

ბ. ჭანკვეთაძე

ბ. გეზარაშვილი

# ფიზიკური ქიმია

## 2





ფიზიკური ქიმია

2



ივანე ჯავახიშვილის სახელობის  
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ბეჟან ჭანკვეტაძე  
გიორგი ბეზარაშვილი

**ფიზიკური ქიმია**

**2**



უნივერსიტეტის  
გამომცემლობა

წინამდებარე სალექციო კურსში განხილულია ფიზიკური ქიმიის ისეთი უმნიშვნელოვანესი საკითხები, როგორებიცაა ქიმიური კინეტიკა და კატალიზი, აგრეთვე ფოტოქიმია და ელექტროქიმია. პირველ თერთმეტ ლექციაში განიხილება ნეიტრალური ნაწილაკების მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიურ პროცესთა დინამიკა, ბოლო ოთხი ლექცია კი ეძღვნება დამუხტული ნაწილაკების შემცველი სისტემების ფიზიკურ-ქიმიურ დახასიათებას.

ლექციების კურსი განკუთვნილია ქიმიის მიმართულების ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის. ავტორები მადლიერებით მიიღებენ საქმიან შენიშვნებსა და სასარგებლო რჩევებს.

რედაქტორი: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,  
პროფესორი **ზურაბ ძონენიძე**

რეცენზენტები: ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,  
ასოცირებული პროფესორი **მარინა რუხაძე**

ტექნიკურ მეცნიერებათა აკადემიური დოქტორი,  
უფროსი მეცნიერ-თანამშრომელი **ლალი ლურჯუმელია**

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

© ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის  
სახელმწიფო უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2019

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

## სარჩევი

### წი ნ ა ს ი ტ ყ ვ ა ო ბ ა

#### ლექცია №1

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| ქიმიური კინეტიკის ძირითადი ცნებები                  | 13 |
| დახშულ სისტემაში მიმდინარე ქიმიური რეაქციის სიჩქარე | 15 |
| ქიმიური რეაქციის კინეტიკური განტოლება               | 19 |
| რეაქციის სიჩქარის მუდმივა                           | 21 |

#### ლექცია №2

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| მარტივ პროცესთა მათემატიკური კანონზომიერებანი                    | 23 |
| ნულოვანი რიგის რეაქცია                                           | 24 |
| პირველი რიგის რეაქცია                                            | 25 |
| მეორე რიგის რეაქციები                                            | 26 |
| რეაქციის კინეტიკური რიგის განსაზღვრის<br>ექსპერიმენტული მეთოდები | 28 |

#### ლექცია №3

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| რთულ რეაქციათა მათემატიკური კანონზომიერებანი        | 35 |
| ელემენტარულ სტადიათა დამოუკიდებლობის პრინციპი       | 35 |
| შექცევადი რეაქციები                                 | 35 |
| პარალელური რეაქციები                                | 38 |
| თანამიმდევრული რეაქციები                            | 41 |
| * * *                                               | 43 |
| კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციათა ბოდენშტაინის მეთოდი | 43 |

#### ლექცია №4

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე | 48 |
| რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი    | 48 |
| არენიუსის აქტიურ დაჯახებათა თეორია             | 49 |
| აქტივაციის ენერგია                             | 53 |
| აქტივაციის ენერგიის ექსპერიმენტული განსაზღვრა  | 53 |

## ლექცია №5

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| მოლეკულური კინეტიკა                                       | 56 |
| დაჯახებათა თეორიის საფუძვლები                             | 56 |
| * * *                                                     | 58 |
| დაჯახებათა კვეთა                                          | 59 |
| არაიდენტური ნაწილაკების ორმაგ დაჯახებათა სიხშირე          | 60 |
| ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარე დაჯახებათა თეორიის მიხედვით | 62 |

## ლექცია №6

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| რეაქციების აბსოლუტურ სიჩქარეთა თეორია           | 67 |
| პოტენციალური ენერჯიის ზედაპირი                  | 68 |
| ელემენტარული რეაქციის გზა                       | 70 |
| გააქტიურებული კომპლექსი                         | 71 |
| ეირინგის ფორმულა                                | 74 |
| ელემენტარული რეაქციების სიჩქარეთა თერმოდინამიკა | 76 |
| სტერიული ფაქტორი                                | 78 |

## ლექცია №7

|                          |    |
|--------------------------|----|
| მონომოლეკულური რეაქციები | 80 |
| ლინდემანის თეორია        | 82 |
| * * *                    | 84 |
| ჰინშელვუდის თეორია       | 86 |
| ტრიმოლეკულური რეაქციები  | 87 |

## ლექცია №8

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| ჯაჭვური რეაქციები                                 | 92 |
| ჯაჭვების ინიცირება                                | 93 |
| ჯაჭვების განვითარება                              | 94 |
| ჯაჭვების დანყვეტა                                 | 95 |
| ჯაჭვური რეაქციის მიმდინარეობა სტაციონარულ რეჟიმში | 96 |
| განშტოებული ჯაჭვური რეაქციები                     | 98 |



## ლექცია №9

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| ფოტოქიმიური პროცესები                                      | 101 |
| ფოტოქიმიის ძირითადი კანონები                               | 102 |
| კვანტური გამოსავალი                                        | 102 |
| ტიპური ფოტოქიმიური რეაქციები                               | 102 |
| ოპტიკური სიმკვრივე და ლამბერტ-ბერის კანონი                 | 104 |
| ფოტოქიმიურ პროცესთა მარტივი კინეტიკა                       | 106 |
| ფოტოქიმიური რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული დამოკიდებულება | 108 |

## ლექცია №10

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| კატალიზის ზოგადი პრინციპები                   | 111 |
| * * *                                         | 112 |
| * * *                                         | 114 |
| ჰომოგენურ-კატალიზურ პროცესთა მარტივი კინეტიკა | 115 |
| ფუძე-მჟავური კატალიზი                         | 118 |
| ავტოკატალიზი                                  | 120 |

## ლექცია №11

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| ჰეტეროგენული კატალიზი                            | 122 |
| აქტიური ცენტრები მყარი კატალიზატორის ზედაპირზე   | 123 |
| ჰეტეროგენულ-კატალიზური პროცესის მარტივი კინეტიკა | 124 |
| * * *                                            | 126 |
| შუალედური ზედაპირული ნაერთები                    | 127 |
| მყარი კატალიზატორის შხამები და პრომოტორები       | 127 |
| ჰეტეროგენული კატალიზის კლასიკური თეორიები        | 128 |
| * * *                                            | 130 |
| * * *                                            | 131 |
| * * *                                            | 132 |

## ლექცია №12

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| ელექტროქიმიის საფუძვლები          | 133 |
| იონთა სოლვატაცია                  | 134 |
| ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი | 136 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| ***                                                                        | 137 |
| მყავების, ფუძეებისა და მარილების ელექტროლიტური დისოციაცია<br>წყალხსნარებში | 137 |
| იზოტონური კოეფიციენტი                                                      | 138 |
| განზავების კანონი                                                          | 140 |
| ძლიერი ელექტროლიტების თეორია                                               | 142 |
| ლექცია №13                                                                 |     |
| ხსნარების ელექტროგამტარობა                                                 | 148 |
| ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა                                             | 150 |
| გადატანის რიცხვები                                                         | 154 |
| იონთა ძვრადობა                                                             | 157 |
| ელექტროგამტარობის კოეფიციენტი                                              | 159 |
| ელექტროლიზის კანონები                                                      | 160 |
| ***                                                                        | 163 |
| ლექცია №14                                                                 |     |
| ორმაგი ელექტრული შრე                                                       | 165 |
| იონის ელექტროქიმიური პოტენციალი                                            | 167 |
| ნერნსტის ფორმულა ელექტროდული პოტენციალისათვის                              | 168 |
| წყალბადის ელექტროდი და სტანდარტული<br>ელექტროდული პოტენციალები             | 169 |
| პირველი და მეორე გვარის ელექტროდები                                        | 172 |
| ჟანგვა – აღდგენითი ელექტროდები                                             | 174 |
| ლექცია №15                                                                 |     |
| გალვანურ ელემენტში მიმდინარე ელექტროდული პროცესები                         | 178 |
| ***                                                                        | 181 |
| გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა                              | 181 |
| გალვანური ელემენტების თერმოდინამიკა                                        | 184 |
| გალვანური ელემენტის შექცევადობა                                            | 187 |
| კონცენტრაციული ელემენტები                                                  | 187 |
| დიფუზიური პოტენციალები                                                     | 189 |
| გამოყენებული ლიტერატურა                                                    | 192 |

## წ ი ნ ა ს ი ტ ყ ვ ა ო ბ ა

წარმოდგენილი კურსი აგებულია იმ ლექციების მიხედვით, რომლებსაც ავტორები კითხულობენ ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის მიმართულებაზე, როგორც სავალდებულო კურსს ამ მიმართულების ბაკალავრიატის სტუდენტებისათვის. კურსის მიზანია, სტუდენტებს გააცნოს ქიმიური კინეტიკისა და კატალიზის, ფოტოქიმიის, აგრეთვე ელექტროქიმიის თეორიული საფუძვლები და ჩამოუყალიბოს ამ დარგებში პრაქტიკული ხასიათის ამოცანების გადაჭრის უნარ-ჩვევები. ნაშრომში განხილულია ისეთია უმნიშვნელოვანესი საკითხები, როგორებიცაა ფენომენოლოგიური ქიმიური კინეტიკა და კინეტიკის თეორიული საწყისები, ჯაჭვური ქიმიური რეაქციები, ფოტოქიმიის ძირითადი კანონები და კატალიზის ზოგადი პრინციპები, აგრეთვე ძლიერი და სუსტი ელექტროლიტების თეორიები და გაღვანური ელემენტები. აღნიშნული თემების განხილვისას აქტიურად გამოიყენება ძირითადი წარმოდგენები ქიმიური თერმოდინამიკიდან, რის გამოც „ფიზიკური ქიმია-1“ დისციპლინის ჩაბარება განიხილება, როგორც წარმოდგენილი კურსის მოსმენის აუცილებელი წინაპირობა.

ავტორთა მიერ მომზადებული ლექციების კურსი „ფიზიკური ქიმია –2“ შეესაბამება ქიმიის მიმართულებაზე ამჟამად მოქმედ ამავე სახელწოდების სილაბუსს.



## ლექცია №1

### ქიმიური კინეტიკის ძირითადი ცნებები

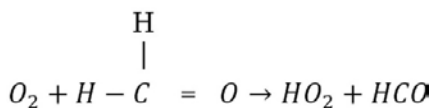
ქიმიური კინეტიკა არის მოძღვრება ქიმიური პროცესის შესახებ. იგი შეისწავლის რეაქციის დროში მიმდინარეობის კანონზომიერებებს, რეაქციათა მექანიზმებს. თერმოდინამიკურ მონაცემებთან ერთად ქიმიურ პროცესთა დეტალური კინეტიკური სქემების ცოდნა და შესაბამის მახასიათებელთა გამოვლენა აუცილებელია ქიმიურ გარდაქმნათა ეფექტური მართვისათვის ლაბორატორიულ თუ საწარმოო პირობებში.

გავიხსენოთ, რომ ქიმიური თერმოდინამიკა საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ, რამდენად ღრმად შეიძლება განვითარდეს რეაქცია და როგორი იქნება მორეაგირე სისტემის საბოლოო წონასწორული მდგომარეობა. ამასთან, თერმოდინამიკა არაფერს გვეუბნება წონასწორობის მიღწევის დროის შესახებ. ამისგან განსხვავებით, ქიმიური კინეტიკა შეისწავლის ქიმიური პროცესის სიჩქარეს, მორეაგირე სისტემის საწყისიდან საბოლოო მდგომარეობაში გადასვლის დროით კანონზომიერებებს. ქიმიური თერმოდინამიკის ერთ-ერთ უმთავრეს ცნებაა წონასწორობის მუდმივა, ქიმიური კინეტიკის უმნიშვნელოვანეს კატეგორიებს კი წარმოადგენენ რეაქციის სიჩქარე და მისი მუდმივა.

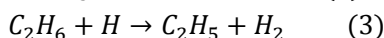
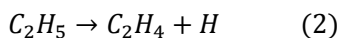
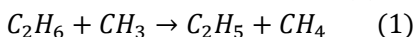
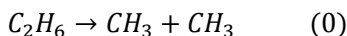
ქიმიური კინეტიკა პირობითად იყოფა ორ ნაწილად:

1. შესავალ ნაწილს წარმოადგენს **ფენომენოლოგიური (ფორმალური) კინეტიკა**, რომლის ძირითადი შინაარსი განისაზღვრება რეაქციის მიმდინარეობის ფორმალურ-მათემატიკური აღწერით. მასში განიხილება ის ემპირიული კანონები, რომლებიც განსაზღვრავენ პროცესის სიჩქარის დამოკიდებულებას რეაგენტთა კონცენტრაციებზე, აგრეთვე ამ კონცენტრაციების დროში ცვლილებას.
2. ძირითად ნაწილს წარმოადგენს **მოლეკულური კინეტიკა**, როგორც მოძღვრება ქიმიური გარდაქმნის დეტალური მექანიზმის შესახებ.

ქიმიური რეაქცია **ელემენტარულია**, თუ იგი ხორციელდება მორეაგირე ნაწილაკთა უშუალოდ პროდუქტებში გადასვლით (შუალედური გარდაქმნების გარეშე). მაგალითად:



რეაქციათა უმრავლესობა **რთული**, ე.ი. შედგება ორი ან მეტი ერთმანეთთან დაკავშირებული ელემენტარული რეაქციისაგან. მაგალითად, ეთანის მაღალტემპერატურული დაშლა (რაისისა და ჰერცფელდის მიხედვით) მოიცავს შემდეგ ძირითად ელემენტარულ რეაქციებს (წარმოდგენილი სქემა არასრულია):

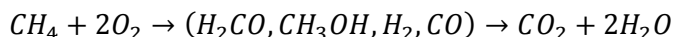


რთული ქიმიური რეაქციის შემადგენელ ელემენტარულ რეაქციათა (ანუ სტადიათა) თანამიმდევრობას უწოდებენ ამ **რეაქციის მექანიზმს** (ანუ კინეტიკურ სქემას).

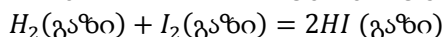
ქიმიურ რეაქციაში შესულ ნივთიერებებს უწოდებენ **გამოსავალ ნივთიერებებს**, ანუ ქიმიურ რეაგენტებს, ხოლო რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ ნივთიერებებს, რომლებიც (ჩვეულებრივ) მოცემულ პირობებში აღარ განიცდიან შემდგომ გარდაქმნას, უწოდებენ რეაქციის **საბოლოო პროდუქტებს**.

რთული რეაქციის მიმდინარეობისას გარკვეულ სტადიაზე წარმოქმნილ ნაწილაკებს, რომლებიც მომდევნო სტადიაზე გარდაიქმნებიან, უწოდებენ **შუალედურ ნაწილაკებს**.

განასხვავებენ ლაბილურ და სტაბილურ შუალედურ ნაწილაკებს. **ლაბილური შუალედური ნაწილაკები** წარმოადგენენ ძლიერ აქტიურ, მაღალი რეაქციის უნარის მქონე ქიმიურ ნაწილაკებს – ატომებს, რადიკალებს, იონ-რადიკალებს, იონებს, უმდგრად კომპლექსებს. მაგალითად, ეთანის დაშლის რეაქციაში ლაბილურ შუალედურ ნაწილაკებს წარმოადგენენ  $\text{H}$  ატომები,  $\text{CH}_3$  და  $\text{C}_2\text{H}_5$  რადიკალები. ამათგან განსხვავებით, **სტაბილური შუალედური ნაწილაკების** რეაქციის უნარი შედარებით დაბალია და მათ შეუძლიათ, წარმოქმნან შუალედური პროდუქტები. მაგალითად, მეთანის წვის რეაქციაში უმნიშვნელოვანეს შუალედურ პროდუქტებს წარმოადგენენ ფორმალდეჰიდი, მეთილის სპირტი და ნახშირბადის (II) ოქსიდი:

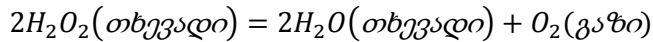


განასხვავებენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენულ რეაქციებს. ქიმიური რეაქცია **ჰომოგენურია**, თუ იგი მიმდინარეობს ერთი ფაზის ფარგლებში. ასეთია, მაგალითად, იოდწყალბადის მაღალტემპერატურული სინთეზი:



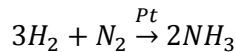
ეს რეაქცია ამავე დროს ჰომოფაზურიცაა, რადგან მასში მონაწილე ყველა ნივთიერება იმყოფება ერთსა და იმავე ფაზაში.

ჰომოგენურია აგრეთვე წყალბადის პეროქსიდის თხევადფაზური დაშლის რეაქცია:



ეს პროცესი, მეორე მხრივ, ჰეტეროფაზურია, რადგან თხევად ფაზაში წარმოქმნილი ჟანგბადი ტოვებს სარეაქციო სისტემას და გადადის აირად ფაზაში.

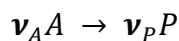
ქიმიური რეაქცია **ჰეტეროგენულია**, თუ იგი მიმდინარეობს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე. მაგალითად, პლატინის კატალიზატორის ზედაპირზე მიმდინარე ამიაკის სინთეზი ჰეტეროგენულია:



## დახშულ სისტემაში მიმდინარე ქიმიური რეაქციის სიჩქარე

სისტემა არის დახშული, თუ იგი მიმოიცვლება გარემოსთან მხოლოდ ენერგიით (სითბოს ან მუშაობის სახით) და არ მიმოიცვლება ნივთიერებით (მასით).

დავუშვათ, ასეთ სისტემაში მიმდინარეობს **A** რეაგენტიდან **P** პროდუქტის წარმოქმნის ჰომოგენური რეაქცია:



სადაც  $\nu_A$  და  $\nu_P$  წარმოადგენენ შესაბამის სტექიომეტრულ კოეფიციენტებს (ისინი ჩანერილია ნიშნის გარეშე).

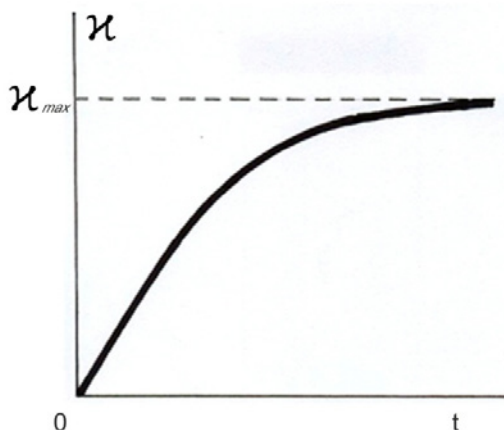
რეაქციის მიმდინარეობის რაოდენობრივი დახასიათებისათვის შეიძლება ვისარგებლოთ **ქიმიური გარდაქმნის სიღრმის ცნებით  $\chi$** . იგი **განიმარტება**, როგორც რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების (რეაგენტის ან საბოლოო პროდუქტის) მოლეზის რიცხვის ცვლილების ფარდობა შესაბამის სტექიომეტრულ კოეფიციენტთან:

$$\chi = \frac{n - n^0}{\nu} \quad (1)$$

აქ  $n$  არის რეაგენტის ან პროდუქტის მოლეზის რიცხვი ქიმიური გარდაქმნის რომელიმე ეტაპზე,  $n^0$  – ამ ნივთიერების საწყისი რაოდენობა, ხოლო  $\nu$  – სტექიომეტრული კოეფიციენტი. შეთანხმების მიხედვით, რეაგენტებისათვის  $\nu < 0$ , ხოლო პროდუქტებისათვის კი  $\nu > 0$ ; ამასთან, თუ სისტემაში მიმდინარე ქიმიური პროცესი აღინერება ერთი

სტექიომეტრული განტოლებით, მაშინ რეაქციაში მონაწილე ყველა ნივთიერებისათვის  $\chi$  სიდიდეს აქვს ერთი და იგივე მნიშვნელობა. ადვილი მისახვედრია, რომ რეაქციის მსვლელობისას  $\chi$  მხოლოდ იზრდება და პროცესის დამთავრების შემდეგ უცვლელი რჩება; მაშასადამე,  $\Delta\chi \geq 0$ .

მრუდს, რომელიც ასახავს ქიმიური გარდაქმნის სიღრმის, ანდა რეაქციის გამოსავალი, საბოლოო თუ შუალედური ნივთიერების რაოდენობის, კონცენტრაციის ან მათი პროპორციული რაიმე ფიზიკური სიდიდის ცვლილებას დროში, ეწოდება **კინეტიკური მრუდი**. მაგალითად, რეაქციის მიმდინარეობა დროში შეიძლება აღინეროს  $\chi(t)$  კინეტიკური მრუდით, რომლის ერთ-ერთი სახე ნაჩვენებია N<sup>o</sup>1 ნახაზზე.



ნახაზი 1.

თუ დახშულ სისტემაში მიმდინარეობს ჰომოგენური რეაქცია, მაშინ მისი სიჩქარე  $\omega$  განიმარტება, როგორც **ქიმიური გარდაქმნის სიღრმის ცვლილება სისტემის მოცულობის ერთეულში დროის ერთეულის განმავლობაში**:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta\chi}{\Delta t} \quad (2)$$

აქ  $V$  არის სარეაქციო სისტემის მოცულობა, ხოლო  $\Delta\chi$  წარმოადგენს ქიმიური გარდაქმნის სიღრმის ცვლილებას დროის  $\Delta t$  ინტერვალში.

(2) ფორმულა განსაზღვრავს სარეაქციო სისტემაში პროცესის **საშუალო სიჩქარეს**. რეაქციის მყისიერი (ჭეშმარიტი) სიჩქარის განსაზღვრისათვის საჭიროა ზღვარზე გადასვლა:

$$\omega = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{\omega} = \frac{1}{V} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta\chi}{\Delta t} = \frac{1}{V} \left[ \frac{d\chi}{dt} \right] \quad (3)$$



როგორც ვხედავთ, რეაქციის მყისიერი სიჩქარე განისაზღვრება ქიმიური გარდაქმნის სიღრმის წარმოებულთ დროის მიმართ.

(3) გამოსახულებაში (1) ტოლობის ჩასმა გვაძლევს (იმის გათვალისწინებით, რომ  $n^0$  ფიქსირებული სიდიდეა):

$$\omega = \frac{1}{v} \cdot \frac{1}{V} \cdot \left[ \frac{dn}{dt} \right] \quad (4)$$

იზოქორული პირობებისათვის  $V = \text{const}$ , რის გამოც  $1/V$  სიდიდე შეიძლება შევიტანოთ წარმოებულის ნიშნის შიგნით:

$$\omega = \frac{1}{v} \cdot \frac{d(n/V)}{dt} = \frac{1}{v} \left[ \frac{dC}{dt} \right]$$

ხშირად პირობითად თვლიან, რომ სტექიომეტრული კოეფიციენტი ერთი ერთეულის ტოლია, ანუ  $v = \pm 1$ . ამის გათვალისწინებით, იზოქორულ პირობებში ჰომოგენური რეაქციის მყისიერი სიჩქარე შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\omega = \pm \frac{dC}{dt} \quad (5)$$

მიღებულ ფორმულაში  $C$  წარმოადგენს რეაქციაში მონაწილე ნივთიერების მოლურ კონცენტრაციას (მოლი/ლიტრი). ამასთან, ნიშანი „+“ უნდა გამოვიყენოთ პროდუქტის შემთხვევაში, ხოლო ნიშანი „-“ კი რეაგენტის შემთხვევაში.  $\omega$  სიდიდეს ზოგჯერ უწოდებენ რეაქციის ხვედრით სტექიომეტრულ სიჩქარეს, ანდა – ჭეშმარიტ სიჩქარეს.

ამრიგად, *თუ დახშული სარეაქციო სისტემის მოცულობა უცვლელია, მაშინ მასში მიმდინარე ჰომოგენური რეაქციის მყისიერი სიჩქარე რომელიმე კომპონენტის მიმართ განისაზღვრება ამ კომპონენტის კონცენტრაციის ცვლილებით დროის ერთეულში.*

(5) ფორმულის დახმარებით, შეიძლება ჩავწეროთ დროის  $\Delta t$  ინტერვალში რეაქციის საშუალო სიჩქარის გამოსახულება რომელიმე რეაგენტის მიმართ (ჩავთვალოთ, რომ  $v = -1$ ):

$$\bar{\omega} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} \quad (6)$$

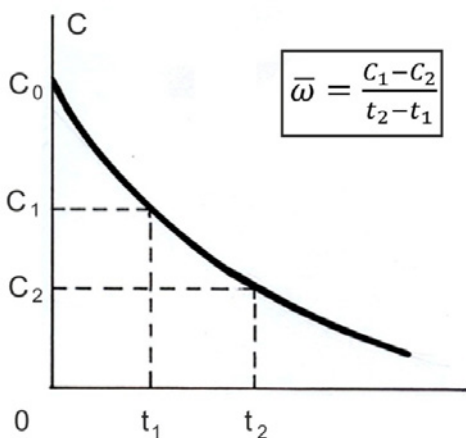
რეაგენტის ხარჯვის ექსპერიმენტულად დადგენილი კინეტიკური მრუდის მიხედვით და (6) გამოსახულების გამოყენებით, ადვილად განისაზღვრება საშუალო  $\bar{\omega}$  სიჩქარის მნიშვნელობა დროის  $(t_1, t_2)$  ინტერვალისათვის (იხილეთ №2 ნახაზი).

რაც შეეხება რეაქციის მყისიერ სიჩქარეს დროის რომელიმე მომენტისათვის, მისი ექსპერიმენტული განსაზღვრისათვის გამოიყენება (5) გამოსახულება. მათემატიკის კურსიდან გავიხსენოთ, რომ, გეომეტრიული შინაარსის მიხედვით, *წარმოებული ახასიათებს სათანადო*

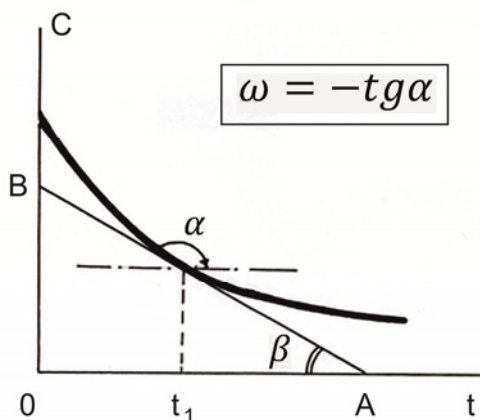
მრუდის მიმართ შესაბამის ნერტილში გავლებული მხების დახრილობას აბსცისთა ღერძის მიმართ (ე.ი. მხების დახრის კუთხის ტანგენსს). აქედან გამომდინარეობს, რომ დახშულ სისტემაში მიმდინარე ჰომოგენური რეაქციის ჭეშმარიტი სიჩქარე რომელიმე კომპონენტის მიმართ გრაფიკულად განისაზღვრება შესაბამისი კინეტიკური მრუდისადმი სათანადო ნერტილში მხების გავლებით და აბსცისთა ღერძის მიმართ მისი დახრილობის გამოთვლით (მრუდის გრაფიკული დიფერენცირებით). მაგალითისათვის, №3 ნახაზზე ნაჩვენებია რეაგენტის მიმართ რეაქციის ჭეშმარიტი სიჩქარის გრაფიკული განსაზღვრა დროის  $t_1$  მომენტისათვის (იზოქორულ პირობებში).

ამავე ნახაზიდან ჩანს, რომ  $\alpha + \beta = 180^\circ$ . აქედან გამომდინარე,  $\text{AOB}$  მართკუთხა სამკუთხედის განხილვის საფუძველზე შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\omega = -tg\alpha = tg\beta = BO/AO \quad (7)$$



ნახაზი 2.



ნახაზი 3.

ერთეულთა საერთაშორისო სისტემაში (SI) ქიმიური რეაქციის სიჩქარის ერთეულია „მოლი·მ<sup>-3</sup>·წმ<sup>-1</sup>“. ხშირად გამოიყენება სხვა ერთეულებიც; მაგ: „მოლი·ლ<sup>-1</sup>·წთ<sup>-1</sup>“, ანდა „მოლეკულა·სმ<sup>-3</sup>·წმ<sup>-1</sup>“

### ქიმიური რეაქციის კინეტიკური განტოლება

რეაქციის სიჩქარე, საზოგადოდ, დამოკიდებულია მორეაგირე ნივთიერებათა ბუნებაზე, მათ კონცენტრაციებზე, პროცესის მიმდინარეობის პირობებზე (წნევა, ტემპერატურა, გამხსნელი), სარეაქციო ჭურჭლის ხვედრითი ზედაპირის სიდიდეზე (ჰეტეროგენული რეაქციებისათვის). *მათემატიკურ გამოსახულებას, რომელიც აღწერს ქიმიური პროცესის სიჩქარის დამოკიდებულებას მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებზე, ეწოდება რეაქციის კინეტიკური განტოლება.*

დავუშვათ, ქიმიური პროცესის გამოსავალი ნივთიერებებია  $A_1, A_2, \dots, A_n$ . რეაქციის კინეტიკური განტოლება ხშირად (მაგრამ არა ყოველთვის!) გამოისახება შემდეგი სახით:

$$\omega = kC_1^{m_1} \cdot C_2^{m_2} \dots C_i^{m_i} \dots C_n^{m_n} \quad (8)$$

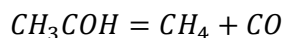
ანუ:

$$\omega = k[A_1]^{m_1}[A_2]^{m_2} \dots [A_n]^{m_n}$$

(8) გამოსახულებას უწოდებენ **ქიმიური კინეტიკის ძირითად პოსტულატს**. ამრიგად, რეაქციის სიჩქარე ხშირად პროპორციულია გამოსავალი ნივთიერებების მოლურ კონცენტრაციათა გარკვეული ხარისხების ნამრავლისა.

*ხარისხის  $m_i$  მაჩვენებელს, რომლითაც  $i$ -რეაგენტის მოლური კონცენტრაცია შედის ქიმიური კინეტიკის ძირითადი პოსტულატის გამოსახულებაში, უწოდებენ რეაქციის კერძო რიგს მოცემული რეაგენტის მიმართ. რეაქციის კერძო რიგების ჯამი, აღებული ყველა რეაგენტის მიმართ, წარმოადგენს საერთო კინეტიკურ რიგს.*

რეაქციის კინეტიკური რიგი, უპირველეს ყოვლისა, *ემპირიული* (ე.ი. ცდისეული) სიდიდეა და ხშირად არ ემთხვევა იმ სტექიომეტრულ კოეფიციენტს, რომლითაც მოცემული რეაგენტი მონაწილეობს რეაქციის სტექიომეტრულ განტოლებაში (ე.ი.  $m_i \neq \nu_i$ ). ასეთი განსხვავების მიზეზი რეაქციათა მექანიზმების სირთულეშია. მაგალითად, აირად ფაზაში აცეტალდეჰიდის დაშლის სტექიომეტრული განტოლება შემდეგნაირად ჩაინერება:



ამ რეაქციის რიგი აცეტალდეჰიდის მიმართ არის არა 1, არამედ 1,5 ( $\omega = kC^{1.5}$ ). ეს აიხსნება აღნიშნული რეაქციის მექანიზმის სირთულით (ამ საკითხს მოგვიანებით კვლავ დავუბრუნდებით).

კინეტიკური რიგი შეიძლება იყოს მცირე მთელი რიცხვი, წილადი ანდა ნული. გამონაკლისის სახით მას შეიძლება ჰქონდეს უარყოფითი მნიშვნელობა, ანდა იყოს ცვლადი სიდიდე.

თუ რეაქციის კინეტიკური განტოლება თავისი ფორმით არ შეესაბამება (8) გამოსახულებას, მაშინ მას კონკრეტული კინეტიკური რიგი არ გააჩნია. ასეთია, მაგალითად, ბრომწყალბადის სინთეზის რთული რეაქცია:  $H_2 + Br_2 = 2 HBr$ .

რეაქციის კინეტიკური რიგი არ უნდა გავაიგივოთ **ელემენტარული სტადიის მოლეკულურობასთან**. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს იმ ქიმიურ ნაწილაკთა (ატომი, მოლეკულა, რადიკალი, იონი) რიცხვს, რომლებიც მონაწილეობენ ელემენტარულ ქიმიურ აქტში; ამდენად, უაზრობაა რთული რეაქციის მოლეკულურობაზე მსჯელობა. მაგალითად, ეთანის მალალტემპერატურული დაშლის კინეტიკურ სქემაში (იხ. ზემოთ) (0) და (2) სტადიები მონომოლეკულურია, რადგან მიმდინარეობენ 1 ნაწილაკის გარდაქმნით. (1) და (3) სტადიები ბიმოლეკულურია, რადგან ხორციელდებიან ორი ნაწილაკის ურთიერთქმედებით. ცნობილია აგრეთვე ტრიმოლეკულური ელემენტარული პროცესები, რომელთაც მოგვიანებით გავეცნობით.

