանները նույնն են, ապա որթո—է պարամոլեկուլներէ գոյության հավանականությունները հարաբերում են միմյանց այնպես, ինչպես 3:1: Յերկատոմյա մոլեկուլներէ համար, վորոնց կորիզներն ունենում են պրոտոնի սպինի ավելի քան 1/2-ը, հարաբերությունները բարդանում են:

Սահմանված բով վալենցի գոյության պատճառներ: Գիմիկոմները վազուց արդեն գիտեն, վոր վալենտական կապը կարող է միացնել միայն յերկու ատոմ: Հիմա, յերբ մենք իմացանք, վոր վալենտական կապն իրազործվում է ելեկտրոնների միջոցով, անհրաժեշտ է դառնում պարզել, թե ինչու ելեկտրոնային մի խումբ չի կարող կապել յերեք կամ ավելի ատոմներ, ինչպես որինակ այդ պահանջում է ընդդիմ կենտրոնավորված ֆորմուլը: Լոնգոնի տեսությունը ցույց է տալիս, վոր գոնե պարզ դեպքի համար վալենտական կապը պահանջում է սիմետրիկ դասավորություն, վորը է կապ ստեղծող ելեկտրոնների թիվը սահմանափակում է յերկուսի, իսկ նրանց տեղը վորոշվում է յերկու կորիզների ալիքային ֆունկցիաներով: Յերբ ելեկտրոնն այսպիսի սիմետրիկ կապի մեջ է մտնում յերկրորդ ելեկտրոնի հետ, նա այլևս անընդունակ է դառնում հետևյալ ելեկտրոնների հետ փոխազդման մեջ մտնելու: Այդ հանգամանքի հետեանքով է, վոր ատոմը մյուս ատոմի հետ կարող է կապվել միայն միանգամայն սահմանված թվով վալենտական կապերով: Այս առանձնահատկությամբ է, վոր վալենտական կապը տարբերվում է ձգողական ուժերի այլ նման սահմանված տիպի կապերից, որինակ՝ իոնների միջև գործող ելեկտրոստատիկ զբաղման

կամ վանդեր-վաալյան ուժերից, վոր այս գրքի ամբողջ ընթացքում տխրան հաճախ մեջ ենք բերել:

Բանի վոր վորպես կանոն վալենտական կապը յերկու ատոմներէ միջև իրադործվում է յերկու ելեկտրոնների միջոցով—մեկական ելեկտրոն յուրաքանչյուր ատոմից (ինչ վոր Լյուիսն անվանել է ելեկտրոնային դույզի ծագում), ապա միանգամայն պարզ է, վոր ատոմի վալենցի խակական թիվը յուրաքանչյուր վիճակում պետք է հավասար լինի ավելի շուտ նրա վալենտական ելեկտրոնների թվին հատկապես տվյալ վիճակում և վոչ թե արտաքին ելեկտրոնների ընդհանուր թվին: Այս ֆակտը բացատրվում է այն բանով, վոր մի քանի վալենտական ելեկտրոններ ունեցող ատոմի մեջ, Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, սովորաբար միայն վոմանք պետք է միմյանց հետ դույզեր կազմեն, և այդպիսի դույզերը այլ ատոմների հետ կապ դրայցնելու ընդունակ չեն, քանի զեռ նրանց սպինների փոխադարձ որինհասցիան չի խախտվել: Բացառություններն այս կանոնից ցույց կտանք հետագայում: Նախորդ դասողությունների յեղրակացությունն այն է, վոր վալենտական ելեկտրոնների թիվը, վորոնք ատոմի տվյալ վիճակում կարող են կապ հաստատել, պետք է հավասար լինի այն ելեկտրոնների թվին, վորոնց սպինները չեն չեղոքացնում միմյանց: Հետևաբար նրանց թիվը հավասար է ատոմի կրկնապատիկ համագոր սպինին՝ այսինքն՝ $2s$: Դիավոր սպեկտրալ գծերի մուլտիպլետությունը հավասար է $2s+1$, վորտեղից հետևում է, վոր մտնելով վալենցը պեք է մուլտիպլետայությունից մեկով պակաս լինի: Այսպես որինակ, կալցիումի սպեկտրը ցույց է տալիս տրիպլետ և կալցիումի վալենցը հավասար է յերկուսի: Վերը նկարագրված տիպի շնորմալ՝ վալենտական կապի տիպական պարզ որինակներ են՝ ջրածնի, հալոգենների և հալոգենաջրածինների մոլեկուլները, նույնպես և ածխածին—ածխածին և ածխածին—ջրածին կապերը ալիֆատիկ շարքի որդանական միացությունների մեջ: Այսպիսի յերկատոմյա մոլեկուլների քննարկումն, ինչպիսիք են O_2 և N_2 , մենք կտանք հետևյալ գլխում:

Վերը շարադրված թեորիան բացատրում է ելեկտրոնային խմբավորումների դույզ թվերի հետ կապված բոլոր որինաչափությունները: Հատկապես ակնառու կերպով նա բացատրում է այն ֆակտը, վոր թթվածինը և ֆլուորը միացությունների մեջ են մտնում միայն մի սահմանված վալենցով, մինչդեռ թթվածնի և ֆլուորի խմբերի մյուս ելեմենտներն իրենց միացություններում յերեսն են բերում փոփոխական վալենց:

50 աղյուսակը ցույց է տալիս թթվածնի և ֆլուորի վալենտական ելեկտրոնների քվանտումը: Համաձայն Պաուլիի սկզբունքի՝ 1-ի և m-ի տրված նշանակությունները կարող են ունենալ միայն յերկու ելեկ-

փորոնները, այն ել փորոնք պետք է դույզ կազմեն: Այստեղից պարզ
վոր թթվածնի չգույզված ելեկտրոնների թիվը սահմանափակվում է
յերկուսով, իսկ ֆլուորինը՝ մեկով: Այդ պատճառով նրանց վալենցը հա-
մապատասխանաբար համասար է յերկուսի և մեկի: Սակայն այս յեղ-
րակացությունը հետագայում հարկ կլինի մի փոքր փոխել, վորովհե-
տե մի քանի դեպքերում թթվածինը ակնհայտաբար տալիս է յերկու-
սից ավելի բարձր վալենց:

Աղյուսակ 50: Թթվածնի յեկ ճյուղի վալենցը:

		O		F	
		2		3	
n=2	1=0	2	1	2	1
	1=1	— 1	0+1	— 1	0+1

Վերադառնալով 47 աղյուսակին, կարելի յե տեսնել, վոր Պաու-
լիի սկզբունքով սահմանված արգելքի հետևանքով հելիումի և նեոնի
ատոմները չեն կարող այն տիպի վալենտական կապ գոյացնել, վորը
մենք այժմ քննարկում ենք: Նրանց վալենտական թաղանթները բո-
լորովին լցված են, վորի շնորհիվ այդ ատոմների մեջ չգույզված ելեկ-
տրոններ չեն կարող լինել: Սակայն արգոնի և զերո խմբի մյուս ատ-
ոմների զերո վալենցը Պաուլիի սկզբունքի ոգնությամբ չի կարելի բա-
ցատրել: Այս դեպքում բացատրության այլ ուղի պետք է փնտռել:

Ուսեանների կառուցը: Բվանտային մեխանիկան միանգամայն պարզ
է դարձնում հելիումի ատոմի մեջ յերկու ելեկտրոններից բաղկացած
խմբի կայունության պատճառը: Հելիումի յերկու ելեկտրոնները մի-
մյանց հետ կապված են վոչ մագնիսական եներգիայով. այս դեպքում
տեղի ունի՝ ջրածնի մոլեկուլի յերկու ելեկտրոնների փոխանակման
նման մի յերկույթ: Յերկու ելեկտրոնների կապի եներգիան այստեղ
շատ մեծ է և ունի ելեկտրական ընույթ: Խնչպիս ցույց է տալիս սպեկ-
տրների անալիզը, հելիումի ատոմի առաջին զրգույթված վիճակը համա-
պատասխանում է 19,77 V կամ 456000 կալ. եներգիա մեկ զրամ-ատ-
ոմի համար:

Սա եներգիայի այն քանակությունն է, վոր պետք է ծախսել
հելիումի ելեկտրոնն անջատելու համար, վորպեսզի այդպիսով հնարա-
վորություն տրվի նրանց մասնակցելու այլ ատոմների հետ կապ գո-
յացնելուն: Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, այսպիսի անջատումը
պետք է հանգի ելեկտրոններից մեկի անցման քվանտական յերկրորդ
վիճակի: Մեներգիայի վորոշ մասը, վորը ծախսվել է զրգուման վրա,
պետք է նորից ազատվի վալենտական կապի գոյացման մեջ, բայց
դժվար չէ հասկանալ, վոր այդպիսի միացությունները հաղիվ թե կա-
յուն լինեն:

Թեև քիմիկոսները ջրածնի իոնը նշանակելու համար միշտ ոգտ-

վում են H^+ սիմվոլով, սակայն հիմք կա յենթադրելու, վոր այսպիսի մեկուսացված պրոտոնը կարող է գոյութւոյն ունենալ միայն զաղային վիճակում, յերբ գաղթ մեջ ելեկտրական պարպում և տեղի ունենում: Սովորական պայմաններում ջրածնի ատոմը միշտ կապված է զույգ ելեկտրոնների հետ. հաղիվ թե չափազանցութւոյն լինի, յեթե ջրածնի իոնը նշանակենք H^- սիմվոլով:

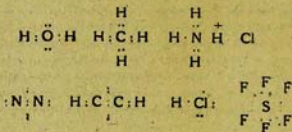
Նույն կերպ՝ լիթիումը և բերիլիումը իոնանալով, կորցնում են 1-ելեկտրոնները և ստանում դարձյալ հելիումի ստրուկտուրին համապատասխանող ստրուկտուրը: Սակայն ածխածնից սկսած վալենտական ելեկտրոնների կայուն (ստաբիլ) կոնֆիգուրացիայի դասավորութւը սովորաբար հիշեցնում է նեոնի ստրուկտուրը: Այս նմանութւոյնը պատճառ դարձաւ սահմանելու ոկտետների կանոնը, վորը կարելի չէ արտահայտել հետևյալ ձևով:

Կտրելի յե բնութանի, վոք սովորեկամ պայմաններում կայուն, մեկուսացած մոլեկուլի մեջ գտնվող յւրաքանչյուր ատոմ պարունակում է ուր ելեկտրոն իւր վալենտեկամ բաղաճքում: Ելեկտրոնների հաշիֆն անելիս անհրաժեշտ է ատոմների միջև կապ գոյացնող ելեկտրոնները հաշիւ յերկու անգամ՝ մեկ անգամ մի ատոմի համար և մեկ անգամ յերկրորդի: Ինչպես վերը նշվեց, այդ կերպով յե այն ելեմենտներին, վորոնք պարբերական աղյուսակի սկզբից ավելի հեռու յեն տեղավորված, քան բորը, 8 ելեկտրոններից բաղկացած խմբավորութւը առաջին կայուն խմբավորումն է յերկու ելեկտրոններից բաղկացած խմբից հետո: Վերը՝ հելիումի ատոմի կառույցի հարցի կապակցութւամբ, մենք արդեն պարզեցինք պարփակված խմբավորումների նշանակութւյան պատճառները:

Իհարկե, հեշտ չե նշտութւամբ սահմանել, թե ինչ է հասկացվում սովորական պայմաններում պարփակված «կայուն» մոլեկուլ ասելով. այնուամենայնիւ մի քանի որինակներով կարելի յե պարզաբանել այս գաղափարը: Ազոտի ատոմն ունի հինգ վալենտական ելեկտրոններ: Յերեք ելեկտրոնային զույգերի ոգնութւամբ միացնելով ազոտի յերկու ատոմները մոլեկուլի մեջ, մենք հնարավորութւոյն ենք ստանում յուրաքանչյուրին վերագրել 8 ելեկտրոն: Ոկտետների կանոնի արդարացիութւոյնը վոչ մի կերպով կախված չե այն բանից, թե այս պատկերացումը համապատասխանում է ազոտի մոլեկուլի իսկական ստրուկտուրին, թե վոչ. մենք կարող ենք ոգտվել ոկտետների կանոնից, առանց վորեւե չափով բռնանալու մեր սկզբնական քիմիական նշանակութւանի վրա: Մյուս կողմից ածխածինը միայն 4 ելեկտրոն ունի, այդ պատճառով բոլորովին բացասվում է 2 կամ վորեւե վերջավոր թվով ածխածնի ատոմներից մոլեկուլ գոյանալու հնարավորութւոյնը, մոլեկուլ, վորի մեջ յուրաքանչյուր ատոմը

շրջապատված լինի 8 ելեկտրոններով: Դրա հետևանքով ածխածնի ատոմները զոյացնում են միայն այնպիսի մոլեկուլներ, վորոնք բաղկացած են անորոշելի մեծ թվով ատոմներից, ինչպիսին ազամանդի բյուրեղն է:

Փառյակի կառուցը: Վալենցի քիմիական գաղափարի պարզարանման գլխավոր դժվարություններից մեկն այն է, վոր վալենցի բնույթի վերաբերյալ տարբեր հայացքները գործնականում հավասարապես լավ կիրառելի լին դուրս գալիս: Այսպես, պուլսը վալենցի այն պատկերացումը, վորի համաձայն քլորը կարող է 1-ի և 7-ի սահմաններում յերկու միավորով փոփոխվող վալենց ունենալ, փորձին լավ բավարարում է այնչափ, վորչափ վոր չենք ձգտում փորձը համաձայնեցնել վալենցի այն պատկերացման հետ, վորով ոգտվում են որդանական քիմիայում: Սրա պատճառը անկասկած կայանում է նրանում, վոր վալենցի գաղափարն իր կիրառման տարբեր բնագավառներում սահմանվում է տարբեր ձևերով: Այժմ արդեն վոչ վոք չի կասկածում, թե ինչպես պետք է հասկանալ քիմիկոս որդանիկների պնդումը, թե ածխածնի վալենցը հավասար է չորսի: Նրանք յեթադրում են, վոր ած-



Նկ 104. Մի քանի միացությունների մոլեկուլների կառույցը՝ ըստ Լյուիսի թեստի:

խածնի ատոմը կապվում է մյուս ատոմների հետ չորս վորոշակի վալենտական կապերով: Շատ ցանկալի կլիներ այս պատկերացումը տարածել նաև անորդանական քիմիայում: Ամենայն է, վոր այն ատոմների մաքսիմալ վալենցը, վորոնց համար ուղտեմների կանոնը արգարացվում է, պետք է հավասար լինի չորսի, վորովհետև յուրաքանչյուր կապ կազմված է մեկ դույզ ելեկտրոններից: Սակայն վալենցը կարող է և չորսից պակաս լինել: 104 նկարը ցույց է տալիս վերը բերած կանոններին բավարարող մի քանի միացությունների ելեկտրոնային Ֆորմուլաների պատկերները:

Ատոմները միջև դրած յերկու կետերով ցուցադրվում է այն Ֆակտոր, վոր վալենտական կապը գոյանում է մի դույզ ելեկտրոններով:

Պայաուքյունը չեմ վայելեալեան կապը և յերկայումս քմանալին մեխանիկայի տեսակետից մշակված և միայն ջրածնի յերկու առումներին վայելեալեան կապը։ Ավելի բարդ առումների համար առաջիկա պես պետք և ոգտվել կապի պարզ թեորիայի զանազան ձևափոխումներին։ Մասնավորապես, յեթե յերկու առումների եֆֆեկտիվ լիցքերը համասար չեն միմյանց, պարզ և, վոր բացասական լիցքերի տեղաշարժ պետք և կատարվի դեպի ավելի դրական առումը։ Այսպիսով գոյանում և դիպոլիմոնետ և, հետևաբար, համաձայն մեր սահմանումի՝ պուլսը մոլեկուլ։

Երա հետ միասին կարելի չե բավական որինակներ բերել, վորտեղ ըստ յերևույթին վայելեալեան կապը գոյանում և սկզբում առումներին մեկին պատկանող մի դույզ ելեկտրոններով։ Սրա միակ բացատրությունը կարող եր լինել երկարոնների վերաբաշխումն առումների միջև։ Սակայն վայելեալեան կապի թեորիայի մեջ կերպավոր ալիքային ֆունկցիաները ելեկտրոնը միաժամանակ վերադրում են յերկու կորիզների և վոչ մի ցուցմունք չեն պարուհալում այն մասին, թե վոր առումից և առաջ զալիս ավյալ ելեկտրոնը։ Ըստ յերևույթին վոչ մի հիմք չկա յենթադրելու, վոր կապի այս տեսակը վորևե բանով տարբերվում և բոլոր ուրիշ տեսակի կապերին։ Բայց քանի վոր նրա հետ կարող և վորոշ չափով պուլսություն կապված լինել, նա կոչվում և կիսապուլսար կապ։ Այսպիսի կապի հիմնալի որինակ և՛ ամմոնիումի քլորիդի գոյացումը։ Սկզբում ելեկտրոնային զույգը տալիս և ազոտի առումը, սակայն ամմոնիումի իոնը գոյանալուց հետո, վոչ մի կերպ չի կարելի միացած ջրածնի առումը զանազանել և միացած յերեքից, վորոնք ամմոնիակի մոլեկուլի մեջ հենց սկզբից վայելեալեան կապերով կապված են յեղել ազոտի առումի հետ։

Վայելեցի թեորիային առաջադրվող ամենակարևոր պահանջներից մեկն այն և, վոր նա պետք և ընդգրկի վոչ միայն գոյություն ունեցող միացություններն, այլև պետք և բացատրի նաև այն հակադաս քանակությամբ միացությունների չգոյությունը, վորոնց համար կարելի չե քիմիական ֆորմուլներ գրել և վորոնք, սակայն, պրակտիկայում ստանալը հնարավոր չեղավ։ Այս տեսակետից առանձնապես լավ արդյունքներ և տալիս ոկտանների կանոնը։ Այսպես որինակ՝ NH միացությունը գոյություն ունենալ չի կարող, վորովհետև նա չի բավարարում ոկտանների կանոնին։

Գոյություն ունի՝ առջյա՛մ ելեկտրոնաթիկ կապը «Հոմոպուլար» և «հետերոպուլար» կապ տերմիններով լայն կերպով ոգտվել են ֆիզիկոսները, հատկապես Գերմանիայում։ «Հոմոպուլար» կապ տերմինը կիրառվել և սովորական վայելեալեան կապին։ Հետերոպուլար կապ տես-

լով, հասկացվել է ելեկտրոստատիկ փոխազդման վորոշ տեսակը՝ Սկլզ-
րում յենթադրվել է, թե գերազանցաբար ուժեղ մոլեկուլները պետք է
առանձնացնել վորպես միացությունների մի հատուկ դաս, սակայն
ներկայումս հաստատվել է, վոր ախտիսի մոլեկուլների մեջ, ինչպիսին
քլորիդրածնի մոլեկուլն է, յերկու ատոմները միանում են սովորական
վալենտական կապով։ Մինչև այժմ ինկ, վոմանք կարծում են, թե
նատրիումի քլորիդի մոլեկուլի մեջ նատրիումի և քլորի ատոմների
կապը բավականաչափ տարբերվում է սովորական կապից, վորպեսզի
այսպիսի միացություններն առանձնացվեն իրեն առանձին դաս։ Սա-
կայն քանի դեռ աչդպիսի տարբերության ապացույցը չի տրվել, վոշ
մի հիմք չկա նատրիումի քլորիդի մոլեկուլը վորև տեսակետից քլոր-
իդրածնի մոլեկուլից տարբեր համարել, յերբ յերկուսն էլ գտնվում են
դադալին վիճակում։ Կարծր վիճակում նատրիումի քլորիդը դոյաց-
նում է իոնական բյուրեղներ։ IV գլխում մենք արդեն տեսանք, վոր
իոնական բյուրեղի ցանցում ալյալ խոնը շրջապատող իոնների թիվը
կախված է իոնների հարաբերական մեծությունից և կարող է լինել 4,
6 կամ 8։ Այսպիսի պայմաններում հաղիվ թե կարելի լինի խոսել սահ-
մանված վալենտական կապի մասին, ընդունելով նույնիսկ, վոր նա
ելեկտրոստատիկ բնույթ ունի։

Հնարավոր է, վոր ամենից սերտ մերձեցում ելեկտրոստատիկ կա-
պում տեղի ունի ջրածնի դեպքում։ 1920 թ. Լատիմերը և Ռոզերուլը
յեկել են այն յեղրակացության, վոր NH_4OH մոլեկուլի մեջ NH_3 և OH
խմբերը միմյանց հետ կապված են ջրածնի ատոմի պրոտոնի միջո-
ցով, վորը տատանվում է յերկու զույգ ելեկտրոնների միջև։ Այս
պատկերացումն ըստ յերևույթին ողապար դուքս յեկավ մի շարք
դեպքերում։ Սառույցի տաքածական ցանցը (IV գլխի) կարելի յե
պատկերացնել վորպես թթվածնի ատոմներից բաղկացած, վորոնք մի-
մյանց հետ կապված են ջրածնային կապերով։ Կապը ջրածնի միջո-
ցով շատ թույլ կապ է։ Դիսսոցման եներգիան կարելի յե մոտավորա-
պես վորոշել, յեկնելով սառույցի սուբլիմացիայի ջերմությունից։

Ուկեռների կամոնը յեվ իոնական բյուրեղները։ Դրոշրածինը ունի
պարզ պարփակված մոլեկուլ և դրա հետևանքով սնյալի տեմպերա-
տուրում նա գազ է։ Մյուս կողմից լիթիումի քլորիդի կամ նատրիու-
մի քլորիդի դեպքում անկարելի յե դոյացնել վորև պարփակված մո-
լեկուլ, վորի մեջ յուրաքանչյուր կաթիոն շրջապատված լինի 8 ելեկ-
տրոններով և հետևաբար այս միացությունները դոյացնում են իոնա-
կան տիպի բյուրեղներ։

Թիչ առաջ արված ընդհանրացումից բացառության հետքերա-
կան որինակ են ծծմբի հեքսաֆլուորիդի տիպի մոլեկուլները։ Այստեղ
ծծմբի և ֆլուորի միջև կապերը ներկայացնում են պլարության ծալ-

բահեց զեպօք, վորովհետև ելեկարոնները լիովին հեռացած են ծծմբի առամից: Վերոհիշյալ պատճառով այս միացությունը իոնական տարածական ցանց չի կազմում:

Իոնական ցանց գոյացնելիս կաթիլոնի ելեկարոնը գործնականորեն ամբողջովին անցնում է անիոնին: Այսպիսի բյուրեղների լուծելիությունը ընդհանուր առմամբ, կախված է լուծիչի գիեղակարական կոնստանտից, ինչպես այդ մասին արդեն ասվել է առաջ (IV գլուխ): Լուծիչի մեծ գիեղակարական կոնստանտը նվազեցնում է ձգողական ուժերը իոնների միջև: Այնուամենայնիվ հիմք կա յենթադրելու, վոր նույնիսկ այն դեպքում, յերբ գիեղակարական կոնստանտն այնքան մեծ է, ինչպես ջրինն է, յերկու կամ յերեք լիցք կրող իոնների միջև ձգողական ուժերի թուլացումը գեոևս բավական մեծ չէ:

Այսպիսի իոններից բաղկացած աղերը մեծ լուծելիություն չպետք է ունենան, բացի այն դեպքերից, յերբ տեղի ունի լուծիչի վորևե յուրահատուկ աղդեցություն: Նույն գիտողությունը կարելի չե անել նաև շատ ուժեղ դրական միավալենտ իոն ունեցող աղերի վերաբերմամբ, որինակ՝ արծաթի քլորիդի վերաբերմամբ:

Խմբերի կոորդինացիա: Լուծիչի յուրահատուկ աղդեցությունը կայանում է կաթիլոնի նախնական սուլվատացիայի մեջ, թեև վորոշ դեպքերում նույնը կարող է լինել և անիոնների հետ: Այսպիսի յերևույթների ընդհանուր թեորիան շատ տարիներ առաջ ասվել է Վերներն իր կոորդինացիոն թեորիայի մեջ: Մենք արդեն IV գլխում խոսեցինք՝ կաթիլոնի հակման մասին՝ իր շուրջը վորոշակի թվով յերկրաչափական վորևե որեքով կոորդինված անիոններ ունենալու: Բավական թվով ատոմական խմբեր կան, վորոնցից մի քանիսը չեզոք մոլեկուլներ են, մյուսները իոններ, վորոնք ունեն մի հատկություն՝ այն է ամենադրական մետաղական իոնների հետ յերկրորդային (կոդմնական) վալենցով միացություններ գոյացնելու կարողություն: Այդպես ստացված կոմպլեքսը կարող է լինել կաթիլոն, նույնպես և անիոն, նայած թե խմբերը չեզոք մոլեկուլներ են, թե՛ բացասական իոններ: Կոմպլեքս գոյացնող ամենասովորական խմբերը ստորև բերված են առանց վորոշակի կարգի՝



Այս խմբերի ընդհանուր հատկությունն ելեկարոնների ազատ դուլգի առկայությունն է նրանց մեջ: Յերկրորդային (կոդմնական)

վալենցով պայմանավորվող կապը կարելի չե անալոզ համարել առնը-
վազը վալենտական թույլ կապին, զորանոց ելեկտրոնների դույզը պատ-
կանում է խմբի ատոմներից մեկին և շատ ավելի ամուր և պահվում այս-
ատոմի կողմից, զորովհետև նա ավելի դրական է, քան մետաղական
իոնը, զորի հետ նա ինքը կապված է։ Յերբ ատոմական խումբը պա-
վում է այս ձևով, ընդունված է ասել, զոր նա կապված է կաթինի-
հետ կոորդինացիոն կապով։

Յերբարդային վալենցով կամպլեքսներ գոյացնող անոդներն այնքան
ավելի անոդ է, վարում ավելի դրական է կաթինը։ Կաթինի դրակա-
նություն ատոմները կապված է կոորդինե և ֆֆեկտիվ լիցքից
և իոնի շառավղից։ Կոորդինե և ֆֆեկտիվ լիցքը մեծ տարածու-
թյունների վրա հավասար է իոնի լիցքին, բայց իոնին անմիջապես
մոտ գտնվելիս, նա այդ լիցքից ավելի մեծ է։ Այսպես որինակ, ար-
ծաթի իոնը արտաքին թաղանթում ունի 18 էլեկտրոն, բայց թա-
ղանթից դուրս տարածությունից ներս անցնելիս կարելի չե յնթա-
դրել, զոր նրա կոորդինե և ֆֆեկտիվ լիցքը 1-ից անում է մինչև 19-ը։

Լիթիումն անկասկած ունի կոորդինե փոքր և ֆֆեկտիվ լիցք, սա-
կախ իր փոքր շառավղի հետևանքով լիթիումի իոնը ուժեղ կերպով
ստիպատվում է։ Արկարական մետաղների մնացած իոնները մեծ շառավղի
ունեն և որան համապատասխան՝ միմիայն թույլ դրական են։

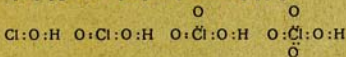
Մանավանդ անցողական է լիմենն ունեւն իրենց կոորդինե
և ֆֆեկտիվ լիցքի մեծության կամ փոքր շառավղիների պատճառով,
կամ միաժամանակ այս յերկու պատճառներով, ուժեղ դրական ընույթ
ունեն և կոմպլեքսներ գոյացնելու ուժգին արտահայտված հակում են-
ցույց տալիս՝ հատկապես այն տիպի կոմպլեքսներ, զորոնցով Վերները
գրառվել է։

Բոլոր իոնների մեջ ջրածնի իոնը, զորի կոորդինման թիվը
յերկու չե, ունի ամենափոքր շառավղիը, այդ պատճառով նա
ուժեղ արտահայտված ընդունակությամբ և ցուցաբերում զերը նշած
տիպի խմբերն իր շուրջը կոորդինելու թթուների իոնացումը լու-
ծույթներում գրեթե ամբողջովին կարելի չե բացատրել լուծիչի մոլե-
կուլների կոորդինմամբ ջրածնի իոնի շուրջը։ Վերը շարադրած կշա-
ղատումների հիման վրա, մենք կարող ենք սպասել, զոր ալկալական
մետաղի կաթին չպարունակող աղերից նկատելի լուծելիությամբ պետք
է ունենան այն աղերը, զորոնց կաթինները ընդունակ են լուծիչի
մոլեկուլներ կոորդինելու իրենց շուրջը։ Բայց զորովհետև ավելի դրա-
կան կաթինը կոորդինում է նաև անիոնը, ուստի լուծելիությամբ կա-
խում ունի այն բանից, թե կաթինի կոորդինման ընդունակությամբ
զորք զերբերմամբ ավելի մեծ է՝ անիոնի, թե լուծիչի մոլեկուլների
շարավոր չե յերևում նախորդ ասել, թե այս կամ այն կոորդինված

խմբերի գեպքում այս ազդեցություններից վորը կգերազանցի, վորովհետեւ ըստ յերևույթին այդ տարրեր և տարրեր կաթիոնների համար: Այսպես՝ արծաթի քլորիդը ջրի մեջ անլուծելի չէ, այն պատճառով, վոր արծաթի իոնն ավելի ուժեղ և կորոզիւնում քլորի իոնները, քան ջրի մոլեկուլները: սակայն շատ քլորիդներ լուծելի չեն, ինչ վոր ցույց և առիտ հակառակ յերևույթի գոյությունն ուրիշ կաթիոնների գեպքում:

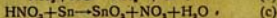
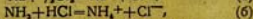
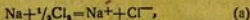
Անկասկած վորոշ աղերի գեպքում լուծելիությունը պետք և վերագրել անիոնի փոխազդմանը լուծելի հետ:

Թրավմեր յեմ հիմնու: Գ. Ն. Լյուիսը թթվային խումբը սահմանում է, վորպես մի խումբ, վորն ուժեղ կերպով ելեկտրոնների զույգ և գրավում: Ընդհակառակը, հիմնային խումբն այնպիսի ատոմական խումբ է, վորն ելեկտրոնների ազատ զույգ ունի, իսկ այդ ելեկտրոնային զույգը բավական ամուր չպահպնու պատճառով կարող և անցնել այլ ատոմի կամ ատոմական խմբի: Թթուների և հիմքերի սահմանումն արդեն արված է IX գլխում: Միանգամայն պարզ է, վոր ազատ ելեկտրոնի զույգ ունեցող ատոմն այնքան ավելի ուժեղ արտահայտված հիմնային հատկություններ ունի, վորքան նվազ դրական է նա: Այսպես որինակ, ամոնիակն ավելի ուժեղ արտահայտված հիմնային հատկություններ ունի, քան ջուրը, վորովհետեւ ազոտի ատոմը նվազ դրական է, քան թթվածնի ատոմը: Ընդհակառակը, ջրածնի միացությունները պետք և այնքան ավելի թթվային լինեն, վորքան դրական է ջրածնի հետ կապված ատոմը: Յեթն այդ ատոմն ուժեղ դրական է, ապա մենք կարող ենք սպասել, վոր այդպիսի մոլեկուլը դեպումովնու կունենա, վորն իր հերթին կարող է թթվի ուժի մոտավոր չափ ծառայել¹⁾: Սակայն ուժեղ թթուների մեծամասնության մեջ ջրածնի ատոմը կապված է մի ատոմական խմբի ատոմներից մեկի հետ, վորի բոլոր ատոմները կորիզի մեծ եֆֆեկտիվ լիցք և փոքր շտապիդներ ունեն: Պարզ է, վոր այս գեպքում առաջին ատոմի դրական գաշտի վրա ավելանում են խմբի մյուս ատոմների գաշտերը, վորի շնորհիվ ելեկտրոնները ջրածնից հեռացնելու ձգտումը ավելի ուժեղ և արտահայտվում: Ուժեղ դրական ատոմների կուտակման եֆֆեկտը կարելի չէ ցուցաբերել քլորի թթվածին պարունակող թթուների մեջ, վորոնք ստորև բերվում են նրանց ուժի անման կարգով՝



¹⁾ Թթուների և հիմքերի ուժի մասին տես Latimer a. Rodebush J. Am. Chem. Soc. 42, 1419 (1920).