## რეაქციის სიჩქარის მუდმივა

ქიმიური კინეტიკის ძირითადი პოსტულატის (8) გამოსახულებაში შემავალ პროპორციულობის  $k$  კოეფიციენტს ეწოდება რეაქციის სიჩქარის მუდმივა. იგი რიცხობრივად უტოლდება რეაქციის სიჩქარეს, როდესაც გამოსავალ ნივთიერებათა მოლური კონცენტრაციები ერთის ტოლია.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივა დამოკიდებულია ქიმიურ რეაგენტთა ბუნებასა და პროცესის ჩატარების პირობებზე. თუ გამონაკლისებს არ გავითვალისწინებთ, **რეაქციის სიჩქარის მუდმივა არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციებზე.** სიჩქარის მუდმივა წარმოადგენს მეტად მნიშვნელოვან კინეტიკურ მახასიათებელს და მას ხშირად განიხილავენ, როგორც **ქიმიურ რეაგენტთა რეაქციის უნარის რიცხვით საზომს.**

რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განზომილება დამოკიდებულია მის რიგზე. ამით იგი განსხვავდება ჰომოგენური რეაქციის სიჩქარისაგან, რომლის განზომილებაც ყველა რიგის რეაქციებისათვის ერთი და იგივეა.

ქვემოთ, ცხრილში, წარმოდგენილია სხვადასხვა რიგის რეაქციათა სიჩქარის მუდმივების ერთეულები **SI** სისტემაში; მათი მიღება ადვილია (8) გამოსახულების დახმარებით.

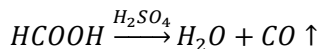
უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა კინეტიკური რიგის ქიმიურ რეაქციათა სიჩქარის მუდმივები წარმოადგენენ განსხვავებულ ფიზიკურ სიდიდეებს (განსხვავებული განზომილების გამო) და მათ აბსოლუტურ მნიშვნელობათა ურთიერთშედარება ფიზიკურ აზრს მოკლებულია.

ცხრილი 1.

| რეაქციის<br>კინეტიკური რიგი | სიჩქარის $k$ მუდმივას<br>ერთეული (SI)                  |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>0</b>                    | მოლი. მ <sup>-3</sup> . წმ <sup>-1</sup>               |
| <b>1</b>                    | წმ <sup>-1</sup>                                       |
| <b>2</b>                    | მ <sup>3</sup> . მოლი <sup>-1</sup> . წმ <sup>-1</sup> |
| <b>3</b>                    | მ <sup>6</sup> . მოლი <sup>-2</sup> . წმ <sup>-1</sup> |

## სავარჯიშოები

(1) ჭიანჭველმჟავას დაშლა გოგირდმჟავას თანაობისას მიმდინარეობს შემდეგი გამოსახულების მიხედვით:



ჭიანჭველმჟავას საწყისი კონცენტრაცია ხსნარში ( $C_0$ ) შეადგენდა  $0,02$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$ . რეაქციის დაწყებიდან  $10$  წუთის შემდეგ  $5\ 000$  ლ ხსნარიდან გამოიყო  $900$  ლ აირი (ნ. პ.). განსაზღვრეთ დაშლის რეაქციის საშუალო სიჩქარე დროის ინტერვალში  $0; 10$  წთ. ჩათვალეთ, რომ გამოყოფილი გაზი ემორჩილება იდეალური აირის კანონებს.

### ამოხსნა:

იდეალური აირის  $1$  მოლი იკავებს  $22,4$  ლ მოცულობას (ნ. პ.). განვსაზღვროთ გამოყოფილი  $CO$  -ს მოლების რიცხვი რეაქციის დაწყებიდან  $10$  წუთისათვის:

$$n = 900 \text{ ლ} : 22,4 \text{ მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1} = 40,18 \text{ მოლი}.$$

ე.ი. ხსნარში გარდაიქმნა  $40,18$  მოლი ჭიანჭველმჟავა. ხსნარის  $1$  ლიტრზე გადაანგარიშებით ეს შეადგენს:  $\Delta C = 40,18 \text{ მოლი} : 5000 \text{ ლ} = 0,008 \text{ მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1}$ . ხსნარში დარჩენილი მჟავას კონცენტრაცია უტოლდება:

$$C_1 = C_0 - \Delta C = 0,02 - 0,008 = 0,012 (\text{მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1}).$$

რეაქციის საშუალო სიჩქარე შეადგენს:

$$\omega (\text{საშ}) = \frac{C_0 - C_1}{t_1 - t_0} = \frac{0,02 - 0,012}{10} = 8 \cdot 10^{-4} (\text{მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1} \cdot \text{წთ}^{-1})$$

(2) მეორე რიგის რეაქციის სიჩქარე უტოლდება  $4,5 \cdot 10^{-7}$  მოლი  $\cdot$  სმ $^3$   $\cdot$  წმ $^{-1}$ , როდესაც ერთი რეაგენტის კონცენტრაცია შეადგენს  $1,5 \cdot 10^{-2}$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$ , მეორე რეაგენტისა კი -  $2,5 \cdot 10^{-3}$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$ . გამოთვალეთ რეაქციის სიჩქარის მუდმივა ერთეულებით „სმ $^3$   $\cdot$  მოლი $^{-1}$   $\cdot$  წმ $^{-1}$ “,

„ ლ  $\cdot$  მოლი $^{-1}$  წმ $^{-1}$  „ და „ ლ  $\cdot$  მოლი $^{-1}$   $\cdot$  წთ $^{-1}$  „.

პასუხი:  $k = 1,2 \cdot 10^4 \text{ სმ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1} = 12,0 \text{ ლ} \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1} = 720,0 \text{ ლ} \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წთ}^{-1}$ .

## ლექცია №2

### მარტივ პროცესთა მათემატიკური კანონზომიერებანი

კინეტიკურად მარტივი ტიპის რეაქციას უწოდებენ ისეთ პროცესს, რომლის სიჩქარე წარმოადგენს რეაგენტთა კონცენტრაციების ხარისხოვან ფუნქციას და ჩაინერება ქიმიური კინეტიკის ძირითადი პოსტულატის შესაბამისად. კინეტიკურად მარტივი ტიპის შეიძლება იყოს როგორც ელემენტარული, ისე რთული მექანიზმის მქონე რეაქციაც.

#### **m** რიგის რეაქცია

განვიხილოთ მუდმივი მოცულობის მქონე დახშულ სისტემაში მიმდინარე ქიმიური პროცესი:

**A** → პროდუქტები .

თუ რეაქციის კინეტიკური რიგია **m**, მაშინ (5) და (8) გამოსახულებების თანახმად ამ პროცესის კინეტიკური განტოლება შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = kC^m \quad (9)$$

სადაც **C** წარმოადგენს **A** რეაგენტის მოლურ კონცენტრაციას. (9) დიფერენციალური განტოლების ამოხსნის მიზნით განვაცალკეოთ მასში ცვლადები:

$$C^{-m}dC = -kdt$$

საიდანაც,

$$\int C^{-m}dC = -k \int dt + Const;$$

$$\frac{C^{1-m}}{1-m} = kt + Const$$

საწყის პირობად მივიღოთ: რეაქციის დასაწყისში რეაგენტის კონცენტრაცია შეადგენს  $C_0$ , ე.ი. როდესაც  $t=0$ , მაშინ  $C=C_0$ . აქედან გვექნება:

$$Const = \frac{C_0^{1-m}}{1-m}$$

საიდანაც ვიღებთ:

$$\boxed{(1 - m)kt = C_0^{1-m} - C^{1-m}} \quad (10)$$

მიღებულ გამოსახულებას ზოგჯერ უწოდებენ *რეაქციის სიჩქარის ინტეგრალურ განტოლებას*. გასაგებია, რომ მასში შემავალი  $m$  რიგი შეიძლება იყოს როგორც მთელი რიცხვი, ისე წილადი.

დროის იმ ინტერვალს, რომლის განმავლობაშიც გამოსავალი ნივთიერება გარდაიქმნება 50%-ით, უწოდებენ *ნახევრადგარდაქმნის დროს*  $\tau_{1/2}$ . (10) ფორმულის დახმარებით შეგვიძლია მივიღოთ ამ მახასიათებლის ზოგადი გამოსახულება; საჭიროა გავითვალისწინოთ, რომ როდესაც  $t = \tau_{1/2}$ , მაშინ  $C = C_0/2$ :

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{m-1} - 1}{(m-1)kC_0^{m-1}} \quad (11)$$

(10)–(11) ფორმულების დახმარებით ადვილად ჩაინერება რეაქციის სიჩქარის ინტეგრალური განტოლებისა და ნახევრადგარდაქმნის დროის კონკრეტული გამოსახულებანი სხვადასხვა რიგის მქონე რეაქციებისათვის, რომელთა სიჩქარეც დამოკიდებულია მხოლოდ ერთი მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციაზე.

### ნულოვანი რიგის რეაქცია

როდესაც რეაქციის კინეტიკური რიგი ნულის ტოლია, მაშინ მისი სიჩქარე არ არის დამოკიდებული რეაგენტის კონცენტრაციაზე. ასეთ შემთხვევაში  $m=0$  და (9)–(11) გამოსახულებანი იღებენ შემდეგ მარტივ სახეს:

$$-\frac{dc}{dt} = \begin{cases} k, & \text{როდესაც } C > 0 \\ 0, & \text{როდესაც } C = 0 \end{cases} \quad (12)$$

$$C_0 - C = kt \quad (13)$$

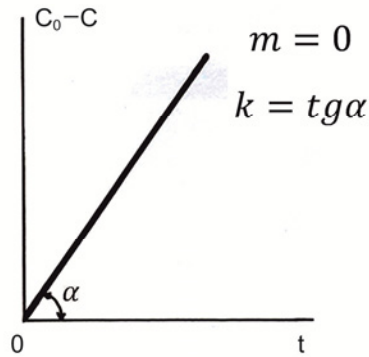
$$\tau_{1/2} = C_0/2k \quad (14)$$

როგორც ვხედავთ, *ნულოვანი რიგის რეაქციებისათვის ნახევრადგარდაქმნის დრო პირდაპირპროპორციულია გამოსავალი ნივთიერების საწყისი კონცენტრაციისა და უკუპროპორციულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივასი*.

(13) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ მოცემულ შემთხვევაში ქიმიური რეაგენტის კონცენტრაცია ( $C$ ) წარმოადგენს რეაქციის დროის წრფივ ფუნქციას. ( $t$ ;  $C_0 - C$ ) კოორდინატებში აგებული წრფის დახრილობიდან ადვილად განისაზღვრება ნულოვანი რიგის მქონე პროცესის სიჩქარის  $k$  მუდმივა (იხ. №4 ნახაზი).

ნულოვანი კინეტიკური რიგით ხასიათდება ზოგიერთი ჰეტეროგენული გარდაქმნა; მაგალითად, ამიაკის კატალიზური დაშლა მეტალური პლატინის ზედაპირზე ზომიერი წნევის პირობებში.





ნახაზი 4.

### პირველი რიგის რეაქცია

თუ რეაქციის კინეტიკური რიგი შეადგენს 1-ს, მაშინ (9) გამოსახულების თანახმად, ამ რეაქციის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია გამოსავალი ნივთიერების კონცენტრაციისა:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (15)$$

რეაქციის სიჩქარის ინტეგრალური განტოლების მისაღებად საჭიროა აღნიშნული დიფერენციალური განტოლების ამოხსნა. ცვლადების განცალკევებისა და ინტეგრირების შემდეგ გვექნება:

$$C^{-1}dC = -kdt;$$

$$\int C^{-1} dC = -k \int dt + Const;$$

$$\ln C = -kt + Const$$

საწყის პირობად კვლავ მივიღოთ: როდესაც  $t=0$ , მაშინ  $C=C_0$ . ამის გათვალისწინებით გვექნება:

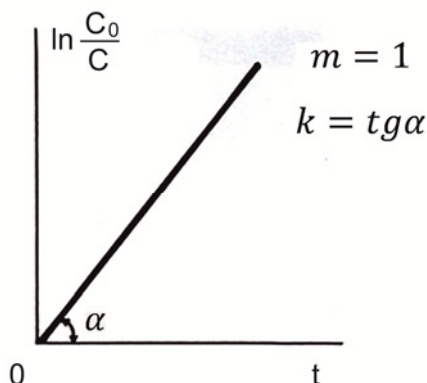
$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (16)$$

$$\ln (C_0/C) = kt \quad (17)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (18)$$

როგორც ვხედავთ, მოცემულ შემთხვევაში გამოსავალი ნივთიერების კონცენტრაცია წარმოადგენს რეაქციის დროის ექპონენტურად კლებად ფუნქციას.

(17) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ თუ სათანადო კინეტიკურ მონაცემებს გრაფიკულად წარმოვადგენთ კოორდინატებში  $(t, \ln(C_0/C))$ , მაშინ მიღებული წრფის დახრილობიდან გამოითვლება რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (იხ. № 5 ნახაზი).



ნახაზი 5.

ამავე ფორმულის საფუძველზე, რეაგენტის ნახევრადგარდაქმნის დრო შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (19)$$

ჩანს, რომ პირველი რიგის რეაქციების შემთხვევაში  $\tau_{1/2}$  არ არის დამოკიდებული რეაგენტის საწყის კონცენტრაციაზე.

პირველი რიგის ქიმიურ პროცესებს წარმოადგენენ ისეთი ცნობილი რეაქციები, როგორებიცაა ლერწმის შაქრის ინვერსია (საქაროზის შიდროლიზი), არამდგრადი ნუკლიდების რადიოაქტიური დაშლა და სხვ.

## მეორე რიგის რეაქციები

მეორე რიგის რეაქციები შეიძლება დავყოთ ორ ჯგუფად:

**I ჯგუფი:** რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ ერთი მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციაზე. ასეთ შემთხვევაში რეაქციის კინეტიკური განტოლება შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\omega = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (20)$$

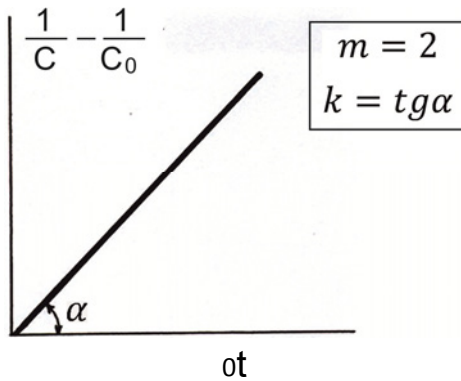
რეაქციის სიჩქარის ინტეგრალური განტოლების მისაღებად საჭიროა ამ გამოსახულების ინტეგრირება. მეორე მხრივ, შეგვიძლია ვისარგებლოთ ზოგადი ინტეგრალური (10) ფორმულით. მასში  $m = 2$  მნიშვნელობის გათვალისწინებით გვექნება:

$$\left(\frac{1}{c}\right) - \left(\frac{1}{c_0}\right) = kt \quad (21)$$

საიდანაც,

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 kt} \quad (22)$$

(21) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ მოცემულ შემთხვევაში ქიმიური რეაგენტის მოლური კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდე წარმოადგენს რეაქციის დროის წრფივ ფუნქციას. შესაბამის კოორდინატებში აგებული წრფის დახრილობიდან შეიძლება განისაზღვროს რეაქციის სიჩქარის  $k$  მუდმივა (იხილე № 6 ნახაზი).



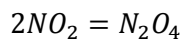
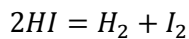
ნახაზი 6.

(11) და (21) გამოსახულებებიდან ადვილად ჩაინერება ნახევრადგარდაქმნის დროის გამოსახულება:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k} \quad (23)$$

როგორც ვხედავთ, მეორე რიგის რეაქციათა I ჯგუფისათვის რეაგენტის ნახევრადგარდაქმნის დრო უკუპროპორციულია რეაქციის სიჩქარის მუდმივასა და რეაგენტის საწყისი კონცენტრაციის ნამრავლისა.

აღნიშნული ტიპის რეაქციათა კლასიკური მაგალითებია იოდწყალბადის დაშლისა და აზოტის (IV) ოქსიდის დიმერიზაციის პროცესები:



**II ჯგუფი.** რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია ორი სხვადასხვა მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციათა ნამრავლისა. ასეთ შემთხვევაში რეაქციის სტექიომეტრული და კინეტიკური განტოლებანი შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$A_1 + A_2 = \text{პროდუქტები}$$

$$\omega = k[A_1][A_2] \quad (24)$$

სადაც  $[A_1]$  და  $[A_2]$  წარმოადგენენ შესაბამის რეაგენტთა მოლურ კონცენტრაციებს. მივიღოთ საწყისი პირობა: როდესაც  $t=0$ , მაშინ  $[A]=[A]_0$  და  $[B]=[B]_0$ . ამ პირობის გათვალისწინება საბოლოოდ გვაძლევს შემდეგ ინტეგრალურ გამოსახულებას:

$$([A]_0 - [B]_0)kt = \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \quad (25)$$

(აქ იგულისხმება, რომ  $[A]_0 \neq [B]_0$ ).

(25) გამოსახულების დახმარებით ექსპერიმენტულ მონაცემთა სათანადო დამუშავების გზით შეიძლება განისაზღვროს რეაქციის სიჩქარის მუდმივა.

ამ ტიპის რეაქციათა წარმომადგენელია იოდწყალბადის სინთეზი, ორგანული ეთერების ჰიდროლიზი არანყალხსნარებში, მესამეული ალკილამინების ურთიერთქმედება ჰალოგენალკილებთან და სხვა.

### რეაქციის კინეტიკური რიგის განსაზღვრის ექსპერიმენტული მეთოდები

**(ა)** თავდაპირველად განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია ერთი რეაგენტის კონცენტრაციაზე:

$$\omega = k \cdot C^m \quad (26)$$

ასეთ შემთხვევაში რეაქციის  $m$  რიგის განსაზღვრის მეთოდები იყოფა ორ ჯგუფად – დიფერენციალურ და ინტეგრალურ მეთოდებად. დიფერენციალური მეთოდებით სარგებლობისას გამოიყენება (26) გამოსახულება, ხოლო ინტეგრალური მეთოდები კი ეყრდნობა (10) გამოსახულებისა და მისგან გამომდინარე სხვადასხვა ფორმულის გამოყენებას.

**დიფერენციალური მეთოდი** შემოთავაზებული იყო ვანტ-ჰოფის მიერ. ჩავწეროთ (26) გამოსახულება ორი სხვადასხვა კონცენტრაციის მიმართ:

$$\omega_1 = k \cdot C_1^m$$

$$\omega_2 = k \cdot C_2^m$$

აქ  $C_1$  და  $C_2$  შეიძლება იყოს ერთ კინეტიკურ მრუდზე დროის სხვადასხვა მომენტისათვის ათვლილი კონცენტრაციები, ანდა ორი განსხვავებული საწყისი კონცენტრაცია,  $\omega_1$  და  $\omega_2$  სიჩქარეები კი, განისაზღვრება ამ მრუდის (მრუდების) გრაფიკული დიფერენცირებით. მეორე გამოსახულება გავყოთ პირველზე და ავიღოთ ლოგარითმი; მივიღებთ:

$$m = \lg \left[ \frac{\omega_2}{\omega_1} \right] : \lg \left[ \frac{C_2}{C_1} \right] = \frac{\lg \omega_2 - \lg \omega_1}{\lg C_2 - \lg C_1} \quad (27)$$

მიღებული ფორმულის დახმარებით ადვილად განისაზღვრება რეაქციის  $m$  რიგი.

ვანტ-ჰოფის მეთოდს აქვს შესაბამისი „გრაფიკული სახესხვაობა“. გავალოგარითმოთ (26) ტოლობა:

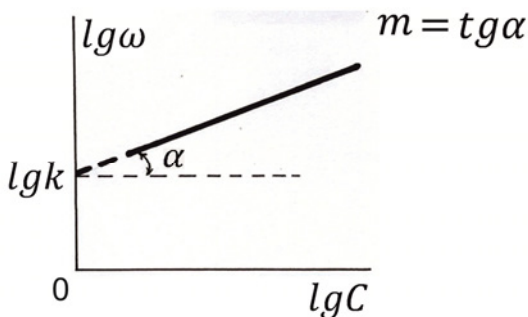
$$\lg \omega = \lg k + m \lg C \quad (28)$$

მიღებული გამოსახულება გვიჩვენებს, რომ თუ რეაქციის ჩატარების პირობები უცვლელია, მაშინ მისი სიჩქარის ლოგარითმი წარმოადგენს რეაგენტის კონცენტრაციის ლოგარითმის წრფივ ფუნქციას. შესაბამის კოორდინატებში აღებული გრაფიკის დახმარებით განისაზღვრება როგორც რეაქციის კინეტიკური რიგი, ისე სიჩქარის  $k$  მუდმივაც (იხილეთ №7 ნახაზი).



ი.პ.ვანტ-ჰოფი

(1852 – 1911)



ნახაზი 7.

**ინტეგრალურ მეთოდთა** ჯგუფს ძირითადად შეადგენენ ე.წ. შერჩევისა და ნახევრადგარდაქმნის დროის მეთოდები. **შერჩევის მეთოდი** მდგომარეობს შემდეგში: (10) განტოლებაში  $m$ - რიგისათვის შეარჩევენ რაიმე მნიშვნელობას. ამის შემდეგ, რეაგენტის ხარჯვის კინეტიკური მონაცემების მიხედვით, გამოითვლიან რეაქციის სიჩქარის  $k$  მუდმივას მნიშვნელობებს თითოეული  $t_i$ ;  $C_i$  წყვილისათვის ( $k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_N$ ). თუ მიღებული მნიშვნელობები საკმაოდ ახლოსაა ერთმანეთთან, მაშინ ჩაითვლება, რომ  $m$  რიგის მნიშვნელობა სწორად არის შერჩეული. წინააღმდეგ შემთხვევაში შეარჩევენ  $m$ -ის ახალ მნიშვნელობას და ზემოაღწერილ პროცედურას გაიმეორებენ. ასე გაგრძელდება მანამ, სანამ არ იქნება მოძებნილი  $m$ -ის ისეთი მნიშვნელობა, რომელიც უზრუნველყოფს გამოთვლილი  $k$ -ს რიცხვითი მნიშვნელობების ერთმანეთთან პრაქტიკულ თანხვედრას.

შერჩევის მეთოდსაც აქვს შესაბამისი „გრაფიკული სახესხვაობა“: კინეტიკური მონაცემების მიხედვით, აგებენ გრაფიკებს  $N \times N$  4–6 ნახაზებზე მითითებულ კოორდინატებში (შეიძლება სხვა კოორდინატების აღებაც, რომლებიც შეესაბამება  $m$ -ის ნილაღურ მნიშვნელობებს (10) განტოლებაში). რეაქციის კინეტიკურ რიგს ექნება ის მნიშვნელობა, რომლის შესაბამის კოორდინატებში აგებულ გრაფიკსაც ექნება წრფის სახე. ამ წრფის დახრილობიდან გამოითვლება სიჩქარის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა.

**ნახევრადგარდაქმნის დროის** მეთოდი ემყარება  $\tau_{1/2}$  პარამეტრის დამოკიდებულებას გამოსავალი ნივთიერების საწყის კონცენტრაციაზე. ჩავწეროთ (11) გამოსახულება რეაგენტის ორი სხვადასხვა საწყისი  $C'_0$  და  $C''_0$  კონცენტრაციების მიმართ (რეაქციის მიმდინარეობის პირობები უცვლელია), რომელთაც შეესაბამება ნახევრადგარდაქმნის დროის მნიშვნელობანი  $\tau'_{1/2}$  და  $\tau''_{1/2}$ . მიღებული გამოსახულებებიდან ერთი გავყოთ მეორეზე. შეკვეცის შემდეგ დაგვრჩება:

$$\frac{\tau'_{1/2}}{\tau''_{1/2}} = \left[ \frac{C'_0}{C''_0} \right]^{1-m} .$$

გალოგარიტმების შემდეგ მივიღებთ:

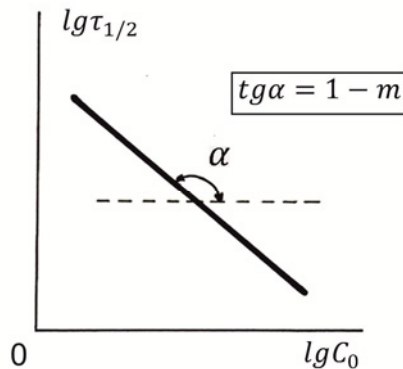
$$m = 1 + \lg \left[ \frac{\tau_{1/2}''}{\tau_{1/2}'} \right] : \lg \left[ \frac{C_0'}{C_0''} \right] \quad (29)$$

ამრიგად, თუ ექსპერიმენტულად დადგენილია რეაგენტის ნახევრადგარდაქმნის დროის მნიშვნელობანი ამ რეაგენტის ორი სხვადასხვა საწყისი კონცენტრაციისათვის, მაშინ (29) ფორმულის დახმარებით შეფასდება რეაქციის კინეტიკური რიგი  $m$ .

$\tau_{1/2}$  დროის დამოკიდებულება გამოსავალი ნივთიერების საწყის კონცენტრაციაზე შეიძლება შესწავლილ იქნეს გრაფიკულადაც. გავალოგარიტმოთ (11) გამოსახულება:

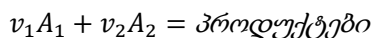
$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{1 - 2^{m-1}}{(1 - m)k} + (1 - m) \lg C_0 \quad (30)$$

მიღებული ფორმულიდან ჩანს, რომ მუდმივი ტემპერატურის პირობებში მოცემული რეაქციის შემთხვევაში  $\lg \tau_{1/2}$  წარმოადგენს  $\lg C_0$  სიდიდის წრფივ ფუნქციას. ამდენად, თუ დავადგენთ  $\tau_{1/2}$ -ის მნიშვნელობებს გამოსავალი ნივთიერების სხვადასხვა საწყისი კონცენტრაციისათვის და ავაგებთ გრაფიკს კოორდინატებში  $\lg C_0$ ;  $\lg \tau_{1/2}$ , მაშინ მიღებული წრფის დახრილობიდან განისაზღვრება რეაქციის კინეტიკური რიგის მნიშვნელობა (იხილე №8 ნახაზი)



ნახაზი 8.

(ბ) ახლა განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც ქიმიურ გარდაქმნაში მონაწილეობს რამდენიმე გამოსავალი ნივთიერება; მაგალითად, ორი რეაგენტი:



ჩავთვალოთ, რომ რეაქციის კინეტიკური განტოლება შემდეგია:

$$\omega = k_1^{m_1} C_2^{m_2} \quad (31)$$

ქიმიურ კინეტიკაში შემუშავებულია ე.წ. „იზოლაციისა“ და „სტექიომეტრულ თანაფარდობათა“ მეთოდები, რომელთა დახმარებითაც შესაძლებელია (გარკვეულ პირობებში) (32) განტოლების დაყვანა (26) გამოსახულებაზე, რომელშიც რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ ერთი რეაგენტის კონცენტრაციაზე.

**იზოლაციის მეთოდი** გულისხმობს ერთ–ერთი რეაგენტის რაოდენობასთან შედარებით დანარჩენი რეაგენტების დიდი სიჭარბით აღებას. ასეთ პირობებში უკმარი რეაგენტის სრულად დახარჯვის შემთხვევაშიც კი დანარჩენ მორეაგირე ნივთიერებათა რაოდენობები უმნიშვნელოდ შეიცვლება. ეს იმას ნიშნავს, რომ ამ უკანასკნელთა კონცენტრაციები იზოქორულ პირობებში თითქმის უცვლელი რჩება (პროცესი „იზოლირებულია“ მათი ზეგავლენისაგან) და რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ უკმარი რეაგენტის კონცენტრაციაზე.

დავუშვათ, ზემოაღნიშნულ შემთხვევაში  $A_1$  ნივთიერების რაოდენობასთან შედარებით  $A_2$  რეაგენტი აღებულია დიდი სიჭარბით:  $C_1 \ll C_2$ . ასეთ პირობებში  $C_2 \approx const$  და (31) განტოლებაში შეიძლება შემოვიტანოთ ემპირიული მუდმივა  $k^*$ :

$$k^* = k \cdot C_2^{m_2}$$

ამის გათვალისწინებით მივიღებთ:

$$\omega \approx k^* \cdot C_1^{m_1} \quad (32)$$

(32) განტოლების სახე იდენტურია (26) გამოსახულებისა. ეს იმას ნიშნავს, რომ  $A_1$  რეაგენტის მიმართ რეაქციის კერძო  $m_1$  რიგის განსაზღვრა შესაძლებელია ჩვენ მიერ უკვე აღწერილი დიფერენციალური ან ინტეგრალური მეთოდებით. თუ ამ პროცედურას ჩავატარებთ განმეორებით და უკმარ რეაგენტად ავიღებთ  $A_2$  ნივთიერებას, მაშინ შესაძლებელი გახდება რეაქციის კერძო კინეტიკური  $m_2$  რიგის დადგენაც ამ ნივთიერების მიმართ.

**სტექიომეტრული თანაფარდობის მეთოდით** სარგებლობისას გამოსავალ ნივთიერებათა სანყის კონცენტრაციებს იღებენ შესაბამისი სტექიომეტრული კოეფიციენტების პროპორციულად:

$$\frac{C_1^0}{C_2^0} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

ასეთ პირობებში რეაგენტების კონცენტრაციათა შორის სტექიომეტრული თანაფარდობა დაცული იქნება რეაქციის მიმდინარეობის ნებისმიერი მომენტისათვის:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

(33) თანაფარდობიდან გამომდინარეობს, რომ რეაქციის სიჩქარე შეიძლება განვიხილოთ, როგორც მხოლოდ  $C_1$  კონცენტრაციის ფუნქცია;



მართლაც,

$$C_2 = \left[ \frac{v_2}{v_1} \right] C_1$$

ამ ტოლობის ჩასმა (31) გამოსახულებაში მოგვცემს:

$$\omega = k \left[ \frac{v_2}{v_1} \right]^{m_2} \cdot C_1^{m_1+m_2} \quad (34)$$

მივიღოთ აღნიშვნა:

$$k' \equiv k \left[ \frac{v_2}{v_1} \right]^{m_2}$$

რომლის გათვალისწინება (34) ტოლობაში გვაძლევს:

$$\omega = k' \cdot C_1^{m_1+m_2} \quad (35)$$

როგორც ვხედავთ, (35) გამოსახულების სახე იდენტურია (26) ტოლობისა. ეს იმას ნიშნავს, რომ უკვე ცნობილი დიფერენციალური ან ინტეგრალური მეთოდის გამოყენებით შეგვიძლია განვსაზღვროთ რეაქციის საერთო კინეტიკური რიგი ( $m_1+m_2$ ).

### სავარჯიშოები:

**(1)** პირველი კინეტიკური რიგის მქონე ერთ-ერთი რეაქცია 35 წუთის განმავლობაში მიმდინარეობს 30 % -ით. როგორია რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობა ერთეულით „წმ<sup>-1</sup>“?

#### **ამოხსნა:**

35 წუთის შემდეგ რეაქციაში შეუსვლელი რჩება რეაგენტის საწყისი რაოდენობის 70 % . აქედან :

$$C = C_0 e^{-35 \cdot k} = 0,7 C_0 ; \quad -35 k = \ln 0,7 = -0,3567 ; \quad \text{ე.ი. } k = 0,3567 : 35 = 0,0102 \text{ (წთ}^{-1}\text{)} = 0,0102 : 60 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ (წმ}^{-1}\text{)}.$$

**(2)** კინეტიკური ექსპერიმენტის ჩატარების გზით შეისწავლეს აზოტის (II ) ოქსიდის აღდგენა წყალბადით 700 K ტემპერატურის პირობებში. მიღებული მონაცემები წარმოდგენილია ქვემოთ ცხრილში. შეადგინეთ რეაქციის კინეტიკური განტოლება და განსაზღვრეთ სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობა 700 K ტემპერატურისათვის.

| № | [NO],<br>მოლი . ლ <sup>-1</sup> | [H <sub>2</sub> ],<br>მოლი . ლ <sup>-1</sup> | ω,<br>მოლი . ლ <sup>-1</sup> . წმ <sup>-1</sup> |
|---|---------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1 | 0,0250                          | 0,010                                        | 2,4 . 10 <sup>-6</sup>                          |
| 2 | 0,0250                          | 0,005                                        | 1,2 . 10 <sup>-6</sup>                          |
| 3 | 0,0125                          | 0,010                                        | 0,6 . 10 <sup>-6</sup>                          |

პასუხი:  $\omega = k [NO]^2 [H_2]$ ,  $k = 0,38 \text{ ლ}^2 \cdot \text{მოლი}^{-2} \cdot \text{წმ}^{-1}$ .

## ლექცია №3

### რთულ რეაქციათა მათემატიკური კანონზომიერებანი

ზოგიერთი რთული ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობა ემორჩილება ჩვენ მიერ უკვე განხილულ მარტივ კანონზომიერებებს. მიუხედავად ამისა, ბევრი რთული ქიმიური პროცესის კინეტიკა ვერ აღინერება ზემოაღნიშნული კანონზომიერებებით და მოითხოვს ცალკე განხილვას.

### ელემენტარულ სტადიათა დამოუკიდებლობის პრინციპი

აღნიშნული პრინციპის თანახმად, სარეაქციო სისტემაში მიმდინარე ელემენტარული სტადიის სიჩქარის მუდმივა არ არის დამოკიდებული იმაზე, მიმდინარეობს თუ არა ამავე სისტემაში სხვა ელემენტარული რეაქციები.

ელემენტარულ სტადიათა დამოუკიდებლობის პრინციპი ირღვევა შემდეგ შემთხვევებში:

(ა) სტადიები მიმდინარეობს იმდენად დიდი სიჩქარით, რომ სარეაქციო სისტემაში დარღვეულია მოლეკულების სიჩქარეთა მიხედვით განაწილების მაქსიმალ-ბოლცმანისეული კანონი (წონასწორული განაწილება).

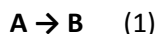
(ბ) რეაქციის პროდუქტები მნიშვნელოვნად ცვლიან სარეაქციო გარემოს თვისებებს (მაგალითად, ხსნარში მიმდინარე იონური რეაქციებისათვის).

შემდგომი მასალის გადმოცემისას ჩავთვალოთ, რომ ელემენტარულ სტადიათა დამოუკიდებლობის პრინციპი ძალაში რჩება

### შექცევადი რეაქციები

*შექცევადი ენოდება ისეთ რეაქციებს, რომლებიც ერთსა და იმავე პირობებში ერთდროულად მიმდინარეობენ როგორც პირდაპირი, ისე შებრუნებული მიმართულებებით.*

განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა – პირველი რიგის შექცევადი რეაქცია, რომელიც აღინერება შემდეგი კინეტიკური სქემით:



(1) და (2) სტადიების სიჩქარეთა მუდმივები აღვნიშნოთ  $k_1$  და  $k_2$  სიმბოლოებით. ჩავწეროთ **A** და **B** ნივთიერებათა ე.წ. **დაგროვების სიჩქარეები**, ანუ მათი წარმოქმნისა და ხარჯვის სიჩქარეთა ალგებრული ჯამი. (1) სტადიაზე **A** ნივთიერება იხარჯება, ხოლო **B** წარმოიქმნება, (2) სტადიაზე კი სურათი შებრუნებულია. ალგებრული ჯამის ჩანერისას იმ სტადიის სიჩქარე, რომელზედაც ხდება ნივთიერების გარდაქმნა, უნდა ავიღოთ „-“ ნიშნით, ხოლო იმ სტადიის სიჩქარე, რომელზედაც მიმდინარეობს ამ ნივთიერების წარმოქმნა, უნდა ავიღოთ “+” ნიშნით. ყოველივე ზემოთქმულის გათვალისწინებით დაგროვების სიჩქარეები შემდეგნაირად ჩაინერება ( $V=\text{const}$  პირობებისათვის):

$$\frac{d[A]}{dt} = -\omega_1 + \omega_2$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \omega_1 - \omega_2$$

აღნიშნულ ტოლობათა შეკრება მოგვცემს:

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} = \frac{d}{dt} [A + B] = 0$$

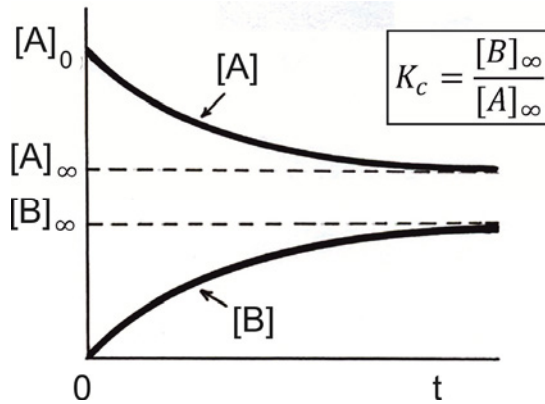
ე.ი.  $[A] + [B] = \text{const.}$

მიღებული გამოსახულება სამართლიანია პროცესის მიმდინარეობის ნებისმიერი მომენტისათვის და, ცხადია, საწყისი  $t=0$  მომენტისათვისაც. ამის გათვალისწინებით შეგვიძლია დავწეროთ:

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 \quad (36)$$

სადაც  $[A]_0$  და  $[B]_0$  წარმოადგენს შესაბამის ნივთიერებათა საწყის კონცენტრაციებს. (36) ტოლობა ასახავს რეაქციის მიმდინარეობისას **მატერიალური ბალანსის განტოლებას**.

თერმოდინამიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ნებისმიერი შექცევადი პროცესის საბოლოო მდგომარეობას წარმოადგენს წონასწორობა. წონასწორული მდგომარეობისკენ მისწრაფებისას **A** და **B** ნივთიერებათა შესაბამისი კინეტიკური მრუდები ნაჩვენებია №9 ნახაზზე. აქ  $[A]_\infty$  და  $[B]_\infty$  წარმოადგენს შესაბამის ნივთიერებათა საბოლოო წონასწორულ კონცენტრაციებს.



ნახაზი 9.

საკითხის მათემატიკური ანალიზი გვიჩვენებს, რომ პირველი რიგის შექცევადი რეაქციების შემთხვევაში **A** რეაგენტის კონცენტრაციის დროში ცვლილება აღინერება ექსპონენციალური ფუნქციით:

$$[A] - [A]_{\infty} = ([A]_0 - [A]_{\infty})e^{-(k_1+k_2)t} \quad (37)$$

ანუ:

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}} = (k_1 + k_2)t \quad (38)$$

როგორც ვხედავთ, თუ ექსპერიმენტულ მონაცემებს წარმოვადგენთ სათანადო კოორდინატებში, როგორც ეს ნაჩვენებია №10 ნახაზზე, მაშინ მიღებული წრფის დახრილობიდან განისაზღვრება ჯამი  $k_1+k_2$ . მეორე მხრივ, როდესაც სისტემაში მყარდება საბოლოო ნონასწორული მდგომარეობა, მაშინ **A** და **B** ნივთიერებათა კონცენტრაციები უცვლელი რჩება, ანუ მათი დაგროვების სიჩქარეები ნულს უტოლდება. ასეთ პირობებში, ზემოთქმულიდან გამომდინარე, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$(\omega_1)_{\infty} = (\omega_2)_{\infty}$$

ანუ:

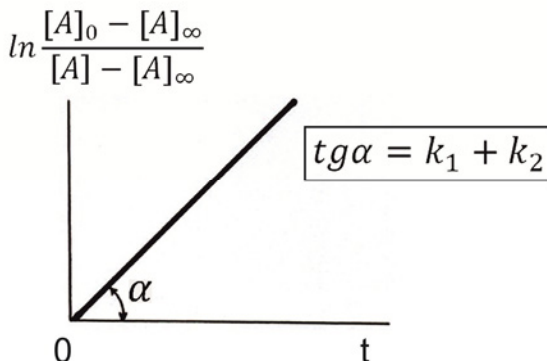
$$k_1[A]_{\infty} = k_2[B]_{\infty}$$

საიდანაც:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = K_c \quad (39)$$

მიღებული შედეგი გვიჩვენებს, რომ *შექცევადი პროცესის მიმდინარეობისას პირდაპირი და საპირისპირო რეაქციების სიჩქარეთა*

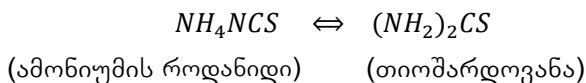
**მუდმივების ფარდობა უტოლდება პროცესის წონასწორობის  $K_c$  მუდმივას.** აღსანიშნავია, რომ ეს დასკვნა ზოგადია და შეიძლება მისი გავრცელება სხვა კინეტიკური რიგის მქონე შექცევადი პროცესების მიმართაც.



ნახაზი 10.

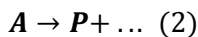
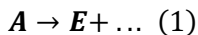
ამრიგად, ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება განისაზღვროს  $k_1$  და  $k_2$  მუდმივების ჯამი და ფარდობა (38) და (39) გამოსახულებების დახმარებით. აქედან გამომდინარე, ადვილად გამოითვლება ამ მუდმივების აბსოლუტური მნიშვნელობებიც.

პირველი რიგის შექცევად რეაქციებს მიეკუთვნებიან იზომერიზაციის პროცესები. მაგალითად,



### პარალელური რეაქციები

**თუ გამოსავალი ნივთიერებანი ერთსა და იმავე პირობებში ერთდროულად რეაგირებენ რამდენიმე მიმართულებით, მაშინ ასეთ ქიმიურ პროცესებს უწოდებენ პარალელურ რეაქციებს.** განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა – პირველი რიგის ორი პარალელური სტადია, რომელიც მიმდინარეობს იზოქორულ პირობებში:



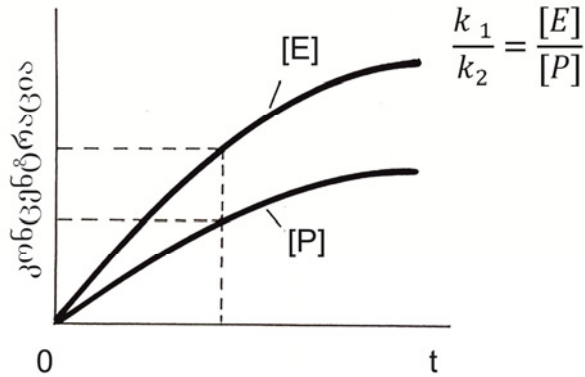
**E** და **P** პროდუქტების დაგროვების კინეტიკური მრუდები ნაჩვენებია №11 ნახაზზე.

ჩვენს შემთხვევაში  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{E}$  და  $\mathbf{P}$  ნივთიერებათა დაგროვების სიჩქარეები:

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = -\omega_1 - \omega_2 = -(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) [\mathbf{A}] \quad (40)$$

$$\frac{d[\mathbf{E}]}{dt} = \omega_1 = \mathbf{k}_1 [\mathbf{A}] \quad (41)$$

$$\frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = \omega_2 = \mathbf{k}_2 [\mathbf{A}] \quad (42)$$



ნახაზი 11.

აქ  $\mathbf{k}_1$  და  $\mathbf{k}_2$  წარმოადგენენ (1) და (2) სტადიების სიჩქარეთა მუდმივებს. (40)–(42) განტოლებათა შეკრებით მივიღებთ:

$$\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} + \frac{d[\mathbf{E}]}{dt} + \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = \frac{d}{dt}([\mathbf{A}] + [\mathbf{E}] + [\mathbf{P}]) = 0$$

ე.ი.

$$[\mathbf{A}] + [\mathbf{E}] + [\mathbf{P}] = \mathbf{const} .$$

გასაგებია, რომ მიღებული თანაფარდობა სამართლიანია პროცესის საწყისი მომენტისთვისაც, როდესაც  $t=0$ . ამის გათვალისწინებით შეგვიძლია დავწეროთ:

$$[\mathbf{A}] + [\mathbf{E}] + [\mathbf{P}] = [\mathbf{A}]_0 + [\mathbf{E}]_0 + [\mathbf{P}]_0$$

ეს გამოსახულება არის მატერიალური ბალანსის განტოლება. ხშირად  $[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{P}]_0 = 0$ , როგორც ეს ნაჩვენებია №11 ნახაზზე.

(40) გამოსახულების შედარება (15) განტოლებასთან გვარწმუნებს, რომ (40) გამოსახულება თავის სახით ემთხვევა I რიგის კინეტიკურ განტოლებას, რომელშიც  $k=k_1+k_2$ . ამის გამო ამ განტოლების ამონახსნს ექნება (17)–(18) გამოსახულებათა ანალოგიური სახე:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2)t \quad (43)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (44)$$

(43) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ თუ **A** რეაგენტის ხარჯვის კინეტიკურ მონაცემებს წარმოვადგენთ კოორდინატებში **t**;  $\ln [A]_0/[A]$  (იხ. №5 ნახაზი), მაშინ მიღებული წრფის დახრილობიდან განისაზღვრება ჯამი ( $k_1 + k_2$ ).

აღნიშნულ მუდმივათა ინდივიდუალური განსაზღვრისათვის (41) გამოსახულება შევაფარდოთ (42) ტოლობასთან:

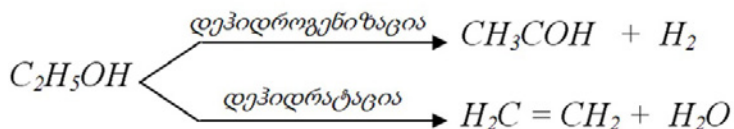
$$\frac{d[E]}{d[P]} = \frac{k_1}{k_2}, \text{ ანუ } : d[E] = \frac{k_1}{k_2} d[P]$$

ჩავთვალოთ, რომ პროცესის დასაწყისში **E** და **P** პროდუქტები სისტემაში არ გვაქვს, ე.ი.  $[E]_0 = [P]_0 = 0$ . მაშინ მიღებული გამოსახულების ინტეგრირების შემდეგ შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[E]}{[P]} \quad (45)$$

ეს თანაფარდობა სამართლიანი იქნება რეაქციის დაწყებიდან დროს ნებისმიერი მომენტისათვის. ამრიგად, რეაქციის პროდუქტების ანალიზით დროის რომელიმე მომენტისათვის ადვილად დავადგენთ  $k_1/k_2$  ფარდობას (იხ. №11 ნახაზი). რადგან ( $k_1+k_2$ ) ჯამიც განსაზღვრულია, ამდენად შესაძლებელია, გამოთვალოს სიჩქარეთა  $k_1$  და  $k_2$  მუდმივების აბსოლუტური მნიშვნელობები.

პარალელური რეაქციების მაგალითია ეთილის სპირტის დაშლა ზომიერი გახურების პირობებში:

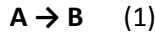




## თანამიმდევრული რეაქციები

თანამიმდევრული ენოდება რეაქციებს, თუ ერთ-ერთი მათგანის პროდუქტი წარმოადგენს მეორე რეაქციისათვის გამოსავალ ნივთიერებას.

განვიხილოთ უმარტივესი შემთხვევა – პირველი რიგის ორი თანამიმდევრული სტადია შუალედური **B** ნაწილაკის მონაწილეობით:



ჩავწეროთ **A**, **B** და **D** ნაწილაკთა დაგროვების სიჩქარეები:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\omega_1 = k_1[A] \quad (46)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \omega_1 - \omega_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad (47)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \omega_2 = k_2[B] \quad (48)$$

(46)-(48) განტოლებათა შეკრებით გვექნება:

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[D]}{dt} = \frac{d}{dt}([A] + [B] + [D]) = 0$$

ე.ი.  $[A] + [B] + [D] = \text{const.}$

მიღებული თანაფარდობა სამართლიანია პროცესის საწყისი მომენტისათვისაც. სიმარტივისათვის დაფუძვით, რომ რეაქციის დასაწყისში სარეაქციო სისტემაში გვაქვს მხოლოდ **A** რეაგენტი (ე.ი.  $[B]_0 = [D]_0 = 0$ ). ასეთ პირობებში მატერიალური ბალანსის გამოსახულება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$[A] + [B] + [D] = [A]_0 \quad (49)$$

(46) გამოსახულება წარმოადგენს პირველი რიგის რეაქციის კინეტიკურ განტოლებას და მისი ამონახსენი ჩაინერება (17) ტოლობის ანალოგიურად:

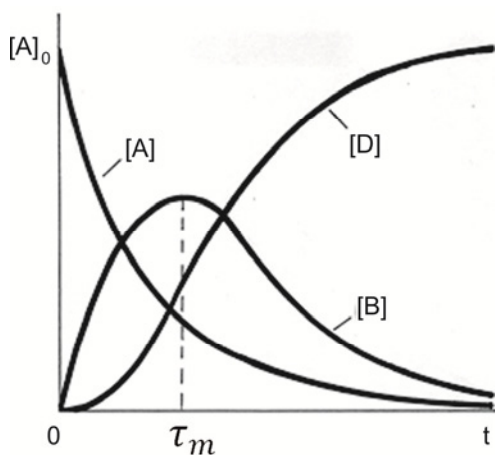
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt; \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}. \quad (50)$$

ამრიგად, თუ **A** – რეაგენტის ხარჯვის კინეტიკურ მონაცემებს წარმოვადგენთ გრაფიკულად კოორდინატებში (**t**;  $\ln[A]_0/[A]$ ), მაშინ მიღებული წრფის დახრილობიდან გამოითვლება  $k_1$  მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა (იხილე № 5 ნახაზი).

(46) და (47) დიფერენციალურ განტოლებათა ერთობლივი ამოხსნით (ზემოაღნიშნული საწყისი პირობის გათვალისწინებით) მივიღებთ ბი-ექსპონენციალურ გამოსახულებას, რომელიც აღწერს შუალედური **B** ნაწილაკის კონცენტრაციის ცვლილებას დროში:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (51)$$

აღნიშნული გამოსახულების შესაბამისი კინეტიკური მრუდი ნაჩვენებია №12 ნახაზზე. ჩანს, რომ რეაქციის მიმდინარეობისას შუალედური ნაწილაკის კონცენტრაცია ჯერ იზრდება, აღწევს მაქსიმუმს და შემდეგ თანდათან მცირდება 0-მდე (როდესაც  $t \rightarrow \infty$ ).



ნახაზი 12.

განვსაზღვროთ დროის ის მომენტი  $\tau_m$ , როდესაც **[B]** აღწევს მაქსიმუმს. ამისათვის საჭიროა გამოვიყენოთ ფუნქციის ექსტრემუმის პირობა: (51) გამოსახულება გავანარმოოთ  $t$  დროის მიმართ და წარმოებული გავუტოლოთ ნულს. მიღებული განტოლების ამოხსნით განისაზღვრება  $\tau_m$  სიდიდე:

$$\tau_m = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}. \quad (52)$$

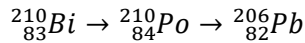
როგორც ვხედავთ, მოცემულ შემთხვევაში  $\tau_m$  პარამეტრის მნიშვნელობა დამოკიდებულია  $k_1$  და  $k_2$  მუდმივებზე და არ არის დამოკიდებული რეაგენტის საწყის  $[A]_0$  კონცენტრაციაზე.

რაც შეეხება  $k_2$  მუდმივას, მისი მნიშვნელობის დასადგენად შეიძლება ვისარგებლოთ (47) გამოსახულებით. როდესაც  $t = \tau_m$ , მაშინ  $d[B]/dt = 0$ . ამის გათვალისწინებით მივიღებთ:

$$k_1[A]_{tm} = k_2[B]_{max}, \quad (53)$$

სადაც  $[A]_{tm}$  წარმოადგენს  $A$  რეაგენტის კონცენტრაციას  $T_m$  მომენტისათვის, ხოლო  $[B]_{max}$  ნაწილაკების მაქსიმალურ კონცენტრაციას. რადგან  $k_1$  მნიშვნელობა უკვე განსაზღვრულია (იხ. ზემოთ), ამდენად (53) თანაფარდობიდან ადვილად გამოითვლება  $k_2$  მუდმივა.

აღნიშნული ტიპის რეაქციათა კლასიკური მაგალითია არამდგრადი ნუკლიდების რადიოაქტიურ გარდაქმნათა თანამიმდევრობა; მაგალითად:

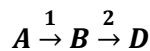


\* \* \*

ჩვენ გავეცანით რთულ რეაქციათა მხოლოდ უმარტივეს შემთხვევებს. ბევრი ქიმიური პროცესის კინეტიკური სქემა იმდენად რთულია, რომ შესაბამის დიფერენციალურ განტოლებათა სისტემის ამოხსნა მოითხოვს გამოთვლით ტექნიკას. ზოგიერთ შემთხვევაში ასეთი სისტემის მიახლოებითი ამოხსნისათვის სარგებლობენ ე.წ. „კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციათა“ მეთოდით, რომელიც შემოთავაზებული იყო მ. ბოდენშტაინის მიერ. ამ მეთოდით სარგებლობა შესაძლებელია მაშინ, როდესაც რთული რეაქციის შუალედურ ნაწილაკებს წარმოადგენენ მაღალი რეაქციის უნარის მქონე ატომები, რადიკალები ან იონები.

### კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციათა ბოდენშტაინის მეთოდი

დავუბრუნდეთ ჩვენ მიერ უკვე განხილულ თანამიმდევრულ რეაქციათა უმარტივეს კინეტიკურ სქემას:



როგორც ვნახეთ, ამ სქემის მიხედვით შუალედურ  $B$  ნაწილაკთა კონცენტრაციის დროში ცვლილება აღინერება (51) გამოსახულებით.

დავუშვათ,  $B$  წარმოადგენს მაღალი რეაქციის უნარის მქონე ქიმიურ ნაწილაკს, რომელიც  $A$  რეაგენტიდან ძნელად წარმოიქმნება, მაგრამ ადვილად გარდაიქმნება. კინეტიკის თვალსაზრისით ეს იმას ნიშნავს, რომ  $k_1 \ll k_2$ . აქედან ვიღებთ:

$$-k_1 t \gg -k_2 t, e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t} \quad (55)$$

ამ უტოლობათა გათვალისწინება (51) გამოსახულებაში გვაძლევს:

$$[B] \approx \frac{k_1[A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2} = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

ანუ:

$$k_1[A] \approx k_2[B]. \quad (56)$$

((56) ტოლობის ჩანერისას ვისარგებლეთ (50) ფორმულით.

მიღებული გამოსახულების გათვალისწინება **B** ნაწილაკის დაგროვების სიჩქარის (47) განტოლებაში გვაძლევს:  $d[B]/dt \approx 0$ . როგორც ვხედავთ,  $k_1 \ll k_2$  პირობებში ნაწილაკის ხარჯვის სიჩქარე პრაქტიკულად აკომპენსირებს მისივე წარმოქმნის სიჩქარეს:  $\omega_2 \approx \omega_1$ . ამის შედეგად სარეაქციო სისტემაში მყარდება **თითქმის სტაციონარული** (ანუ კვაზისტაციონარული) მდგომარეობა, როდესაც  $d[B]/dt \approx 0$ . ასეთ ვითარებაში **B** ნაწილაკთა კონცენტრაცია გამოითვლება მარტივი ალგებრული განტოლების ამოხსნით:

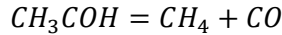
$$k_2[B]_{\text{სტ}} \approx k_1[A]; \quad [B]_{\text{სტ}} \approx \frac{k_1}{k_2}[A].$$

იმის გამო, რომ  $k_1 \ll k_2$ , (56) ტოლობიდან ვიღებთ -  $[B] \ll [A]$ . ეს იმას ნიშნავს, რომ ძლიერ აქტიური შუალედური ნაწილაკები სარეაქციო სისტემაში გროვდება მეტად მცირე რაოდენობით და მათი კონცენტრაცია გაცილებით ნაკლებია გამოსავალი რეაგენტის კონცენტრაციაზე. ყოველივე ზემოთქმული სამართლიანია არა მარტო უმარტივესი პირველი რიგის სტადიებისათვის, არამედ ბევრი რთული რეაქციისათვისაც, სადაც შუალედური ნაწილაკები გამოირჩევიან მაღალი რეაქციის უნარით.

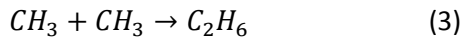
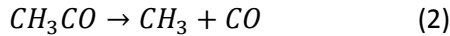
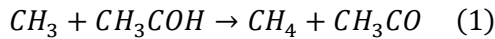
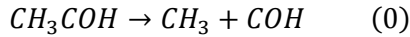
დასკვნის სახით შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ ბოდენშტაინის მეთოდის ძირითადი არსი:

*თუ რთული რეაქციის შუალედური ნაწილაკები ხასიათდება მაღალი ქიმიური აქტიურობით, მაშინ რეაქციის დაწყებიდან დროის მცირე მონაკვეთში სისტემაში მყარდება კვაზისტაციონარული რეჟიმი, რომლის პირობებშიც ამ ნაწილაკთა ხარჯვის სიჩქარე პრაქტიკულად აკომპენსირებს მათივე წარმოქმნის სიჩქარეს. ამის შედეგად აღნიშნულ ნაწილაკთა კონცენტრაცია რჩება თითქმის სტაციონარული პროცესის დამთავრებამდე. ამასთან, ნაწილაკთა კვაზისტაციონარული კონცენტრაცია გაცილებით ნაკლებია გამოსავალ რეაგენტთა კონცენტრაციაზე. ასეთ პირობებში დიფერენციალურ განტოლებათა სისტემა, რომელიც აღწერს აქტიურ შუალედურ ნაწილაკთა დაგროვებას, შეიძლება შეიცვალოს ალგებრული განტოლებებით, რითაც მნიშვნელოვნად მარტივდება მათი ამოხსნის პროცედურა. ამის შედეგად შესაძლებელი ხდება, ჩაინეროს გამოსავალ ნივთიერებათა ხარჯვის ან პროდუქტების წარმოქმნის კვაზისტაციონარული სიჩქარეები.*

აღნიშნული მეთოდის გამოყენების საილუსტრაციოდ განვიხილოთ აცეტალდეჰიდის დაშლის რეაქცია ზომიერი ტემპერატურის პირობებში:



ამ პროცესის კინეტიკური მექანიზმი მოიცავს შემდეგ ძირითად სტადიებს:



კვაზისტაციონარული რეჟიმის პირობებისათვის ჩავწეროთ  $CH_3$  და  $CH_3CO$  რადიკალთა დაგროვების სიჩქარეები და გაგუტოლოთ ნულს:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = \omega_0 - \omega_1 + \omega_2 - 2\omega_3 \approx 0$$

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \approx 0$$

აქ  $\omega_0 + \omega_3$  წარმოადგენს შესაბამის სტადიათა სიჩქარეებს.

ზემოაღნიშნულ ტოლობათა შეჯამებით მივიღებთ:

$$\omega_0 - 2\omega_3 = 0$$

ანუ:

$$k_0[CH_3COH] = 2k_3[CH_3]^2$$

მიღებული გამოსახულებიდან განვსაზღვროთ მეთილის რადიკალის კვაზისტაციონარული კონცენტრაცია სისტემაში:

$$[CH_3] = \left[ \frac{k_0[CH_3COH]}{2k_3} \right]^{1/2}$$

აქედან გამომდინარე, ადვილად ჩაინერება ერთ-ერთი პროდუქტის – მეთანის წარმოქმნის კვაზისტაციონარული სიჩქარე:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \omega_1 = k_1[CH_3][CH_3COH] \approx k_1 \left( \frac{k_0}{2k_3} \right)^{1/2} [CH_3COH]^{3/2}$$

როგორც ვხედავთ, რეაქციის წარმოდგენილი მექანიზმის მიხედვით, პროცესის კინეტიკური რიგი გამოსავალი ნივთიერების მიმართ უნდა იყოს 3/2. ექსპერიმენტული მონაცემები ადასტურებს ასეთ შედეგს.



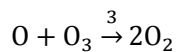
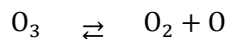
მ. ბოდენშტაინი

(1871 – 1942)

### სავარჯიშოები:

(1) ოზონის დაშლის რეაქციის ( $2O_3 = 3O_2$ ) კინეტიკური განტოლება შემდეგია:

$\omega = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$ , სადაც  $k$  პროპორციულობის კოეფიციენტია. ბოდენშტაინის მეთოდის გამოყენებით აჩვენეთ, რომ ამ განტოლების მიღება შესაძლებელია შემდეგი კინეტიკური მექანიზმის საფუძველზე:



### ამოხსნა:

ჩავწეროთ დაგროვების სიჩქარე ჟანგბადის ატომებისათვის და გავუტოლოთ იგი ნულს:

$$\frac{d[O]}{dt} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 = k_1[O_3] - k_2[O][O_2] - k_3[O][O_3] \approx 0.$$

აქედან ვიღებთ:

$$[O]_{\text{სტ}} \approx \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}.$$

რეაქციის სიჩქარე შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\omega = \omega_3 = 2k_3[O]_{\text{სტ}}[O_3] \approx \frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$$

თუ  $k_3[O_3] \ll k_2[O_2]$ , მაშინ გვრჩება:  $\omega \approx 2 \left( \frac{k_1k_3}{k_2} \right) \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$ .

**(2)** პირველი რიგის ორი თანამიმდევრული პროცესის მიმდინარეობისას შუალედური ნაწილაკის კონცენტრაციის ცვლილება აღინერება შემდეგი გამოსახულებით (დრო გამოსახულია წუთებით):

$$[B] = 0.15(e^{-0.1t} - e^{-0.2t}), \text{ მმოლი. ლ}^{-1}.$$

განსაზღვრეთ შუალედური ნაწილაკის მაქსიმალური კონცენტრაციის მიღწევის დრო.

პასუხი: 6,93 წუთი = 415,8 წმ.

## ლექცია №4

### რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

ჩვენ განვიხილავთ მუდმივი მოცულობის მქონე დახშულ სარეაქციო სისტემას, რომელშიც მიმდინარე ქიმიური გარდაქმნის სიჩქარე აღინერება (8) განტოლებით. ასეთ პირობებში რეაქციის სიჩქარის ცვლილება ტემპერატურის მიმართ განპირობებულია სიჩქარის  $k$  მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულებით. აქედან გამომდინარე, განვიხილოთ რეაქციის სიჩქარის მუდმივა, როგორც ტემპერატურის ფუნქცია  $k(T)$ .

### რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი

საზოგადოდ, ტემპერატურის მატებისას ქიმიური რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (შესაბამისად, რეაქციის სიჩქარეც) მნიშვნელოვნად იზრდება. გამონაკლისს შეადგენს ე.წ. ტრიმოლეკულური პროცესები (მათ მოგვიანებით გავეცნობით), რომელთა სიჩქარეც მცირდება ტემპერატურის მატებისას, ანდა თითქმის უცვლელი რჩება.

ტემპერატურის ვიწრო ინტერვალში (რამდენიმე ათეული გრადუსი) რეაქციის სიჩქარეზე ტემპერატურის გავლენა შეიძლება მიახლოებით დავახასიათოთ ე.წ. **რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტით  $\gamma_T$** . ეს უკანასკნელი გვიჩვენებს იმას, თუ რამდენჯერ იზრდება რეაქციის სიჩქარის მუდმივა მორეაგირე ნივთიერებათა ტემპერატურის  $10^\circ$ -ით მატებისას :

$$\gamma_T = \frac{k(T+10)}{k(T)} \quad (57)$$

თუ  $\gamma_T = \text{const}$ , მაშინ განმარტებიდან გამომდინარეობს შემდეგი: როდესაც ტემპერატურას ვზრდით არითმეტიკული პროგრესიის მიხედვით, მაშინ რეაქციის სიჩქარის მუდმივა იმატებს გეომეტრიული პროგრესიის შესაბამისად. გეომეტრიული პროგრესიის კანონზომიერებიდან გამომდინარე, შეიძლება ჩავწეროთ ორი სხვადასხვა ტემპერატურის შესაბამისი  $k$ -ს მნიშვნელობათა შეფარდება:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \gamma_T^{(T_2-T_1)/10} \quad (58)$$

ვანტ-ჰოფის წესის თანახმად, ქიმიურ რეაგენტთა ტემპერატურის მატება  $10^\circ$ -ით იწვევს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ზრდას 2-4 ჯერ, ე.ი.



$\gamma_T=2\div 4$ . ხსნარებსა და აირად ფაზაში მიმდინარე ბევრი რეაქციისათვის ეს წესი (ისევე, როგორც (58) ფორმულა) სამართლიანია მხოლოდ ვინრო ტემპერატურული ინტერვალისათვის ზომიერი ტემპერატურების პირობებში. ტემპერატურათა ფართო ინტერვალისათვის აღნიშნული კანონზომიერებანი ადეკვატურად ვეღარ აღწერენ რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას.

რეაქციის სიჩქარის გაზრდა  $2\div 4$ -ჯერ ტემპერატურის  $10^\circ$ -ით მატებისას არ შეიძლება აიხსნას მორეაგირე ნივთიერებათა ნაწილაკების სითბური მოძრაობის საშუალო სიჩქარის მომატებით. გაზების კინეტიკური თეორიიდან გამომდინარეობს, რომ ტემპერატურის  $10^\circ$ -ით გაზრდა იწვევს მოლეკულების სითბური მოძრაობის საშუალო სიჩქარის მატებას მხოლოდ რამდენიმე პროცენტით. გასაგებია, რომ ასეთი უმნიშვნელო ზრდა ვერ იქნება რეაქციის სიჩქარის  $2-4$  ჯერ მატების მიზეზი.

ტემპერატურული  $\gamma_T$ -კოეფიციენტის მაღალ მნიშვნელობათა ახსნა შესაძლებელია აქტიურ დაჯახებათა არენიუსის თეორიის საფუძველზე. ამასთან, არენიუსის განტოლება დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით აღწერს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ტემპერატურულ დამოკიდებულებას ტემპერატურათა ფართო ინტერვალში.