Կապ բրգվության յեվ ախիզացմադ կառուցության միջեվ: Ուժեղ դրական առումները և առումական խմբերը թթվային հատկութուններ ունեն և իրենց ռեակցիաներում հանդես են գալիս վորպես ուժեղ օքսիդիչներ: Թույլ դրական առումները և խմբերը հանդիսանում են ռեդուցիչներ և սովորաբար կազմում են հիմքեր: Չեղծացման և օքսիդացման յերևույթների միջև յեղած կապը ցույց են տալիս հետևյալ տիպական ռեակցիաները՝



(a) ռեակցիան տիպական օքսիդացման ռեակցիա յե. այստեղ մեկ էլեկտրոնը նաաթրիումից անցնում է քլորին: (b) ռեակցիան տիպական չեղծացման ռեակցիա յե. այստեղ ջրածնի իոնը քլորից անցնում է ամոնիակին: Բայց ջրածնի իոնը պրոտոնն է, կամ դրական լիցքը, իսկ դրական էլեկտրականության տեղափոխումը մի ուղղությամբ նույնտիշ և բացասական էլեկտրականության տեղափոխման հակառակ ուղղությամբ: Այդ պատճառով (a) և (b) ռեակցիաները լիովին նման են միմյանց:

(c) ռեակցիան նախորդ ռեակցիաներից տարբերվում է այն բանով, վոր այստեղ տեղափոխվում է չեղծ թթվածնի ատոմը: Սակայն, յեթև հիշենք, վոր թթվածնի ատոմը բնորոշվում է էլեկտրոնների չպակասությամբ, ապա էլեկտրականության տեղափոխման տեսակետից այս ռեակցիան ևս բուրրովին նման է դառնում նախորդ յերևույթ ռեակցիաներին: Էլեկտրոնների պակասությունն արտահայտությամբ մենք չենք ուզում ասել, վոր թթվածնի ատոմը էլեկտրական տեսակետից չեղծ չէ, այլ նկատի ունենք այն, վոր նա իր հետ տեղափոխում է 6 էլեկտրոն, մինչդեռ նա ձգտում ունի լրացնելու նրանց թիվը մինչև ութ: Թթվածինը և ազոտը միմյանց հետ կամ ամիսածնի հետ միանալիս, սովորաբար էլեկտրոնների պակասություն տեղի ունի. այդ նշանակում է, վոր նրանք բավական էլեկտրոններ չունեն, յուրաքանչյուր ատոմի համար 8 էլեկտրոնով լրված թաղանթ ստանալու համար, յեթև յերկու ատոմների միջև կապն իրազորվում է էլեկտրոնների միայն մեկ գույգով: Վորպեսզի յուրաքանչյուր ատոմ ջրը-ջազատված լինի 8 էլեկտրոններով, անհրաժեշտ է, վոր ատոմները կազմած լինեն յերկու կամ յերեք էլեկտրոնային գույգերով: Այդպիսի ատոմական խմբերը սովորաբար վարվում են վորպես «չհաղեցած» և ուժեղ դրական խմբեր: (c) տիպի ռեակցիաներում թթվածինը կարող է փոխարինվել այն էլեմենտներով, վորոնք կրկնակի կապեր են

ապիս: Ինչպես հայտնի յե այսպես ազդում են ազտաը և ծծումքը: Ածխածինը ըստ յերևույթին ընդունակ է այդ անելու:

Պարզաբյան արտանայովիլը որդանակամ ևեակցիամների մեջ: Յեթև մենք ցանկանայինք կանխատեսել, թե ելեկարոնների զույգով կապված 2 ատոմներից վորն ավելի զրական կլինի, ապա մենք պետք և ուշադրության առնելինք մի սպեցիֆիկ առանձնահատկություն: Ելեկարոնների տեղաշարժը նվազ զրական ատոմներից զեպի ավելի զրական ատոմը կամ ատոմական խումքը պետք և ձգտի կոմպենսել զրականության տարբերությունն այդ ատոմների միջև: Առաջին հայացքից կարող և թվալ, թե ատոմների զրականությունը պետք և նշտությամբ հավասարվի: Սակայն յեթև մտարերենք, վոր մեծ եֆֆեկտիվ լիցքով կորեզ ունեցող ատոմը ձգտում և բացասական խոն դառնալ, իսկ փոքր եֆֆեկտիվ լիցքով ատոմը ձգտում և զրական խոն դառնալ, ապա զարմանալի է, վոր ելեկարոնների տեղաշարժը պետք և ավելի քան կոմպենսի զրականության տարբերությունը: Կարելի յե հետևել, թե ինչպես և այդ տեղի ունենում, քննելով, թե բացասական լիցքն ինչպես և բաշխվում կորեզի չուրջը: Բազմապատիկ կապերի համար այս եֆֆեկտը կարելի յե ցուցադրել, ոգտվելով Գրինյարի միացման ևեակցիաններից: Գրինյարի միացության ակտիվ խումքը կարելի յե համարել բացասական անխաղածին—խոնը, որինակ՝ մեթիլ մադանդիումի բրոմիդում մենք հետևյալ խոնն ունենք՝



Այսպիսի ռադիկալը քիմիայում հանդիպող ամենից հիմնային խմբերից մեկն և. բազմապատիկ կապերով միացած յերկու ատոմներից նա միանում և ավելի զրականին: Այսպիսի ատոմական զույգերի տիպական որինակներ են՝ $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$: Բոլոր այս զեպքերում Գրինյարի ռադիկալը միանում և զույգի առաջին ատոմին: Մազնեղիումը և հալոգենն եյական նշանակություն չունեն. վորովհետև ըստ եյության նրանք յերկուսն ևլ խոններ են: Հարկավոր և նկատել, վոր վերը բերած բոլոր զեպքերում զույգի յերկրորդ ատոմն ունի կորեզի ավելի մեծ լիցք և այդ պատճառով պետք և ավելի զրական լինել, քան առաջին ատոմը, բայց ելեկարոնների տեղաշարժն ավելի քան կոմպենսում և նրանց միջև յեղած տարբերությունը: Այսպիսով $\text{C}=\text{O}$ խմբում անխաղածի ատոմը ավելի զրական և: Շատ հետաքրքրական և, վոր սկսելով կիրառել զրական տերմինը բոլորովին հակառակ իմաստով, քան նա հասկացվում և անորգանական քիմիայում, մենք

վերջացրինք նրանով, վոր նրան արված իմաստը հշտությամբ համա-
տեղվեց որդանական քիմիայում արմատացած պատկերացումների հետ:
Գրքնյարի ռեազենտի հատկության վերաբերյալ վերը հիշած կա-
նոններից շատ թե քիչ էյական ըացողություններ չկան, այդ պատ-
ճառով նա որդանական կապերի նկատելի պոլարության համոզիչ ա-
պացույց է: Մյուս կողմից, Գրքնյարի ռեազենտը չի միանում $C=C$
կապին: Սրա պատճառն ըստ յերևույթին այն է, վոր այն կապը լիո-
վին սիմմետրիկ է, և երկարոնները պահասությունը բաշխվելով յերկու
ատոմների միջև հավասարապես, բավականաչափ մեծ չե R խմբի հետ
սեակցիա առաջ բերելու համար:

Եթիւննային կապի հատկությունն առանձնապես հասկանալի չե
դառնում, յեթե լծորդված սխեմա նկատի առնենք. որինակ, ըուտա-
զիկներ, վորտեղ միացումը տեղի չե ունենում սովորաբար 1 և 4 տե-
զերում: Յեթե 3—4 կապը նկատենք պարզապես վորպես երկարոննե-
րի պահասություն ունեցող խումբ, ապա նրա ներգործությունը 1—2
խմբի վրա պետք է արտահայտվի երկարոնները գեպի ամխածնի
յերկբորդ առումը տեղաշարժելու մեջ, վորի ջնդրիվ առաջին ատոմն
ավելի դրական է դառնում: Նման յեղանակով 1—3 կապը, գեպի յերկ-
բորդ առումը երկարոնների տեղաշարժ առաջացնելով, չորրորդ ատոմն
ավելի դրական է դարձնում: Այդ պատճառով, թույլ կապված երկ-
արոններով ատոմները պետք է ձգտեն միանալ չլթայի ծայրերին
գտնվող ամխածնի ատոմներին: Ռեակցիան տեղի ունենալուց հետո,
1—2 և 3—4 կապերում գտնվող ավելցուկ երկարոնները տեղաշարժ-
վում են 2—3 տեղը: Այսպիսով կարելի չե ստիպել, վոր Գրքնյարի
ռեազենտը ռեակցիայի մեջ մտնի եթիւնային կապի հետ, ոգավելով դրա
համար լծորդված կրկնակի կապեր ունեցող վորոշ միացություններից:

Մեազմերի ստրուկուրա Յեթե ելեմենտի իոնացման պոտեն-
ցիալը 10 վոլտից ցածր է, ապա այդ ելեմենտը մետաղ է: Սակայն իոնացման պոտենցիալը, թեև շատ կարևոր գործոն է, այ-
նուամենայնիվ միակ գործոնը չե, վորով վորոշվում է ելեմենտի պատ-
կանելիությունը մետաղներին: Վորոշ գեր է խաղում նաև վալենտա-
կան երկարոնների թիվը: Մեծ թվով վալենտական երկարոններ ու-
նեցող ատոմը կարող է գոյացնել փակ մոլեկուլներ, վորոնք բավարա-
րում են ոկտետների կանոնին, մի բան, վորին նաաթիւնն, որինակ
ընդունակ չե: Մետաղների տարածական ցանցը ատոմական տիպին է
պատկանում: Աղամանդի մեջ ամխածինը գոյացնում է ատոմական
բյուրեղներ, սակայն աղամանդը մետաղի հատկություններ չունի:
Ըստ յերևույթին մետաղների տարածական ցանցի առաջին և տարե-
րիչ հատկանիշը վալենտական կապերի ըացակայությունն է նրանց
մեջ: Ընդհանուր գեպըում մետաղի ամբածական ցանցում յուրաքան-

շյուր տառն շրջապատման և շափազանց մեծ թվով այլ տառերով, վարդապետի վալենտականությունը վորեն նշանակություն ունենաւ:

Կ ո ճ և զ ի ա յ ի ու ժ երբ մեռապի մեջ, ինչպես այդ ցույց և տվել Սիւրյանը, ամենից տառն ձգողական ուժեր են, վորոնք ծագում են երկկարոնային թաղանթների փոխադարձ վերադիմամբ, վորը նկատարողից այս գլխի սկզբում: Անկասկած մեռապի մեջ ժամանակ առ ժամանակ կարող են լինել վորոշ ճանակությամբ դրական և բացասական իրոններ: Այս իրոնները գոյանում են՝ մեկ տառմից մյուսն երկկարոն անցնելու հետևանքով: Երկկարոնների անցման յերևույթը ցույց և տալիս, վոր ցանցի մեջ երկկարոնները շարժվում են: Վորոշ երկկարոններ ցանցում շարժվում են անընդհատ. մեռապական հատկությունները հենց ցանցում զանգուղ ազատ շարժումն երկկարոնների առկայության հետևանքն են: Կլասիկ թերթիայի համաձայն՝ պետք և սպասել, վոր բոլոր երկկարոնները պահվում են վորոշ տառերի մոտ: Սակայն նոր քվանտային մեխանիկան նշում և, վոր գոյություն ունի վորոշ հավանականություն, վոր երկկարոնները կարող են անշտափել տառմից, վորին նրանք պատկանում են: Սակայն այդ դեռ չի նշանակում, վոր միևնույն ժամանակ ազատ վիճակում կարող են լինել վալենտական երկկարոնների ընդհանուր թվի ավելի ճան մի ճանի տուկոսը:

Վերադառնալով այս պարագրաֆի սկզբում արտահայտած դատողություններին, անհրաժեշտ և նշել, վոր տեղական մեռապի ամենակարևոր հատկությունները վալենտական ուժերի թուլությունն և թույլ վալենտական ուժերի առկայությունը պետք և սպասել այն տառերի մեջ, վորոնք ունեն կորիզի փոքր եփֆեկտիվ լիցքեր և մեծ շառավիղներ: Դրանով և բացատրվում այն ֆակտը, վոր վերը բերված իրնացման պատենցիալի մեծությունը սահմանադիմ և մեռապների և վոչ մեռապների միջև:

Ճշգրտագնափոխում: Զրանի մոլեկուլի մեջ ամենափոքր եներգիտ ունեցող վիճակը, այլ կերպ ասած, ամենակայուն վիճակն այն է՝ յերբ երկկարոնային սպինները չեզոքացնում են միմյանց: Նմանապես և նաորումի բյուրեղի մեջ տառմի վալենտական երկկարոնները պետք և փոխադրեն հարևան երկկարոնների հետ, նրանց հետ թույլ վալենտական կապի մեջ մտնելով: Դրա շնորհիվ այստեղ ևս տեղի չեն ունենում սպինների չեզոքացում, բայց յերկաթի առումի մեջ Ն թաղանթը փակ չի, այլ նա մագնիսական համազոր մոմենտ ունի: Հիմք կա յենթադրելու, վոր այս երկկարոնների փոխադրումներն այլ տառերի երկկարոնների հետ, այնպիսի եներգետիկ վիճակներ են ստեղծում, վորոնք եյապես միմյանցից չեն տարբերվում: Ինչպես սպինների զուգահեռ, նույնպես և անտիզուգահեռ որիննապցրանների դեպքում: Դրա

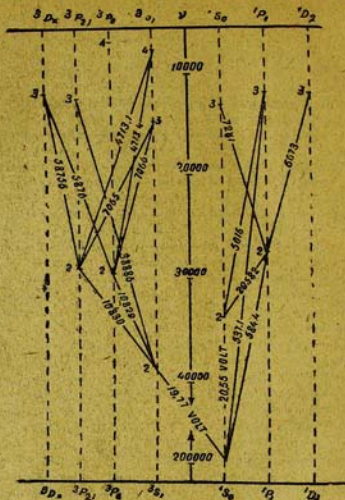
հետևանքով հնարավոր է դառնում արտաքին մազնիսական դաշտ կիրառելով (առանց մեծ քանակությամբ ներդրած ծախսերու) ելեկտրոնների ընդհանուր թվի նշանակալի տոկոսի սպինները միևնույն կերպ որիննաեղու: Վեյսսը ցույց է տվել, Վոր յեթե մետաղն ուժեղ պարամագնիսական է, կարելի չէ ֆերրոմագնիսական վիճակի բերել այն: Այդ նշանակում է, Վոր մի անգամ որիննաոված լինելով, մագնետոնները հետագայում կարող են իրենք արդեն ձեռք առնել վիճակում, չնորհիվ իրենց շուրջն ստեղծված սեփական դաշտի: Վեյսսի թեորիան մի զգալի փոփոխում է հանդիպել՝ դա այն է, Վոր ֆերրոմագնիտիզմի ծագման համար անհրաժեշտ է յերկու հազար անգամ ավելի ինտենսիվ փոխազդում մագնետոնների միջև, քան այն, Վոր կա իրականությամբ մեջ: Սակայն այս զգալիությունը վերանում է, քանի Վոր ներկայումս հաստատված է, Վոր փոխազդումն ելեկտրոնների միջև, թեև նա պայմանավորվում է սպինների որիննաացիայով, ավելի շուտ ելեկտրոստատիկ է, քան ելեկտրոմագնիսական: Ելեկտրոստատիկ փոխազդումը մոտավորապես 2000 անգամ ավելի ուժեղ է, քան մագնիսական փոխազդումը:

ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՅԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՈՒՄԸ

Փոխազդուժը ճառագայթումն յիվ մտաներէայի միջեւի ճառում: Բազմաթիվ նյութեր թափանցիկ են ճառագայթման հաճախությունների լայն ինտերվալի համար: Այդ առանձնապես միշտ և զաղային վիճակում գտնվող նյութերի համար: Սովորական գազերից շատերը թափանցիկ են տեսանելի լույսի հաճախությունների համար: Յեթե զաղային վիճակում գտնվող նյութերի մոլեկուլների և ճառագայթման միջև փոխազդում և տեղի ունենում, ապա այն ընդհարման (բաղկաման) բնույթ է կրում: Վոչ միայն մոլեկուլները այլ և նառագայթումը վառե ենեղդիա և օտժմումն բոցեղծւոյում ունի: Ինչպես ցույց տրվեց՝ ենեղդիայի և շարժման քանակության պահպանման որենքները արդարացի յեն նաե աշտեղ քննվող փոխազդման վերաբերմամբ, ինչ վոր նրան տրվեն ինքնին ընդհարման բնույթ և տալիս: Սակայն ընդհարման մասին խոսելու համար մենք պետք է մի բան ունենանք, վորը մոլեկուլի հետ ընդհարվելու ընդունակ լինի և այդ բանն ավելի շուտ մասնիկի բնույթ պետք է ունենա, քան թե ալիքի: Համապատասխանորեն մենք պետք է յեղրակացենք, վոր ճառագայթումը բաղկացած է մասնիկներից, կամ ենեղդիայի քվանտներից: Այժմ այդ մասնիկները անվանում են Ֆոտոններ: Յուրաքանչյուր Ֆոտոն, վորը կազմած է ճառագայթման վորոշ հաճախականության՝ ν հետ, ունի ենեղդիա՝ $h\nu$ և շարժման քանակություն $h\nu/c$:

Անորոշության սկզբունքը տարածվում է նաև ֆոտոնների վրա, այնպես վոր նրանց չի կարելի վերագրել սահմանված տեղ ժամանակի և տարածության մեջ, այլ պետք է պատկերացնել, վոր նրանք գտնվում են ընդհանրապես ճառագայթման հոսանքի մեջ: Ալիքին իրեն յերբեմն ներկայացնում են վորպես շարժվող ֆոտոնների մի յերամ: Այս հարցում մտքերի շփոթումից խուսափելու համար անհրաժեշտ է ճառագայթման ալիքները և ֆոտոնները ներկայացնել վորպես անջատ ելույթյուններ: Ֆոտոնները առաջ են շարժվում ճառագայթման հետ միասին և նրանք ամենամեծ խոսությունն ունեն այն կետերում, վորտեղ լույսի ալիքները մաքսիմալ ամպլիտուդներ ունեն: Ֆոտոնների

խառնուրդներ վառելն կհասնի համեմատական և ալիքի ամպլիտուդի քառակուսու մեջն կհասնի: Այս հարաբերությունը հաաաթյամբ նույնա-



Նկ. 105. Երկրագնդի ժամերևութները հեղուակի աղեկություն:

Նման և XV դիտում աված հարաբերությունը՝ երկարոնի լիցքի խառն-
թյանը և Երկրագնդի ալիքների ամպլիտուդի քառակուսու միջև:

Ֆոտոնի և մասերիայի փոխազդման ամենահասարակ յերևա-
կաթյունի պրոցեսի տեսակը՝ դա, տեսնել կամ մոլեկուլի կազմից ֆոտոնի

Նրա ամբողջ եներգիայի հետ միասին, լիովին կրանում է Նրան հակադարձ պրոցեսը, զորը միկրոմեխանիկայի հավասարակշռության սրնեքի համաձայն պետք է նուսնալեն տեղի ունենա՝ ֆոտոնի եմիսսիան և (արձակումը) առումի կողմից: Փոխազդման ավելի բարձր ձևերը կարելի է եներգայացնել զորպես զորոշ հաճախություն և եներգիա ունեցող ֆոտոնի կրանում՝ այլ հաճախության և եներգիայի ֆոտոնի նույն-ժամանակյա արձակման հետ միասին: Զուգադարձման ֆոտոնը, զորի հաճախությունը ν չի, տանում է իր հետ $h\nu$ եներգիա: Ուստի ակնհայտ է, զոր մոնոքրոմատիկ հառադարձման եներգիան պետք է կլանվի գիսլեիտ քանակություններով կամ քվանտներով, զորոնց մեծությունը հավասար է $h\nu$ -ի:

Սենեգիայի մակերեզվաբան Մանրգիայի այն քանակությունը, զոր առումը կարող է կլանել, զորոշվում է զոշ միայն Նրա զրա ընկնող հառադարձի հաճախությամբ, այլ և առումի սարուկառու-րայով: Յեթե առումի եներգիայի քանակությունը մի զորոշ կրիտիկական մեծությունից պակաս է, ապա առումը կարող է զույլություն ունենալ միայն զորոշ վիճակներում, զորոնք բնորոշվում են եներգիայի սահմանված նշանակություններով: Ամենացածր եներգիայի սեղ վիճակը սորմալ առումի վիճակն է:

Առումի զանազան վիճակները բացատրվում են ելեկտրոնային դա-նազան կոնֆիգուրացիաներով: Այսպես, սրինակ, հելիումի նորմալ վիճակը (նկ. 105) 1S_0 վիճակն է, զորում յերկու S-ելեկտրոնները զան-վում են առաջին քվանտային թաղանթում հակադիր սպիններով: Վորպես ելեկտրոնները բերվեն մի այսպիսի վիճակի, զորտեղ նրանց սպինները զուգահեռ են, Պաուլիի սկզբունքի համաձայն, անհրաժեշտ է նրանցից մեկը բարձրացնել ավելի բարձր մակերևույթ ($n=2$). այդ-պիսով առումն անցնում է 3S վիճակը: Առումում տարբեր մակերևույթ-ների զույլության հնարավորությունը վերին սահմանն ունի, զորը համա-դաստատանում է ելեկտրոնի լիակատար հեռացմանը առումից: Առ-մի՝ այս վերջին վիճակում և ամենացածր վիճակում ունեցած եներգիա-ների տարբերությունը իսնացման եներգիան է (տես եջ 206):

Սովորաբար նա արտահայտվում է զույլ-ելեկտրոններով առ մեկ առում կամ զույլ-եքվիվալենտներով առ մեկ զրամ-առում: Այդ յերկու մեծությունները թվականորեն միմյանց հավասար են: Խոնացման պոտենցիալը զորպես այդպիսին արտահայտվում է զույլերով:

Քանի զոր առումը կարող է զույլություն ունենալ միմիայն զորո-շակի եներգետիկ մակերևույթներին համապատասխանող վիճակներում, ապա ակնհայտ է, զոր նա կարող է կլանել միայն զորոշակի եներգիա ունեցող ֆոտոններ: Այդ նշանակում է, զոր առումը կարող է կլանել միայն զորոշակի հաճախությունների լույս, ուստի զարմանալի չէ,

վոր լուսի կլանումն աստմի կողմից համեմատաբար սակավ և պատաս-
հում ընարկե, այն դեպքում, յերբ լույսը բավական բարձր հաճախու-
թյուններ ունի, ֆոտոնները ավելի մեծ եներգիա ունեն, քան անհրա-
ժեշտ և աստմը իոնացնելու համար, այդ դեպքում աստմը կարող և
կլանել ֆոտոններ վորեւ հաճախության ճառագայթումից, Դա ար-
տասնալուծում և կլանման անընդհատ սպեկտրի առկայությամբ, Լո-
նացման եներգիայից վեր մնացած եներգիայի ավելցուկը հանդես և
գալիս վորպես աստմից պոկված ելեկտրոնի կինետիկ եներգիա:

Ճառագայթման կլանումը յեղ տրձակումը Դոմայիս սպեկտրներ
Յերբ աստմը կլանում և ին եներգիա ունեցող ֆոտոն, ցածր եներգե-
տիկ մակերևույթից նա անցնում և ավելի բարձր եներգետիկ մակե-
րևույթի. աստմի եներգիայի տարբերությունն այդ յերկու մակե-
րևույթներում հավասար և ին Ակնհայտ և, վոր այդ պրոցեսը համա-
պատասխանում և մեկ առանձին հաճախության կլանման և հետևապես
պայմանավորում և սովյալ ելեմենտի կլանման սպեկտրի գծերից մեկի
հանդես գալը:

Ընդհակառակը, յեթե աստմն ավելի բարձր եներգետիկ մակե-
րևույթից անցնում և ավելի ցածր եներգետիկ մակերևույթ, ֆոտոն
արձակելով, ապա այդ պրոցեսով պայմանավորվում և ելեմենտի ար-
ձակման սպեկտրի մեկ առանձին գծի յերևան գալը: Այդ յերկու պրո-
ցեսների համար, համաձայն Բորի հաճախության որոնքի

$$h\nu = E' - E'', \quad (1)$$

վորտեղ E' և E'' աստմի սկզբնական և վերջնական վիճակների եներ-
գիաներն են, իսկ ν ճառագայթման հաճախությունն և ճառագայթման
արձակումը տեղի յե ունենում այն դեպքում, յերբ E' ավելի մեծ և,
քան E'' և ընդհակառակը, յեթե E'' ավելի մեծ և, քան E' ճառագայ-
թումը կլանվում և:

Աստմի արձակման և կլանման սպեկտրները բաղկացած են գոնե
մասնակիորեն, առանձին գծերից, վորոնք համապատասխանում են
մեկ եներգետիկ մակերևույթից մյուսն անցնելուն: Այդ գծերը գոնե
շատ ելեմենտների համար, կարելի յե սերիաների խմբավորել,
վորոնք միտում են մի վորոշված սահմանին: Այդ սահմանը վորին մի-
տում են սպեկտրալ սերիաները, համապատասխանում են աստմի իո-
նացմանը: Նրանից ավելի բարձր սովորաբար դիտվում և անընդհատ
սպեկտրի մարզը: Յեթե դեժը սպեկտրալ սերիայի միտման սահմանում
համապատասխանում և աստմի անցմանը ն որ մալ վիճակից, ապա
նրա հաճախությունը վորոշվում և

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

հավասարումով, վորտեղ V իռնացման պոտենցիալն է, իսկ c ելեկտրոնի լիցքն է:

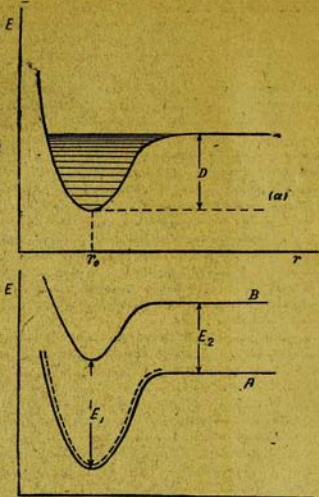
Ատոմներից շատերը բազմական մեծ թվով եներգետիկ մակերևութներ ունեն, վորոնք իռնացման համապատասխան մակերևութից ցածր են, ուստի պետք է սպասել, վոր նրանք ազնիվ բարդ-գծային սպեկտրներ կաան: Սակայն իրոք ստացվող սպեկտրները փոքր ինչ ազնիվ պարզ են, քան կարելի չէ սպասել, վորովհետև անցումները վորոշ մակերևութների միջև «արգելված են», ինչ վոր նշանակում է, վոր նման անցումները շատ հազվադեպ են, կամ ամենևին տեղի չեն ունենում: Ատոմում հնարավոր անցումները գտնելու համար սպեկտր-սկզպիսաները ջոկման զանազան կանոններ են հաստատել, վորոնց քննությունն այս գրքի սահմաններից դուրս է: Բայց պետք է նշել վոր այդ կանոնների ձևակերպումը բազմական պարզ է:

Սենեգիայի մակերևութայիններ մոլեկուլի մեր Նախորդ դատողությունները վերաբերում էին զազային վիճակում գտնվող նյութի ատոմներին: Փոխադրումը ճառագայթման և զազային նյութերի մոլեկուլներին միջև հիմնականում հպատակվում է նույն որոնքներին, բայց, վորպես կանոն, մոլեկուլի մեջ եներգետիկ մակերևութներն ազնիվ բազմազան են և բարդ, քան թե ատոմի մեջ: Վերջինս հշմարիտ է և նույնիսկ յերկու ատոմներից գոյացած հասարակ մոլեկուլների վերաբերմամբ: Մենք այստեղ կսահմանափակենք մեր քննարկումը յերկատոմյա մոլեկուլներով:

Յերկատոմյա մոլեկուլներ: Յերկատոմյա մոլեկուլի եներգետիկ հարաբերությունները կարելի չէ ազնիվ ակնառու կերպով պարզել, ոգտը-վելով Ֆրանկի գրաֆիկական մեթոդով, վորով պոտենցիալ եներգիայի կորը գծվում է վորպես յերկու ատոմների կորիզների միջև յեղած հեռավորության ֆունկցիա (նկ. 106 a): Ատոմների հավասարակշռության դիրքը համապատասխանում է 10 հեռավորությանը: Քվանտային մեխանիկայի համաձայն՝ մոլեկուլը ճոճման ամենացածր վիճակում միշտ պետք է ունենա ճոճման եներգիայի քվանտի կեսը: Յեթն մոլեկուլը ձեռք է բերում ճոճման եներգիայի հավելյալ քանակություն, այդ եներգիան պետք է կլանվի ամբողջական քվանտներով: 106 a նկարում պատկերված լարագծերը յերկու ատոմների ճոճման ամպլիտուդներն են՝ նրանց կենտրոնները միացնող գծի յերկարություն: Հետևապես լարագծերը ներկայացնում են մոլեկուլի ճոճման լրիվ եներգիան, այդ պատճառով հաջորդական լարագծերը համապատասխանում են յերկատոմյա մոլեկուլի ճոճման մակերևութին:

Բացի ատոմների ճոճումների եներգիայից, նրանց կենտրոնները միացնող գծի յերկարությունը, յերկատոմյա մոլեկուլը սովորաբար ունի և պատույտի եներգիա: Այդ պատույտի եներգիան քվանտ-

վում և այս դրքի 11 գլխում տված (10) պարզ ֆորմուլով, Պատուհն
տառի և բերում աստիճանների կենտրոնները միացնող տարածության յեր-



Նկ. 106. Չիպերում, ժորը ցույց և տալիս պոտենցիալ եներգիայի
և աստիճանների կարեկները կենտրոնները միացնող հեռավո-
րության հարաբերությամբ յերկատույն ժայկույնի մեջ:

կարացում, և, հետևաբար, մոլեկուլի լրիվ եներգիայի կորի տեղաշարժ,
ինչպես այդ ցույց և տված 106 Ն կարում: Նկարում ցույց տված
այդ կորերից յուրաքանչյուրը համապատասխանում և պատման հա-

ստեղծ վիճակի միջոցով կենսական իրավունքները զարգացնելու և պարզ յերևան կողմից, յեթե ի նկատի ունենանք, վեր պատման յուրաքանչյուր վիճակի համար անհրաժեշտ և նաև հաշվի առնել զանազան ճանաչման մակերևույթների մի ամբողջ շարք: Բացի ճշմարտ և պատման կենսականներից, մոլեկուլը կարող է ունենալ նաև ելակատարող աշխատանքի զարգացումը պայմանավորվող կենսոլորտ (նկ. 106 b): Վերջին յերևույթը բոլորովին նման է կենսոլորտների զարգացման աստիճանին և այս զարգացումով կենսոլորտն աստիճանից անցնում է ավելի բարձր քվանտային թվով բնորոշվող մի վիճակի՝ Վերջին կետին, կենսոլորտների ասարժանությունը զանազան ճանաչման մակերևույթներին համար ավելի մեծ է, քան պատմային մակերևույթներին համար, իսկ զանազան կենսոլորտային մակերևույթների համար կենսոլորտների ասարժանությունը ավելի ևս մեծ է, քան ճանաչման մակերևույթների համար: Այսպես, որինանց, յերկրորդ կենսոլորտային մակերևույթը հաճախ մի քանի մոլեկուլ ավելի բարձր է, քան սուսին կենսոլորտային մակերևույթը: Մութագծանչյուր կենսոլորտային մակերևույթին պատկանում է պատմային և ճանաչման մակերևույթների կոմբինացիաների մի ամբողջ շարք, ինչպես այդ ցույց է տված 106 նկարում:

Մտիկուլն այնքան երկարունային հնարավոր մակերևույթներ
ունի, զորքան նրա համար հնարավոր երկարունային կոնֆիգուրացիա-
ներ կարող են լինել, նույնիսկ յեթե նրանք կարող են գոյութա-
նանենալ մի ակնթարթ:

Հոլափոր սպեկտաներ: Մոլեկուլների զոլափոր սպեկտրները ծագում են զանազան երկարաբանական խմբավորումներին համապատասխանող զանազան հոսանքային և պատուհային վիճակների միջև կատարվող անցումների հետևանքով: Յուրաքանչյուր անցում յերկու մակերևույթներին միջև տալիս և ուռալին սպեկտրալ դիմ, ասեյան բաղական բաղմաթիվ մակերևույթներ ալնքան մոտ են միմյանց, վոր նրանց հետ կապված գծերը խմբվում են զոլերի: Այստեղից էլ ծագում և զոլափոր սպեկտր անունը: Զնայելով, վոր Զոկման կանոնները արդելում են շատ անցումներ, ալնուամենայնիվ մոլեկուլների զոլափոր սպեկտրներն արատկարգ բարդ կառույց ունեն: Այսուհանդերձ յերկատոմյա մոլեկուլի զոլափոր սպեկտրների լրիվ անալիզն եքզակտ տեղեկություններ և տալիս ալն վիճակների մասին, վորոնց մեջ մոլեկուլը կարող և զուլություն ունենալ, նույնպես և ալն եներզդայի մասին, վորը նա ունի յուրաքանչյուր վիճակում: Այս տեղեկությունները կարևոր նշանակություն ունեն քիմիկոսների համար: վորովհետև նրանք շահագորդում են ակտիվացած մոլեկուլների ուսումնասիրության մեջ:

Մոյկեայաւ ապեկերմերի փորձնական ուսումնասիրութիւնը Ռա-
մանի ապեկերմերը Մի կողմ թողնելով վորոշ բացառութիւններ, վո-

րոնց մասին կխոսվի հետո, մոլեկուլների սպեկտրները դիտելու համար, ընդհանրապես անհրաժեշտ է զբաղել մոլեկուլներն՝ ավելի բարձր էլեկտրոնային վիճակների բերելով նրանց: Յեթե էլեկտրոնային զբաղումները իրագործվում են լույսի ազդմամբ, ստացվում է կլանման սպեկտր. յեթե մոլեկուլի գրգռումն իրագործվում է էլեկտրոններով ուժրակոծելու միջոցով, ստացվում է արձակման սպեկտր: Այդ յերկու մեթոդներով ստացվող սպեկտրները սովորաբար շատ բարդ են լինում: Սակայն, յերբ զբաղման համար ոգտագործվում է ալիքի հարմար յերկարություն ունեցող մոնոքրոմատիկ լույս, տեղի յե ունենում մի պրոցես, վորը կարելի յե ներկայացնել վորպես ֆոտոնի կլանում ընկնող լույսից, և փոքր ինչ տարբեր եներգիայի ֆոտոնի արձակում: Դրա հետևանքով արձակվում է կամ ցրվում է ճառագայթում մի հաճախությամբ, վորը տրվում է հետևյալ հարաբերությամբ:

$$v = \nu_0 + \nu_{ph}$$

վորտեղ ν ընկնող ճառագայթման հաճախությունն է, իսկ ν_0 եներգիայի տարբերությունն է մոլեկուլի սկզբնական վիճակի եներգիայի և այն մերձավոր ճոճման կամ պտույտային մակերևութի եներգիայի միջև, վորին մոլեկուլը նկարագրած պրոցեսում անցնում է: Մոլեկուլների ցրված լույսի սպեկտրը, վոր այդ ճանապարհով ստացվում է կոչվում է Ռամանի սպեկտր՝ սրա դոնողի անունով: Փորձական դիտելու տեսակետից այդ սպեկտրը մեծ առավելություն ունի, վորովհետև նա ավելի պարզ է, քան կլանման և ճառագայթման սպեկտրները: Արձակման սպեկտրները շատ բարդ ստրուկտուր ունեն, իսկ կլանման սպեկտրները, սովորաբար բաղկացած են միայն լայն գոլերից, վորոնց մեջ ավելի նուրբ ստրուկտուր տարբերին անհնարին է:

Յերկատմային մոլեկուլների դիսոցիացիայում 106 նկարից կարելի յե տեսնել, վոր ճոճման եներգիայի մակերևութներն այնքան ավելի սերտ են դասավորված, վորքան ավելի բարձր է ճոճման եներգիան: Այլ խոսքով նրանք միտում են մի վորոշ սահմանի, այնպես, ինչպես այդպեսում են ատոմի գծային սպեկտրի սերիաները: Այդ սահմանը համապատասխանում է մոլեկուլի դիսոցիացիայի սահմանին: Յեթե միտման սահմանը կարելի յե վորոշել զուավոր սպեկտրներից, կամ յեթե կարելի յե բավական թվով ճոճման մակերևութներ վորոշել, վորպեսզի սրանց ևքստրապոլման միջոցով կարելի լինի միտման սահմանը գտնել, այն ժամանակ կարելի յե հաշվարկել մոլեկուլի դիսոցիացիայի ջերմությունը: Սպեկտրոսկոպիկ չափումները կարելի յե կատարել շատ մեծ ճշտությամբ: Այդ պատճառով մոլեկուլի դիսոցիացիայի ջերմությունն այդ մեթոդով կարելի յե հաշվարկել ավելի մեծ ճշտությամբ, քան այդ կարող են տալ անմիջական կալորիմետրական