### არენიუსის აქტიურ დაჯახებათა თეორია

განვიხილოთ მუდმივი მოცულობის მქონე დახშული სისტემა, რომელშიც იმყოფებიან  $C$  კონცენტრაციის მქონე მორეაგირე ნივთიერების მოლეკულები. არენიუსის მიხედვით, ამ მოლეკულათა უმრავლესობა ხასიათდება მცირე საშუალო ენერგიით  $U$ , რის გამოც მათ შეიძლება ვუნოდოთ არააქტიური ან „ნორმალური“ მოლეკულები. მათი კონცენტრაცია აღვნიშნოთ  $C_n$  სიმბოლოთი.

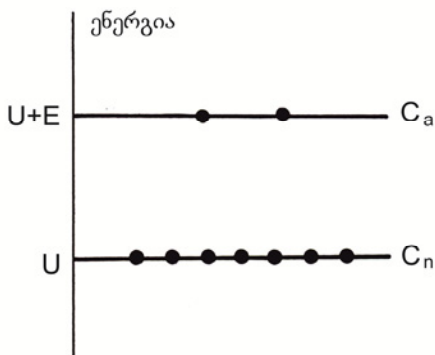
გარდა ნორმალურისა, სარეაქციო სისტემაში მცირე რაოდენობით იმყოფებიან ე.წ. „აქტიური მოლეკულები“, რომლებიც ხასიათდებიან ჭარბი ენერგიით და მათი საშუალო ენერგია შეიძლება გამოვსახოთ როგორც „ $U+E$ “. აქტიურ მოლეკულათა კონცენტრაცია აღვნიშნოთ  $C_a$  სიმბოლოთი გასაგებია, რომ

$$C = C_n + C_a \quad (59)$$

არენიუსმა დაუშვა, რომ მორეაგირე ნივთიერების „ნორმალურ“ და „აქტიურ“ მოლეკულებს შორის დამყარებულია გარკვეული **სტატისტიკური წონასწორობა**, რომელიც პრაქტიკულად არ ირღვევა რეაქციის მიმდინარეობისას. ეს წონასწორობა შემდეგნაირად შეიძლება ჩაინეროს:

$$\text{ნორმალური მოლეკულები} \leftrightarrow \text{აქტიური მოლეკულები} - E.$$

მოცემულ შემთხვევაში ენერგიის  $E$ -სიჭარბეს შეიძლება ვუნოდოთ აქტივაციის სითბო (იხ  $N\div 13$  ნახაზი).



ნახაზი 13.

(59) ფორმულის დახმარებით ჩავწეროთ აღნიშნული სტატისტიკური წონასწორობის მუდმივას გამოსახულება „მოქმედ მასათა“ კანონის საფუძველზე:

$$K^* = \frac{C_a}{C_n} = \frac{C_a}{C - C_a}$$

არენიუსის მიხედვით, მორეაგირე ნივთიერებაში აქტიურ მოლეკულათა შემცველობა ძალიან მცირეა, ამდენად,  $C_a \ll C$  და  $C - C_a \approx C$ . ამის გათვალისწინება გვაძლევს:

$$K^* \approx \frac{C_a}{C} \quad (60)$$

როგორც ვხედავთ,  $K^*$  მუდმივა პრაქტიკულად ახასიათებს ნივთიერებაში აქტიურ მოლეკულათა წილს. ზემოთქმულიდან ჩანს, რომ  $K^* \ll 1$ .

არენიუსის თანახმად, ქიმიურ გარდაქმნას განიცდიან მხოლოდ ქარბი ენერგიის მქონე აქტიური მოლეკულები. სიმარტივისათვის მივიჩნით, რომ რეაქცია ამის პირველი რიგის პროცესი, ე.ი. რეაქციის სიჩქარე პროპორციულია აქტიურ მოლეკულათა კონცენტრაციის პირველი ხარისხისა:

$$\omega = \alpha C_a \approx \alpha K^* C = kC. \quad (61)$$

მიღებულ გამოსახულებაში პროპორციულობის  $\alpha$  კოეფიციენტი არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე, ამასთან,  $\alpha K^*$  ნამრავლი ფაქტობრივად წარმოადგენს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას (იხილეთ (15) ფორმულა):

$$k = \alpha K^* .$$

გავალოგარითმით და გავანარმოთ ეს ტოლობა ტემპერატურის მიმართ :

$$\ln k = \ln \alpha + \ln K^* .$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln \alpha}{dT} + \frac{d \ln K^*}{dT}$$

რადგან  $\alpha$  კოეფიციენტი არ იცვლება ტემპერატურის მიმართ, ამიტომ  $d \ln \alpha / dT = 0$  და გვრჩება:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K^*}{dT} \quad (62)$$

თერმოდინამიკის კურსში განხილული ვანტ-ჰოფის იზოქორის განტოლების საფუძველზე, მოცემულ შემთხვევაში შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

ამ ტოლობის გათვალისწინებით (62) ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}} \quad (63)$$

(63) გამოსახულება წარმოადგენს არენიუსის განტოლების დიფერენციალურ ფორმას. შევნიშნავთ, რომ იგი გამოიყენება არა მარტო პირველი რიგის, არამედ, სხვა კინეტიკური რიგის მქონე რეაქციების სიჩქარეთა მუდმივების ტემპერატურული დამოკიდებულების დასახასიათებლად.

როდესაც აქტივაციის  $E$  სითბო ტემპერატურის მიმართ უცვლელია, მაშინ (63) განტოლების ინტეგრირებით მივიღებთ:

$$\ln k = \frac{E}{R} \int (dT/T)^2 + \text{const} = -\frac{E}{RT} + \text{const}$$

ანუ:

$$k = e^{\text{const}} \cdot e^{-E/RT}$$

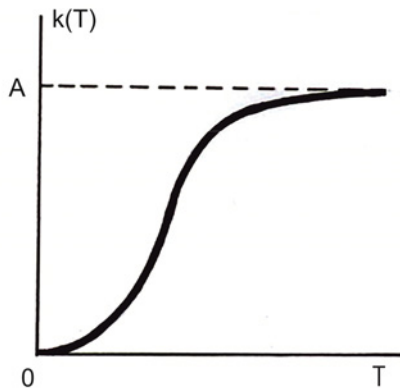
მივიღოთ აღნიშვნა:

$$A \equiv e^{\text{const}}$$

საბოლოოდ ვიღებთ:

$$\boxed{k = A \cdot e^{-E/RT}} \quad (64)$$

(64) გამოსახულება წარმოადგენს **არენიუსის განტოლების ინტეგრალურ ფორმას**. მასში შემავალ  $A$  პარამეტრს უწოდებენ **ექსპონენტის წინა მამრავლს** და იგი არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე. (64) განტოლების შესაბამისი გრაფიკი, რომელიც აღწერს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ტემპერატურულ დამოკიდებულებას არენიუსის განტოლების მიხედვით, ნაჩვენებია №14 ნახაზზე.



ნახაზი 14.

ამრიგად, რეაქციის სიჩქარის მუდმივა წარმოადგენს ტემპერატურის ექსპონენციალურად ზრდად ფუნქციას. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ,  $k$  მუდმივა პროპორციულია აქტიურ და ნორმალურ მოლეკულებს შორის დამყარებული სტატისტიკური წონასწორობის  $K^*$  მუდმივასი, ე. ი.  $k$  პროპორციულია სარეაქციო სისტემაში აქტიური მოლეკულების წილისა. აქედან შეიძლება დავასკვნათ: **ტემპერატურის მატებისას სწრაფად იზრდება სისტემაში აქტიური მოლეკულების შემცველობა, რაც განაპირობებს აქტიურ დაჯახებათა სიხშირისა და, შესაბამისად, რეაქციის სიჩქარის სწრაფ ექსპონენციალურ მატებას ტემპერატურის გაზრდისას.**

შეიძლება იმის ჩვენება, რომ არენიუსის განტოლებაში შემავალი ექსპონენტური მამრავლი პრაქტიკულად ახასიათებს აქტიურ მოლეკულათა წილს მორეაგირე სისტემაში:

$$K^* \approx \frac{C_a}{C} \approx e^{-E/RT}$$

თუ, მაგალითად,  $E \approx 15$  კკალ/მოლი, მაშინ „ოთახის“ (300K) ტემპერატურაზე აქტიურ მოლეკულათა წილი შეადგენს  $1,4 \cdot 10^{-11}$ ; 1000K ტემპერატურაზე აღნიშნული წილი მნიშვნელოვნად იზრდება და აღწევს  $5,5 \cdot 10^{-4}$ .

ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ ჩვენი მსჯელობა საკმაოდ მიახლოებითია. მიუხედავად ამისა, მიღებული შედეგები პრაქტიკულად ემთხვევა იმ ძირითად დასკვნებს, რომლებიც გამომდინარეობენ უფრო მკაცრი მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიიდან.

## აქტივაციის ენერგია

თანამედროვე ქიმიურ კინეტიკაში არენიუსის განტოლებაში შემავალ  $E$  პარამეტრს უწოდებენ *აქტივაციის ენერგიას*. ეს უკანასკნელი არის *ის მინიმალური ჭარბი ენერგია, რომელიც უნდა მიეწოდოს გამოსავალ ნივთიერებათა ნაწილაკებს (ერთ მოლზე გადაანგარიშებით), რათა მათ შეეძლოთ ქიმიურ გარდაქმნაში მონაწილეობის მიღება*. სხვა სიტყვებით, აქტივაციის ენერგია ახასიათებს იმ ენერგეტიკულ ბარიერს, რომელიც უნდა გადალახოს მორეაგირე სისტემამ ქიმიური აქტის განხორციელებისათვის.

აღნიშნული განმარტება სამართლიანია ელემენტარული რეაქციებისათვის. რთული რეაქციების შემთხვევაში ჯამური პროცესის ეფექტური აქტივაციის ენერგია წარმოადგენს ცალკეული ელემენტარული სტადიის აქტივაციის ენერგიათა გარკვეულ ფუნქციას. რთული რეაქციებისათვის აქტივაციის ეფექტური ენერგია არის ენერგეტიკული პარამეტრი არენიუსის განტოლებაში, რომელიც ახასიათებს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ფარდობით ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. ეს იმას ნიშნავს, რომ, *რაც მეტია  $E$ , მით უფრო სწრაფად იზრდება  $k$  ტემპერატურის მომატებისას, ე. ი. მით უფრო „მგრძნობიარეა“ რეაქციის სიჩქარე ტემპერატურის ცვლილების მიმართ*.

მეორე მხრივ, თუ რომელიმე ორი რეაქციის სიჩქარის მუდმივას აქვს ერთი და იგივე ექსპონენტის წინა  $A$  მამრავლი, მაგრამ სხვადასხვა აქტივაციის ენერგიები, მაშინ (64) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს, რომ მაღალი რიცხვითი მნიშვნელობა ექნება იმ მუდმივას, რომლის  $E$  - ენერგიაც უფრო დაბალია ( ე.ი. რომლის ენერგეტიკული ბარიერიც უფრო მცირეა ).

## აქტივაციის ენერგიის ექსპერიმენტული განსაზღვრა

აქტივაციის ენერგიის მიახლოებით შეფასებისათვის საკმარისია ორ ტემპერატურაზე რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობათა განსაზღვრა. ჩვენერთ არენიუსის (64) განტოლება რომელიმე  $T_1$  და  $T_2$  ტემპერატურების მიმართ:

$$k_{(T_1)} = A \cdot e^{-E/RT_1}$$

$$k_{(T_2)} = A \cdot e^{-E/RT_2}$$

მეორე გამოსახულება შევაფარდოთ პირველთან და ავიღოთ ლოგარითმი :

$$\ln \frac{k_{(T_2)}}{k_{(T_1)}} = \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

მიღებული ტოლობიდან ადვილად განისაზღვრება აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობა:

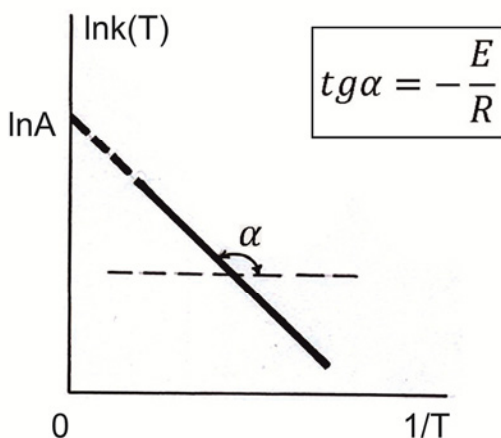
$$E = R \left[ \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right] \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)}. \quad (66)$$

აქტივაციის ენერჯიის ზუსტი ექსპერიმენტული განსაზღვრისათვის საჭიროა რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობათა დადგენა რამდენიმე ტემპერატურაზე (სასურველია - ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში). ჩვენერთ არენიუსის (64) განტოლება ლოგარითული ფორმით :

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}. \quad (67)$$

როგორც ვხედავთ, **რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ლოგარითმი წარმოადგენს რეაგენტთა აბსოლუტური ტემპერატურის შებრუნებული სიდიდის წრფევ ფუნქციას**. აქედან გამომდინარე, ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე აგებენ გრაფიკს ე.წ. არენიუსისეულ კოორდინატებში „ $1/T$ ;  $\ln k$ “. თუ მიღებული გრაფიკი წარმოადგენს წრფეს, მაშინ აბსცისთა ღერძის მიმართ მისი დახრილობის მიხედვით გამოითვლიან რეაქციის აქტივაციის ენერჯიას, ხოლო ორდინატთა ღერძზე ჩამოჭრილი მონაკვეთის მიხედვით დაადგენენ ექსპონენტის წინა მამრავლის რიცხვით მნიშვნელობას (იხილე №15 ნახაზი).

არსებული ექსპერიმენტული მონაცემები ცხადყოფს, რომ ქიმიურ რეაქციათა უმრავლესობისათვის აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობანი შეადგენს რამდენიმე ათეულ კილოჯოულს (რეაგენტის 1 მოლზე გადაანგარიშებით).



ნახაზი 15.



ს. არენიუსი

(1859 – 1937)

### სავარჯიშოები:

(1) შემუავებულ წყალხსნარში საქაროზას ჰიდროლიზი წარმოადგენს (ფსევდო) პირველი რიგის რეაქციას.  $25^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე ჰიდროლიზის სიჩქარის მუდმივა უტოლდება  $1,61 \cdot 10^{-4} \text{წმ}^{-1}$ , ხოლო  $40^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე -  $1,22 \cdot 10^{-3} \text{წმ}^{-1}$ . განსაზღვრეთ რეაქციის აქტივაციის ენერგია.

### ამოხსნა:

$$T_1 = 225 + 273 = 298(\text{K}), T_2 = 40 + 273 = 313(\text{K}) .$$

არენიუსის განტოლებიდან გვექნება:

$$E = R \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{k_2}{k_1} = 8.31 \left( \frac{298 \cdot 313}{313 - 298} \right) \ln \frac{12.2}{1.61} = 104788 \text{ (ჯ . მოლი}^{-1}\text{)} .$$

(2) ერთ-ერთი რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული კოეფიციენტი შეადგენს 3,5. ამ რეაქციის სიჩქარის მუდმივა  $15^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე უტოლდება  $0,2 \text{წმ}^{-1}$ . როგორი იქნება რეაქციის სიჩქარის მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა  $40^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე?

პასუხი:  $4,6 \text{წმ}^{-1}$  .

## ლექცია №5

### მოლეკულური კინეტიკა

ფენომენოლოგიური კინეტიკისაგან განსხვავებით, მოლეკულური ქიმიური კინეტიკის ერთ-ერთ უმთავრეს ამოცანას წარმოადგენს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას თეორიული გამოთვლა. ელემენტარული რეაქციის სიჩქარის მუდმივას განსაზღვრისათვის მოლეკულურ კინეტიკაში გამოიყენება ორი ძირითადი თეორიული მიდგომა: **(ა)** დაჯახებათა თეორია; **(ბ)** რეაქციების აბსოლუტურ სიჩქარეთა თეორია.

### დაჯახებათა თეორიის საფუძვლები

აღნიშნული თეორიებიდან უფრო მარტივია დაჯახებათა თეორია (უ. ლუისი, 1918 წ), რომელსაც დღემდე არ დაუკარგავს მნიშვნელობა. ამ თეორიის მიხედვით, *ელემენტარული ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება მორეაგირე ნივთიერებათა იმ ნაწილაკების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირით, რომელთაც გააჩნიათ საკმარისი ენერგია ქიმიური აქტის განხორციელებისათვის და, ამასთან, სათანადოდ არიან ორიენტირებული ერთმანეთის მიმართ* (ჩანს, რომ აღნიშნული თეორია უშუალოდ ეხმიანება არენიუსის აქტიურ დაჯახებათა თეორიას). *დაჯახებათა სიხშირის ცნების ქვეშ იგულისხმება ნაწილაკების იმ ურთიერთშეჯახებათა რიცხვი, რომლებიც ხორციელდებიან სარეაქციო სისტემის მოცულობის ერთეულში დროის ერთეულის განმავლობაში.*

როგორც ვხედავთ, დაჯახებათა თეორიის უპირველეს ამოცანას წარმოადგენს მორეაგირე ნაწილაკების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირის განსაზღვრა. ამ მიზნით ფართოდ გამოიყენება გაზების კინეტიკური თეორია, რომელმაც კლასიკური სახე მიიღო XIX საუკუნეში კლაუზიუსის, მაქსველისა და ბოლცმანის შრომებში. აღნიშნული თეორია ემყარება შემდეგ ძირითად დაშვებებს:

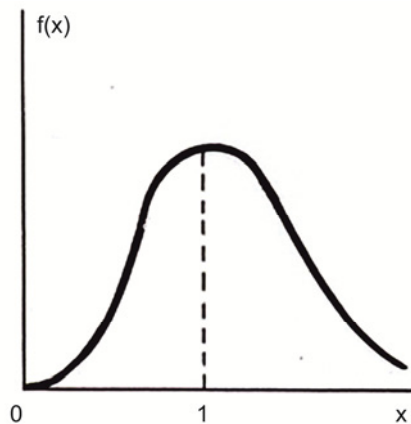
1. ყოველი ნივთიერების მოლეკულა წარმოადგენს გარკვეული რადიუსის მქონე ხისტ სფეროს.
2. აირად ფაზაში მოლეკულები მონაწილეობენ მხოლოდ მოუწესრიგებელ გადატანით მოძრაობაში.
3. მოლეკულები ერთმანეთთან ურთიერთქმედებენ მხოლოდ დაჯახების მომენტში. დაჯახებათა შორის ინტერვალში ისინი



მოძრაობენ წრფივად. მოლეკულებს გააჩნიათ მხოლოდ გადატანითი მოძრაობის კინეტიკური ენერგია.

4. მოლეკულურ სისტემაში დამყარებულია სითბური წონასწორობა. მოლეკულების განაწილება სიჩქარეებისა და ენერგიების მიხედვით აღინერება მაქსველისა და ბოლცმანის კლასიკური ფორმულებით.
5. ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობა არ არღვევს მოლეკულათა მაქსველ-ბოლცმანისეულ განაწილებას.

მოცემულ ტემპერატურაზე აირად სისტემაში მოლეკულები მოძრაობენ სხვადასხვა წრფივი  $u$  სიჩქარეებით. თუ შემოვიტანთ უგანზომილებო ფარდობითი  $x$  სიჩქარის ცნებას:  $x \equiv u/u_m$  ( $u_m$  არის სისტემაში ყველაზე სააღბათო სიჩქარე), მაშინ ე. წ. მოლეკულების განაწილების ფუნქცია  $f(x)$  შემდეგნაირად გამოისახება (იხილე №16 ნახაზი):



ნახაზი 16 .

$$f(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} \quad (68)$$

შინაარსის მიხედვით,  $f(x)$  პროპორციულია იმის ალბათობისა, რომ აირად სისტემაში ნებისმიერად შერჩეული მოლეკულის უგანზომილებო ფარდობით სიჩქარის მნიშვნელობა მოცემულ მომენტში იქნება  $x$  ნახაზიდან ჩანს, რომ მოლეკულათა ძალიან მცირე ნაწილს გააჩნია დაბალი ან მაღალი სიჩქარე. მოლეკულათა უმრავლესობა ხასიათდება სიჩქარის გარკვეული საშუალო მნიშვნელობებით.

მაქსველ-ბოლცმანის თეორიიდან გამომდინარეობს, რომ მოლეკულათა წრფივი სიჩქარის საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობა  $\bar{u}$  პროპორციულია გაზის აბსოლუტური ტემპერატურიდან აღებული კვადრატული ფესვისა:

$$\bar{u} = \left[ \frac{8kT}{\pi m} \right]^{1/2} \quad (69)$$

აქ  $m$  არის მოლეკულის მასა, ხოლო  $k$ -ბოლცმანის მუდმივა:

$k=1,38 \cdot 10^{-23}$  ჯოული·გრად $^{-1}$ .

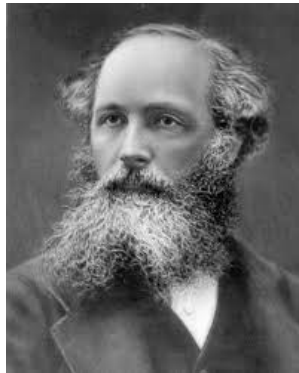
ქიმიური კინეტიკის თვალსაზრისით, მეტად მნიშვნელოვანია სისტემაში იმ მოლეკულათა წილის განსაზღვრა, რომელთა კინეტიკური ენერგია უტოლდება ან აღემატება გარკვეულ ზღვრულ  $\epsilon^*$  მნიშვნელობას. ასეთი „აქტიური“ მოლეკულების წილი გამოისახება ბოლცმანის ფორმულით:

$$\frac{C^*}{C} = e^{-\epsilon^*/kT}. \quad (70)$$

აქ  $C^*$  არის მოლეკულურ სისტემაში „აქტიური“ მოლეკულების კონცენტრაცია, ხოლო  $C$  - მოლეკულების საერთო კონცენტრაცია.

\* \* \*

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ დაჯახებათა კლასიკური თეორია არ ითვალისწინებს მოლეკულათა რეალურ სტრუქტურას, მათ შინაგან თავისუფლების ხარისხებს(გათვალისწინებული არ არის მოლეკულების ბრუნვითი და რხევითი მოძრაობები).



ჯ. მაქსველი  
(1831 – 1879)



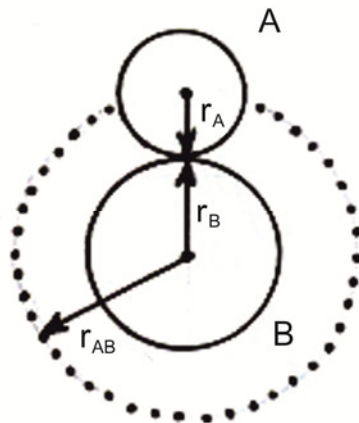
ლ. ბოლცმანი (1844 – 1906)

### დაჯახებათა კვეთა

განვიხილოთ **B** მოლეკულა, რომელიც ეჯახება **A** მოლეკულას. მათი ურთიერთშეჯახება ნიშნავს იმას, რომ მოლეკულათა ცენტრებს შორის მანძილი  $r_{A,B}$  უტოლდება მათი ე. წ. კინეტიკური რადიუსების ჯამს (იხილე №17 ნახაზი): აქ  $r_A$  და  $r_B$  წარმოადგენენ შესაბამისად **A** და **B** მოლეკულათა რადიუსებს.

**B** მოლეკულის გარშემო შემოვხაზოთ წრე, რომლის რადიუსიც შეადგენს  $r_{A,B}$ . აღნიშნული წრის ფართობს უწოდებენ **A** და **B** მოლეკულების დაჯახებათა კვეთას და მას ხშირად აღნიშნავენ  $\sigma_{A,B}$  სიმბოლოთი:

$$\sigma_{A,B} = \pi r_{A,B}^2 = \pi(r_A + r_B)^2 \quad (71)$$



ნახაზი 17.

გარკვეული მიახლოებით მოლეკულათა კინეტიკური რადიუსები და, შესაბამისად, მათი დაჯახებათა კვეთის სიდიდეები შეიძლება მუდმივ სიდიდეებად ჩაითვალოს.

### არაიდენტური ნაწილაკების ორმაგ დაჯახებათა სიხშირე

განვიხილოთ აირადფაზური მოლეკულური სისტემა, რომელიც შედგება **A** და **B** ტიპის მოლეკულებისგან. ჩვენი მიზანია, განვსაზღვროთ ამ მოლეკულების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირე სისტემის მოცულობის ერთეულზე გადაანგარიშებით, ანუ – მოცულობის ერთეულში დროის ერთეულის განმავლობაში **A** და **B** მოლეკულათა დაჯახებების რიცხვი. ეს უკანასკნელი აღვნიშნოთ  $Z_{A,B}$  სიმბოლოთი.

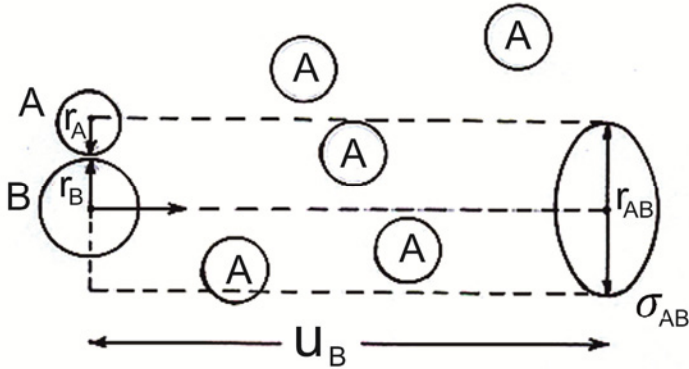
სიმარტივისათვის ჯერ-ჯერობით მივიღოთ, რომ **A** მოლეკულები უძრავია, ხოლო გადაადგილდებიან მხოლოდ **B** მოლეკულები. ამ უკანასკნელთა სითბური მოძრაობის საშუალო არითმეტიკული სიჩქარე ლაბორატორიულ სისტემაში (ე. ი. უძრავი დამკვირვებლის მიმართ) აღვნიშნოთ  $U_B$  სიმბოლოთი. (69) ფორმულის შესაბამისად გვექნება:

$$u_B = \left[ \frac{8kT}{\pi m_B} \right]^{1/2} \quad (72)$$

ფიზიკური შინაარსის მიხედვით,  $U_B$  განსაზღვრავს **B**-მოლეკულის მიერ დროის ერთეულში გავლილ გზას (მის საშუალო მნიშვნელობას).

**B** მოლეკულის ტრაექტორიის გარშემო სივრცეში პირობითად „ამოფქრათ“ წარმოსახვითი ცილინდრი, რომლის ფუძის ფართობია  $\sigma_{A,B}$ , ხოლო სიმაღლე -  $U_B$ . ამ ცილინდრის ღერძი ემთხვევა მოლეკულის ტრაექტორიას (იხილე №18 ნახაზი). სინამდვილეში **B** - მოლეკულა გადაადგილდება ტეხილი წრფის გასწვრივ, მაგრამ ჩვენი მსჯელობის საბოლოო შედეგისათვის ამ გარემოებას არსებითი მნიშვნელობა არა აქვს.

ადვილი მისახვედრია, რომ დროის ერთეულის განმავლობაში **B** მოლეკულა დაეჯახება მხოლოდ იმ **A** მოლეკულებს, რომელთა ცენტრებიც იმყოფება წარმოსახვითი ცილინდრის შიგნით (ე.ი. ამ ცენტრთა დაშორება ცილინდრის ღერძიდან ნაკლებია  $r_{A,B}$  სიდიდეზე). ეს იმას ნიშნავს, რომ **A** მოლეკულებთან ერთი **B** მოლეკულის დაჯახებათა რიცხვი (დროის ერთეულის განმავლობაში) ემთხვევა ცილინდრის შიგნით მყოფ **A** მოლეკულათა რიცხვს. ამ რიცხვის დასადგენად საჭიროა წარმოსახვითი ცილინდრის მოცულობა  $\sigma_{A,B} \cdot U_B$  გავამრავლოთ **A** მოლეკულათა კონცენტრაციაზე -  $C_A$ ; მივიღებთ:  $\sigma_{A,B} \cdot U_B \cdot C_A$ . თუ ამ სიდიდეს გადავამრავლებთ **B** მოლეკულების რიცხვზე სისტემის მოცულობის ერთეულში, ანუ **B** მოლეკულების კონცენტრაციაზე  $C_B$ , მაშინ მივიღებთ მოცულობის ერთეულში მყოფი ყველა **B** მოლეკულის უძრავ **A** მოლეკულებთან შეჯახებათა სიხშირეს  $-\sigma_{A,B} \cdot U_B \cdot C_A \cdot C_B$ .



ნახაზი 18.

იმისათვის, რომ გავითვალისწინოთ **A** მოლეკულათა მოძრაობა, საჭიროა ზემოთ მიღებულ ნამრავლში  $U_B$ - სიჩქარე შევცვალოთ **A** და **B** მოლეკულების ერთმანეთის მიმართ გადაადგილების საშუალო სიჩქარით; ეს უკანასკნელი აღვნიშნოთ  $u_{A,B}$  სიმბოლოთი. ამ მიზნით ათვლის სისტემა უნდა მოვათავსოთ რომელიმე **A** მოლეკულაზე. მოლეკულური ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ასეთ შემთხვევაში (72) გამოსახულებაში  $m_B$  მასა იცვლება **A** და **B** მოლეკულების დაყვანილი მასით  $m_{A,B}$ , სადაც

$$m_{A,B} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (73)$$

ამრიგად, **A** და **B** მოლეკულათა ურთიერთგადაადგილების სიჩქარე შეადგენს:

$$u_{A,B} = \left[ \frac{8kT}{\pi m_{A,B}} \right]^{1/2} \quad (74)$$

ამ შესწორების გათვალისწინებით, ყოველივე ზემოთქმულის საფუძველზე შეგვიძლია ჩავწეროთ სისტემის მოცულობის ერთეულში **A** და **B** მოლეკულების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირე:

$$Z_{A,B} = \sigma_{A,B} \cdot u_{A,B} \cdot C_A \cdot C_B \quad (75)$$

ამ გამოსახულებაში  $\sigma_{A,B} u_{A,B}$  ნამრავლს ხშირად აღნიშნავენ  $Z'_{A,B}$  სიმბოლოთი და მას უწოდებენ **A** და **B** მოლეკულების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირის ფაქტორს. (75) გამოსახულებიდან გამომდინარეობს მისი ფიზიკური არსი: იგი რიცხობრივად უტოლდება მოლეკულების დაჯახებათა სიხშირეს, როდესაც ამ მოლეკულათა კონცენტრაციები 1-ის ტოლია.

ამრიგად,

$$Z_{A,B} = Z_{A,B}^0 \cdot C_A \cdot C_B \quad (76)$$

სადაც

$$Z_{A,B}^0 \equiv \sigma_{A,B} \cdot u_{A,B} \quad (77)$$

(76) გამოსახულებაში (71), (73) და (74) ფორმულების ჩასმით, აგრეთვე მასში შემავალი ფიზიკური მუდმივების რიცხვითი მნიშვნელობების გათვალისწინებით მივიღებთ  $Z_{A,B}^0$  სიდიდის რიცხვითი მნიშვნელობის გამოსათვლელ შემდეგ ფორმულას:

$$Z_{A,B}^0 = 2.75 \cdot 10^{12} (r_A + r_B)^2 \left[ T \frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right]^{\frac{1}{2}}, \text{ სმ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1} \quad (78)$$

აქ  $M_A$  და  $M_B$  წარმოადგენენ **A** და **B** მოლეკულათა ფარდობით მოლეკულურ მასებს, ხოლო  $r_A$  და  $r_B$  კინეტიკური რადიუსები უნდა გამოსახოს ანგსტრემებით ( $\text{\AA}$ ). აღნიშნული ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ ოთახის ტემპერატურის პირობებში ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) აირად ფაზაში მყოფ მოლეკულათა უმრავლესობისათვის  $Z_{A,B}^0 \sim 10^{13} \div 10^{14} \text{ სმ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ , ანუ  $Z_{A,B}^0 \sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ ლ} \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ . უნდა აღინიშნოს, რომ უხეში მიახლოებით (78) ფორმულის გამოყენება შესაძლებელია თხევად ფაზაში მიმდინარე მოლეკულების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირის ფაქტორის შესაფასებლად.

### ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარე დაჯახებათა თეორიის მიხედვით

ბიმოლეკულური ქიმიური აქტი ხორციელდება ორი მორეაგირე ნაწილაკის უშუალო შეჯახებათა გზით. აქედან გასაგებია, რომ ბიმოლეკულური ელემენტარული რეაქციის სიჩქარე პროპორციული უნდა იყოს მორეაგირე ნაწილაკების ორმაგ დაჯახებათა  $Z_{A,B}$  სიხშირისა. ამ სიჩქარის განსაზღვრისას უნდა გავითვალისწინოთ ის გარემოებაც, რომ ნაწილაკთა ყოველ შეჯახებას არ მოსდევს ქიმიური აქტის განხორციელება (ანუ, დაჯახება შეიძლება იყოს დრეკადიც, რომელსაც არ მოჰყვება ქიმიური გარდაქმნა). თუ  $\alpha$  სიმბოლოთი აღვნიშნავთ იმის ალბათობას, რომ მორეაგირე ნაწილაკების პირველსავე ურთიერთშეჯახებას მოჰყვება ქიმიური გარდაქმნა, მაშინ ბიმოლეკულური პროცესის სიჩქარე შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\omega_{A,B} = \alpha \cdot Z_{A,B} \quad (79)$$

მორეაგირე ნაწილაკთა ისეთ დაჯახებებს, რომლებიც ინვევენ ქიმიურ გარდაქმნას, უწოდებენ „აქტიურ“ დაჯახებებს. დაჯახებათა თეორიის მიხედვით, ელემენტარული რეაქციის სიჩქარეს განსაზღვრავს მორეაგირე ნაწილთა არა საერთო, არამედ აქტიურ დაჯახებათა სიხშირე. გასაგებია,

რომ ეს უკანასკნელი ნაკლებია დაჯახებათა საერთო  $Z_{A,B}$  სიხშირეზე. ეს გამომდინარეობს (79) ფორმულიდანაც: იმის გამო, რომ ალბათობა  $0 < \alpha < 1$ , ამდენად აქტიურ დაჯახებათა სიხშირე  $\alpha Z_{A,B} < Z_{A,B}$ .

მორეაგირე ნაწილაკების ურთიერთშეჯახება აქტიური რომ იყოს, აუცილებელია შემდეგი ორი პირობის ერთდროული შესრულება:

1. შეჯახების მომენტში ნაწილაკები სათანადოდ უნდა იყვნენ ორიენტირებულნი ერთმანეთის მიმართ.
2. მორეაგირე ნაწილაკებს უნდა გააჩნდეთ კინეტიკური ენერჯიის აუცილებელი მინიმალური მარაგი, რომელიც საჭიროა ძველი ქიმიური ბმების დარღვევისათვის (გავიხსენოთ, რომ ასეთი პირობა გათვალისწინებული იყო არენიუსის თეორიულ შეხედულებებშიც).

დაჯახებაში მონაწილე ნაწილაკებისათვის ზემოაღნიშნულ პირობათა შესრულების ალბათობები აღვნიშნოთ შესაბამისად  $p$  და  $\alpha_1$  სიმბოლოებით. რადგან ქიმიური გარდაქმნისთვის აუცილებელია ორივე პირობის ერთდროული შესრულება, ალბათობათა თეორიის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ (79) გამოსახულებაში შემავალი საერთო ალბათობა  $\alpha$  წარმოადგენს  $p$  და  $\alpha_1$  ალბათობათა ნამრავლს:  $\alpha = p \cdot \alpha_1$ . ამის გათვალისწინებით (79) ფორმულა შემდეგნაირად ჩაიწერება:

$$\omega_{A,B} = P \cdot \alpha_1 \cdot Z_{A,B} \quad (80)$$

იმის ალბათობას, რომ ურთიერთდაჯახებისას მორეაგირე ნაწილაკები სათანადოდ იქნებიან ორიენტირებულნი ერთმანეთის მიმართ, უწოდებენ **სტერიულ ფაქტორს**  $p$ . რაც შეეხება  $\alpha_1$  ალბათობას, მისი განსაზღვრისთვის უნდა ვისარგებლოთ ბოლცმანის (70) ფორმულით.

დავუშვათ, ბიმოლეკულური ქიმიური აქტის განხორციელებისთვის **A** და **B** მოლეკულათა კინეტიკური ენერჯიის აუცილებელი მინიმალური სიდიდეები შესაბამისად შეადგენს  $\epsilon^*_A$  და  $\epsilon^*_B$ . ბოლცმანის ფორმულის საფუძველზე შეიძლება ითქვას შემდეგი: იმის ალბათობები, რომ დაჯახებაში მონაწილე მოლეკულებს ექნებათ კინეტიკური ენერჯიების აუცილებელი რაოდენობები, განისაზღვრება  $e^{-\epsilon^*_A/kT}$  და  $e^{-\epsilon^*_B/kT}$  სიდიდეებით. როგორც ალბათობათა თეორიიდან გამომდინარეობს, ალბათობა იმისა, რომ აღნიშნულ ნაწილაკებს ერთდროულად ექნებათ კინეტიკურ ენერჯიათა აუცილებელი ჯამური მარაგი, შეადგენს –

$$\alpha_1 = e^{-\epsilon^*_A/kT} \cdot e^{-\epsilon^*_B/kT} = e^{-(\epsilon^*_A + \epsilon^*_B)/kT}$$

მინიმალურ აუცილებელ ენერჯიათა ჯამი აღვნიშნოთ  $\epsilon^*$  -სიმბოლოთი:  $\epsilon^* = \epsilon^*_A + \epsilon^*_B$ . ეს უკანასკნელი ახასიათებს იმ მინიმალურ კინეტიკურ ენერჯიას, რომელიც უნდა გააჩნდეთ დაჯახებაში მონაწილე ორივე მოლეკულას ქიმიური აქტის განხორციელებისათვის.

ამრიგად,

$$\alpha_1 = e^{-\varepsilon/kT} = e^{-E^*/RT}, \quad (81)$$

სადაც  $E^*$  წარმოადგენს მინიმალურ ჯამურ კინეტიკურ ენერგიას, გადაანგარიშებულს რეაგენტთა ერთი მოლის მიმართ.

(81) ფორმულის გათვალისწინება (80) ტოლობაში მოგვცემს:

$$\omega_{A,B} = P \cdot e^{-E^*/RT} \cdot Z_{A,B} \quad (82)$$

მიღებულ გამოსახულებაში (76) ტოლობის ჩასმით მივიღებთ:

$$\omega_{A,B} = P \cdot e^{-E^*/RT} \cdot Z_{A,B}^0 \cdot C_A \cdot C_B \quad (83)$$

თუ მიღებულ ფორმულას შევადარებთ ქიმიური კინეტიკის ძირითად პოსტულატს (8), ადვილად გამოვსახავთ ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას:

$$k = P \cdot Z_{A,B}^0 \cdot e^{-E^*/RT}. \quad (84)$$

ან:

$$k = P \cdot \sigma_{A,B} \cdot u_{A,B} \cdot e^{-E^*/RT}. \quad (85)$$

თუ არ გავითვალისწინებთ  $u_{A,B}$  სიჩქარის სუსტ ტემპერატურულ დამოკიდებულებას, შეიძლება ითქვას, რომ  $E^*$  უახლოვდება ექსპერიმენტულად განსაზღვრული აქტივაციის ენერგიას. ამრიგად, *ბიმოლეკულური რეაქციის აქტივაციის ენერგია პრაქტიკულად განისაზღვრება კინეტიკური ენერგიის იმ აუცილებელი მინიმალური მარაგის სიდიდით, რომელიც უნდა გააჩნდეთ ურთიერთშეჯახებაში მონაწილე ნაწილაკებს ძველი ქიმიური ბმების რღვევისა და ქიმიური აქტის განხორციელებისათვის.*

(84) და (85) გამოსახულებათა შედარება არენიუსის (64) განტოლებასთან გვაძლევს:

$$A \approx P \cdot Z_{A,B}^0 = P \cdot \sigma_{A,B} \cdot u_{A,B} \quad (86)$$

ამრიგად, დაჯახებათა თეორია განმარტავს ელემენტარული ბიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ექსპონენტის წინა მამრავლის ფიზიკურ შინაარსს: როგორც (86) ტოლობიდან გამომდინარეობს,  $A$  სიდიდე პროპორციულია მორეაგირე ნაწილაკების დაჯახებათა სიხშირის ფაქტორისა. ეს იმას ნიშნავს, რომ  $A$  მამრავლი დამოკიდებულია ამ ნაწილაკთა კინეტიკურ რადიუსებზე. მათ ურთიერთგადაადგილების საშუალო სიჩქარეზე, აგრეთვე დამოკიდებულია სტერიული  $p$ -ფაქტორის მნიშვნელობაზე.



ზემოაღწერილი ფორმულების დახმარებით შესაძლებელი იქნებოდა ბიმოლეკულური რეაქციების სიჩქარის მუდმივათა ექსპონენტის წინა მამრავლების აბსოლუტურ მნიშვნელობათა თეორიული გამოთვლა, რომ ცნობილი ყოფილიყო სტერიულ  $P$  ფაქტორთა სიდიდეები. სამწუხაროდ, დაჯახებათა თეორია სტერიული ფაქტორის რიცხვითი მნიშვნელობის განსაზღვრის საშუალებას არ იძლევა. ეს განპირობებულია იმით, რომ **დაჯახებათა კლასიკური თეორია არ ითვალისწინებს მორეაგირე ნაწილაკთა რეალურ სტრუქტურას, მათი მოძრაობის შინაგანი თავისუფლების ხარისხებს**. აქედან გამომდინარე, სტერიული ფაქტორი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ემპირიული შემასწორებელი კოეფიციენტი, რომლის შეფასებაც შესაძლებელია  $A$  მამრავლის ექსპერიმენტული მონაცემებისა და  $Z_{A,B}^0$  ფაქტორის თეორიული გამოთვლების ურთიერთშედარების საფუძველზე:

$$P \approx \frac{A_{\text{ექსპ.}}}{Z_{\text{თეორ.}}^0}$$

(შევნიშნავთ, რომ  $Z_{\text{თეორ.}}^0$  სიდიდის გამოსათვლელად საჭირო  $r_A$  და  $r_B$  რადიუსების რიცხვითი მნიშვნელობები ტაბულირებულია სათანადო ცხრილებში).

მიღებული მონაცემები ცხადყოფს, რომ ბიმოლეკულურ რეაქციათა უმრავლესობისთვის  $10^{-8} < P < 1$ .

სტერიული ფაქტორის განსაზღვრის საკითხის გაურკვეველობა წარმოადგენს დაჯახებათა თეორიის მეტად არსებით ნაკლოვან მხარეს. მისი აღმოფხვრის საინტერესო და პერსპექტიულ ცდას წარმოადგენს ე. წ. „რეაქციების აბსოლუტურ სიჩქარეთა თეორიის“ განვითარება.

### სავარჯიშოები:

(1) წყალბადის დაჟანგვის მექანიზმის შემადგენელი ერთ-ერთი ელემენტარული რეაქცია შემდეგია:  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  ამ პროცესის აქტივაციის ენერგიაა 41,17 კჯ . მოლი<sup>-1</sup>. 300 K და 500 K ტემპერატურებისათვის შეაფასეთ იმის ალბათობები, რომ დაჯახების მომენტში  $O$  და  $H_2$  ნაწილაკებს ექნებათ საკმარისი ენერგიები აქტივაციური ბარიერის გადასალახავად.

### ამოხსნა:

აღნიშნული ალბათობები გამოისახება ბოლცმანის ფაქტორით  $\alpha = e^{-E/RT}$  . აქედან:

$$\alpha(300K) = e^{-41170/(8.31 \cdot 300)} = 6.73 \cdot 10^{-8}$$

$$\alpha(500K) = e^{-41170/(8.31 \cdot 500)} = 4.98 \cdot 10^{-5}$$

(2) დაჯახებათა თეორიის საფუძველზე განსაზღვრეთ ჰაერში ჟანგბადისა და აზოტის მოლეკულების ურთიერთშეჯახებათა სიხშირის ფაქტორი  $0^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში. მოლეკულათა კინეტიკური რადიუსები შემდეგია:

ჟანგბადისათვის  $1,82 \cdot 10^{-10}$  მ, აზოტისათვის  $1,89 \cdot 10^{-10}$  მ .

პასუხი:  $Z^0(O_2, N_2) = 1.62 \cdot 10^8 \text{მ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ .

## ლექცია №6

### რეაქციების აბსოლუტურ სიჩქარეთა თეორია

ქიმიური რეაქციების აბსოლუტურ სიჩქარეთა თეორიის (შემოკლებით „**რასტ**“) ძირითადი ამოცანაა მორეაგირე ნაწილაკთა აღნაგობის საფუძველზე ელემენტარული ქიმიური პროცესების სიჩქარეთა მუდმივების „აბსოლუტურ მნიშვნელობათა“ განსაზღვრა. დაჯახებათა თეორიისგან განსხვავებით, **რასტ** არ საჭიროებს ემპირიული შემასწორებელი კოეფიციენტების შემოტანას (სტერიული **P** ფაქტორის ანალოგიურად). ამასთან, იგი მაქსიმალურად ითვალისწინებს ნაწილაკთა რეალურ სტრუქტურას.

როგორც ვნახეთ, დაჯახებათა თეორიაში ქიმიური გარდაქმნა განიხილება, როგორც მყისიერი აქტი, რომელიც ხორციელდება არადრეკადი დაჯახებისას. ამისგან განსხვავებით, **რასტ** ელემენტარულ რეაქციას განიხილავს, როგორც **დროში განფენილ პროცესს**. ამასთან, თვით დაჯახების აქტს იგი განიხილავს ენერგიის ცვლილების თვალსაზრისითაც. ამრიგად, გარკვეულწილად **რასტ** ავსებს და აღრმავებს დაჯახებათა თეორიას.

**რასტ** პრინციპულ საშუალებას იძლევა, შეფასდეს:

- (ა) ელემენტარული რეაქციის აქტივაციის ენერგია;
- (ბ) რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ექსპონენტის წინა მამრავლი.

აქტივაციის ენერგიის განსაზღვრა საკმაოდ რთული ამოცანაა და მისი გადაწყვეტა მოითხოვს გამოთვლითი ტექნიკის გამოყენებას. გაცილებით მარტივია ექსპონენტის წინა **A** მამრავლის დადგენა ელემენტარული რეაქციებისათვის.

რეაქციების აბსოლუტურ სიჩქარეთა თეორიის საფუძველები შემოთავაზებული იყო ვირინგის, ევანსისა და პოლანის მიერ 1935 წელს. იგი ცნობილია, როგორც „**გარდამავალი მდგომარეობის**“, ანდა „**გააქტიურებული კომპლექსის**“ თეორიის სახელწოდებით. მის ძირითად ამოცანას შეადგენს რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ექსპონენტის წინა მამრავლის განსაზღვრა. შევსებული სახით ეს თეორია ფართოდ გამოიყენება კინეტიკურ გაანგარიშებათა დროს. იგი ემყარება შემდეგ ძირითად დაშვებებს:

- (1) დაჯახების პროცესში მორეაგირე ნაწილაკთა ატომბირთვების მოძრაობა არის მდოვრე და ემორჩილება კლასიკური მექანიკის კანონებს.

(2) ატომბირთვების ნებისმიერი ურთიერთგანლაგებისას ელექტრონები ასწრებენ, დაიკავონ მინიმალური ენერგიის შესაბამისი მდგომარეობანი (სხვა სიტყვებით, ელემენტარული ქიმიური აქტი ხორციელდება „ადიაბატურად“).

(3) ქიმიური გარდაქმნა მიმდინარეობს განსაკუთრებული შუალედური მდგომარეობის - „გააქტიურებული კომპლექსის“ გავლით, რომელსაც რეაქციის გზაზე შეესაბამება პოტენციალური ენერგიის მაქსიმუმი.

(4) მორეაგირე ნაწილაკებსა და გააქტიურებულ კომპლექსს შორის დამყარებულია გარკვეული სტატისტიკური წონასწორობა, რომელსაც პრაქტიკულად არ არღვევს ქიმიური გარდაქმნის მიმდინარეობა.

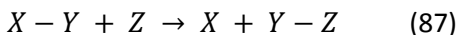
როგორც აღინიშნა, **რასთ** ელემენტარულ ქიმიურ აქტს განიხილავს ენერგეტიკული თვალსაზრისით; კერძოდ, იგი შეისწავლის **პოტენციალური ენერგიის ცვლილებას ქიმიური პროცესის მიმდინარეობისას**.



ჰ. ჯირინგი  
(1901 – 1981)

### პოტენციალური ენერგიის ზედაპირი

განვიხილოთ  $X - Y$  მოლეკულასა და  $Z$  ატომს შორის მიმდინარე ელემენტარული ბიმოლეკულური რეაქცია:

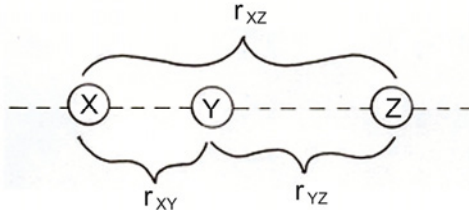


ატომბირთვებს შორის მანძილი აღვნიშნოთ  $r_{xy}$ ,  $r_{yz}$  და  $r_{xz}$  სიმბოლოებით. სამ ატომს შორის ურთიერთქმედება განაპირობებს ამ ნაწილაკებისაგან შემდგარ სისტემაში ე.წ. „შინაგანი“ პოტენციალური

ენერჯის არსებობას  $E_{პოტ.}$  იგი ატომბირთვებს შორის მანძილთა ფუნქციაა:

$$E_{პოტ.} = f(r_{xy}, r_{yz}, r_{xz})$$

როგორც აღმოჩნდა, (87) პროცესის განხორციელება ენერგეტიკულად ყველაზე ხელსაყრელია იმ შემთხვევაში, როდესაც აღნიშნული ატომბირთვები განლაგებულნი არიან ერთ წრფეზე (ასეთი განლაგებისას რეაქციის აქტივაციური ბარიერი მინიმალურია), როგორც ეს ნახვენებია №19 ნახაზზე :



ნახაზი 19.

ადვილი მისახვედრია, რომ ასეთ სიტუაციაში ატომბირთვებს შორის მანძილებიდან ერთ-ერთი ცალსახად განისაზღვრება დანარჩენი ორის დახმარებით; მაგალითად,

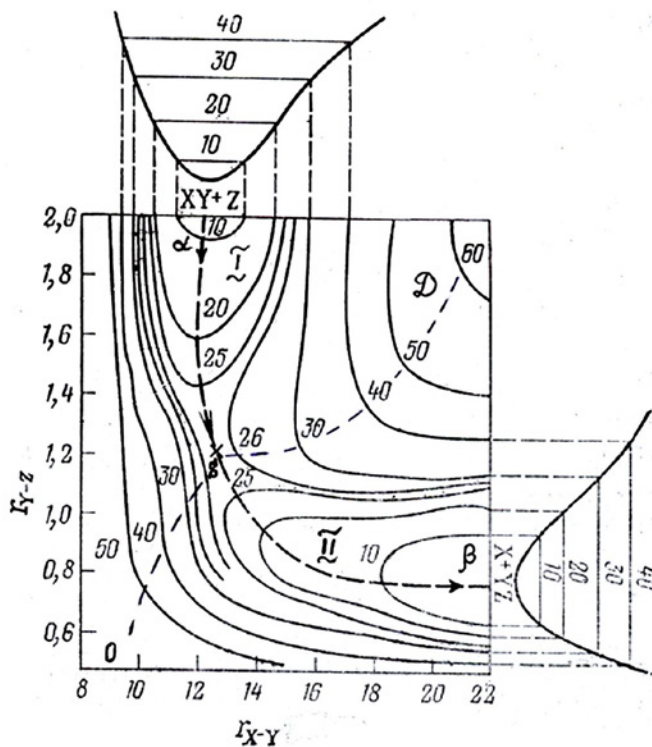
$$r_{xz} = r_{xy} + r_{yz}$$

დამოუკიდებულ ცვლადებად შევარჩიოთ  $r_{xy}$  და  $r_{yz}$  სიდიდეები. ასეთ პირობებში  $E_{პოტ.}$  იქნება ორი ცვლადის ფუნქცია:

$$E_{პოტ.} = f(r_{xy}, r_{yz}).$$

ამ ფუნქციის გეომეტრიული სახე სამგანზომილებიან სივრცეში კოორდინატებით  $r_{xy}$ ,  $r_{yz}$  და  $E_{პოტ.}$  წარმოადგენს სისტემის პოტენციალური ენერჯის ზედაპირს. თუ ამ ზედაპირს გადაკვეთავთ  $r_{xy}$  და  $r_{yz}$  სიბრტყის პარალელური სიბრტყეებით და გადაკვეთის ადგილებს დავაგეგმილებთ აღნიშნულ სიბრტყეზე, მივიღებთ ტოპოგრაფიული რუკების ანალოგიურ დიაგრამას (იხილეთ №20 ნახაზი). მასზე გადაკვეთის ადგილთა გეგმილები წარმოადგენენ მრუდებს. ყოველი მრუდის თითოეულ წერტილს შეესაბამება პოტენციალური ენერჯის ერთი და იგივე მნიშვნელობა; რის გამოც მათ მიიღეს **ეკვიპოტენციალური მრუდების** სახელწოდება:

წარმოადგენილ დიაგრამაზე გამოიჩინება ორი „**პოტენციალური ხეობა**“ – I და II, რომლებიც ერთმანეთისგან გამიჯნულია პირობითი „**წყალგამყოფი მრუდით**“ OSD. დიაგრამის ის ნაწილი, რომელსაც შეესაბამება  $r_{xy}$  და  $r_{yz}$  მანძილთა მაღალი მნიშვნელობანი, წარმოადგენს ენერგეტიკულ პლატოს.



ნახაზი 20

**X**, **Y** და **Z** ატომთა ერთ წრფეზე ნებისმიერ ურთიერთგანლაგებას შეესაბამება გარკვეული ნერტილი ენერგეტიკულ დიაგრამაზე. (87) გარდაქმნის მიმდინარეობისას იცვლება ატომბირთვებს შორის მანძილები, რასაც შეესაბამება მორეაგირე სისტემის მდგომარეობის ამსახველი ნერტილის გადაადგილება დიაგრამაზე. ამ ნერტილის ტრაექტორია განსაზღვრავს რეაქციის გზას.

### ელემენტარული რეაქციის გზა

რეაქციის გზის ცნება გულისხმობს იმ *შუალედურ მდგომარეობათა თანამიმდევრობას*, რომელთაც გაივლის მორეაგირე სისტემა ელემენტარული ქიმიური აქტის განხორციელების პროცესში.

განვიხილოთ (87) ელემენტარული რეაქციის გზა. სისტემის სანყის მდგომარეობაში **Z** ატომი მნიშვნელოვნად არის დაცილებული **XY** მოლეკულისგან ( $r_{yz} \rightarrow \infty$ ) და პრაქტიკულად არ ურთიერთქმედებს მასთან. ასეთ პირობებში  $E_{პოტ.}$  განისაზღვრება მხოლოდ ურთიერთდაკავშირებული **X** და **Y** ატომთა ქიმიური ურთიერთქმედების ენერგიით, რომელიც დამოკიდებულია  $r_{xy}$  მანძილზე. ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ

სისტემის მდგომარეობის ამსახველი წერტილი იმყოფება დიაგრამის I-ხეობაში, სადაც საწყისი მდგომარეობა აღნიშნულია  $\alpha$  წერტილით (აღნიშნულ ხეობას შეიძლება ვუწოდოთ **რეაგენტების ხეობა**).

ქიმიური რეაქციის განხორციელებისათვის აუცილებელია  $Z$  ატომის მიახლოება  $Y$  ატომთან.  $r_{yz}$ -ის შემცირებისას თავდაპირველად ხდება პოტენციალური ენერჯის მატება, რაც განპირობებულია  $Z$  ატომის ელექტრონულ ღრუბელსა და  $XY$  მოლეკულის განყვილებულ ელექტრონებს შორის ურთიერთგანზიდვით. ამის პარალელურად მიმდინარეობს  $X-Y$  ბმის რღვევა და  $X$  ატომის თანდათანობითი დაცილება  $Y$  ატომისგან, რაც ამ უკანასკნელს საშუალებას აძლევს, შევიდეს ურთიერთქმედებაში  $Z$  ატომთან. ამრიგად ქიმიური აქტის განხორციელებისას ხდება  $r_{yz}$ -ის შემცირება და  $r_{xy}$  მანძილის გადიდება, რასაც შეესაბამება ენერგეტიკულ დიაგრამაზე სისტემის მდგომარეობის ამსახველი წერტილის გადაადგილება  $\alpha$  პოზიციიდან პუნქტირით ნაჩვენები მიმართულებით. ეს იმას ნიშნავს, რომ აღნიშნული წერტილი ამოდის I პოტენციალური ხეობიდან და გადაინაცვლებს წყალგამყოფი მრუდის მიმართულებით.

მორეაგირე სისტემის პოტენციალური ენერჯის მატება გრძელდება განსაკუთრებული, ე. წ. „**გარდამავალი მდგომარეობის**“, მიღწევამდე. იგი ხასიათდება იმით, რომ მასში მნიშვნელოვნად შესუსტებულია ძველი  $X-Y$  ბმა, თუმცა იგი არ არის საბოლოოდ დარღვეული. ამასთან, ნაწილობრივ დამყარებულია ახალი  $Y-Z$  ბმა, თუმცა იგი დასრულებული სახით ჯერ არ არის ჩამოყალიბებული. **გარდამავალ მდგომარეობაში მყოფ სისტემას აქვს პოტენციალური ენერჯის ყველაზე მეტი მარაგი რეაქციის გზაზე, № 20 დიაგრამაზე მას შეესაბამება S წერტილი.**

ქიმიური აქტის ბოლო ეტაპზე მთლიანად იხლიჩება  $X-Y$  ბმა და  $X$  ატომი მნიშვნელოვნად სცილდება  $Y$  ატომს. მეორე მხრივ,  $Z$  ატომი კიდევ უფრო უახლოვდება  $Y$  ატომს და წარმოიქმნება სრულფასოვანი ქიმიური ბმა  $Y-Z$ . ამის შემდეგ სისტემის პოტენციალური ენერჯია მცირდება, ხოლო ენერგეტიკულ დიაგრამაზე სისტემის მდგომარეობის ამსახველი წერტილი „ეშვება“ II პოტენციალურ ხეობაში  $\beta$  წერტილისკენ, II ხეობას შეიძლება ეწოდოს „**პროდუქტების ხეობა**“.

ამრიგად, (87) ელემენტარული რეაქციის მსვლელობისას №20 დიაგრამაზე სისტემის მდგომარეობის ამსახველი წერტილი გადაადგილდება  $\alpha S\beta$  მრუდის გასწვრივ, რომელიც წარმოადგენს განხილული პროცესის გზის გრაფიკულ გამოსახულებას.

## გააქტიურებული კომპლექსი

რეაქციის გზის განხილვის შემდეგ მიზანშეწონილია, შემოვიტანოთ **რეაქციის კოორდინატის** ცნება. საზოგადოდ, იგი შეიძლება წარმოადგენდეს ნებისმიერ ცვლადს, რომლის მნიშვნელობაც რეაქციის მიმდინარეობისას განუწყვეტლივ იზრდება (მაგალითად, ეს შეიძლება იყოს

ელემენტარული რეაქციის დრო). მოცემულ შემთხვევაში რეაქციის კოორდინატად შეიძლება მივიჩნიოთ მორეაგირე სისტემის მდგომარეობის ამსახველი ნერტილის კოორდინატი, ალბულო იმ მრუდზე, რომელიც გრაფიკულად გამოსახავს რეაქციის გზას. კოორდინატის ათვლა შესაძლებელია რეაქციის გზაზე დაფიქსირებული რომელიმე ნერტილიდან, რომელიც შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ამ კოორდინატის პირობითი სათავე.

**N<sub>2</sub>O** დიაგრამაზე კოორდინატის სათავედ შეიძლება მივიჩნიოთ  **$\alpha$**  ნერტილი; ასეთ შემთხვევაში რეაქციის კოორდინატი ასახავს სისტემის მდგომარეობის შესაბამისი ნერტილის დაშორებას  **$\alpha$**  პოზიციიდან  **$\alpha S\beta$**  მრუდის გასწვრივ.

თუ სამგანზომილებიან სივრცეში პოტენციალური ენერჯის ზედაპირს გადავკვეთთ  **$r_{xy}Or_{yz}$**  სიბრტყისადმი მართობული მრუდე ზედაპირით,  **$\alpha S\beta$**  მრუდის გაყოლებით, ხოლო შემდეგ ამ ზედაპირს გავშლით, მივიღებთ მრუდს, რომელიც აღწერს ქიმიური პროცესის მიმდინარეობისას მორეაგირე სისტემის პოტენციალური ენერჯის ცვლილებას, როგორც ეს წარმოდგენილია **N<sub>2</sub>O** ნახაზზე. ნახაზიდან ჩანს, რომ საწყისიდან საბოლოო მდგომარეობაში გადასვლისას სისტემამ უნდა გადალახოს გარკვეული პოტენციალური ბარიერი. აღნიშნული ტიპის ნახაზს უწოდებენ „**რეაქციის გზის ენერგეტიკულ პროფილს**“.

რეაქციის გზაზე პოტენციალური ენერჯის მაქსიმუმს შეესაბამება მორეაგირე სისტემის განსაკუთრებული, გარდამავალი მდგომარეობა (**N<sub>2</sub>O** და **N<sub>2</sub>O** ნახაზებზე ამ მდგომარეობას ასახავს **S**-ნერტილი). იგი ხასიათდება მორეაგირე ნაწილაკების მიერ ე. წ. „**გააქტიურებული კომპლექსის**“ წარმოქმნით. მასში ძველი ბმა ნაწილობრივ დარღვეულია, ახალი ბმა კი მხოლოდ ნაწილობრივ არის წარმოქმნილი. (87) ელემენტარული რეაქციის შემთხვევაში გააქტიურებულ კომპლექსს ექნება შემდეგი სტრუქტურა:

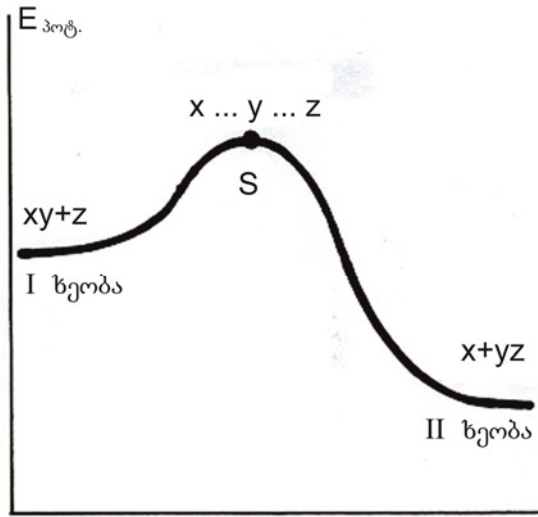


ჩანს, რომ **Y** ატომი ერთდროულად ურთიერთქმედებს **X** და **Z** ატომებთან; სიმბოლო „**...**“ ასახავს არასრულფასოვან ქიმიურ ბმას (ელექტრონული ღრუბლების სუსტ, ნაწილობრივ ურთიერთგადაფარვას).

ამრიგად, **გააქტიურებული კომპლექსი წარმოადგენს ელემენტარული ქიმიური აქტის მიმდინარეობისას მორეაგირე სისტემის ისეთ შუალედურ მდგომარეობას, რომელსაც შეესაბამება რეაქციის გზაზე პოტენციალური ენერჯის მაქსიმალური მნიშვნელობა.**

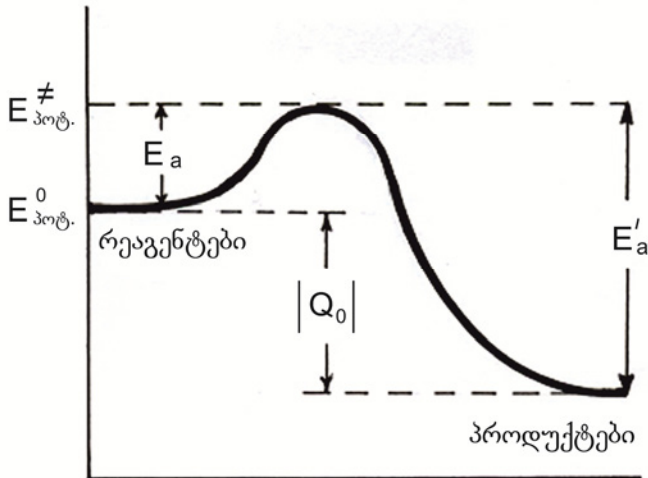
გააქტიურებული კომპლექსის სიცოცხლის ხანგრძლივობა უაღრესად მცირეა და შეადგენს  $10^{-13}$ – $10^{-14}$  წმ. იგი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც კვაზიმოლეკულა, რომელიც ხასიათდება გარკვეული მოლეკულური პარამეტრებით (ბმების სიგრძე, სავალენტო კუთხეები, რხევის სიხშირეები და ა. შ.).





რეაქციის კოორდინატი

ნახაზი 21.



რეაქციის კოორდინატი

ნახაზი 22.