չափումները, Հաշվարկման արդյունքների անորոշությունը, վոր ան-
ցյալում դժվարությունն և պատճառել, այն եր, վոր դժվար և յեղել
նախատեսել, թե մոլեկուլը դիսսոցվում և նորմալ, թե գրգռված ա-
տոմներին Որինակ, թթվածնի մոլեկուլը դիսսոցվելով ատոմների, կլա-
նում և 7,02 վոլտ-էլեկտրոն եներգիա: Այժմ հայտնի յե, վոր դիսսո-
ցումից դոյացած ատոմներից մեկը զանվում և 3D_3 վիճակում: Թթվա-
ծնի ատոմի եներգիան այդ վիճակում 1,95 վոլտ-էլեկտրոնով ավելի
մեծ և, քան նորմալ վիճակում (ադ. 51): Այդ պատճառով, յերբ թթ-
վածնի մոլեկուլը դիսսոցվում և նորմալ ատոմների, նրա դիսսոցման
ջերմությունը հափասար և 5,07 վոլտ էլեկտրոնի կամ 117000 կալ. մեկ
մոլի համար:

Աղյուսակ 51. Յերկառոյտ մոլեկուլների դիսսոցումը:

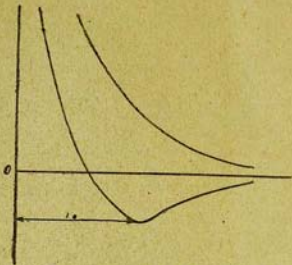
Մոլե- կուլ	Դիսսոցման ջերմությունը յերկալ նորմալ ատոմների համար $K O^{\circ}$ -ում վոլտ էլեկտրոններով	Ճոտքիմիական դիսսոց- ման հաժանական ար- դյունքները
H ₂	4,42	
O ₂	5,07	${}^3P_3 + {}^3D_3$
N ₂	8,20	
Cl ₂	2,47	${}^3P_{3/2} + {}^3P_{1/2}$
	1,96	${}^3P_{3/2} + {}^3P_{1/2}$
I ₂	1,61	${}^3P_{3/2} \pm {}^3P_{1/2}$

Վալենտական կապի բնույթը յերկառոյտ մոլեկուլում: Զուգվոր
սպեկտրների ուսումնասիրության հիման վրա կարելի յե վորոշել յեր-
կու ատոմների վալենտական սպեկտրի քվանտային բնույթը, բայց
առայժմ մենք չենք կարող այդ հանապարհով վորոշ յեղրակացություն
անել այն մասին, թե ինչպես և իրադործվում վալենտական կապը
յերկառոյտ մոլեկուլի մեջ: Նախորդ գլխում ցույց տրվեց, վոր յեր-
կառոյտ մոլեկուլում կարելի յե միանգամայն ֆորմալ կերպով կիրա-
ռել ոկտետների կանոնը և մի շարք յերկառոյտ մոլեկուլների համար
էլեկտրոնային ֆորմուլներ բերվեցին: Սակայն, վերապահում տրվեց
նույնպես, վոր այդպիսի ստրուկտուրները չպեսք և անհրաժեշտորեն
իրական լինեն: Մենք չենք կարող հաստատ համոզված լինել, վոր յեր-
կառոյտ մոլեկուլում կապն իրադործվում և էլեկտրոնների մեկ վորոշ
զույգ կամ զույգերի միջոցով: Ակնհերե և, վոր կապի մեջ այս կամ այն
չափով մասնակցում են բոլոր էլեկտրոնները և նրանցից մի քանիսը
մեծացնում են կապի եներգիան, մինչդեռ ուրիշներն ընդհակառակը,
նվազեցնում են այդ եներգիան¹⁾:

¹⁾ Mulliken, Chem. Rev. 6. 503 (1929), 9, 347, (1931).

Յեթե դոյություն ունի միայն յերկու ելիկարոն, ինչպէս այդ տեղի ունի ջրածնի մոլեկուլի մեջ, յերկուսն էլ ատոմների միջև կապ ստեղծելու մեջ մասնակցում են:

Հայտնի է և Լոնդոնի թերթիայից առած յնդրակացությունները ջրածնի մոլեկուլի վերաբերմամբ, արդեն բնովեց XVI-րդ դիսում: 107 նկարում ամփած է ջրածնի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի կորերը $^{1\Sigma}$ և $^{2\Sigma}$ վիճակների համար: Յեթե այդ յեր-



Նկ. 107. Ջրածնի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի դիագրամը $^{1\Sigma}$ և $^{2\Sigma}$ վիճակների համար:

կու ելիկարոնների սպինները հակադիր լինեն, ժենք կունենանք $^{1\Sigma}$ վիճակ, զորը համապատասխանում է կայուն մոլեկուլին: Սպինները դուգահեռության դեպքում իրազործվում է $^{2\Sigma}$ վիճակը, յերբ մոլեկուլը դրական էներգիա ունի և ատոմները չպետք է ինքնաբերաբար միմյանցից հեռանան: Թթվածնի մոլեկուլի մեջ հակառակ դրությունը տեղի ունի: $^{1\Sigma}$ վիճակում մոլեկուլն ավելի մեծ էներգիա ունի, քան $^{2\Sigma}$ վիճակում: Հետևապես նորմալ վիճակը Թթվածնի մոլեկուլի համար

²⁾ Σ սիմվոլը ցույց է տալիս, զոր մոլեկուլի մեջ կլիկարանի ուղիղաւ տեղյություն մոմենտը յերկու ատոմների կենտրոնները միացնող գծի վերաբերմամբ Լո-վտար է գերայի: Նրա նշանակությունը հաճաաք է Σ -տառի նշանակությանը տառի սպինարաւ տեղմնի նկարագրության մեջ: Տառի ձախ կողմից գրված թվանշանը թվականորեն հաճաաք է $2\Sigma+1$ -ի, վերանդ Σ -ը սպինի համագարն է յերկու ատոմներում:

Հեն և Այդ վիճակում թիվածնի մոլեկուլը մազնիստեան մոմենտումն, վորովհետև աղբնների համազորը հավասար և մեկ միավորի թիվածինը միակ պարամագնիսական դադն և, վորի մոլեկուլը զույգ թիվ երկարոններ և պարունակում, Հայտերի և Նոնդոնի պարզ թեորիայի հիման վրա, մենք կարող ենք յնթադրել, վոր ատոմները թիվածնի մոլեկուլների մեջ պետք և կապված լինեն երկարոնների միայն մեկ զույգի միջոցով։ Այդ յնթադրությունը հաստատվում և այն բանով, վոր թիվածնի մոլեկուլի դիստացման ջերմությունը, մի քիչ ավելի մեծ և, քան ջրածնի մոլեկուլի դիստացման ջերմությունը։ Այսուամենայնիվ, ինչպես այդ պարագրաֆի սկզբում ասվեց, մենք կարող ենք համոզված լինել, վոր յերկատոմյա մոլեկուլի մեջ կապն իրադրծվում և վալենսական երկարոնների մեկ զույգով։

Ազոտի և ածխածնի ռաբիդի մոլեկուլի դիստացման ջերմությունները շատ մեծ են։ Այդ ֆակտը կարելի չե համարել վորպես ապացույց այն հայացքի պաշտպանության համար, վորքի համաձայն հիշված նյութերի մոլեկուլներում կա յեռակի կապ։

Ատոմների ակտիվացումը Սովորաբար ատոմի յերկրորդ եներդետիկ մակերևութին առաջին մակերևութից մի քանի վոլտ ավելի բարձր և։ Դրա համար ել, դրզուման եներդիայի նույնիսկ միմիմալ քանակությունը մի քանի անգամ գերազանցում և ՎԵ մեծությանը։ Այն ատոմները, վորոնց համար քիչ առաջ ասածը ճշմարիտ և, չեն կարող դրզովել սովորական տեմպերատուրում՝ վոչ-դրզոված ատոմների հետ ընդհարվելու միջոցով։ Նրանք կարող են դրզովել միայն համապատասխան հաճախության ճառագայթման միջոցով կամ մեծ արագություն ունեցող երկարոններով ուժակոծելու ճանապարհով։ Սակայն այդ կանոնից մի շարք բացառություններ գոյություն ունեն։ Այսպես որինսի, թիվածնի ատոմը յերկու մակերևութներ ունի, վորոնք ատոմի նորմալ վիճակին համապատասխանող մակերևութներից մի քիչ ավելի բարձր են։ Կասկածելի չե թե այդ մակերևութների գոյությունը քիմիական հատկությունների վրա նկատելի չափով անդրադառնա, այլ խոսքով՝ այդ յերկու բարձր մակերևութների վրա գտնվող ատոմները ըստ յերևութին ռեակցելու ավելի ընդունակ չեն, քան նորմալ վիճակում գտնվող ատոմները։

Ճոռոնյակառական ԷԷԷԷԷԷ։ Ամենապարզ ֆոտոքիմիական ռեակցիան ատոմի իոնացումն և Վ հաճախություն ունեցող լույսի ազդմամբ, յերբ

$$v > v_0$$

վորտեղ v_0 կրիտիկական հաճախությունն և (2) հավասարումից։ Ֆոտոնիկատրական ԵՖՖԷԷԷ կարելի չե դիտել նաև զազերի մեջ, բայց

նա ավելի լավ ուսումնասիրված և մետաղների վերաբերմամբ Յեթե վակուումի մեջ մետաղի մաքուր մակերեսի վրա մոնոքրոմատիկ ճառագայթ և ընկնում, վորի հաճախությունը՝ ν մի վորոշ սահմանային քանակությունից՝ ν_0 -ից ավելի մեծ և, մետաղի մակերեսից ելեկտրոններ են դուրս նետվում, վորոնց կինետիկ էներգիան հավասար է՝

$$-\frac{1}{2}mv = h\nu - h\nu_0, \quad (3)$$

Վերջին հավասարումը ցույց է տալիս, վոր մետաղից ելեկտրոնը հեռացնելու համար անհրաժեշտ է $h\nu_0$ աշխատանք ծախսել։ Այդ աշխատանքը սովորաբար չափում են վոլտ-եկեկտրոններով և յերբեմն անվանում են թերմոէոնական արձակման աշխատանք։ Թերմոէոնական (եմիսիայի) արձակման աշխատանքը կարելի չէ ներկայացնել վորպես մետաղից հեռացող ելեկտրոնի գոյորշիացման ջերմություն բացարձակ դերոյում։ Թերմոէոնական արձակման աշխատանքը տեղիինը գործ են ածում այն պատճառով, վոր մետաղները բարձր տեմպերատուրներում հայտ են բերում ելեկտրոնների շարժման ճշգրտ, իսկ այդ յերևույթը թերմոէոնական արձակում (եմիսսիա) և կոչվում։ Թերմոէոնային եմիսսայի աշխատանքը յուրաքանչյուր մետաղի համար մի հատկորոշիչ կոնստանտ է։ Յերբ մետաղների մի շարք դասավորում են այդ կոնստանտի մեծություն համաձայն, դասավորման կարգը, ինչպես կարելի չէր սպասել, նույնն է լինում, ինչ վոր XI գլխում բերած լարվածության շարքում (եկեկտրաշարժ ուժերի շարքում)։

Ճառագայթական ռեակցիաներ։ XIV գլխում ցույց տրվեց, վոր ֆոտոքիմիական ռեակցիաներում ճառագայթման դերն՝ աստիճան կամ մոլեկուլին ակտիվացման էներգիա մատակարարելն է։ Ններգիայի կլանման պրոցեսից հետո, ռեակցիան զնում է նույն յեղանակով, վորով զնում է սովորական ջերմական ռեակցիան։ Աստի ակտիվացումն անկախ այն հանգամանքից, թե նա պայմանավորվում է լույսով, թե էներգիայի այլ աղբյուրով, պես է այն հեռեկանքն ունենա, վոր մեկ կամ մի բանի ելեկտրոններ բարձրացան ավելի բարձր էներգետիկ մակերևույթին։ Յեթե առաջընթաց շարժման կինետիկ էներգիայի աճումը բացառենք, անկարելի կլինի յերևակայել վորևե այլ միջոց, վորով աստիճ կարողանա ակտիվացման էներգիա ձեռք բերել։ Սակայն մոլեկուլների դեպքում դրությունն ավելի բարդ է։ Մոլեկուլի ակտիվացումը կարող է կայանալ մոլեկուլի դիսսոցման, նույնպես և պուռյուտային, ճոճական կամ ելեկտրոնական էներգիաների ձեռք բերելու մեջ, ինչպես անջատ անջատ, նույնպես և միաժամանակ կոմբինված ձևով։

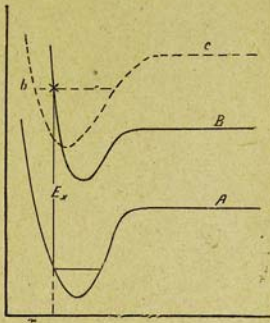
Մոլեկուլների ակտիվացումը։ Համեմատաբար մոլեկուլների ակտի-

վաղման ամենակարևոր յեղանակը քիմիական ուսկցիաների համար, մոլեկուլի դիսսոցումն և ատոմների, վորոնք կարող են ազատվել, ինչպես նորմալ, այնպես ել գրգռված վիճակում։ Ֆրանկը պարզ պատկերացում և ավել, թե այդպիսի դիսսոցումն ինչ ճանապարհով և կատարվում։ 108 նկարում ներկայացված են պոտենցիալ եներգիայի կորերը յերկատոմյա մոլեկուլի համար։

A կորը համապատասխանում է նորմալ ելեկտրոնային վիճակին։ B կորը վերաբերում է գրգռված ելեկտրոնային վիճակին։

Յերևակայենք, թե մոլեկուլը գրգռվել և ելեկտրոնային վիճակի՝ ֆոտոն կլանելու ճանապարհով։ Յենթադրենք, թե ֆոտոն կլանելու ամենատույն ատոմների միջև յեղած տարածությունը հավասար է յե-

ղել է։ Գրգռման ժամանակը, ճոճման պերիոդի հետ համեմատած, փոքր և, այդ պատճառով տարածությունը է նկատելի կերպով չի փոփոխվում այդ պրոցեսում, այնպես, Վոր մոլեկուլի եներգիան արվում է Ե կետով։ Այդ վիճակում մոլեկուլն այնքան մեծ քանակությամբ եներգիա ունի, Վոր քայքայվում և ատոմների, կինետիկ եներգիայի ավելցուկով։ Առանց լրացուցիչ տվյալներ ունենալու՝ անկարելի յե ասել, թե ատոմները նորմալ վիճակում կլինեն, թե գրգռված վիճակում։ Այս և ընդ-



Նկ. 108. Յերկատոմյա մոլեկուլի դիսսոցումը ելեկտրոնի գրգռման հետևանքով։

հանուր գծերով ֆոտոքիմիական դիսսոցման մեխանիզմը 51 աղյուսակում բերված են այս ճանապարհով դիսսոցվող մոլեկուլներից մի քանիսը, դիսսոցման պրոդուկտներով հանդերձ։ Մի քանի դեպքերում նույնիսկ ելեկտրոնի լիակատար հեռացումը մոլեկուլից դիսսոցում չի առաջացնում, կարելի յի յենթադրել, Վոր այդպիսի դեպքերում պո-

տենցիալ եներգիայի կորը ախպիտ տեսք ունի, ինչպես ցույց է տված 108 նկարում (C):

Մետաստաբիլ վիճակներ: Սովորաբար դրգոված ատոմի կամ մոլեկուլի կյանքի հաբաառությունը 10^{-6} վայրկյան կարգի մեծությունն է: Պատահաբար մեկ ատոմ կամ մոլեկուլ ավելի յերկար ժամանակ կարող է պահպանվել զրգոված վիճակում, դրա պատճառն այն է, վոր ատոմը կամ մոլեկուլը վորոշ հատուկ վիճակներում լիակով, չեն կարողանում կորցնել իրենց եներգիան ճառագայթման միջոցով և ավելի ցածր եներգիայի մակերևույթի տնցնել: Ընդունված է ասել, վոր այդպիսի վիճակից ամեն մի անցում, վորն ուղեկցվում է ճառագայթման արձակմամբ, արգելված է: Սակայն քվանտային մեխանիկան ցույց է տալիս, վոր անցումները վոչ թե բացարձակորեն արգելված են, այլ չափազանց սակավ են տեղի ունենում: Մի մակերևույթ, վոր այդ առանձնահատկությունն ունի, մետաստաբիլ է կոչվում: Միկրոմեխանիկայի հավասարակշռության որենքը պնդում է, թե ատոմը չի կարող մետաստաբիլ վիճակի անցնել անմիջորեն ճառագայթում կլանելով: Ստորև՝ մենք կուսումնասիրենք ռեակցիաների յերկու հետաքրքրական որինակներ, վորոնց մեջ մետաստաբիլ վիճակները կարևոր դեր են կատարում:

Ակտիվացումը յերկրոգ կարգի բնդատումների միջոցով: XIV դելիում մենք խոսեցինք ջրածնի ֆոտոսենսիբիլիզացիայի մասին, վորը կատարվում է սնդիկի գոլորշիով: Յերը ջրածնի և սնդիկի գոլորշու խառնուրդը լուսավորում են սնդիկի լապտերի լույսով, վորի ալիքի յերկարությունը $2537 \text{ \AA}$ է, սնդիկի ատոմները 1S նորմալ վիճակից անցնում են 2P_1 վիճակը: Ակտիվացման եներգիան այդ պրոցեսում հավասար է $4,87$ վոլտի: Այդ քանակությունը ջրածնի դիսսոցման ջերմությունից ավելի յե, ուստի սնդիկի ատոմները կարող են վորեն յեղանակով իրենց եներգիան ջրածնի մոլեկուլներին տալ և մոլեկուլներն ատոմների դիսսոցել: Այսպիսով ստացվող ջրածնի ատոմները ցույց են տալիս ատոմային ջրածնի բոլոր ընորոշ ռեակցիաները:

Ընդհարում, վորի մեջ ակտիվացրած ատոմն իր ամբողջ եներգիան կամ եներգիայի մի մասը տալիս է այն մոլեկուլին, վորի հետ նա ընդհարվում է, կոչվում է յերկրորդ կարգի ընդհարում: Մնդիկի ատոմներից շատերը ջրածնի մոլեկուլներին հետ առաձգական ընդհարումներ ունենալու հետևանքով կորցնում են մոտ $0,2$ վոլտեիկարոն եներգիա և ընկնում 2P_0 մետաստաբիլ վիճակը: Ատոմի կյանքի յերկարատևությունը մետաստաբիլ վիճակում վկայում է, վոր յերկրորդ կարգի ընդհարումները, վորոնք այս փորձում տեղի յեն ունենում, բավական բազմաթիվ են:

Ակտիվ ազդուր: Յերբ ելեկտրական պարզումը անցնում է ցածր էնէրգիայի մակարդակի միջով վորտէ պայմաններում, հոսանքը կարգի-
լուց հետո դադի մեջ մի լուսարձակում է նկատվում, վորը շարունակ-
վում է բավական յերկար ժամանակ, յերբեմն մի քանի ժամ շարու-
նակ: Հոսանքից հետո անդի ունեցող լուսարձակումը բացատրվում է
նրանով, վոր գրգռված ատոմները կամ մոլեկուլները հառադաժվում են:
Դժվարութիւններ են ծագում, յերբ ուզում են նրա յերկարատևու-
թիւնը բացատրել:

Ազդուրի այս լուսարձակման նվիրված հետազոտութիւններից հե-
տո աշխատի միայն հնարավոր յեղով պարզել այդ յերևույթի բարդ մե-
խանիզմը: Դադի միջով ելեկտրական պարզումներ անցնելու անմիջա-
կան հետևանքը այն է, վոր գոյանում են ազդուր իոններ, վորոնք
պարզումը զազարելուց հետո խնդւյն չհաղքանում են: Բայց իոնաց-
ման պրոցեսում մոլեկուլներից շատերը դիսոցիւմ են ատոմների, վո-
րոնք պահպանում են իրենց անհատական գոյութիւնը բավական յեր-
կար ժամանակ, պարզումը զազարելուց հետո: Բարենպաստ պայման-
ներում այդ ատոմները չեն միանում մոլեկուլների՝ անոթի պատերի
վրա, այլ միանում են միայն յեռակի հարվածով ազդուր ուրիշ մո-
լեկուլների հետ: Այդպիսի ընդհարման հետևանքով ստացվում է ազդու-
րի յերկու մոլեկուլ, վորոնցից մեկը գտնվում է գրգռված վիճակում՝

$$N+N+N_2=N_{2A}+N_2^* \quad (4)$$

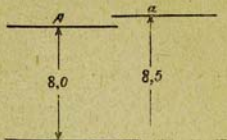
109 նկարում ցույց է տված ազդուրի մոլեկուլի եներգիտիկ մակե-
րույթներից մի քանիսը: Այն ֆակտը, վոր ունկոմբինման համար յե-
ռակի ընդհարում է պահանջվում, (4) ուսակցիայի դանդաղ ըն-
թացքի պատճառն է դառնում: Ինակցիայում գոյացած մոլեկուլը՝ N_{2A}
գտնվում է մետաստաբիլ վիճակում, այդ պատճառով նա կարող է իր
եներգիան կորցնել ճառագայթման միջոցով: Միակ ճանապարհը, վո-
րով N_{2A} մոլեկուլը կարող է կորցնել իր ավելցուկ եներգիան, A վի-
ճակում գտնվող մի յերկրորդ մոլեկուլի հետ ընդհարվելն է.

$$N_{2A}+N_{2A}=N_2+N^*+N^* \quad (5)$$

Այդպիսի ընդհարումները կատարվում են վոչ շատ հաճախ, վորովհետև
 N_{2A} -ի կոնցենտրացիան փոքր է: Ըստ (5) հաճախորդամբ կատարվող
ընդհարումներից հետո գոյանում են մեկ նորմալ և 2 գրգռված ատ-
ոմներ: Այս գրգռված ատոմները նույնպես գտնվում են մետաստաբիլ
վիճակում: Նրանք իրենց եներգիայի ավելցուկը կարող են կորցնել
միայն գրգռված մոլեկուլի հետ ընդհարվելիս.

$$N^*+N_{2A}=N_2+N+h\nu \quad (6)$$

Վորպես այդ ընդհարումների հետևանք տեղի յե ունենում լուսարձակում պարպումն անցնելուց հետո: Ճառագայթումը մոնոքրոմատիկ չէ, վորովհետև N_{2A} մոլեկուլի ճոճական և պտույտային եներգիաները փոփոխական մեծություններ են: Բացի այդ N^* ատոմն ըստ յերևույթին կարող է գոյություն ունենալ յերկու մետաստատիվ վիճակներում, վորոնց եներգիաներն իրարից տարբերվում են 1,2 Վ-ով: (6) ռեակցիայի հետևանքով գոյանում և ազոտի նորմալ ատոմ, վորը կարող է կրկնել քայքայման ամբողջ ցիկլը սկզբից: Նկատի ունենալով, վոր վերը բերված բոլոր ռեակցիաներն իրազորեցվում են ընդհարում-



Նկ. 109. Մոլեկուլի եներգիայի մի քանի մեկադրականը:

ների միջոցով, վորոնք համեմատաբար սակավ են տեղի ունենում, դարձանալի չեն, վոր ակտիվ ազոտի ատոմները կյանքի մեծ տևողություն ունեն:

Մի ուրիշ ֆակտի վրա նույնպես պետք է հանդ առնել: Դադի լուսարձակումը դադարում է, յերբ ակտիվ ազոտի միջոցով թույլ պարպում է անցնում կամ յերբ տաքացնում են ակ-

տիվ ազոտը: Լուսարձակման դադարումը բացատրվում է այն բանով, վոր եներգիայի մի փոքր քանակություն ըսվական է, վորպեսզի N_{2A} մոլեկուլն ազնիվ բարձր եներգետիկ մակերևույթ բարձրանա, վորը ցույց է տված 109 նկարում: Այդ մակերևույթի վրա մոլեկուլները մետաստատիվ վիճակում չեն գտնվում, ուստի նրանք կարող են իրենց եներգիան անմիջապես կորցնել ճառագայթման միջոցով: Այդ պրոցեսում ազոտի ակտիվ մոլեկուլը վերադառնում է իր նորմալ վիճակին: Մթնոլորտում գիտվող հարատև լուսարձակման մի շարք յերևույթներ ամենայն հավանականությամբ կապ ունեն ակտիվ ազոտի հետ:



ԱՅԲՈՒԹՆՆԱԿԱՆ ՑԱՆԿ

I ՅԵՎ II ՄԱՍԻ ՀԱՄԱՐ

Արարքցիա 172 ր. մ.
Աղղիաթի հասկումյուններ 136 ր. մ.
Աղհեղիայի աղխատանք 6 ր. մ.
Աղսարքցիա 172 ր. մ.
— գաղերի 167 ր. մ.
— գործակիցը 4 ր. մ.
— լուծույթների մակերեսում 3 ր. մ.
— մեխանիզմը 168 ր. մ.
— ժուլֆրամի 160 ր. մ.
Աղսա եներգիա 110, 118 | մ.
— — հ տկարժությունը 33 ր. մ.
— — հ տեղեկատվությունը 131 | մ.
— — հ երկարաշարժ ուժը 80 ր. մ.
Աղսա տկարժ 265 ր. մ.
Ալյուրոպիա 160 | մ.
Ալֆա-մասնիկներ 188 ր. մ.
Ակնուսուլտանքներ 108 ր. մ.
Ակարժացիա տառաքների 260 ր. մ.
— — հ մոլեկուլների 263 ր. մ.
— — եներգիան 174 ր. մ.
— — մակերեսների 170 ր. մ.
— — մեխանիզմը 155, 168 ր. մ.
— — մոլեկուլների 153 ր. մ.
— — չեղմանը 174, 175 ր. մ.
Ակարժ արդա 265 ր. մ.
— — մասի 172 ր. մ.
— — մոլեկուլներ 175 ր. մ.
Ակարժություն իսնի, զազափարի սահ-
մանումը 22 ր. մ.
— — իսնների 92 ր. մ.
— — գործակիցը 33 ր. մ.
— — չեղման-իսնների, չափումը 103 ր. մ.
— — իսնների և երկարաշարժ ուժը 92 և
հա. ր. մ.
Աղսային կամուրջ 103 ր. մ.
Աղբյուր հոսանքի, առաջնային 108 ր. մ.
Ամալգամ երկմեծանք 98 ր. մ.

Ամպեր 10 | մ.
Ամֆոլիա 42 ր. մ.
Ամֆոտեր նյութեր 41 ր. մ.
Օկանչապին 177 ր. մ.
Այնչապին եկվիվալենտության սրենքը
177 ր. մ.
— — համաստեմը 15 | մ.
Անգաարեմ 10 | մ.
Անաագանիզմ իսնների և ժուլ-պար մո-
լեկուլների միջև 135 ր. մ.
Անարգետոնադներ 164 ր. մ.
Այնատանք իզոթերմիկ լայնացման
50 | մ.
— — գաղերի լայնացման 49 | մ.
— — թերմոդինամիկան արձակման
Աղակիներ 75 | մ.
Ատմադրիկ խումը 120 ր. մ.
Ասոցիատ հեղուկներ 72 | մ.
Ասոցիատ մոլեկուլների 54 | մ.
— — պար հեղուկների 133 ր. մ.
— — լուծույթների մեջ 195 | մ.
Ասոցիալ լուծիչներ 196 | մ.
Ատիկան դիսոցիան թերմոդինամիկա-
կան 30 ր. մ.
— — ապատության 155 | մ.
Ատոնի մեթոդը իզոտոպների տոմա-
կան կշիռները ժողովելու 182 ր. մ.
Ալոգադրայի սրենքը 18, 29 | մ.
— — թիվը 10 |, 71 ր. մ.
Ավտոկատալիսիկ սեպեցիաներ 129 ր. մ.
Ատոմ, արտակառուցը 188 ր. մ.
Ատոմական ջրմիա 182 ր. մ.
Ատոմական կշիռներ, աղյուսակ 16, 17
| մ.
— — կշիռ 13, 18 | մ.
— — կարգաթիվ 189 ր. մ.
Արքենիուսի համաստեմը 172, 175 ր. մ.

Արագած թյուն գիֆֆուդայի 35 լ մ.
 — Կնակրասն ակակցիաների 108 բ. մ.
 — լույսի 10 լ մ.
 — Զայնի 35 լ մ.
 — Ժիլին թվարանական 35 լ մ.
 — Զվարթաթի 35 լ մ.
 — Զեմական ակակցիայի 153 բ. մ.
 — — Կանստանար 140 բ. մ.
 — — Էնգուկցիայի շրջանը
 — — Կարգը 140 բ. մ., 148 բ. մ.
 — — Կանդեկրատուրային զործակիցը
 173 բ. մ.
 — Կայթման ալիքի 161 բ. մ.
 Անթանի գիտքսիդի իզաթերմերը 59
 լ մ.
 Առաջի որենթ Թերմոգինամիկի 123 լ մ.
 Բաշխում Էրմցի յերկու Թթուների մե-
 ջե 41 բ. մ.
 — լուծված նյութի յերկու Կնակ ֆա-
 րերի միջև 179 լ մ.
 — արագած թյունների դադի մակնույնե-
 րի միջև 30 լ մ.
 — Ըմանսիկների 188 բ. մ.
 Բաշխական և Մակ-Լիոգի Կաթասարու-
 մը 71 լ մ.
 Բաթ 9 լ մ.
 Բացարձակ սև մարմին 179 բ. մ.
 Բացարձակ տեմպերատուրների սկալա
 28 լ մ.
 Բերի որենթը 178 բ. մ.
 Բեկման ցուցիչ 136 բ. մ.
 Բիմուկիւլար մեխանիզմը ակակցիանե-
 րի 151 բ. մ.
 Բիզարիանս սիստեմներ 153 լ մ.
 Բյուրեղներ Կնակ 79 լ մ.
 — Իզոմորֆ 19 լ մ.
 — սիմմետրիան 80 լ մ.
 — սիստեմը 80 լ մ.
 — Խառը ախիլի 90 լ մ.
 — Խառը 19 լ մ., 95 լ մ., 303 լ մ.
 — սարակատուրը 79 լ մ., 93 լ մ.
 — ախիլը 88 լ մ.
 — ֆիզիկական Կաթուրթյունները 93 լ մ.
 Բուլցմանի սկզբունքը 156, 157 բ. մ.
 Բորի (Bohr) Կանախությունների որեն-
 քը 254 բ. մ.
 — մագնետանը 217 բ. մ.

— Թերթան 158 բ. մ.
 Բուլցերային լուծույթներ 45 բ. մ.
 Բջիշ Երեմիանար 96 լ մ.
 Բրազդի անդրադարձման սրենքը 83,
 84 լ մ.
 Բրուսնյան շարժում 167 լ մ.
 Դադային որենթ 28 լ մ.
 — — Խառարաններ 39 լ մ.
 — Թերմոմետր 28 լ մ.
 Դադային Կանստանար (զազկոնստանար)
 10, 30 լ մ.
 Դադեր-Լուսատի որենթը 196 բ. մ.
 Դերառացում Կնակի 145 լ մ.
 Դերլարվածություն 109 բ. մ., 173 բ. մ.
 Դերցրակցում 78 լ մ.
 Դերցրառացած Կնակներ 75 լ, 78 բ. մ.
 Դերեկեդրատուրություն 54 բ. մ.
 Դեմային սպիկարներ 254 բ. մ.
 Դորմակից ակակցություն 23 բ. մ.
 — Վանա-Լոֆֆի 35 բ. մ.
 — Երման 8 բ. մ.
 Դույն 126 բ. մ.
 Դուրդի Կաղեցած 58, 59 լ մ.
 — Ենուտ 55 լ մ., 142 լ մ.
 — — Կ մակերեսային լարվածություն
 151 լ մ.
 — — Կ ակակցիատուր 142 լ մ.
 Դրամ-ատոմ 10 լ մ., 13 լ մ.
 Դրամ-մոլեկուլ 14 լ մ.
 Դրամ-եկվիվալենտական կշիռ 19 լ մ.
 Դրինյարի ակակցիան 247 բ. մ.
 Դրոսուս-Դրադերի որենթը 178 բ. մ.
 Դալանի որենթը 43 լ մ.
 Դանդաղեցնողներ (ինհիբիտորներ) 163
 բ. մ.
 Դասադրումը տատանների բյուրեղնե-
 րում 38 լ մ.
 Դարձիկի պրոցեսներ 127 լ մ.
 — ակակցիաներ 103 լ մ.
 Դըրայ-Լյուկիկիլի Թերթան 31 բ. մ.
 Դըրայի և Շերերի մեթոդը բյուրեղա-
 յին ցանցի վորտման 34 լ մ.
 Դը-Բրայի ալիքները 200 բ. մ.
 — ֆորմուլը 156 բ. մ.
 Դեմոնացիա 160 բ. մ.

Դեֆիցիտային սյուներ 186 լ մ.
 — — — տեսութայինը 186 լ մ.
 Դին 5 լ մ.
 Դնդոյ 130 ռ. մ.
 Դիպոյներ հաստատուն կամ կշռո 131 ռ. մ.
 — — — տեսական 130 ռ. մ.
 Դիպոյումանա 130 ռ. մ.
 Դիպոյումանաներ, աղյուսակ 123 ռ. մ.
 Դիսոսցում յերկատում մոնկուլներ (աղյուսակ) 358 ռ. մ.
 — — — տմանիումի ցլորկի 163 լ մ.
 — — — տատկայինը Թերմոպլինամիական 30 ռ. մ.
 — — — երկարությունների 30 ռ. մ.
 — — — կանաանաք (աղյուսակ) 31 ռ. մ., 33 ռ. մ.
 — — — Էնդումը (տեսականությունը) 160 լ մ.
 Դերեկարիկ կոնստանտ 10 լ մ., 16 ռ. մ., 130 ռ. մ., 135 ռ. մ.
 — — — հաստացումը պարա նեզուկների 133 ռ. մ.
 — — — հանացնող ընդունակությունը լուծիչների 135 ռ. մ.
 Դեֆորմացիոն սխեմներ 159 լ մ.
 Դեֆերենցիալ ֆերմուլյուն լուծման 83 ռ. մ.
 Դեֆուլցիա տատանների 187 ռ. մ.
 Դեֆուլցիա 163 լ մ.
 Դյուլանդի և Պարի կանոն 99 լ մ.
 Դեպման (կոնստանտի) անկյուն 12 ռ. մ.
 Երկարական միավորներ 10 լ մ.
 Երկարաց շրաննե 103 ռ. մ.
 — — — իննեիզանի 105 ռ. մ.
 — — — Կարունի 103 ռ. մ.
 Երկարաշար ում 79 ռ. մ.
 — — — Դալմանական երմանաի 85 ռ. մ.
 Երկարատարություն 53 ռ. մ.
 — — — տաննին իսննեի 67 ռ. մ.
 — — — զազերի 54 ռ. մ.
 — — — եկվիվալենտական 64 ռ. մ.
 — — — լուծույթների 57 ռ. մ.
 — — — լաֆումը 62 ռ. մ.
 — — — հգիտացման տատանը 63 ռ. մ.
 — — — կարծք մարմնների 56 ռ. մ.
 Երկարագային պոստնեկաներ 90 ռ. մ.

— — — պրոցեսներ 70 ռ. մ.
 Երկարագներ դարնեի 87 ռ. մ.
 Երկարությունիկ նագրականություն 56 ռ. մ.
 Երկարություններ 17 ռ. մ.
 — — — ումեղ 17 ռ. մ.
 — — — Թույլ 33 ռ. մ.
 Երկարուն 71 ռ. մ., 189 ռ. մ.
 — — — վցը 55 ռ. մ.
 — — — ինմանկությունը զեպի 225 ռ. մ.
 — — — սպինը 313 ռ. մ.
 Երկարանային Թալանթներ 204 ռ. մ.
 — — — ֆորմուլներ 220 ռ. մ.
 Երկարունդումա 113 ռ. մ.
 Երմանա դարվանական 80 և հետ. ռ. մ.
 Երմանաք քիլ 56 լ մ.
 Երմանաներ տմարդան 98 ռ. մ.
 — — — զալմանական, կլասիֆիկացիան 107 ռ. մ.
 — — — կանցնաքացիան 99 ռ. մ.
 — — — նորմալ 107 ռ. մ.
 — — — վեստանի 107 ռ. մ.
 Եկվիվալենտական երկարատարու-
 թյուն 64 ռ. մ.
 — — — հանցնաքացիան 67 ռ. մ.
 — — — տմանային տրմեքը 67 ռ. մ.
 Եկվիվալենտ կլիա 19 լ մ.
 Եկվիվալենտիկ սեակցիաներ 115 լ մ.
 Եկարագալումը եկվիվալենտ. երկ-
 արատարություն տրմեքի 66 ռ. մ.
 Եմուլաներ 9 ռ. մ.
 Ենանաիումաք Կոնֆիդուրացիա
 129 ռ. մ.
 Ենանաիումաք աներ 160 ռ. մ.
 Ենպթերմիկ սեակցիաներ 115 լ մ.
 Ենեքդիայի մակարդակը յերկատում մո-
 լեկուում 261 ռ. մ.
 — — — մոլեկուլում 255 ռ. մ.
 Ենեքդիա 9 լ մ.
 — — — ալիվիտացման 174 ռ. մ.
 — — — սեակցիայի 153 ռ. մ.
 — — — յերկատում մոլեկուլի պոսման 255 ռ. մ.
 — — — իոնացման 253 ռ. մ.
 — — — կրիտիկ 175 ռ. մ.
 — — — պոստնեկան լրաննի մոլեկուլի, դե-
 գում 260 ռ. մ.
 — — — տատանների կապի 227 ռ. մ.
 Ենանալիա 118 ռ. մ.

Մնարդիւիներ առամական (աղյուս.)

121 ր. մ.

Մնարդիւս բացարձակ, զազափար

118 ր. մ.

—զազափար 117 ր. մ.

Ճվանկայի խառնուրդ 200 ր. մ.

—կեա 199 ր. մ.

Ճափյոյի կոնստանտը 72 ի մ.

Երգ 9 ի մ.

Եֆֆեկա ծրարման 194 ր. մ.

—վարդուրման 223 ր. մ.

Եֆֆեկաիվ լիցք կորեղի 223 ր. մ.

Ջալփուր սպեկարներ 257 ր. մ.

Ջուլդիլը ելեկարոնների սղինների

234 ր. մ.

Ընդհարուձներ յերկրորդ կարգի 254 ր. մ.

Թաղանթներ ելեկարոնային 204 ր. մ.

—Գաղանման 11 ր. մ.

—Կոնդենսված 11 ր. մ.

—ժալեկուլար 10 ր. մ.

—ձնածորեկուլային 10 ր. մ.

Թեախա լեւմայիլի ազարբբիայի մա-
սին 167 ր. մ.

—զեֆլեզմացիոն սյուների 186 ի մ.

—Կոնդոնի և Գեբնյի 196 ր. մ.

—Հայտերի և Լոնդոնի 232 ր. մ.

—Վերստի 250 ր. մ.

Քերմոնար զազային 28 ի մ.

Քթվայնություն, կապը սքսիզացնող
կարգության կեա 346 ր. մ.

Քթուներ 38 ր. մ., 245 ր. մ.

—Դադափարի սահմանումը 38 ր. մ.

Քիվ տեղափոխման իոնների 57 ր. մ.

74 ր. մ., 75 ր. մ., 76 ր. մ.

—Հաշվումը չափված ելեկարա-
չարժ ուժից 101 ր. մ.

—Կատիոնների համար 76 ր. մ.

Քջլում կարծր մարմինների 12 ր. մ.

Քունափորում կառավարողների 164 ր. մ.

Բզեալական լուծույթներ 168 ի մ.

Իզուրներ 195 ր. մ.

Իզոդիմարֆ նյութեր 95 ր. մ.

Իզոմարֆ բյուրեղներ 18, 19 ի մ.

Իզոթերմիկ զազային և հեղուկ զինակ-
ներ 58 ի մ.

Իռզատայներ 15 ի մ., 191 ր. մ.

—աղյուսակ 16, 17 ի մ.

Իզոէլեկտրիկ կեա 42 ր. մ.

Ինդեկներ Միլլերի 80 ի մ.

Ինդիկատորներ 47 ր. մ.

Ինփարանա հալասարակչություն
157 ի մ.

—սխառներ 159 ի մ.

Իռսեղրալ ջերմություն լուծման
83 ր. մ.

Իոնական ուժ 28 ր. մ.

Իոնական հալասարակչությունը լու-
ծույթներում 15 ր. մ.

—չառավիղներ 92 ի մ.

—ցանցեր 88 ի մ.

Իոնացնող լուծիչներ (աղյուսակ) 17
ր. մ.

Իոնացման պոտենցիալ 204 ր. մ.

—սահմանումը 225 ր. մ.

Իոններ, հիդրատացիան 112 ր. մ.

—խաղը 62 ր. մ.

—ժուրը ազատ ենթադրանքներ (աղյու-
սակ) 93 ր. մ.

—տեղափոխումը 57 ր. մ., 74, 75, 76
ր. մ.

—չարժանկությունը 57 ր. մ.

Լամբերտի սրենքը 178 ր. մ.

Լեւզայուրի ազարբբիայի թեախան
167 ր. մ.

Լուսեյի դիֆրակցիոն սպեկտրներ 35 ի մ.

Լը-Շաթիլիայի սկզբունքը 154 ի մ.

Լիոֆիլ կուլլիզներ 45 ր. մ.

Լիոֆոր կուլլիզներ 45 ր. մ.

Լյուիսի պատուաւարը 234 ր. մ.

Լուծույթ իզեալական 168 ի մ.

Լուծված նյութ 167 ի մ.

Լուծելիությունը զազերի հեղուկնե-
րում 178 ի մ.

—տեմպերատուրային զորձակիցը
196 ի մ.

Լուծիչ 167 ի մ.

Լուծույթներ 168 և հեա. ի մ.

—Լուսը 176 ի մ.

Կուղղի կանոնը 89 1 մ.
 Կարդուակախներ 183 բ. մ.
 Կար իմաստման պատենցիախներ 205,
 206 բ. մ.
 Կարիզ ատամի 188 բ. մ.
 — Լաուկաթյաններ 189 բ. մ.
 Կուլան 10 1 մ.
 Կուլանի որենցը 10 1. մ., 16 բ. մ.
 Կրիտիկական խառնթյուն 55 1 մ.
 — անմպերատուր 55 1 մ.
 — լուծակիտություն 175 1 մ.
 — մեծություններ և ալլ կոնստանտներ
 (աղյուսակ) 55 1 մ.
 — ճշգրտ 55 1 մ.
 Լալման կեա, զաղափարի սամանումը,
 154 1 մ.
 Լալման կեա, ճշման ազդեցությունը
 154 1 մ.
 Լազեցած զուրբի 57, 59 1 մ.
 Լաչեհներեղի անորոշության սկզբուն-
 քը 186 բ. մ.
 Լալայերի և Լոնդոնի թեորիան 233
 բ. մ.
 Լալաուար բաշխման որենցը կենըղիայի
 27 1 մ.
 Լալաուարակիտություն ինվարիանտ
 157 1 մ.
 — կոնստանտ 102 1 մ., 110 1 մ.
 — քիմիական 102 1 մ.
 — փոփոխությունը անմպերատուրից
 135 1 մ., 190 1 մ.
 — լուծակիտություն 196 1 մ.
 Լալաուարում Արքեիուսի 173 բ. մ.
 — Բալինակու և Մակ-Լեոպի 71 1 մ.
 — Կլաուդիուս-Կլաուդիուսի 152 1 մ.
 — Լաբիլներ 70 1 մ.
 — Երեղեղեղեր 202 բ. մ.
 — Պլանկի 160 բ. մ.
 — Ջերբի և Լեյբնիցի 83 բ. մ.
 — Թամզայի և Երեղի 70 1 մ.
 — Վան-գեր-Վաութի 40 1 մ.
 — Վանա-Լաֆֆի 135 1 մ.
 — Վեմակի 41 1 մ.
 — Վերածված 63 1 մ.
 — Ջրայնլիկի աղադրեղիայի իզոթերմի
 167 բ. մ.

Լաբարներությունը P^2/RT մի քանի
 Նյալթերի Լամար կրիտիկական
 կեաում (աղյուսակ) 72 1 մ.
 Լաբիլների Լալաուարումը 70 1 մ.
 Լեզուի բյուրեղներ 79 1 մ.
 Լեզուկներ 54 1 մ.
 — ասոցիատ 72 1 մ.
 — Նորմալ 72 1 մ.
 Լեզուակցում զաղերի 61 1 մ.
 Լեների որենցը 177 1 մ.
 Լեոսի որենցը 118 1 մ.
 Լեոսերողար կալ 241 բ. մ.
 Լեոսերոզին անկցիաններ 164 բ. մ.
 Լեդրատացիա խոնների 43 բ. մ., 112 բ. մ.
 Լիդրուլի 38 բ. մ.
 Լիմբեր 38 բ. մ., 245 բ. մ.
 — զաղափարի սամանումը 38 բ. մ.
 Լոմզին անկցիաններ 139 բ. մ.
 Լոմզուար կալ 241 բ. մ.
 Լուլի մեթոդը բյուրեղային ցանցի վո-
 բլման 86 1 մ.

Ճառագայթներ կանալային 192 բ. մ.
 Ճառագայթում Զեմական 178 բ. մ.
 Ընշում 8 1 մ., 24 1 մ.
 — լափուե ըստ Կուլգրի 36 1 մ.
 — կրիտիկական 55 1 մ.
 — զուրբու 65 1 մ.
 — Զբային զուրբու 147 1 մ., 148 1 մ.
 (աղյուս.)
 — զիտացման 160, 161 1 մ., 163 1 մ.
 — կալիումի կարբոնատի 161 1 մ.
 — կրիտատալլահրատներ 163 1 մ.
 — զուրբու, աբստրին ճշման ազդե-
 ցությունը 149 1 մ.
 — Լեզուի և կարծր մարմինների
 142 1 մ.
 — և անմպերատուր 142 1 մ.
 — լուծման 118 բ. մ.
 Ընշում-բաղադրության դիտարումը ի-
 դեալական լուծակիտ Լամար
 171 1 մ.
 Ընճան կենըղիա յերկատոմյա մոլե-
 կուլների 255 բ. մ.

Մաղիտայի ստոմական 220 բ. մ.
 Մաղնեառ բրի 217 բ. մ.

Մազնիքական մամնաներ 380 ր. մ.
 — Լապիւթյանները ստամբ 317 ր. մ.
 Մակերեսայիներ կնքդիւայի ստամուս
 253 ր. մ.
 — Ժողկույում 255 ր. մ.
 Մակերեսային լարգամություն 65 | մ. և
 145 | մ.
 — Ընչումը, նրանով պայմանավոր-
 ված 68 | մ.
 — չափումը 68, 29 | մ.
 — մի քանի նկարկներ (աղյուսակ)
 70 | մ.
 Մարդկւիք որենքը արագություններ
 բաշխման 32 | մ.
 Մանուկար Մակ-Լիւդի 51 և 53 | մ.
 Մետաստարիլ զինակ 155 ր. մ.
 Մեթոյ կաթիլներ կշռի 69 | մ.
 Մերանիզմ ակադեմացման 155 ր. մ.
 — ժմբական ակադեմիաների 151 ր. մ.
 Միավորներ չափման 9, 10 | մ.
 Միլլերի ինկլեքները 80 | մ.
 Միջիւրեանային լարգամություն 6 ր. մ.
 Միջին հասկություններ մոլեկուլի
 35 | մ.
 Միջին յերկարությունը ազատ վազքի
 35 | մ.
 — արագություն իջարանական 35 | մ.
 — ջրագրաթիկ 35 | մ.
 — Միաշերտիկի կանոնը 19 | մ.
 Միջկլիներ 43 ր. մ.
 Մոլեկուլները ստացումը 54 | մ.
 Մոլեկուլար զագային կոնստանտ 28 | մ.
 Մոլեկուլար կշիռ 42 |, 72 | մ.
 — զագերի 42 | մ.
 — Կլիւսմի 42 | մ.
 — վարդավառ լուծույթների կարծրաց-
 ման կետի գեղարտարայից 195 | մ.
 — Լուսանք 35 | մ.
 Մոլ 9 | մ., 14 | մ., 20 | մ.
 Մոլը ջերմանակություն 44 | մ.
 Մոլը անկումը կարծրացման կետի
 193 | մ.
 Մոլայնություն կշռային, զագափարի
 ստանդարտը 19 ր. մ.
 — ծափային, զագափարի ստանդարտը
 19 ր. մ.
 Մոլը ազատ կնքդիւաներ 122 | մ.
 — — — ինների 93 ր. մ.

Մամնաներ ինքնդիւայի (աղյուս.) 46 | մ.
 Մանուկարնա օրսաններ 158 | մ.
 Մանուկիւլար միանիզմ ակադեմիայի
 151 ր. մ., 153 ր. մ.,
 Մուրդիդիւթություն 237 ր. մ.
 — ակադեմիայի թիւի 219 ր. մ.
 Օնոման կետ 145 | մ.
 — — ըտզագրություն գեղարտը 179 | մ.
 Օնոման կետի ըտքըացումը 193 | մ.
 Օնքըրդ սկզբումը թերմոգիկամի-
 կայի 129 | մ.
 Օնոյակ կետեր 157 | մ.
 Օնքըրդ սկզբումը թերմոգիկամիկայի
 117 ր. մ.
 Օնոյուն 196 ր. մ.
 Ներնաթ-Քամանի կանոնը 135 ր. մ.
 Ներքին Ընչում 65 | մ.
 Նարմալ զինակ ստամբ 253 ր. մ.
 Նարմալ նկարկներ 72 | մ.
 Նարք լուծույթներ 176 | մ.
 Շարմանակություն ինների 57 ր. մ.
 — — կոնցենտրացիա 61 ր. մ.
 — — Եւս վրա ազդող ֆոկտրները
 61 ր. մ.
 Շուսովիկներ ինների (աղյուս.) 92,
 93 | մ.
 Շղթայաթիւ ակադեմիաներ 158 ր. մ.
 Շերդիւրիկներ հաճախարումը 203 ր. մ.
 Շուրն-Պերլաի փորձը 220 ր. մ.
 Շուրնի փորձերը Կլիւսմի մոլեկուլար
 ճառագայթների նկա 185 ր. մ.
 Ռընք Քերի 178 ր. մ.
 — Պայքեր-Նուստալի 196 ր. մ.
 — Պրատուս-Պրատերի 178 ր. մ.
 — Պրատի, զագերի խառնուրդի հա-
 ժար 106 | մ.
 — Լների 177 | մ.
 — Լետի 118 | մ.
 — Լիգեմանի-Ֆրանցի 54 ր. մ.
 — մաստաների ներգործման 103 | մ.
 — իգեալական զագերի 39 | մ., անս
 նակ՝ զագային որենք
 — Կալիկետ-Մատիաթի 60 | մ.
 — Գիլբերտ-Ֆիլի 179 ր. մ.
 — զագագրութիկ հարաբերությունների
 13 | մ.