თუ მორეაგირე სისტემის სანყისი მდგომარეობისა და გააქტიურებული კომპლექსის შესაბამის პოტენციალურ ენერგიებს აღვნიშნავთ  $E_{\text{პოტ.}}^0$  და  $E_{\text{პოტ.}}^\#$  სიმბოლოებით, მაშინ ადვილად ჩავწერთ ელემენტარული რეაქციის პოტენციალური ბარიერის გამოსახულებას:

$$\Delta E_{\text{პოტ.}} = E_{\text{პოტ.}}^{\#} - E_{\text{პოტ.}}^0 .$$

რეაქციის პოტენციალური ბარიერი საკმაოდ უახლოვდება პროცესის აქტივაციურ  $E_a$  ბარიერს (ეს უკანასკნელი, გარდა პოტენციალური ბარიერისა, თავის თავში მოიცავს გააქტიურებული კომპლექსისა და სისტემის სანყისი მდგომარეობის შესაბამის რხევით ენერგიათა სხვაობას, რაც მცირე სიდიდეს წარმოადგენს). ამრიგად,

$$E_a \approx \Delta E_{\text{პოტ.}}$$

№22 ნახაზიდან ჩანს, რომ გამოსავალი ნაწილაკებისა და პროდუქტების პოტენციალურ ენერგიათა სხვაობა, პრაქტიკულად, განსაზღვრავს იმ ენერგიას, რომელიც გამოიყოფა ელემენტარული რეაქციის მიმდინარეობისას (აბსოლუტური ნულის მახლობლად). ნივთიერების 1 მოლზე გადაანგარიშებული ეს ენერგია ახასიათებს რეაქციის სითბურ ეფექტს  $Q_0$ .

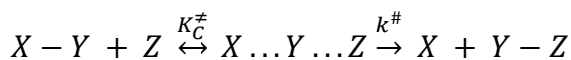
ჩვენ აქამდე განვიხილავდით პირდაპირი ელემენტარული რეაქციის ენერგეტიკულ მახასიათებლებს. ანალოგიურად შეგვიძლია დავახასიათოთ შებრუნებული რეაქციის პარამეტრებიც. მაგალითად, შებრუნებული პროცესის აქტივაციური ბარიერი  $E'_a$ , №22 ნახაზის მიხედვით განისაზღვრება გააქტიურებული კომპლექსისა და პროდუქტების შესაბამის პოტენციალურ ენერგიათა სხვაობით. ამავე ნახაზის საფუძველზე ადვილად დავამყარებთ კავშირს პირდაპირი და შებრუნებული ელემენტარული რეაქციების აქტივაციურ ბარიერთა შორის:

$$Q_0 = E'_a - E_a \quad (88)$$

ამრიგად, *შებრუნებული და პირდაპირი რეაქციების აქტივაციურ ბარიერთა სხვაობა განსაზღვრავს პირდაპირი რეაქციის სითბურ ეფექტს აბსოლუტური ნულის მახლობლად.*

### ეირინგის ფორმულა

როგორც უკვე აღინიშნა, მიღებული დაშვების მიხედვით გააქტიურებული კომპლექსი იმყოფება სტატისტიკურ წონასწორობაში გამოსავალ ნაწილაკებთან. აქედან გამომდინარე, (87) ელემენტარული აქტის მიმდინარეობა პირობითად შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



ჩავწეროთ აღნიშნული წონასწორობის მუდმივას გამოსახულება:

$$K_C^\# = \frac{C^\#}{C_{XY} \cdot C_Z} \quad (89)$$

აქ  $C^\#$ ,  $C_{XY}$  და  $C_Z$  წარმოადგენს გააქტიურებული კომპლექსის (როგორც კვაზინაწილაკის) და მორეაგირე ნაწილაკების მოლურ კონცენტრაციებს.

გააქტიურებული კომპლექსის დაშლა პროდუქტების წარმოქმნით, ფორმალურად, შეგვიძლია განვიხილოთ, როგორც პირველი რიგის პროცესი, რომლის სიჩქარის მუდმივაა  $k^\#$ . ჩავწეროთ პროდუქტების წარმოქმნის სიჩქარე:

$$\omega = k^\# \cdot C^\# \quad (90)$$

$k^\#$  სიდიდეს, როგორც პირველი რიგის პროცესის სიჩქარის მუდმივას, აქვს სიხშირის განზომილება. გარდამავალი მდგომარეობის თეორიაში იგი განიხილება, როგორც მორეაგირე სისტემის მიერ ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვის სიხშირე.

(89) ტოლობიდან განვსაზღვროთ  $C^\#$  კონცენტრაცია და ჩავსვათ იგი (90) ფორმულაში; მივიღებთ:

$$\omega = (k^\# \cdot K_C^\#) C_{XY} \cdot C_Z \quad (91)$$

აქედან ადვილად ჩაინერება (89) ელემენტარული რეაქციის სიჩქარის  $k$  მუდმივას გამოსახულება:

$$k^\# = \frac{\omega}{C_{XY} \cdot C_Z} = k^\# \cdot K_C^\# \quad (92)$$

ამრიგად, ელემენტარული ქიმიური აქტის სიჩქარის მუდმივა პროპორციულია თერმოდინამიკური მახასიათებლისა - აქტივაციური წონასწორობის  $K_C^\#$  მუდმივასი.

ელემენტარული რეაქციის მიმდინარეობისას ხდება ძველი ქიმიური ბმის რღვევა და ახლის წარმოქმნა. ეირინგის თანახმად, გააქტიურებულ კომპლექსში დასარღვევი ბმა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ძლიერ აგზნებული ჰარმონიული ოსცილატორის სახით, რომელიც ასრულებს სუსტ რხევებს კრიტიკული  $v^\#_X$  სიხშირით. ეს რხევები საბოლოოდ იწვევენ გააქტიურებული კომპლექსის დაშლას, რის გამოც  $v^\#_X$  სიხშირე წარმოადგენს მორეაგირე სისტემის მიერ ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვის  $k^\#$  სიხშირის ერთგვარ სინონიმს. ამრიგად,

$$k^\# = v^\#_X.$$

ეირინგის მიხედვით, გააქტიურებულ კომპლექსში აღნიშნული ოსცილატორის რხევა იმდენად სუსტია, რომ მისი ფიზიკური მახასიათებლები პრაქტიკულად იღებენ კლასიკურ მნიშვნელობებს. მ. პლანკის თეორიის მიხედვით, წრფივი ჰარმონიული ოსცილატორის რხევითი ენერჯის კვანტია  $h\nu^\#_X$ . ამავე დროს, რხევითი მოძრაობის ერთ

თავისუფლების ხარისხს შეესაბამება ენერჯის კლასიკური მნიშვნელობა  $kT$ . ნ. ბორის „შესაბამისობის პრინციპის“ თანახმად, ამ ორი სიდიდის ერთმანეთთან გატოლება გვაძლევს:  $h\nu^{\#} = kT$ , საიდანაც გვექნება:

$$k^{\#} = \nu_x^{\#} = \frac{kT}{h} \quad (93)$$

ჩანს, რომ მორეაგირე სისტემის მიერ ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვის სიხშირე განისაზღვრება მხოლოდ ტემპერატურით და იგი არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნაწილაკთა ქიმიურ ბუნებაზე.

(92) და (93) ტოლობიდან ვიღებთ რეაქციის სიჩქარის მუდმივას შემდეგ გამოსახულებას:

$$k = \frac{kT}{h} K_C^{\#} \quad (94)$$

მიღებული გამოსახულება წარმოადგენს *ეირინგის განტოლების კომპაქტურ სახეს* ელემენტარული რეაქციებისთვის. ეს არის გააქტიურებული კომპლექსის თეორიის ძირითადი განტოლება, რომლის დახმარებითაც შესაძლებელია არა მარტო ბიმოლეკულური, არამედ მონო- და ტრიმოლეკულური რეაქციების სიჩქარეთა მუდმივების გამოსახულებათა მიღება.

### ელემენტარული რეაქციების სიჩქარეთა თერმოდინამიკა

უწინარეს ყოვლისა, საჭიროა სტანდარტულ მდგომარეობათა შერჩევა. მორეაგირე ნაწილაკებისა და გააქტიურებული კომპლექსისათვის სტანდარტულად მივიჩნით მათი მდგომარეობა ერთეულოვანი კონცენტრაციის (და არა წნევის!) პირობებში მოცემულ ტემპერატურაზე.

თერმოდინამიკის კურსიდან ცნობილი, რეაქციის იზოთერმის განტოლების დახმარებით, ფორმალური წონასწორობის  $K_C^{\#}$  მუდმივა შეიძლება დაფუკავშიროთ ე.წ. აქტივაციის სტანდარტულ თავისუფალ ენერჯიას  $\Delta G^{\#}$ :

$$-RT \ln K_C^{\#} = \Delta G^{\#} \quad (95)$$

აქ  $\Delta G^{\#}$  ახასიათებს გამოსავალი ნაწილაკებიდან გააქტიურებული კომპლექსის წარმოქმნისას გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილებას სტანდარტულ პირობებში (კომპლექსის 1 მოლზე გადაანგარიშებით). (95) გამოსახულების გათვალისწინება ეირინგის (94) განტოლებაში გვაძლევს:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\#}/RT} \quad (96)$$

როგორც ვხედავთ, *მოცემულ ტემპერატურაზე ელემენტარული რეაქციის სიჩქარის  $k$  მუდმივა განისაზღვრება აქტივაციის სტანდარტული თავისუფალი ენერჯიის სიდიდით .*

მოცემული ტემპერატურისათვის  $\Delta G^\ddagger$  შემდეგნაირად უკავშირდება ენთალპიისა და ენტროპიის ცვლილებებს გააქტიურებული კომპლექსის წარმოქმნისას:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger. \quad (97)$$

$\Delta H^\ddagger$  და  $\Delta S^\ddagger$  სიდიდეებს უნოდებენ აქტივაციის ენთალპიასა და აქტივაციის ენტროპიას სტანდარტული პირობებისათვის.

(96) განტოლებაში (97) ტოლობის გათვალისწინება გვაძლევს:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (98)$$

როგორც აღმოჩნდა, აქტივაციის ენთალპიის სიდიდე ახლოს არის ექსპერიმენტულად განსაზღვრულ აქტივაციის ენერჯიასთან  $E_{\text{ექსპ.}}$ . ამ საკითხის დეტალური ანალიზი აჩვენებს, რომ

$$\Delta H^\ddagger = E_{\text{ექსპ.}} - nRT \quad (99)$$

სადაც  $n$  არის ელემენტარულ ქიმიურ აქტში მონაწილე ნაწილაკების რიცხვი. ხშირად  $nRT \ll E_{\text{ექსპ.}}$ , არის გამოც  $\Delta H^\ddagger \approx E_{\text{ექსპ.}}$

(99) თანაფარდობის ჩასმა (98) ტოლობაში გვაძლევს:

$$k = \frac{kT}{h} e^n \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E_{\text{ექსპ.}}/RT} \quad (100)$$

ამრიგად, მივიღეთ ელემენტარული ქიმიური რეაქციის სიჩქარის  $k$  მუდმივას გამოსახულება (*ეირინგის განტოლების გაფართოებული სახე*). იგი სამართლიანია როგორც მონომოლეკულური ( $n=1$ ), ისე ბი-და ტრიმოლეკულური რეაქციებისათვის (შესაბამისად,  $n=2$  და  $n=3$ ). როგორც გამოირკვა, თხევად ფაზაში მიმდინარე რეაქციების შემთხვევაში უნდა მივიღოთ, რომ  $n=1$ .

სათანადო რიცხვითი მნიშვნელობების ჩასმით მივიღებთ შემდეგ გამოსათვლელ ფორმულას:

$$k = 2 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{ექსპ.}}}{RT}}, \quad \text{წმ}^{-1} \cdot [C]^{1-n}.$$

ამ გამოსახულებაში კონცენტრაციის  $[C]$  ერთეული შეიძლება იყოს სხვადასხვა: „მოლი·ლ<sup>-1</sup>“, „მოლი·სმ<sup>-3</sup>“ და ა. შ. ამის შესაბამისად შეიცვლება აქტივაციის  $\Delta S^\ddagger$  ენტროპიის რიცხვითი მნიშვნელობაც.

## სტერიული ფაქტორი

გააქტიურებული კომპლექსის თეორია საინტერესო ინტერპრეტაციას გვაძლევს სტერიული ფაქტორისათვის. გავიხსენოთ, რომ დაჯახებათა თეორიის თანახმად, სტერიული  $P$  ფაქტორი განსაზღვრავს იმის ალბათობას, რომ ელემენტარულ ქიმიურ აქტში მონაწილე ნაწილაკები ურთიერთშეჯახებისას სათანადოდ იქნებიან ორიენტირებულნი ერთმანეთის მიმართ. თეორიული ანალიზის საფუძველზე აღმოჩნდა, რომ სტერიული ფაქტორი უშუალოდ არის დაკავშირებული აქტივაციის სტანდარტულ ენტროპიასთან:

$$P \approx e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (101)$$

$\Delta S^\ddagger$  სიდიდე წარმოადგენს ენტროპიის ცვლილებას სტანდარტულ პირობებში მორეაგირე სისტემის საწყისი მდგომარეობიდან გააქტიურებული კომპლექსის წარმოქმნისას:

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - S_0 .$$

როგორც ცნობილია, ენტროპია არის სისტემის მოუწესრიგებლობის საზომი. თუ გააქტიურებული კომპლექსი უფრო მოწესრიგებულია, ვიდრე სისტემის საწყისი მდგომარეობა, მაშინ  $\Delta S^\ddagger < 0$ . (101) გამოსახულების მიხედვით ეს იმას ნიშნავს, რომ სტერიული  $P$  ფაქტორი ნაკლები იქნება 1-ზე. იმ შემთხვევაში, როდესაც საწყისი მდგომარეობისა და გააქტიურებული კომპლექსის მოუწესრიგებლობანი დაახლოებით ერთნაირია, მაშინ  $\Delta S^\ddagger \approx 0$  და  $P \approx 1$ . ელექტრონეიტრალური ნაწილაკების მონაწილეობით მიმდინარე ბიმოლეკულურ რეაქციათა უმრავლესობისათვის  $P \ll 1$ , რაც იმას ნიშნავს, რომ ამ შემთხვევაში  $\Delta S^\ddagger < 0$ .

### სავარჯიშოები:

(1) ვინილ-ალილის მარტივი ეთერის თერმული იზომერიზაცია წარმოადგენს პირველი რიგის ელემენტარულ რეაქციას, რომლის სიჩქარის მუდმივაც  $150 - 200^\circ\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში შემდეგნაირად გამოისახება:

$$k = 5 \cdot 10^{11} e^{-128030/RT}, \text{ წმ}^{-1}$$

განსაზღვრეთ ამ პროცესის აქტივაციის ენთალპიისა და ენტროპიის მნიშვნელობანი  $175^\circ\text{C}$  ტემპერატურისათვის.

### ამოხსნა:

(ა)

$$T = 175 + 273 = 448(K)$$

(99) ფორმულის თანახმად,

$$\Delta H^\ddagger = 128030 - 8.31 \cdot 448 = 124302 (\text{ჯ} \cdot \text{მოლი}^{-1})$$

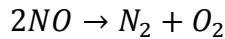
(ბ) (100) ფორმულის მიხედვით,

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \ln \left[ \frac{5 \cdot 10^{11}}{2 \cdot 10^{10} \cdot e \cdot 448} \right] = -3.88$$

აქედან გვექნება:

$$\Delta S^\ddagger = -3.88 \cdot 8.31 = -32.24 (\text{ჯ} \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

(2) შეისწავლეს აზოტის ოქსიდის დაშლის ბიმოლეკულური რეაქცია:



1572 K ტემპერატურაზე რეაქციის სიჩქარის მუდმივაა  $k = 0.69 \cdot 10^{-6} \text{მ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ ,

ხოლო 1620 K ტემპერატურაზე კი  $k = 1,37 \cdot 10^{-6} \text{მ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ .  
შეაფასეთ ამ რეაქციის აქტივაციის ენთალპია და ენტროპია 1572 K ტემპერატურისათვის.

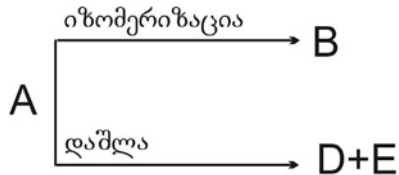
პასუხი :  $\Delta H^\ddagger = 276.876 \text{კჯ} \cdot \text{მოლი}^{-1}$  ;  $\Delta S^\ddagger = -85,31 \text{ჯ} \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## ლექცია №7

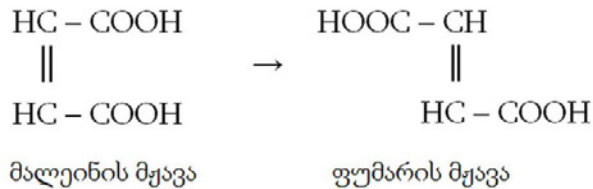
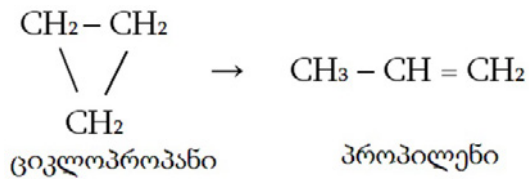
### მონომოლეკულური რეაქციები

მონომოლეკულურია ელემენტარული ქიმიური რეაქცია, თუ მისი მიმდინარეობისას უშუალო ქიმიურ გარდაქმნაში მონაწილეობს მხოლოდ ერთი ნაწილაკი (მოლეკულა, რადიკალი, იონი), რომელსაც გააჩნია საკმარისი ენერგია აქტივაციური ბარიერის გადასალახავად.

მონომოლეკულური შეიძლება იყოს იზომერიზაციის ან დაშლის პროცესები:

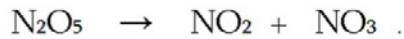
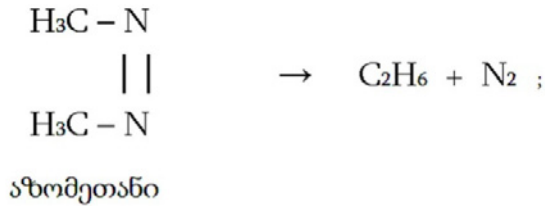
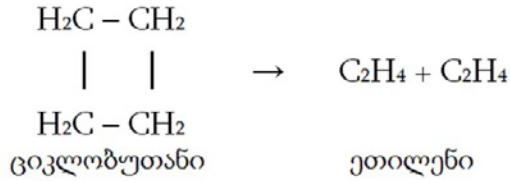


(ა) იზომერიზაციის მაგალითებია:



(ბ) მონომოლეკულური დაშლის მაგალითებია:



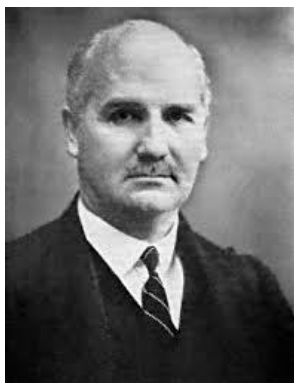


\* \* \*

მონომოლეკულური რეაქციები ამჟღავნებენ შემდეგ ექსპერიმენტულ თავისებურებებს:

1. აირადფაზური მონომოლეკულური გარდაქმნები ხასიათდება აქტივაციის ენერჯიის მაღალი მნიშვნელობით; ხშირად  $E_a > 50$  კკალ/მოლი.
2. აირადფაზურ მონომოლეკულურ რეაქციათა კინეტიკური რიგი დამოკიდებულია წნევაზე (ან მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაციაზე). დაბალ წნევაზე პროცესის რიგი შეადგენს 2-ს, ხოლო მაღალ წნევაზე რეაქციის რიგი 1-ს უტოლდება.

აღნიშნული თავისებურებანი მიუთითებს იმაზე, რომ მონომოლეკულური რეაქციები სინამდვილეში არ წარმოადგენს მარტივ პროცესებს. მათი მექანიზმის ინტენსიური შესწავლა დაიწყო 1920 წლიდან, როდესაც საბოლოოდ დამტკიცდა ქიმიურ გარდაქმნაში მხოლოდ ერთი ნაწილაკის მონაწილეობის შესაძლებლობა. ერთ-ერთი პირველი თეორია, რომელიც საფუძვლად დაედო უფრო გვიანდელ თეორიულ შეხედულებებს, მონოდებული იყო ფ. ლინდემანის მიერ 1922 წელს.



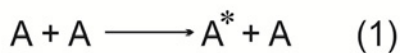
ფ. ა. ლინდემანი

(1886 – 1957)

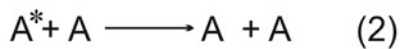
### ლინდემანის თეორია

ლინდემანის მიხედვით, *მორეაგირე ნაწილაკის საკუთრივ მონომოლეკულურ გარდაქმნას წინ უსწრებს ენერგიის მიმოცვლის ბიომოლეკულური ფიზიკური პროცესები*: ჯამური პროცესის პირველი სტადიაა ნაწილაკის ბიომოლეკულური *აქტივაცია* (დაჯახებაში მონაწილე ორი ნაწილაკის გადატანითი მოძრაობის კინეტიკური ენერგიის ნაწილობრივი თავმოყრა ერთ ნაწილაკზე). ამ უკანასკნელს მოსდევს წარმოქმნილი აქტიური (აგზნებული) ნაწილაკის *დეზაქტივაცია*, ანდა მისი მონომოლეკულური გარდაქმნა. თუ გამოსავალ ნაწილაკს აღვნიშნავთ  $A$  სიმბოლოთი, ხოლო  $A^*$  სიმბოლოთი – წარბი ენერგიის მქონე აგზნებულ ნაწილაკს, მაშინ ლინდემანის სქემა გამოისახება სამი სტადიის სახით:

აქტივაცია



დეზაქტივაცია



ბოდენშტაინის მეთოდის გამოყენებით, ჩავწეროთ აქტიური  $A^*$  ნაწილაკის დაგროვების სიჩქარე და გავუტოლოთ ის ნულს:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 = k_1[A]^2 - [A^*](k_2[A] + k_3) = 0. \quad (102)$$

(აქ  $\omega_1 \neq \omega_3$  და  $k_1 \neq k_3$  წარმოადგენენ (1)≠(3) სტადიების სიჩქარეებსა და მათ მუდმივებს).

(102) გამოსახულებიდან ვიღებთ  $A^*$  ნაწილაკთა კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციას:

$$[\bar{A}^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}. \quad (103)$$

საიდანაც ადვილად ჩაინერება პროცესის სტაციონარული სიჩქარე პროდუქტების მიმართ (ანუ (3) სტადიის სიჩქარე):

$$\omega_{სტ.} = \omega_3 = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}. \quad (104)$$

(104) ფორმულიდან ადვილად ჩაინერება მისი კერძო შემთხვევები დაბალი და მაღალი კონცენტრაციების (აირადფაზური პროცესის შემთხვევაში – დაბალი და მაღალი წნევების) პირობებში:

(ა) როდესაც მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაცია ძლიერ დაბალია, მაშინ  $k_2[A] \ll k_3$ , ასეთ შემთხვევებში (104) გამოსახულებაში შეგვიძლია უგულებელვყოთ მნიშვნელის პირველი შესაკრები და გვრჩება:

$$\omega_{სტ.} \approx k_1[A]^2.$$

როგორც ვხედავთ, ასეთ პირობებში, რეაქცია არის მე-2 რიგის პროცესი, ხოლო მის სიჩქარეს განსაზღვრავს ბიმოლექულური აქტივაციის პირველი პროცესი.

(ბ) თუ  $A$  რეაგენტის კონცენტრაცია მაღალია, მაშინ  $k_2[A] \gg k_3$  და (103) გამოსახულებაში შეიძლება უგულებელვყოთ მნიშვნელის მეორე შესაკრები:

$$\omega_{სტ.} \approx k_3 \left[ \frac{k_1}{k_2} \right] [A] = k_{\infty} [A]. \quad (105)$$

მიღებული გამოსახულება გვიჩვენებს, რომ მაღალი კონცენტრაციების (ან წნევების) პირობებში რეაქცია წარმოადგენს პირველი რიგის პროცესს. როგორც ვხედავთ, ლინდემანის სქემა თვისებრივად კარგად ხსნის პროცესის კინეტიკური რიგის შეცვლას რეაგენტის კონცენტრაციის ცვლილებისას.

(105) ტოლობაში  $k_{\infty}$  არის რეაქციის პირველი რიგის სიჩქარის მუდმივა მაღალი კონცენტრაციების პირობებში. ამავე ფორმულაში ( $k_1/k_2$ ) ფარდობა წარმოადგენს აქტივაციისა და დეზაქტივაციის ბიმოლექულური სტადიების სიჩქარეთა მუდმივების შეფარდებას. ამ სიდიდეს შეიძლება ვუნოდოთ *აქტივაციური წონასწორობის მუდმივა*; აღვნიშნოთ იგი  $K$  სიმბოლოთი:

$$K = k_1/k_2. \quad (106)$$

ამრიგად, (105) გამოსახულებაში შემავალი სიჩქარის  $k_{\infty}$  მუდმივა შეიძლება შემდეგნაირად ჩავწეროთ:

$$k_{\infty} = k_3 \cdot K. \quad (107)$$

ჩანანერის ასეთი სახე მიუთითებს იმაზე, რომ მორეაგირე ნაწილაკების მაღალი კონცენტრაციის პირობებში სისტემაში მყარდება **აქტივაციურ-დეზაქტივაციური ნონასწორობა**, ხოლო რეაქციის სიჩქარეს განსაზღვრავს აგზნებული ნაწილაკის უშუალო ქიმიური გარდაქმნა (ანუ (3) სტადია ლინდემანის სქემაში).

\* \* \*

როგორც აღინიშნა, როდესაც  $A$  ნაწილაკების კონცენტრაცია მაღალია, მაშინ  $k_2[A] \gg k_3$ . ასეთ პირობებში (103) ფორმულიდან (106) ტოლობის გათვალისწინებით მივიღებთ აქტიურ მოლეკულათა კვაზისტაციონარული კონცენტრაციის გამოსახულებას:

$$[A^*] = \frac{k_1}{k_2} [A] = K[A];$$

ანუ

$$\frac{[A^*]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (108)$$

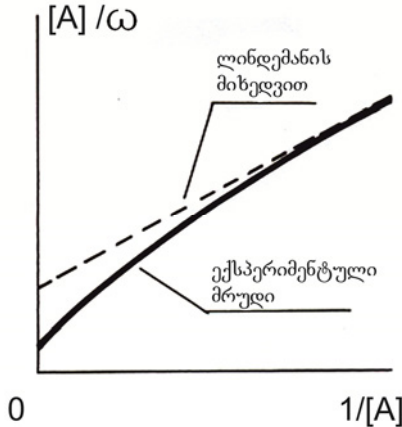
მიღებული გამოსახულების მიხედვით, მორეაგირე ნაწილაკთა მაღალი კონცენტრაციის პირობებში, როდესაც სისტემაში დამყარებულია აქტივაციურ-დეზაქტივაციური ნონასწორობა, **ამ ნონასწორობის  $K$  მუდმივა გვიჩვენებს იმ ნაწილაკთა წილს, რომელთაც აქვთ მონომოლეკულური გარდაქმნის უნარი**. ამრიგად,  $K$  სიდიდე პრაქტიკულად უტოლდება აქტიურ ნაწილაკთა წილს მოლეკულურ სისტემაში მაღალი კონცენტრაციების პირობებში.

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ ლინდემანის სქემა თვისობრივად სწორად ასახავს მონომოლეკულური გარდაქმნისას პროცესის კინეტიკური რიგის ცვლილებას მორეაგირე ნაწილაკთა კონცენტრაციის მიმართ. ამავე დროს, რაოდენობრივი თვალსაზრისით, ლინდემანის თეორიიდან გამომდინარე, შედეგები ხშირად განსხვავდება ექსპერიმენტული მონაცემებისგან. მაგალითად, (104) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ  $[A]/\omega_{სტ.}$  სიდიდე უნდა წარმოადგენდეს  $[A]$  კონცენტრაციის შებრუნებული სიდიდის წრფივ ფუნქციას:

$$\frac{[A]}{\omega_{სტ.}} = \frac{1}{k_1[A]} + \frac{k_2}{k_1 k_3} = \frac{1}{k_1[A]} + \frac{1}{k_{\infty}} \quad (109)$$

სინამდვილეში, აღნიშნული დამოკიდებულება არის მრუდხაზოვანი, როგორც ეს ნაჩვენებია №23 ნახაზზე. ჩანს, რომ ექსპერიმენტული მრუდი მოთავსებულია თეორიული წრფის ქვემოთ, ე.ი.

$$\omega_{\text{ექსპ}} > \omega_{\text{თეორ.}}$$



ნახაზი 23.

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს ლინდემანის თეორიის სრულყოფის აუცილებლობა. ის გარემოება, რომ  $\omega_{\text{ექსპ}} > \omega_{\text{თეორ.}}$ , მიუთითებს იმაზე, რომ მორეაგირე სისტემაში მნიშვნელოვნად არის გაზრდილი აქტიურ  $A^*$  ნაწილაკთა რიცხვი თეორიულად მოსალოდნელთან შედარებით. ლინდემანის სქემა ეყრდნობა დაჯახებათა კლასიკურ თეორიას, რომლის მიხედვითაც მორეაგირე ნივთიერებათა ნაწილაკებს გააჩნიათ მხოლოდ გადატანითი მოძრაობის კინეტიკური ენერგია და მათი ურთიერთშეჯახებების დროს ხდება ამ კინეტიკურ ენერგიათა მიმოცვლა. ასეთ პირობებში აქტიურ ნაწილაკთა წილი  $[A^*]/[A]$  გამოისახება ბოლცმანისა და არენიუსის კლასიკური ფორმულით (იხილე (70) გამოსახულება):

$$([A^*]/[A])_{\text{კლასიკური}} = e^{-E_a/RT}, \quad (110)$$

სადაც  $E_a$  წარმოადგენს რეაქციის აქტივაციურ ბარიერს. ლოგიკურია ვივარაუდოთ, რომ განსხვავება თეორიულ და ექსპერიმენტულ მონაცემებს შორის უნდა აიხსნას იმით, რომ ლინდემანის სქემაში გათვალისწინებული არ არის მორეაგირე ნაწილაკთა შინაგანი თავისუფლების ხარისხები, განსაკუთრებით კი რხევითი მოძრაობა.

როგორც ჩანს, აქტივაციური ბარიერის გადასალახავად მოლეკულამ შეიძლება გამოიყენოს არა მარტო კინეტიკური, არამედ რხევითი მოძრაობის ენერგიაც (სხვა სიტყვებით, რხევითი მოძრაობის ენერგია

წარმოადგენს ერთგვარ „შინაგან რეზერვს“ მოლეკულისათვის). ამის გამო სისტემაში მნიშვნელოვნად გაზრდილია აქტიურ მოლეკულათა წილი (მის კლასიკურ მნიშვნელობასთან შედარებით):

$$\frac{[A^*]}{[A]} \gg e^{-E_a/RT}$$

მონომოლეკულურ რეაქციათა ყოველი მომდევნო თეორია ითვალისწინებს აღნიშნულ გარემოებას და გვაძლევს მორეაგირე სისტემაში აქტიურ მოლეკულათა წილის გამოსათვლელ ფორმულას, რომლის საფუძველზეც დგინდება მონომოლეკულური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას გამოსახულება:

### ჰინშელვუდის თეორია

ჰინშელვუდის თეორიული მოსაზრებანი ემყარება შემდეგ ძირითად დაშვებებს:

1. მორეაგირე ნივთიერების მოლეკულა წარმოადგენს  $s$ -ოსცილატორისგან შემდგარ სისტემას (ოსცილატორი წარმოადგენს ელემენტარულ რხევით სისტემას, რომელსაც შეუძლია ენერჯის მიღება და გადაცემა).
2. ოსცილატორები თავისუფლად მიმოიცივლებიან ერთმანეთთან რხევითი ენერჯიებით.
3. მონომოლეკულური გარდაქმნის უნარი აქვს ისეთ მოლეკულას, რომელშიც ყველა  $s$ -ოსცილატორზე თავმოყრილია, სულ მცირე,  $E_a$ -ს ტოლი ჯამური ენერჯია ( $E_a$  რეაქციის აქტივაციური ბარიერია).

თეორიული ანალიზის საფუძველზე ჰინშელვუდმა აჩვენა, რომ მაღალი ნნევების პირობებში აქტიურ მოლეკულათა წილი გაცილებით აღემატება ბოლცმანის  $e^{-E_a/RT}$  ფაქტორს და შეადგენს:

$$\frac{[A^*]}{[A]} = \frac{(E_a/RT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-E_a/RT} \quad (111)$$

როგორც ვხედავთ, თუ მოლეკულა შეიცავს მხოლოდ ერთ ოსცილატორს ( $s=1$ ), მაშინ აღნიშნული ტოლობის მარჯვენა მხარე დაიყვანება ბოლცმანის ფაქტორზე.



ს. ნ. ჰინშელეუდი

(1897 – 1967)

(107) ფორმულიდან გამომდინარე, მაღალი წნევების პირობებში მონომოლეკულური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას გამოსახულება ჰინშელეუდის მიხედვით შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$k_{\infty} = \frac{k_3}{(s-1)!} \left[ \frac{E_a}{RT} \right]^{s-1} e^{-E_a/RT}$$

ჩვეულებრივ,  $k_3$  სიდიდე გამოითვლება მოლეკულური სტატისტიკური ჯამების დახმარებით.

ჰინშელეუდის თეორიის ნაკლოვანი მხარეა ის გარემოება, რომ მასში არაა დაზუსტებული ოსცილატორთა რაოდენობა მოლეკულაში, რის გამოც  $s$  პარამეტრის შერჩევა ხდება ემპირიულად. ჩვეულებრივ, შერჩეული მნიშვნელობა გაცილებით ნაკლებია მოლეკულის რხევითი მოძრაობის თავისუფლების ხარისხთა რიცხვზე. გარდა ამისა, ამ თეორიაში გათვალისწინებული არ არის ჭარბი რხევითი ენერჯიის შესაძლო თავმოყრა ერთ რომელიმე ოსცილატორზე. ეს ნაკლოვანებანი დაძლეულია გვიანდელ თეორიებში (კასელის, სლეტერისა და ე.წ. **RRKM** – თეორიაში). მათ ჩვენ აღარ განვიხილავთ.

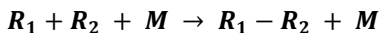
### ტრიმოლეკულური რეაქციები

*ტრიმოლეკულურია ელემენტარული რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს სამი ნაწილაკის ერთდროული ურთიერთქმედებით.*

აირად ფაზაში მიმდინარე ტრიმოლეკულური პროცესებიდან აღსანიშნავია აზოტის (II) ოქსიდის ურთიერთქმედება ჟანგბადთან და ჰალოგენებთან:

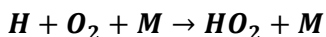


ტრიმოლეკულური მექანიზმით ხორციელდება ატომებისა და მარტივი აღნაგობის თავისუფალი რადიკალების რეკომბინაცია:



(აქ „**M**“ წარმოადგენს რეაქციაში მონაწილე ე.წ. „მესამე ნაწილაკს“, რომელიც თავის თავზე იღებს რეკომბინაციის შედეგად გამოყოფილი ენერჯის ნაწილს და ამით ხელს უწყობს წარმოქმნილი მოლეკულის სტაბილიზაციას).

ამავე ტიპის პროცესებს მიეკუთვნება ორმაგ ბმასთან ატომის მიერთების ზოგიერთი რეაქცია; მაგალითად –



ტრიმოლეკულურ რეაქციებს ახასიათებს შემდეგი ძირითადი თავისებურებანი:

1. პროცესის ენერგეტიკული ბარიერის ძლიერ დაბალი მნიშვნელობა, ანდა მისი ნულთან ტოლობა.
2. **რეაქციის სიჩქარის მუდმივას შემცირება ტემპერატურის გაზრდისას** (ამ მხრივ, გამონაკლისია ქლორიანი ნიტროზილის წარმოქმნის რეაქცია:  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ ; ამ პროცესის სიჩქარის მუდმივა მცირედ იზრდება ტემპერატურის მატებისას).

გარკვეული მიახლოებით ტრიმოლეკულური რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულება შეიძლება აღინეროს ხარისხოვანი ანდა ექსპონენტური ფუნქციების სახით:

$$k_T = a/T^m$$

სადაც  $a > 0$ , ხოლო  $0,5 \leq m \leq 3$ .

ანდა,

$$k_T = b \cdot e^{L/RT} \quad (112)$$

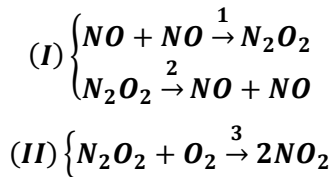
აქ  $b, L > 0$ .  $L$  სიდიდეს ზოგჯერ არაზუსტად უწოდებენ „უარყოფითი აქტივაციის ენერჯიას“.

ტრიმოლეკულური რეაქციების შესახებ არსებული თეორიული შეხედულებებიდან შევხებით **მ. ტრაუტცის თეორიას**. ამ თეორიის მიხედვით, ტრიმოლეკულური რეაქცია მოიცავს ორ საფეხურს. I საფეხური წონასწორულია, იგი მიმდინარეობს ორი ნაწილაკის ბიმოლეკულური ურთიერთქმედებით, რასაც მოსდევს შუალედური ნაწილაკის წარმოქმნა. I საფეხურზე სწრაფად დამყარებულ წონასწორობას პრაქტიკულად არ



არღვევს შედარებით ნელი II-საფეხური, რომელიც ხორციელდება შუალედური ნაწილაკისა და მესამე ნაწილაკის ურთიერთქმედებით, რასაც მოსდევს პროდუქტების წარმოქმნა. როგორც ვხედავთ, ტრაუტცის თეორიაში გამოყენებულია კვაზინონასწორული მიახლოება.

აღნიშნულის საფუძველზე განვიხილოთ  $\text{NO}_2$ -ის წარმოქმნის რეაქცია:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ . ტრაუტცის თანახმად, იგი უნდა მიმდინარეობდეს ორ საფეხურად:



ჩავწეროთ (I) საფეხურზე დამყარებული ნონასწორობის მუდმივა:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \quad (113)$$

რეაქციის სიჩქარე პროდუქტების მიმართ წარმოადგენს (3) სტადიის სიჩქარეს:

$$\omega = 2\omega_3 = 2k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

უკანასკნელ გამოსახულებაში გავითვალისწინოთ შუალედური  $\text{N}_2\text{O}_2$  ნაწილაკის კვაზინონასწორული კონცენტრაცია (113) ფორმულის დახმარებით:

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K_1[\text{NO}]^2$$

ამდენად,

$$\omega = 2k_3K_1[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = 2 \left[ \frac{k_1k_3}{k_2} \right] [\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k_T[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (114)$$

როგორც ვხედავთ, ტრიმოლეკულური რეაქციის ეფექტური სიჩქარის  $k_T$  მუდმივა გამოისახება I და II საფეხურების შემადგენელი ქიმიური აქტების სიჩქარეთა მუდმივების დახმარებით:

$$k_T = 2 \frac{k_1k_3}{k_2} \quad (115)$$

$k_1$ ,  $k_2$  და  $k_3$  მუდმივების ტემპერატურული დამოკიდებულების აღწერისათვის გამოვიყენოთ არენიუსის (64) განტოლება. ჩასმისა და მარტივი გარდაქმნების შემდეგ მივიღებთ

$$k_T = 2 \left[ \frac{A_1 A_3}{A_2} \right] e^{(E_2 - E_1 - E_3)/RT} \quad (116)$$

აქ  $A_1 \div A_3$  წარმოადგენს (1)÷(3) სტადიების სიჩქარეთა მუდმივების ექსპონენტის წინა მამრავლებს, ხოლო  $E_1 \div E_3$  კი შესაბამის აქტივაციის ენერგიებს.

ტრაუტცის მიხედვით, მე-2 სტადიის აქტივაციის ენერგია აღემატება პირველი და მესამე სტადიების აქტივაციის ენერგიათა ჯამს:  $E_2 - E_1 - E_3 > 0$ . ასეთ პირობებში (116) ფორმულა ასახავს ტემპერატურის მიმართ ექსპონენტურად კლებად ფუნქციას. იგი ანალოგიურია ემპირიული (112) გამოსახულებისა, რომელშიც  $b = 2A_1 A_3 / A_2$ , ხოლო  $L = E_2 - E_1 - E_3 > 0$ . ამრიგად, ტრაუტცის თეორია იძლევა  $k_T(T)$  ფუნქციის, როგორც ტემპერატურის მიმართ კლებადი ფუნქციის მარტივ ინტერპრეტაციას.

ის გარემოება, რომ  $E_2 > E_1$ , მიუთითებს I საფეხურის ეგზოთერმულობაზე. ლე-შატელიეს პრინციპის მიხედვით, I საფეხურზე დამყარებული წონასწორობა ტემპერატურის გაზრდით გადმოიხრება  $N_2O_2$ -ის დაშლის მიმართულებით. ამის შედეგად მორეაგირე სისტემაში მცირდება ამ ნაწილაკთა კვაზინონასწორული კონცენტრაცია, რაც ამცირებს  $NO_2$ -ის წარმოქმნის (ე.ი. მესამე სტადიის) სიჩქარეს. ამრიგად, ტემპერატურის გაზრდისას განხილული ტრიმოლეკულური პროცესის სიჩქარის შემცირება აიხსნება იმით, რომ ამ დროს I საფეხურზე დამყარებული კვაზინონასწორობა იხრება საბოლოო პროდუქტის წარმოქმნისათვის არასასურველი მიმართულებით.



მ. ტრაუტცი

(1880 – 1960)

სავარჯიშო:

მარტივი დიეთილეთერის ( $C_2H_5 - O - C_2H_5$ ) მონომოლეკულური გარდაქმნის აქტივაციის ენერგია შეადგენს 216,7 კჯ. მოლი<sup>-1</sup>, ხოლო აქტივაციის პროცესში ჩართული ოსცილატორების სავარაუდო რიცხვია 4. შეაფასეთ მონომოლეკულური გარდაქმნის მიმართ აქტიური მოლეკულების წილი სარეაქციო სისტემაში 750 K ტემპერატურის პირობებში არენიუსისა და ჰინშელვუდის თეორიების მიხედვით; შეადარეთ ისინი ერთმანეთს.

**ამოხსნა:**

(110) ფორმულის საფუძველზე გვექნება აქტიურ მოლეკულათა წილის გამოსახულება არენიუსის (ანდა ბოლცმანის) მიხედვით:

$$\exp(-216700 / (8,31 \cdot 750)) = 7,94 \cdot 10^{-16}.$$

(111) ფორმულის მიხედვით, შეგვიძლია ჩავწეროთ ანალოგიური გამოსახულება ჰინშელვუდის თეორიის შესაბამისად:

$$\frac{[216700 / (8,31 \cdot 750)]^{4-1}}{(4-1)!} \cdot 7,94 \cdot 10^{-16} = 5,56 \cdot 10^{-12}$$

## ლექსია №8

### ჯაჭვური რეაქციები

ჯაჭვური რეაქციები ძალიან გავრცელებულია ბუნებასა და ტექნიკაში. საკმარისია აღინიშნოს, რომ მათ მიეკუთვნებიან ნელი ფანგვისა და წვის პროცესები, მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა წარმოქმნის მრავალი რეაქცია. ჯაჭვური ბირთვული პროცესები ვითარდება ატომური ბომბის აფეთქებისას; ნელი ჯაჭვური ბირთვული რეაქციები ხორციელდება ატომურ რეაქტორებში.

ჯაჭვური რეაქციების ზოგადი თეორია შეიმუშავა აკადემიკოსმა ნ.ნ. სემიონოვმა XX საუკუნის 20-30 –იან წლებში. ჩვენ გავაანალიზებთ ამ თეორიის ძირითად დებულებებს.

ჯაჭვური ქიმიური რეაქციები მიმდინარეობს მაღალი რეაქციის უნარის მქონე აქტიური ცენტრების – ატომებისა და თავისუფალი რადიკალების მონაწილეობით. *სისტემაში წარმოქმნილი ყოველი ასეთი ცენტრი ავითარებს ციკლურ გარდაქმნათა მთელ სერიას, ანუ ჯაჭვს. სარეაქციო ჯაჭვის განვითარება მთავრდება რეაქციის აქტიური ცენტრის „დაღუპვით“ (პასიურ ფორმაში გადასვლით).*

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ ჯაჭვური რეაქციების ძირითად სტადიებს შეადგენს:

- (ა) ჯაჭვების ინიცირების;
- (ბ) ჯაჭვების განვითარების (გაგრძელების) ;
- (გ) ჯაჭვების დაწყვეტის პროცესები.

შევნიშნავთ, რომ ჯაჭვის განვითარება შეიძლება მოიცავდეს აგრეთვე ჯაჭვის განშტოების პროცესსაც.



ნ.ნ. სემიონოვი

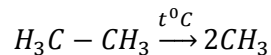
(1896 – 1986)

### ჯაჭვების ინიცირება

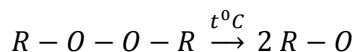
სარეაქციო ჯაჭვის ინიცირება (ანუ აქტიური ცენტრის ჩასახვა–გენერირება) გულისხმობს ვალენტურად ნაჯერი მოლეკულებიდან რეაქციის აქტიური ცენტრების წარმოქმნას. როგორც წესი, ეს პროცესი მოითხოვს მნიშვნელოვანი აქტივაციური ბარიერის გადალახვას, რის გამოც რეაქციის სხვა სტადიებთან შედარებით იგი მიმდინარეობს საკმაოდ ნელა. ინიცირება შეიძლება განხორციელდეს ჰომოგენურად (აირად ან თხევად ფაზაში) ან ჰეტეროგენულად (ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე; მაგალითად, სარეაქციო ჭურჭლის კედელზე).

განასხვავებენ ინიცირების სხვადასხვა სახეს:

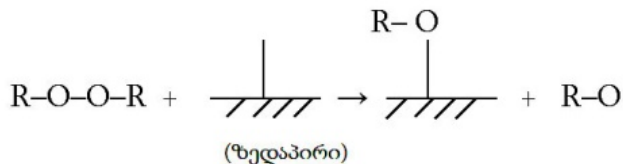
1. **თერმული ინიცირებას**, რომელიც გულისხმობს მაღალ ტემპერატურაზე რეაგენტის ნაწილაკის მონომოლეკულურ დაშლას:



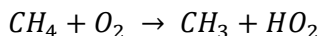
თერმული ინიცირება განსაკუთრებით ადვილად ხორციელდება სარეაქციო სისტემაში სპეციალური დანამატების – **ინიციატორების** შეტანი-სას. მათი მოლეკულები ხშირად შეიცავს პეროქსიდულ ბმას „-O-O-“, რომლის განწყვეტის ენერგიაც დაბალია (დაახლოებით 40 კკალორია<sup>-1</sup>). დაშლა შეიძლება განხორციელდეს ჰომოგენურად –



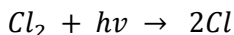
ან ჰეტეროგენული მექანიზმით:



2. **ქიმიურ ინიცირებას**, რომელიც გულისხმობს აქტიური ცენტრების წარმოქმნას გამოსავალ ნივთიერებათა მოლეკულებს შორის განხორციელებული ქიმიური პროცესის შედეგად; მაგალითად:



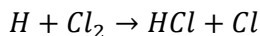
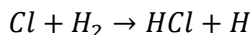
3. **ფოტოქიმიურ ინიცირებას**, რომელიც გულისხმობს მორეაგირე სისტემის დასხივებას ულტრაიისფერი ან ხილული სინათლით. ასეთ პირობებში რეაგენტის მოლეკულები შთანთქავენ სინათლის  $h\nu$  კვანტებს, რასაც მოსდევს მათი დაშლა. მაგალითად:



### ჯაჭვების განვითარება

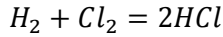
*სარეაქციო ჯაჭვების გაგრძელება-განვითარება ხორციელდება სისტემაში წარმოქმნილი აქტიური ცენტრების მონაწილეობით, მათი თავისუფალი ვალენტობის შენარჩუნებით.* ხშირად ჯაჭვების განვითარება მიმდინარეობს აქტიური ცენტრების სწრაფი ურთიერთქმედებით რეაგენტების მოლეკულებთან. ამ სტადიებზე ხორციელდება გამოსავალ ნივთიერებათა ძირითადი ხარჯვა და პროდუქტების წარმოქმნა.

მაგალითად, ქლორწყალბადის სინთეზის რეაქციაში სარეაქციო ჯაჭვი ვითარდება ქლორისა და წყალბადის ატომების მონაწილეობით:



-----  
-----

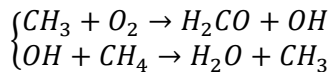
აღსანიშნავია, რომ აღნიშნული ორი ელემენტარული სტადიის შეკრებით მიიღება ქლორწყალბადის სინთეზის სტექიომეტრული განტოლება:



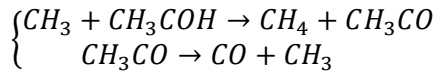
წარმოდგენილი მაგალითიდან ჩანს, რომ ჯაჭვური რეაქციებისათვის ფრიად დამახასიათებელია **აქტიური ცენტრების რეგენერაცია (კვლავწარმოქმნა) პროცესის მიმდინარეობისას**; მოცემულ შემთხვევაში **Cl** ატომის გარდაქმნა გვაძლევს **H** ატომს, ამ უკანასკნელის გარდაქმნით კი კვლავ მიიღება **Cl** ატომი . . . და ა.შ.

*რამდენიმე ელემენტარული სტადიის ერთობლიობას, რომელიც უზრუნველყოფს აქტიური ცენტრის რეგენერაციას, უწოდებენ სარეაქციო ჯაჭვის ელემენტარულ რგოლს.* ქვემოთ წარმოდგენილია ზოგიერთი ელემენტარული რგოლის მაგალითი:

მეთანის დაჟანგვისას –



აცეტალდეჰიდის თერმული დაშლისას –

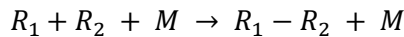


### ჯაჭვების დანყვეტა

*სარეაქციო ჯაჭვის დანყვეტა (ანუ აქტიური ცენტრის დაღუპვა) წარმოადგენს აქტიური ცენტრის გადასვლას არააქტიურ (ან ნაკლებად აქტიურ) ფორმაში, როდესაც წარმოქმნილ ნაწილაკს აღარ შეუძლია (ან ნაკლებად აქვს უნარი), განავითაროს სარეაქციო ჯაჭვები.*

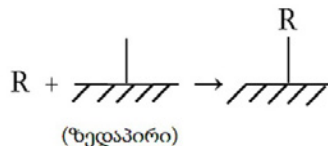
ჯაჭვების დანყვეტა შესაძლებელია მიმდინარეობდეს როგორც ჰომოგენურად (აირად ან თხევად ფაზაში), ისე ჰეტეროგენულად (სარეაქციო ჭურჭლის კედელზე):

(ა) ტრიმოლეკულური ურთიერთქმედება (რეკომბინაცია):

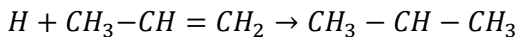


აქ **R<sub>1</sub>** და **R<sub>2</sub>** წარმოადგენს რეაქციის აქტიურ ცენტრებს, ხოლო **M** არის „მესამე“ ნაწილაკი, რომელიც უზრუნველყოფს რეკომბინაციის შედეგად წარმოქმნილი მოლეკულის სტაბილიზაციას.

(ბ) აქტიური ცენტრის ადსორბცია მყარ ზედაპირზე:



(გ) აქტიური ცენტრის „მიერთება“ ორმაგ ბმასთან:

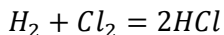


(ეს რეაქცია განიხილება, როგორც აქტიური ცენტრის დალუპვა, რადგან წარმოქმნილი იზოპროპილის რადიკალი გაცილებით ნაკლებრეაქციისუნარიანია, ვიდრე წყალბადის ატომი).

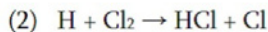
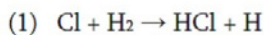
ჯაჭვური რეაქციის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს მახასიათებელს წარმოადგენს სარეაქციო ჯაჭვის სიგრძე  $\eta$ . იგი გვიჩვენებს ელემენტარულ რგოლთა იმ საშუალო რიცხვს, რომელსაც ავითარებს ერთი აქტიური ცენტრი მისი ინიცირებიდან დალუპვამდე. ტიპური ჯაჭვური რეაქციებისათვის  $\eta > 10^3$ . ხაზგასმით უნდა აღინიშნოს, რომ ჯაჭვის სიგრძე წარმოადგენს საშუალო სტატისტიკურ სიდიდეს მოცემული სარეაქციო სისტემისათვის.

### ჯაჭვური რეაქციის მიმდინარეობა სტაციონარულ რეჟიმში

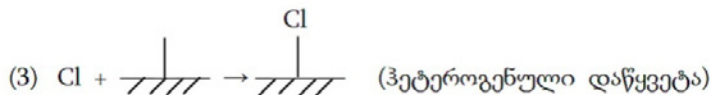
განვიხილოთ ჯაჭვური ქიმიური რეაქციის „კლასიკური“ მაგალითი – ქლორწყალბადის სინთეზი:



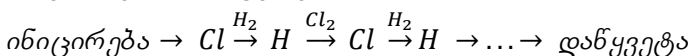
მაღალი ტემპერატურისა და დაბალი წნევის პირობებში ამ რეაქციის კინეტიკური მექანიზმი მოიცავს შემდეგ ძირითად სტადიებს:



} (ჯაჭვის განვითარება)



როგორც ვხედავთ, სარეაქციო ჯაჭვის გაგრძელება აქ გულისხმობს **Cl** და **H** ატომთა ურთიერთმონაცვლეობას:



ვისარგებლოთ ბოდენშტაინის კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციათა მეთოდით, ჩავწეროთ **Cl** და **H** ატომთა დაგროვების სიჩქარეები (მუდმივი



მოცულობის პირობებში) და გავუტოლოთ ისინი ნულს:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2\omega_0 - \omega_1 + \omega_2 - \omega_3 = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \omega_1 - \omega_2$$

ამ ორი გამოსახულების ურთიერთშედარება გვაძლევს:

$$2\omega_0 = \omega_3 = k_3[Cl] .$$

აქ  $\omega_0 \neq \omega_3$  წარმოადგენს (0)≠(3) ელემენტარულ სტადიათა სიჩქარეებს, ხოლო  $k_3$  (3) - სტადიის სიჩქარის მუდმივას.

ამრიგად, ქლორის ატომთა კვაზისტაციონარული კონცენტრაცია შეადგენს :

$$[Cl] = 2 \frac{\omega_0}{k_3}$$

ჯაჭვური რეაქციის სიჩქარე განვსაზღვროთ, როგორც პროდუქტის დაგროვების სიჩქარე:

$$\omega_{სტ} = \frac{d[HCl]}{dt} = \omega_1 + \omega_2 = 2\omega_1 = 2k_1[Cl][H_2] = 4\omega_0 \frac{k_1[H_2]}{k_3} \quad (118)$$

გავიხსენოთ, რომ ინიცირების  $\omega_0$  სიჩქარე განსაზღვრავს სისტემის მოცულობის ერთეულში დროის ერთეულის განმავლობაში ინიცირებული  $Cl$  ატომების რიცხვს. გარდა ამისა, რეაქციის სიჩქარე პროდუქტის მიმართ  $\omega_{სტ}$ . გვიჩვენებს იმავე მოცულობის ერთეულში დროის ერთეულის განმავლობაში წარმოქმნილ  $HCl$  მოლეკულათა რიცხვს. გასაგებია, რომ შეფარდება  $\omega_{სტ}/\omega_0$  განსაზღვრავს პროდუქტის მოლეკულების იმ საშუალო რიცხვს, რომლებიც წარმოიქმნებიან სისტემაში ერთი ინიცირებული  $Cl$  ატომის გარდაქმნით. ეს შეფარდება პროპორციული უნდა იყოს სარეაქციო ჯაჭვის  $\eta$  სიგრძისა:  $\eta \sim \omega_{სტ}/\omega_0$ . აქვე გავიხსენოთ, რომ ინიცირების (0) სტადიაზე ერთდროულად წარმოიქმნება 2 ატომი, ხოლო ერთი ელემენტარული რგოლის განვითარებისას ((1)-(2) სტადიები) წარმოიქმნება ასევე 2 მოლეკულა  $HCl$ . აქედან გამომდინარეობს, რომ  $\eta$  სიდიდის მისაღებად აღნიშნული შეფარდება უნდა გაიყოს 4-ზე:

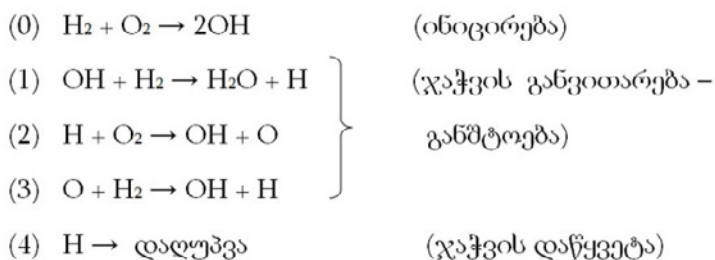
$$\eta = \frac{\omega_{სტ}}{4\omega_0} = \frac{k_1}{k_3} [H_2] \quad (119)$$

ამრიგად, *სარეაქციო ჯაჭვის სიგრძე პროპორციულია რეაქციის სიჩქარისა და ინიცირების სიჩქარის ფარდობისა.*

## განშტოებული ჯაჭვური რეაქციები

ჩვენ მიერ განხილული პროცესები მიეკუთვნება არაგანშტოებულ ჯაჭვურ რეაქციებს. **ჯაჭვური პროცესი არის არაგანშტოებული, თუ სარეაქციო ჯაჭვის განვითარებისას აქტიურ ცენტრთა რიცხვი უცვლელი რჩება.** ყველა აქამდე განხილულ პროცესში ჯაჭვის ელემენტარულ რგოლზე ერთი ატომის ან რადიკალის გარდაქმნა ინვევდა ისევ ერთი ატომის ან რადიკალის წარმოქმნას, რის გამოც ეს რეაქციები მიეკუთვნება არაგანშტოებულ ჯაჭვურ პროცესებს. მათ სქემატურად ხშირად გამოსახავენ ტეხილი ხაზის სახით, სადაც ყოველი ტეხილი მონაკვეთი შეესაბამება ერთ ელემენტარულ რგოლს (იხილე №24 ნახაზი).

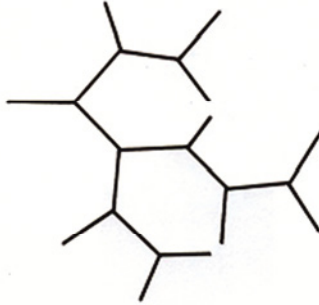
**თუ სარეაქციო ჯაჭვის განვითარებისას სისტემაში აქტიურ ცენტრთა რიცხვი იზრდება, მაშინ ჯაჭვი იქნება განშტოებული.** ასეთი პროცესის კლასიკური მაგალითია წყალბადის დაჟანგვის რეაქცია:  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ . ამ პროცესის კინეტიკური სქემა შემოთავაზებული იყო ამერიკელი მეცნიერების - ბ. ლუისისა და გ. ფონ-ელბეს მიერ. მაღალი ტემპერატურისა და დაბალი წნევის პირობებში (**P~1 მმ.ვ.ს.ვ.**) რეაქციის კინეტიკური მექანიზმი ძირითადად მოიცავს რამდენიმე სტადიას:



როგორც ვხედავთ, (2) სტადიაზე წყალბადის ატომის გარდაქმნით მიიღება ორი აქტიური ცენტრი - ჰიდროქსილის მონორადიკალი და ჟანგბადის ატომი (ბირადიკალი). ეს იმას ნიშნავს, რომ ჯაჭვის განვითარების პროცესში იზრდება აქტიურ ცენტრთა რიცხვი, ანუ მიმდინარეობს სარეაქციო ჯაჭვის განშტოება, როგორც ეს სქემატურად ნაჩვენებია №24 ნახაზზე.



არაგანშტოებული ჯაჭვი



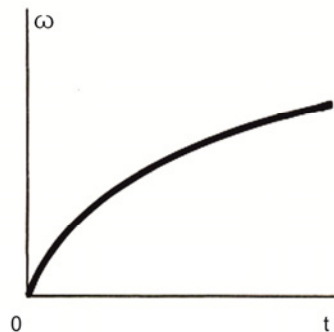
სრულად განშტოებული ჯაჭვი

ნახაზი 24.

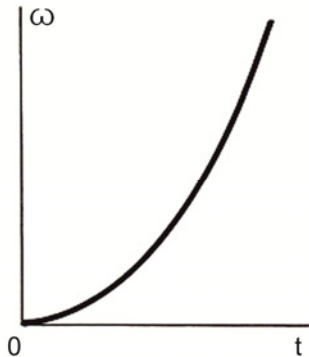
განშტოებული ჯაჭვური რეაქცია შეიძლება განვითარდეს ორ განსხვავებულ რეჟიმში:

(ა) როდესაც სარეაქციო ჯაჭვების დაწყვეტის სიჩქარე აღემატება ჯაჭვების განშტოების სიჩქარეს, მაშინ პროცესი გადადის **სტაციონარულ რეჟიმში** და მიმდინარეობს საკმაოდ ნელა. ილუსტრაციისათვის №25 ნახაზზე ნაჩვენებია რეაქციის სიჩქარის ცვლილების კინეტიკური მრუდი, როდესაც სარეაქციო სისტემა მიისწრაფვის სტაციონარული რეჟიმისაკენ.

(ბ) თუ სარეაქციო ჯაჭვების განშტოების სიჩქარე აღემატება დაწყვეტის სიჩქარეს, მაშინ სისტემაში აქტიურ ცენტრთა რიცხვი განუხრელად და სწრაფად იზრდება გეომეტრიული პროგრესიის შესაბამისად (მაგალითად, 1 ცენტრიდან მიიღება 2 ცენტრი, 2-იდან 4 ცენტრი, 4-დან 8 ცენტრი . . . და ა.შ.). ასეთ პირობებში ჯაჭვური რეაქცია ვითარდება **პროგრესიული თვითაჩქარების რეჟიმში** (იხ. №26 ნახაზი), რაც შესაძლებელია, აალებამი გადაიზარდოს.



ნახაზი 25.



ნახაზი 26.

### სავარჯიშოები:

(1) როდესაც განშტოებული ჯაჭვური პროცესი მიმდინარეობს თვითაჩქარების რეჟიმში, მაშინ

მისი სიჩქარის ზრდა მიახლოებით აღინერება ნ. სემიონოვის ფორმულით:  $\omega = A \cdot e^{\varphi t}$ , სადაც

$\varphi$  არის თვითაჩქარების ფაქტორი. დროის ინტერვალში  $1,2 \pm 1,3$  წმ რეაქციის სიჩქარე გაიზარდა 10-ჯერ. შეაფასეთ თვითაჩქარების ფაქტორის რიცხვითი მნიშვნელობა მოცემული რეაქციისათვის.

### ამოხსნა:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = e^{\varphi(t_2 - t_1)} = 10 \text{ . აქედან ვიღებთ:}$$

$$\varphi = \frac{\ln 10}{t_2 - t_1} = \frac{2.302}{0.1} = 23.02 \text{ (წმ}^{-1}\text{)}.$$

(2) დაბალი წნევის პირობებში ქიმიურ რეაქტორში მიმდინარეობს ქლორწყალბადის

სინთეზის რეაქცია სტაციონარულ რეჟიმში 500 K ტემპერატურაზე. სარეაქციო ჯაჭვების საშუალო სიგრძე შეადგენს  $10^4$ . განსაზღვრეთ რეაქტორის ზედაპირზე ქლორის ატომების ჰეტეროგენული დაღუპვის სიჩქარის მუდმივა, თუ  $k_1(Cl + H_2) = 4.78 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{2640}{T}} \text{ მ}^3 \cdot \text{მოლი}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ , ხოლო მოლეკულური წყალბადის კონცენტრაცია შეადგენს  $0,16 \text{ მოლი} \cdot \text{მ}^{-3}$ .

პასუხი:  $k_3 = 3.89 \text{ წმ}^{-1}$ .

## ლექცია №9

### ფოტოქიმიური პროცესები

ფოტოქიმია შეისწავლის ქიმიურ გარდაქმნებს, რომლებიც მიმდინარეობს ნივთიერებაზე სინათლის ზემოქმედების შედეგად. სინათლის ცნება აქ გულისხმობს ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას, რომლის ტალღის სიგრძეც იმყოფება ინტერვალში 100÷2500 ნანომეტრი (1 ნმ=10<sup>-9</sup> მ). ეს ინტერვალი მოიცავს შემდეგ უბნებს:

100 ÷ 350 ნმ (ულტრაიისფერი უბანი)

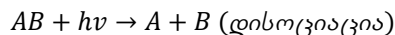
350 ÷ 750 ნმ (ხილული უბანი)

750 ÷ 2500 ნმ (ახლო ინფრანითელი უბანი)

ცნობილ ფოტოქიმიურ გარდაქმნებს მიეკუთვნებიან: ფოტოსინთეზი (ნახშირორჟანგის ფოტოქიმიური ასიმილაცია მცენარეთა მიერ), ატმოსფეროს მაღალ ფენებში მიმდინარე ოზონის ფოტოქიმიური წარმოქმნა ჟანგბადიდან (მზის ულტრაიისფერი გამოსხივების ზემოქმედებით), ფოტოგრაფიული პროცესები და სხვ.

განასხვავებენ პირველად და მეორეულ ფოტოქიმიურ პროცესებს.

**პირველადი პროცესები** გულისხმობენ ნივთიერების მოლეკულებისა და სინათლის „ნაწილაკების“ – ფოტონების უშუალო ურთიერთქმედებას (სინათლის შთანთქმას):



აქ  $h\nu$  წარმოადგენს ფოტონს; იგი აღნიშნავს აგრეთვე  $\mathbf{V}$  სიხშირის მქონე გამოსხივების ენერგიის კვანტს (პლანკის ფორმულის შესაბამისად).