—Նուրնի 16 լ. մ.
 —Համբարտի 178 բ. մ.
 —Մարգվեյի՝ արագութիւնների բաշխման մասին 32 լ. մ., 33 լ. մ., 67 լ. մ.
 —Կարգիւյ ճշուեցների, Դալտոնի 43 լ. մ.
 —անկյունների թափումը 79 լ. մ.
 —ուղղագիծ արտագծի 60 լ. մ.
 —ենթադրույի համար բաշխման 38 լ. մ.
 —Նարայանի Ուսումնարանի 23 բ. մ.
 —Հասարակական կենսական բաշխման համար 180 բ. մ.
 —արագութիւնների բաշխման 31 լ. մ.
 —Ուսումնարանի 189 լ. մ.
 ——Խոսքի մասին 171 լ. մ.
 —ապրիլի արագութիւնների 80 լ. մ.
 —Համարագրական վիճակների 85 լ. մ.
 —Ստեփանի 180 բ. մ., 72 լ. մ.
 —Հերմանի համարագրական 179 բ. մ.
 —Պարագայի 70 բ. մ.
 —Երկրական համարագրական 103 լ. մ.
 —Համարագրականների, Բորի 254 բ. մ.
 —Երկրական համարագրական, Այնշտայնի 177 բ. մ.
 Երկրական Երկրագիտականի 123 լ. մ. և հեռ., 129 և հեռ., լ. մ., 117 բ. մ.
 Երկրագիտական-համարագրական պատկերացումներ 89 բ. մ.
 Երկրական ակադեմիային 129 բ. մ.
 Երկրական անկյունային մասին կենսական 213 բ. մ.
 Երկրական ակադեմիային արագութիւնը 247 բ. մ.
 Երկրական մակերևութի 5 բ. մ.
 Երկրական արագութիւնը 47 լ. մ., 236 բ. մ.
 Երկրական արագութիւնը 335, 336 բ. մ.
 Երկրական 47 լ. մ., 34 լ. մ.
 Երկրական ճշում 203 հեռ., լ. մ.
 ——Կարգութիւնը 203, 204 լ. մ.
 Երկրական ճշումներ 22 բ. մ.
 Երկրական արագութիւնի միջին 21 լ. մ., 237 բ. մ.

Կարգութիւնը 160 բ. մ.
 Կարգութիւնը 47 լ. մ., 236 բ. մ.
 Կարգութիւնը 45 բ. մ.
 Կարգութիւնը 125 բ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 190 լ. մ., 83 բ. մ.
 Կարգութիւնը 109 բ. մ.
 Կարգութիւնը 213 բ. մ.
 Կարգութիւնը 207 բ. մ.
 ——Կարգութիւնը 209 բ. մ.
 —Համարագրականների 203 բ. մ.
 ——արագութիւնը 230 բ. մ.
 PH Կարգութիւնը 106 բ. մ.
 ——Կարգութիւնը 50 բ. մ.
 ——Կարգութիւնը 36 բ. մ.
 Կարգութիւնը 10 լ., 43 լ., 98 լ., 180 բ. մ.
 —Համարագրական 180 բ. մ.
 Կարգութիւնը 77 լ. մ.
 Կարգութիւնը 241 բ. մ., 237 բ. մ.
 —Համարագրական կարգ 241 բ. մ.
 —Կարգութիւնը 121 բ. մ.
 Կարգութիւնը 204 բ. մ.
 —Համարագրական 113 բ. մ.
 —Կարգութիւնը 110 բ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 79 բ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 68 բ. մ. և հեռ.
 ——արագութիւնը 90 բ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 106 բ. մ.
 Կարգութիւնը 36 լ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 115 լ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 179 բ. մ.
 Կարգութիւնը արագութիւնը 84 բ. մ.
 —Համարագրական 115 լ. մ., 125 լ. մ.
 ——Համարագրական 125 լ. մ.
 Կարգութիւնը 44 և հեռ., լ. մ.
 —Կարգութիւնը 44 լ. մ.
 ——Համարագրական 44 լ. մ.

— յերկատման գագեթի մտնելունքի 46 | ժ.
 — նկարներ 74 | ժ.
 — մարտ 44 | ժ.
 — միաստման գագեթի 44 | ժ.
 — նախառան Էնշման առկ 48 | ժ.
 — ծագումն 46 | ժ.
 — պարզ նյութերի կարծիք զինական 96 | ժ.
 — տեսակարար 44 | ժ.
 Ջերմության փոխանակիչ գագեթի նկարագրման նամար 63 | ժ.
 Ջերմաստիճան 54 թ. ժ.
 Ջերմության տեղեկացման 155 թ. ժ., 174 թ. ժ.
 — գիտացման 151 | ժ.
 — յերկատման մտնելունքի 258 թ. ժ.
 — զարթոնացման 56 | ժ.
 զայացման 119 | ժ., 121 | ժ. աղյուսակ.
 — նաման 56 | ժ.
 — լուծման 84 թ. ժ.
 — սուրբմացիայի 100 | ժ.
 Ջերմությաններ լուծման, պարբերալ մարտ 190 | ժ., 83 թ. ժ.
 Ջերմական նախադասում 179 թ. ժ., 180 թ. ժ.
 Ջերբի կանոնը ֆագերի 156 թ. ժ.
 Ջերբ-Ներմալի նախադասում 83 թ. ժ.
 Ջուռ 10 | ժ.
 Ջուռ-Քամանի գործակիցը 41 | ժ., 62 | ժ.
 — էֆֆեկտ 41 | ժ.
 — Ջրանի մտնելու 230 թ. ժ.
 Ջրանի խոնքեր, տեղեկության չափումը 103 թ. ժ.
 — կանցնաբացիան 36 թ. ժ.
 — կանցնաբացիայի ժողովումը 106 թ. ժ.
 Ջրանի երկարություն 103 թ. ժ.

Ռազիտակալության 191 թ. ժ.
 Ռազիտակալի երեմաններ, կիսաբայ-
 ցական շրջանը 141, 142 թ. ժ.
 Ռազիտակալի ցայտարում 141 թ. ժ.
 191 թ. ժ., 196 թ. ժ.
 — Քուրի 196 թ. ժ.
 Ռաման—աղեկարներ 257 թ. ժ.
 Ռամակի—Սուլգի կանոն 65 | ժ.
 Ռամակի և Շիլդի նախադասումը 70 | ժ.

Ռուսի յերեքը 164 | ժ.
 Ռազմիկ խոնքեր 129 թ. ժ.
 Ռեակցիաներ—ազատազայիակ 129 թ. ժ.
 — պայման 190 թ. ժ.
 — յերկարը կարգի 144, 145, 146 թ. ժ.
 — նետերակն 164 թ. ժ.
 — արագության 168 թ. ժ.
 — նամակն 190 թ. ժ.
 — զանգարում 163 թ. ժ.
 — մեխանիկա 151 և 7 հա. թ. ժ.
 — պարակի 102 | ժ.
 — սառնի կարգի 142, 143, 144 թ. ժ.
 — կարգը, ժողովումը 148 թ. ժ.
 — արագության, փորձական ժողովումը 146 թ. ժ.
 — տեղեկատվության գործակիցը 173 թ. ժ.
 — յերեքը կարգի 146 թ. ժ.
 — ֆորմերիական 177 թ. ժ., 159 և հա. թ. ժ.
 — զգայական 159 թ. ժ.
 — տեղեկացման երեքական 153 թ. ժ.
 Ռյուսակների նախադասում 81 | ժ.
 — Լուսի գեֆֆորակցիական աղեկ-
 արները 85 | ժ.
 — Դեֆֆորակցիա 85 | ժ.
 — Երեք յերկարության (81 | ժ.)
 — անգրագործումը Բրազիլների յե-
 րեքական 85 | ժ.
 Ռյուսակներգործիկ տեղեկը բյուրեղ-
 ների 81 և հա. | ժ.
 Ռեֆորակցիա տեղեկան 196 թ. ժ.
 137 թ. ժ. (աղյուս.)
 — մտնելու 136 թ. ժ.
 Ռեգերիկ շարքը 205 թ. ժ.

Սենտրիկալներ 182 թ. ժ.
 Սեֆական ֆունկցիաներ 202 թ. ժ.
 Սկզբումը Բուլցմանի 156, 157 թ. ժ.
 — Նալեներգիկ տեղեկության 186 թ. ժ.
 — միլիտարիկ զարակցիության 157 թ. ժ.
 — Պուլի 213 թ. ժ.
 Սկզբումը սերիաներ 254 թ. ժ., 255 թ. ժ.
 — Քերմեր, մուլտիպլիկատիան 219 թ. ժ.
 — Երեմաններ 218 թ. ժ.

Սպիկարներ գծային 254 ր. մ.
 — Ռոմանի 207 ր. մ.
 Սպին ելեկարանի և Պրոտոնի 212 ր. մ.
 Սպիններ ելեկարանային, զույգվելը
 234 ր. մ.
 Ստանդարտ ազատ ենեղզիաներ 120
 ր. մ., 121 ր. մ. (ազյուսակ)
 Ստեֆանի որենքը 72 | մ., 180 ր. մ.
 — կոնստանտը 10 | մ.
 Ստրակուրը մետաղների 248 ր. մ.
 Սուրճամոցայի շերտաթյունը 100 | մ.
 Սև ժարմին 178, 179 ր. մ.
 Սկալա Կելվինի 38 | մ.
 — Տելուսի 20 | մ.
 Սփում և հզուկներ 7 ր. մ.
 — զարմակիցը 8 ր. մ. (ազյուս.)
 Սնդիկի զիֆուլդիան պոմպ 36 | մ.

 Սալենտական կապ 241 ր. մ.
 — — յերկառած մարկուլի մեջ 259 ր. մ.
 — — Լյուսի պոստուլառը 234 ր. մ.
 Վալենց 235 և նեո. ր. մ.
 — յերկրորդական 243 ր. մ.
 — նորմալ 237
 — կոպենհագեն 243 ր. մ.
 Վան-գեր-Վաուրի կոնստանտները 63, 64
 (ազյուսակ) | մ.
 — նախասարումը 40 | մ.
 Վանա-Նոֆֆի զարմակիցը 35 ր. մ.
 — նախասարումը 135 | մ.
 Վեյսի թերթիան 250 ր. մ.
 Վեստանի նորմալ ելեմենտը 10 | մ.
 Վերածված նախասարում զիհակի 63
 | մ.
 Վիգեման-Ֆրանցի որենքը 54 ր. մ.
 Վոյա 10 | մ.
 Վոյա-կուլոն 10 | մ.
 Վոյա-կելվինյան 10 | մ.
 Վոյա-եյկարան 10 | մ.
 Վիսկոպ և հզուկներ 75 | մ.
 Վիսկոպաթյուն (մոմանթիկաթյուն)
 75 | մ.

Յարամական խմբավորում 87 | մ.
 — ցանց 72 և նեո. | մ.
 — — խորանարդային 89 | մ.

Յարամական խմբեր 87 | մ.
 Տեմպերատուր զիստոցման 161 | մ.
 — նառազայթման 179, 180 ր. մ.
 — կրիտիկ 55 | մ.
 — ինվերսիայի 42 | մ.
 Տեմպերատուրային սկալա 28 | մ.
 Տեսակարար շերտանակաթյուն 44 | մ.
 96 | մ.
 Տեսակարար պոստուլը պոլարացման
 նաթաթյան 129 ր. մ.
 Տիարում թթուների և հիմքերի 48 ր. մ.
 — կոնզուկտամետրական 69 ր. մ.
 — պոստենցիոմետրական 106 ր. մ.
 Տեղափոխում իսկաների 58 ր. մ., 73 ր. մ.
 74 ր. մ., 75 ր. մ.
 Տեղափոխման թվեր 58 ր. մ., 73 ր. մ.
 74 ր. մ., 75 ր. մ.
 Տրիմուլիկուլար մեխանիզմ սեպտիանե-
 րի 153 ր. մ.
 Տրուստին կանոնը 74 | մ.

Տանց մակնուլային 90 | մ.
 — տարածական 86 | մ.
 — շերտավոր 90 | մ.
 — իսկական 88 | մ.
 Տալի կեո 147 | մ.
 Տուրիլ բնիման 136 ր. մ.

Փոխանակման յերեսայիններ 231 ր. մ.
 Փոխանցման կեո 159 | մ.

Պայքայում յոգալլումինի 145 ր. մ.
 — ազտի պենտագոնի 143 ր. մ.
 — ապրիտակրի 141 ր. մ., 191 ր. մ.,
 196 ր. մ.
 — — թերթիան 196 ր. մ.
 Քիմիական նախասարակչուսթյուն 102
 | մ.
 — — Փոփոխությունը տեմպերատուրից
 135 | մ.
 Քիմիա մակերեսային յերեսայինների 3
 ր. մ.
 — լուսանկարչական պրոցեսսների 181
 ր. մ.
 — Քվանտում տարածական 211 ր. մ.
 — ելեկարանների 210 ր. մ.

Քվանտական մեխանիկա 200 և նեա,
բ. մ.

— տեսութիւնը կարծիք նշումների շեր-
տանակութիւն 97 և նեա. 1 մ.

— պատմության շարժման ենթակայի
45 1 մ.

Քվանտային յիշանքներ Գոտցիմիական
ահակցիաների (պոլսու.) 178 բ. մ.

— թվեր 210 բ. մ.

Պատկերի զիպրամ իրի համար 156 1 մ.

— — մեծի համար 159 1 մ.

Պատկեր 157 1 մ.

— մանուրագ 150 1 մ.

Պատկերի սրենք 10 բ. մ.

Ֆիզիկայի թիվ 186 1 մ.

Ֆերբանգներից 249 բ. մ.

Ֆլուտացիա 13 բ. մ.

Պարժույ զը-Քրոյի 186 բ. մ.

Պարժույների երկարութիւն 220 բ. մ.

Պատաններ 200 բ. մ., 251 բ. մ.

Քառահարկի իրիպացիա 182 բ. մ.,
255 բ. մ.

Պատգիմիական անակցիաներ 177 բ. մ.
և նեա., 159 բ. մ.

— սրենք եկվիմանսութիւն Այնլաւ-
նի 177 բ. մ.

Պատահականութիւն եֆֆեկա 261 բ. մ.

Պարիզի իրիպացիա 187 բ. մ.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ 11 ՄԱՍԻ

	Եջ
Գլուխ VIII—Մտերեւային յերեւոյթներէ ջիւղան ե լուծույթները	3
Գլուխ IX—Իսկական հազարաւորութիւնը լուծույթներում	15
Գլուխ X—Յիշկարատարութիւն	53
Գլուխ XI—Յիշկարաշարժ ուժեր	70
Գլուխ XII—Գաղափար ենարողիայի ժառին ե թերժողինամիկայի յերբորդ ակզբունքը	117
Գլուխ XIII—Մոյնկույի ստրուկտուրը ե Քիզիկական հասկութիւնները	124
Գլուխ XIV—Քիւղիական սեռիցիայի արազութիւնը ե միտանիզմը	138
Գլուխ XV—Ատոմ	185
Գլուխ XVI—Մոյնկույ	227
Գլուխ XVII—Ատոմներէ ե մոյնկույներէ տկախացումը	231

ԿԱՐԵՎՈՐ ՈՒՂՂՈՒՄՆԵՐ

Ծ՛	Տաղ	Տաղանձ և	Գեղար և լիճի
34	12 Ներքինից Փարմուլ (25)	$\bar{F}_{HA} = J[(1-\alpha)m_a]C_r + T$	$\bar{F}_{HA} = RT \ln[(1-\alpha)m_a] + C_r$
35	14 Ներքինից Փարմուլ (29)	$\Delta T = 1858(1+\alpha)m_a$	$\Delta T = 1,858 (1+\alpha)m_a$
40	8 Վերինից Փարմուլ (41)	$\frac{(HA)}{(A^+)} = \frac{(H^+)}{K_A}$	$\frac{(HA)}{(A^+)} = \frac{(H^+)}{K_A}$
80	2 Ներքինից	$E_2 = 0,535$	$E_2 = -0,535$
91	18 Ներքինից Փարմուլ (17)	$E^\circ = +0,344$	$E^\circ = -0,344$
92	16 Վերինից Փարմուլ (18)	$\frac{[H^+]}{1/3 PH_3} = K$	$\frac{[H^+]}{1/3 PH_3} = K$
95	6 Ներքինից Փարմուլ (37)	$E = E^\circ - \frac{RT}{23060} \ln \frac{[PCl_3]^{1/2}}{[Cl^-]}$	$E = E^\circ - \frac{RT}{23060} \ln \frac{[PCl_3]^{1/2}}{[Cl^-]}$
146	9 Վերինից Փարմուլ (22)	$CH_3COOC_2H_5 + Na^+ + OH^- =$	$CH_3COOC_2H_5 + Na^+ + OH^-$
110	12 Վերինից Փարմուլ (53)	$WO + O_2 = WO_3$	$WO + O_2 = WO_3$



ՀԱՅ ԳԻՏԱԿԱՆ ԳԻՏ. ԳՐԱԴ.



FL0011371

7125 В ПИРЛ

A $\frac{11}{14930}$

14930

В. Родуш и Э. Родуш
ВВЕДЕНИЕ
В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ
Часть II
ИЗДАТЕЛЬСТВО ГОСУНТА