**მეორეული პროცესები** მიმდინარეობენ პირველად სტადიაზე წარმოქმნილი ნაწილაკების (აგზნებული მოლეკულების, რადიკალების, ატომების) მონაწილეობით. მეორეული პროცესი ხორციელდება სინათლის მონაწილეობის გარეშე, რის გამოც მას ზოგჯერ „ჩრდილოვან“ პროცესსაც უწოდებენ.

## ფოტოქიმიის ძირითადი კანონები

**(ა) გროთუს–დრეპერის კანონი:** ფოტოქიმიურად აქტიურია სინათლის მხოლოდ ის ნაწილი, რომელიც შთანთქმება მორეაგირე ნივთიერების მიერ. ამ კანონიდან გამომდინარეობს, რომ ფოტოქიმიურ აქტიურობას არ ამჟღავნებს სინათლის ის ნაწილი, რომელიც გაივლის ნივთიერების ფენას, გარდატყდება ან აირეკლება მისგან.

**(ბ) აინშტაინ–შტარკის კანონი:** პირველად ფოტოქიმიურ პროცესში შთანთქმული ერთი ფოტონი იწვევს ერთი მოლეკულის გააქტიურებას. ეს დებულება მიუთითებს იმაზე, რომ ერთი ფოტონი შთანთქმება მხოლოდ ერთი ნაწილაკის მიერ; შეუძლებელია ერთი ფოტონის შთანთქმა ორი ან მეტი მოლეკულის მიერ (ფოტონი განუყოფელია!). აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ შესაძლებელია ერთი ნაწილაკის მიერ ორი ფოტონის შთანთქმა, თუმცა ეს პროცესი საკმაოდ იშვიათია.

## კვანტური გამოსავალი

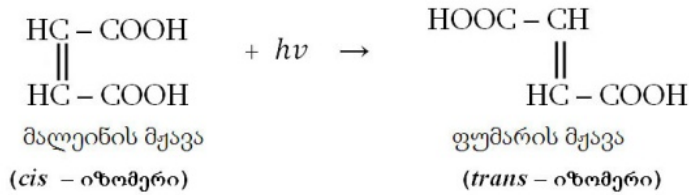
პროცესის კვანტური გამოსავალი ( $\Phi$ ) განისაზღვრება ფოტოქიმიური რეაქციის შედეგად მორეაგირე ნივთიერების გარდაქმნილი მოლეკულების რიცხვის ( $n$ ) შეფარდებით პირველად პროცესში შთანთქმული ფოტონების რიცხვთან ( $N$ ):

$$\Phi = \frac{n}{N} \quad .(120)$$

ჯამური ფოტოქიმიური პროცესი რომ შემოფარგლულიყო მხოლოდ პირველადი აქტით, მაშინ აინშტაინი–შტარკის კანონის მიხედვით  $\Phi$  ყოველთვის იქნებოდა 1–ის ტოლი. მეორეული პროცესების მიმდინარეობის შედეგად ხშირად  $\Phi \neq 1$ . მაგალითად, თუ პირველადი პროცესის შედეგად წარმოქმნილი აგზნებული მოლეკულების ნაწილი განიცდის დეზაქტივაციას შემდგომი გარდაქმნის გარეშე, მაშინ  $\Phi < 1$ . ასევე, თუ პირველად აქტში წარმოქმნილი ატომები ან რადიკალები იწვევენ რეაგენტის დამატებითი მოლეკულების გარდაქმნას, მაშინ  $\Phi > 1$ . ქვემოთ განხილულია ზოგიერთი შესაბამისი მაგალითი.

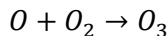
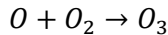
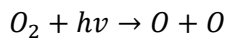
## ტიპური ფოტოქიმიური რეაქციები

(1) მალენის მჟავას თხევადფაზური იზომერული გარდაქმნა ფუმარის მჟავაში:



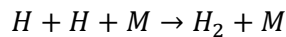
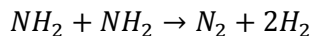
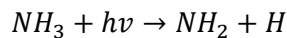
აღნიშნული გარდაქმნის არსი მდგომარეობს შემდეგში: ფოტონის შთანთქმისას ხდება ნახშირბად-ატომების შემაკავშირებელი  $\pi$  ბმის გახლეჩა. დარჩენილი  $\sigma$  ბმის გარშემო უკვე თავისუფლად შეუძლიათ ბრუნვა  $\text{H-C} - \text{COOH}$  ფრაგმენტებს. ბრუნვის დროს ხდება  $\pi$  ბმის ხელახალი წარმოქმნა. იმისდა მიხედვით, თუ ბმის წარმოქმნის მომენტში რა პოზიცია ეკავათ კარბოქსილის ჯგეფებს ერთმანეთის მიმართ (*cis* თუ *trans* მდგომარეობა) წარმოიქმნება მალეინის ან ფუმარის მჟავას მოლეკულა. ზემოთქმულიდან გასაგებია, რომ ამ რეაქციისათვის  $\Phi < 1$ . კერძოდ,  $\Phi \approx 0,2$ .

(2) ოზონის წარმოქმნა მოლეკულურ ჟანგბადზე ულტრაიისფერი სინათლის ზემოქმედებით:



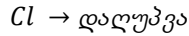
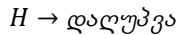
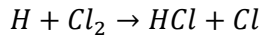
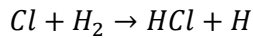
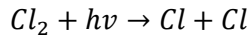
როგორც ვხედავთ, ერთი ფოტონის შთანთქმას შეუძლია გამოიწვიოს ჟანგბადის სამი მოლეკულის გარდაქმნა. მართლაც, ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ზომიერი წნევების პირობებში აღნიშნული რეაქციისათვის  $\Phi \approx 3$ .

(3) ამიაკის ფოტოლიზი ულტრაიისფერი სინათლის ზემოქმედებით:



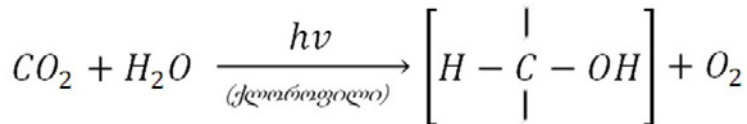
(აქ  $M$  წარმოადგენს „მესამე“ ნაწილაკს ტრიმოლეკულური რეკომბინაციისათვის). რეაქციის მიმდინარეობისას ხშირია  $NH_2$  და  $H$  ნაწილაკთა რეკომბინაციური ურთიერთქმედება ამიაკის მოლეკულის წარმოქმნით, ამის გამო ფოტოქიმიური დაშლის ამ პროცესის კვანტური გამოსავალი მაღალი არ არის; კერძოდ,  $\Phi \sim 0,1$ .

(4) ქლორწყალბადის სინთეზი (ხილული ან ულტრაიისფერი სინათლის ზემოქმედებით):



როგორც ვხედავთ, აღნიშნული რეაქცია არის ჯაჭვური, ხოლო სარეაქციო ჯაჭვის სიგრძე  $\eta > 10^3$ . წარმოდგენილი კინეტიკური სქემის მიხედვით, ყოველი შთანთქმული ფოტონი სარეაქციო სისტემაში იწვევს ათასობით  $H_2$  და  $Cl_2$  მოლეკულის გარდაქმნას. ეს იმას ნიშნავს, რომ ფოტოქიმიურად ინიცირებული ჯაჭვური რეაქციების შემთხვევაში კვანტური გამოსავალი ძლიერ უახლოვდება სარეაქციო ჯაჭვის სიგრძეს. ამრიგად, მოცემულ შემთხვევაში  $\Phi \approx \eta > 10^3$ .

(5) ბუნებაში მიმდინარე უმნიშვნელოვანეს ფოტოქიმიურ პროცესს წარმოადგენს **ფოტოსინთეზი**. იგი გულისხმობს მცენარეთა მიერ ნახშირორჟანგის შეთვისებისა და ორგანულ ნაერთთა (პირველ რიგში – ნახშირწყლების) და ჟანგბადის წარმოქმნის ბუნებრივ პროცესს, რომელიც ხორციელდება მზის სინათლისა და მწვანე პიგმენტის – ქლოროფილის მონაწილეობით. უალრესად გამარტივებული სახით ფოტოსინთეზი პირობითად შემდეგნაირად ჩაიწერება:



აქ ფრჩხილებში ჩანერილია ორგანული ნივთიერების მოლეკულის ფრაგმენტი. იზოტოპური ანალიზით დადგენილია, რომ გამოყოფილ ჟანგბადს აქვს ისეთივე იზოტოპური შედგენილობა, როგორიც შეთვისებული წყლის მოლეკულებში შემავალ ჟანგბადს.

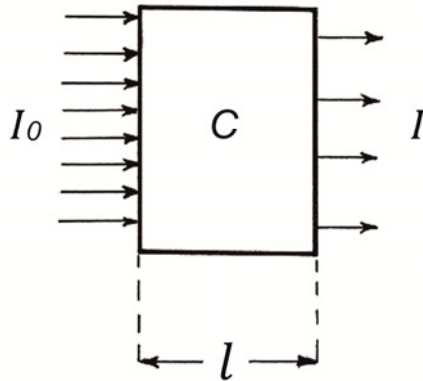
საინტერესოა აღინიშნოს, რომ ფოტოსინთეზის რეაქციის შედეგად დედამიწის ატმოსფეროში 1 წლის განმავლობაში გამოიყოფა დაახლოებით 100 მილიარდი ტონა ჟანგბადი, ხოლო შთანთქმება  $4 \cdot 10^{20}$  კალორია მზის ენერგია.

### ოპტიკური სიმკვრივე და ლამბერტ-ბერის კანონი

განვიხილოთ კიუვეტაში მოთავსებული  $\ell$  – სისქის მქონე აირადი ან თხევადი მშთანთქმელი ფენა, რომელიც მშთანთქმელ კომპონენტს შეიცავს  $C$  – მოლური კონცენტრაციით (იხილე №27 ნახაზი). კიუვეტაზე მართობულად დაცემული სინათლის ინტენსიურობა აღვნიშნოთ  $I_0$



სიმბოლოთი (ინტენსიურობის ცნება აქ გულისხმობს ზედაპირის ფართობის ერთეულზე დროის ერთეულის განმავლობაში დაცემული ფოტონების რიცხვს). დაცემული ფოტონების ნაწილი შთანთქმება, ხოლო დარჩენილი ნაწილი შთანთქმის გარეშე გაივლის აღნიშნულ ფენას და გამოვა კიუვეტიდან (სინათლის არეკვლა ან განხრევა მხედველობაში არ მიიღება). გამოსული სინათლის ინტენსიურობა აღვნიშნოთ  $I$  სიმბოლოთი. გასაგებია, რომ  $I < I_0$ ; ამასთან,  $(I_0 - I)$  სხვაობა განსაზღვრავს შთანთქმული სინათლის ინტენსიურობას.



ნახაზი 27.

*მშთანთქმელ ფენაზე დაცემული და ამ ფენიდან გამოსული სინათლის ინტენსიურობათა ფარდობის ათობით ლოგარითმს უწოდებენ მშთანთქმელი ფენის ოპტიკურ სიმკვრივეს;* მას ხშირად აღნიშნავენ  $D$  სიმბოლოთი:

$$D = \lg \left[ \frac{I_0}{I} \right]. \quad (121)$$

ოპტიკური სიმკვრივე უგანზომილებო სიდიდეა. თუ ფენა სრულიად გაუმჭირვალეა და დაცემულ სინათლეს მთლიანად შთანთქავს, მაშინ  $I=0$  და  $D \rightarrow \infty$ . თუკი ფენა აბსოლუტურად გამჭვირვალეა და სინათლეს არ შთანთქავს, მაშინ დაცემული და ფენიდან გამოსული სინათლის ინტენსიურობები ერთმანეთს გაუტოლდება,  $I=I_0$  და  $D=\lg 1=0$ . ამრიგად, ოპტიკური სიმკვრივის რიცხვითი მნიშვნელობები მოთავსებულია ინტერვალში:  $0 \leq D < \infty$ .

ლამბერტისა და ბერის კანონის მიხედვით, მშთანთქმელი ფენის ოპტიკური სიმკვრივე პირდაპირპროპორციულია ფენის სისქისა დამშთანთქმელი კომპონენტის მოლური კონცენტრაციის ნამრავლისა:

$$D = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot l \quad (122)$$

პროპორციულობის  $\epsilon_\lambda$  კოეფიციენტს უწოდებენ *შთანთქმის მოლურ კოეფიციენტს* (ზოგჯერ – *ექსტინქციის კოეფიციენტს*). იგი

დამოკიდებულია მშთანთქმელი სისტემის ქიმიურ შედგენილობაზე, სინათლის ტალღის  $\lambda$  სიგრძეზე. იდეალურ შემთხვევაში  $\epsilon_\lambda$  არაა დამოკიდებული  $C$  კონცენტრაციაზე და ფენის  $l$  სისქეზე. თუ კონცენტრაცია გამოისახება ერთეულით „მოლი·ლ<sup>-1</sup>“, ხოლო ფენის სისქე სანტიმეტრებით, მაშინ ექსტინქციის კოეფიციენტის ერთეული იქნება „ლ·მოლი<sup>-1</sup>·სმ<sup>-1</sup>“.

(121)–(122) გამოსახულებებიდან გამომდინარეობს, რომ

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda Cl}$$

ანდა, თუ გადავალთ ნატურალური ლოგარითმის ფუძეზე (ნეპერის  $e$  რიცხვზე), გვექნება:

$$I = I_0 \cdot e^{-2.3\epsilon_\lambda Cl} \quad (123)$$

ამრიგად, *მშთანთქმელი კომპონენტის კონცენტრაციის ან მშთანთქმელი ფენის სისქის გადიდებით ამ ფენიდან გამომავალი სინათლის ინტენსიურობა მცირდება ექსპონენტური ფუნქციის შესაბამისად.*

უნდა აღინიშნოს, რომ რეალურ სისტემებში ლამბერტ–ბერის კანონი სამართლიანია მხოლოდ განზავებული ხსნარებისათვის. კონცენტრირებული ხსნარებისათვის, აგრეთვე ისეთ სისტემებში, სადაც მიმდინარეობს მშთანთქმელი გახსნილი ნივთიერების დისოციაციის, გამხსნელთან სპეციფიკური ურთიერთქმედების, ანდა კომპლექსნარმოქმნის პროცესები, აღნიშნული კანონი შესაძლებელია, სამართლიანი აღარ აღმოჩნდეს.

### ფოტოქიმიურ პროცესთა მარტივი კინეტიკა

განვიხილოთ შემთხვევა, როდესაც რეაქციის სიჩქარეს განსაზღვრავს (ანუ – ალიმიტირებს) პირველადი პროცესი – ფოტონების შთანთქმა. თუ ეს შთანთქმა სრულია (ე.ი.  $I \sim 0$ ), მაშინ ბუნებრივია ვივარაუდოთ, რომ ფოტონების შთანთქმის სიჩქარე პროპორციული უნდა იყოს დაცემული სინათლის ინტენსიურობისა ( $I_0$ ). ამრიგად,

$$\text{ფოტონების შთანთქმის სიჩქარე} = k_\lambda I_0.$$

აქ პროპორციულობის  $k_\lambda$  კოეფიციენტი დამოკიდებულია მშთანთქმელი სისტემის ქიმიურ შედგენილობაზე და გამოსხივების ტალღის  $\lambda$  სიგრძეზე.

თუ აღნიშნული ტოლობის ორივე მხარეს გადავამრავლებთ პროცესის კვანტურ  $\Phi$  გამოსავალზე, მაშინ, ფოტოქიმიის ძირითადი კანონების მიხედვით, მივიღებთ რეაგენტის ფოტოქიმიური გარდაქმნის სიჩქარეს:

$$-\frac{dC}{dt} = k_\lambda I_0 \Phi \quad (124)$$

რადგან  $k_\lambda$ ,  $I_0$  და  $\Phi$  სიდიდეები არ არის დამოკიდებული დროზე, მაშინ (124) ტოლობის ინტეგრალური სახით ჩანერა მოგვცემს:

$$-\Delta C = k_\lambda I_0 \Phi \Delta t \quad (125)$$

მიღებული გამოსახულება აღწერს **ბუნზენისა და როსკოს** წესს: გამოსხივების სრული შთანთქმის პირობებში მოცულობის ერთეულში გარდაქმნილი რეაგენტის რაოდენობა პროპორციულია დაცემული სინათლის ინტენსიურობისა და დასხივების (ანუ – ექსპოზიციის) დროის ნამრავლისა:  $\Delta C \sim I_0 \Delta t$ . აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ეს წესი სამართლიანია მხოლოდ რეაქციის საწყის ეტაპებზე, როდესაც ფოტოქიმიური გარდაქმნის სიღრმე დიდი არ არის.

როდესაც გამოსხივების შთანთქმა არასრულია, მაშინ (124) ფორმულაში  $I_0$  სიდიდე უნდა შეიცვალოს შთანთქმული სინათლის ინტენსიურობით, ანუ  $(I_0 - I)$  სიდიდით. ლამბერტ-ბერის კანონიდან გამომდინარეობს, რომ:

$$I_0 - I = I_0(1 - e^{-2.3\varepsilon_\lambda C l})$$

ამ ტოლობის ჩასმა (124) გამოსახულებაში ( $I_0$  ინტენსიურობის ნაცვლად) გვაძლევს:

$$-\frac{dC}{dt} = k_\lambda(I_0 - I)\Phi = k_\lambda I_0 \Phi(1 - e^{-2.3\varepsilon_\lambda C l}) \quad (126)$$

როგორც ვხედავთ, ფოტოქიმიური რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება მშთანთქმელი რეაგენტის კონცენტრაციაზე აღინერება რთული ფუნქციით. იგი მნიშვნელოვნად მარტივდება ცალკეულ ზღვრულ შემთხვევაში:

(ა)  $\varepsilon_\lambda C l \gg 1$ . ასეთ შემთხვევაში (126) გამოსახულებაში შემავალი ექსპონენტური წევრი საკმაოდ მცირე სიდიდეა და შესაძლებელი ხდება მისი უგულებელყოფა 1-თან შედარებით. ამის შედეგად ვიღებთ (124) განტოლებას, რომელიც შეესაბამება სინათლის სრულ შთანთქმას. ასეთ პირობებში რეაქციის სიჩქარე არ არის დამოკიდებული მშთანთქმელი რეაგენტის კონცენტრაციაზე, ე.ი. პროცესის კინეტიკური რიგი ამ რეაგენტის მიმართ შეადგენს ნულს.

(ბ)  $\varepsilon_\lambda C l \ll 1$ . ასეთ შემთხვევაში სისტემის მიერ შთანთქმული სინათლის ინტენსიურობა საკმაოდ მცირეა და (126) გამოსახულებაში შესაძლებელი ხდება ექსპონენტური წევრის გაშლა ტეილორის მწკრივად ნრფივი წევრების შენარჩუნებით:

$$e^{-2.3\varepsilon_\lambda C l} \approx 1 - 2.3\varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l$$

მიღებული ტოლობის ჩასმა (126) განტოლებაში გვაძლევს:

$$-\frac{dC}{dt} \approx 2.3 \varepsilon_{\lambda} k_{\lambda} I_0 \Phi \ell \quad (127)$$

როგორც ვხედავთ, სინათლის სუსტი შთანთქმის პირობებში ფოტოქიმიური რეაქციის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია მშთანთქმელი რეაგენტის კონცენტრაციისა; მაშასადამე, პროცესის კინეტიკური რიგი ამ რეაგენტის მიმართ შეადგენს 1-ს.

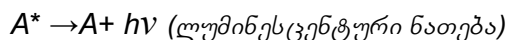
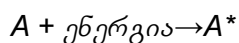
ჩვენ განვიხილეთ შემთხვევა, როდესაც ფოტოქიმიური რეაქციის სიჩქარეს ალიმიტირებს (განსაზღვრავს) პირველადი სტადია – ფოტონების შთანთქმა. თუ რეაქციის სიჩქარეს განსაზღვრავს მეორეული სტადიების მიმდინარეობაც, მაშინ პროცესის საერთო კინეტიკური სურათი შესაძლებელია, საკმაოდ რთული აღმოჩნდეს. ასეთ შემთხვევებს ჩვენ არ განვიხილავთ.

### ფოტოქიმიური რეაქციის სიჩქარის ტემპერატურული დამოკიდებულება

ფოტოქიმიურ გარდაქმნათა სიჩქარის ტემპერატურული დამოკიდებულება, ჩვეულებრივ, უფრო სუსტია, ვიდრე თერმული რეაქციებისა. ეს აიხსნება იმით, რომ პირველადი ფოტოქიმიური პროცესების შედეგად სისტემაში წარმოიქმნებიან მაღალი ენერგიისა და რეაქციის უნარის მქონე ნაწილაკები, რომელთა მონაწილეობითაც მიმდინარე რეაქციები ნაკლებად მოითხოვს დამატებით თერმულ აქტივაციას. ამის შედეგად ფოტოქიმიურ რეაქციათა სიჩქარის ტემპერატურული  $\gamma_T$  კოეფიციენტი დაბალია და იშვიათად აღემატება 2-ს.

### ლუმინესცენცია

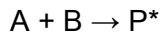
ნივთიერების ნაწილაკების (მოლეკულების, ატომების) მიერ ენერგიის შთანთქმა იწვევს მათ აგზნებას. გარკვეული დროის შემდეგ მოსალოდნელია აგზნებული ნაწილაკების დეზაქტივაცია და ჭარბი ენერგიის სრული ან ნაწილობრივი გამოთავისუფლება სინათლის კვანტების (ფოტონების) სახით. ასეთ გამოსხივებას უწოდებენ ლუმინესცენციას



ლუმინესცენციის ხანგრძლივობა შეიძლება იცვლებოდეს დროის საკმაოდ ფართო ინტერვალში:  $10^{-10}$  წამიდან მთელ საათებამდე. თუ ნათების ხანგრძლივობა ძალიან მცირეა, მაშინ მას **ფლუორესცენციას** უწოდებენ. თუკი ნათების ხანგრძლივობა შედარებით დიდია, მაშინ მას **ფოსფორესცენციას** უწოდებენ. დროითი საზღვრის გავლება ლუმინესცენციის აღნიშნულ ორ სახეობას შორის საკმაოდ რთულია.

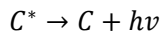
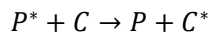
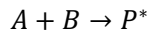
იმისდა მიხედვით, თუ რა გზით ხორციელდება **A** ნაწილაკების აგზნება, რასაც შემდგომ მოჰყვება სინათლის კვანტების გამოსხივება, განასხვავებენ ქემილუმინესცენციას, ფოტოლუმინესცენციას, რენტგენოლუმინესცენციას . . . და სხვ.

**ქემილუმინესცენცია** გულისხმობს კვანტების გამოსხივებას ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის ხარჯზე (ამ დროს ქიმიური ენერგია გარდაიქმნება სხივურ ენერგიაში):

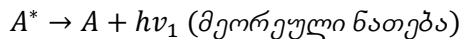
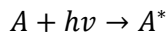


როგორც ვხედავთ, ლუმინესცენტური ნათება აქ აღიძვრება პროდუქტის აგზნებული მოლეკულის დეზაქტივაციის ხარჯზე.

შესაძლებელია აგრეთვე პროდუქტის აგზნებულმა მოლეკულამ ჭარბი ენერგია გადასცეს სხვა ნაწილაკს, რომლის შემდგომი დეზაქტივაციის შედეგადაც აღიძვრება ლუმინესცენტური ნათება:



**ფოტოლუმინესცენციის** შემთხვევაში ნივთიერების ნაწილაკებს ჭარბი ენერგია მიეწოდება ხილული ან ულტრაიისფერი სინათლის დასხივების გზით. დეზაქტივაციის შედეგად გამოსხივდება იმავე სიხშირის ან უფრო ნაკლები სიხშირის მქონე სინათლის კვანტები:



სადაც  $\nu_1 \leq \nu$ .

როდესაც  $\nu_1 = \nu$ , მაშინ საქმე გვაქვს რეზონანსულ ნათებასთან.

თუ ნაწილაკთა აქტივაცია ხდება რენტგენის სხივებით, მაშინ აღძრულ ლუმინესცენტურ ნათებას უწოდებენ **რენტგენოლუმინესცენციას**. ძლიერ მაღალი ენერგიის მქონე ნაწილაკების გამოყენებით ( **$\alpha$** ,  **$\beta$**  სხივები, სწრაფი ნეიტრონები) აღძრულ ნათებას ეწოდება **რადიოლუმინესცენცია**. ზოგიერთ ცოცხალ ორგანიზმში სასიცოცხლო ფერმენტაციული პროცესების მიმდინარეობასაც ახლავს სინათლის გამოსხივება, რაც **ბიოლუმინესცენციის** სახელწოდებითაა ცნობილი (ასეთია, მაგალითად, ციციანათელების ნათება).

### სავარჯიშოები:

(1) მყარი გამჭვირვალე ნივთიერებებისათვის სინათლის შთანთქმა აღინერება ლამბერტ-ბერის კანონის ანალოგიური გამოსახულებით:  $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \beta l$ , სადაც  $\beta$  არის შთანთქმის კოეფიციენტი, ხოლო  $l$  კრისტალის სიგრძე. განსაზღვრეთ, დაცემული გამოსხივების (ტალლის სიგრძით 28 მკმ) რა ნაწილს შთანთქავს  $KBr$  კრისტალი, რომლის სიგრძეა 5 მმ, ხოლო შთანთქმის კოეფიციენტი  $0,25 \text{ სმ}^{-1}$ .

#### **ამოხსნა:**

დავადგინოთ, დაცემული გამოსხივების რა ნაწილს ატარებს კრისტალი:

$\frac{I}{I_0} = e^{-\beta l} = e^{-0,25 \cdot 0,5} = 0,882 = 88,2 \text{ (\%)}$ . აქედან გამომდინარე, კრისტალის მიერ შთანთქმული სინათლის ნაწილი შეადგენს  $100 - 88,2 = 11,8 \text{ (\%)}$ .

(2) 365,5 ნმ ტალლის სიგრძის მქონე სინათლით დაასხივეს ურანილოქსალატი  $(UO_2)C_2O_4$ . რეაქციის შედეგად მოხდა  $1,058 \cdot 10^{19}$  ფოტონის შთანთქმა, რამაც გამოიწვია  $3,69 \cdot 10^{-3}$  გ მარილის გარდაქმნა. განსაზღვრეთ პროცესის კვანტური გამოსავლიანობა.

პასუხი:  $\eta = 0,58$ .

## ლექსია №10

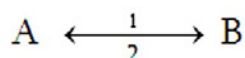
### კატალიზის ზოგადი პრინციპები

მეტად დიდია კატალიზის როლი ბუნებასა და თანამედროვე ტექნოლოგიაში. სადღეისოდ კატალიზურ პროცესებს ეფუძნება ქიმიური მრეწველობის უმნიშვნელოვანესი დარგები, რომლებიც უდიდეს როლს ასრულებენ მსოფლიო ეკონომიკაში: ატმოსფეროს აზოტის ფიქსაცია, აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას წარმოება, სინთეზური საწვავის, სინთეზური კაუჩუკისა და პლასტიკური მასების წარმოება, ცხიმების ჰიდროგენიზაცია, სხვადასხვა ორგანული პროდუქტის მიღება და ა.შ. უნდა აღინიშნოს, რომ ცოცხალი ორგანიზმების უჯრედებში მიმდინარე ბევრი სასიცოცხლო პროცესი თავისი ბუნებით კატალიზურია, ისინი ხორციელდება ბიოკატალიზატორების - ფერმენტების (ანუ ენზიმების) უშუალო მონაწილეობით. კატალიზური რეაქციები აქტიურად გამოიყენება ქიმიურ ანალიზშიც.

*კატალიზატორი არის ნივთიერება, რომელიც მონაწილეობს ქიმიურ რეაქციაში, ზრდის მის სიჩქარეს, მაგრამ პროცესის დამთავრებისას რაოდენობრივად უცვლელი რჩება.* საკუთრივ კატალიზი ეწოდება რეაქციის სიჩქარის გაზრდას კატალიზატორის ზეგავლენით.

უნდა აღინიშნოს, რომ კატალიზატორი ერთდროულად წარმოადგენს გამოსავალ ნივთიერებასაც და რეაქციის პროდუქტსაც: *რეაქციის მიმდინარეობისას ხდება როგორც კატალიზატორის გარდაქმნა, ისე მისი რეგენერაცია (კვლავწარმოქმნა).* ამით კატალიზური პროცესი ამჟღავნებს მსგავსებას ჯაჭვურ რეაქციებთან. ზემოთქმულიდან გასაგებია, რომ კატალიზატორი არ მონაწილეობს პროცესის სტექიომეტრულ განტოლებაში (კატალიზატორის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციის სტექიომეტრული განტოლება ისეთივეა, როგორც კატალიზატორის გარეშე). მეტიც, *კატალიზატორი საერთოდ არ ცვლის მორეაგირე სისტემის საბოლოო წონასწორულ მდგომარეობას და რეაქციის წონასწორობის K - მუდმივას* (წინააღმდეგ შემთხვევაში დარღვეული აღმოჩნდებოდა თერმოდინამიკის მეორე კანონი). სამაგიეროდ, *კატალიზატორი მკვეთრად აჩქარებს წონასწორული მდგომარეობის დამყარებას, ამცირებს ამ წონასწორობის მიღწევის დროს.*

დავუშვათ, სარეაქციო სისტემაში მიმდინარეობს შექცევადი პროცესი:



პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეთა მუდმივები აღვნიშნოთ შესაბამისად  $k_1$  და  $k_2$  სიმბოლოებით. გასაგებია, რომ კატალიზატორი მკვეთრად ზრდის  $k_1$  მუდმივას. იმავედროულად, (39) ფორმულის შესაბამისად, შექცევადი პროცესის წონასწორობის მუდმივა უტოლდება აღნიშნული ორი მუდმივას ფარდობას:  $K = k_1/k_2$ . აქედან კი გამომდინარეობს, რომ თუ კატალიზატორი არ ცვლის წონასწორობის  $K$  მუდმივას, მაშინ მან აუცილებლად უნდა გაზარდოს სიჩქარის  $k_2$  მუდმივა ისე, რომ  $(k_1/k_2)$  ფარდობა უცვლელი დარჩეს. ამრიგად, *კატალიზატორი ერთნაირად ზრდის როგორც პირდაპირი, ისე შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეთა მუდმივებს.*

პირდაპირი და შებრუნებული პროცესების სიჩქარეთა გაზრდა სრულებით არ გამორიცხავს ჯამური რეაქციის სიჩქარის გაზრდას კატალიზატორის ზეგავლენით. მართლაც, ჩავწეროთ ზემოაღნიშნული შექცევადი რეაქციის  $B$  პროდუქტის დაგროვების სიჩქარე კატალიზატორის გარეშე:

$$\frac{d[B]}{dt} = \omega_1 - \omega_2. \quad (128)$$

სადაც  $\omega_1$  და  $\omega_2$  წარმოადგენენ 1 და 2 სტადიების სიჩქარეებს კატალიზატორის გარეშე.

დაუშვათ, კატალიზატორის თანაობისას პირდაპირი რეაქციის სიჩქარის მუდმივა (და შესაბამისად, სიჩქარეც) იზრდება 100-ჯერ. ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ ასევე უნდა გაიზარდოს საპირისპირო რეაქციის სიჩქარეც. ამრიგად, კატალიზატორის თანაობისას  $B$  პროდუქტის დაგროვების სიჩქარე შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\left[ \frac{d[B]}{dt} \right]_K = 100\omega_1 - 100\omega_2 = 100(\omega_1 - \omega_2) = 100 \cdot \frac{d[B]}{dt}$$

როგორც ვხედავთ, კატალიზატორის თანაობისას პირდაპირი რეაქციის სიჩქარის 100-ჯერ გადიდება იწვევს პროდუქტის დაგროვების სიჩქარის ასევე 100-ჯერ გადიდებას და წონასწორობის დამყარების დაჩქარებას. ამასთან, შექცევადი პროცესის წონასწორობის მუდმივა უცვლელი რჩება.

\* \* \*

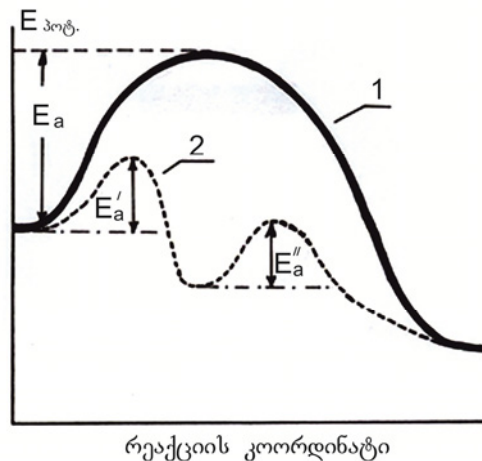
არენიუსის (64) განტოლებიდან გამომდინარე, შეიძლება ითქვას, რომ კატალიზატორის თანაობისას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მკვეთრი გაზრდა გამომწვეული უნდა იყოს ან ექსპონენტის წინა  $A$  მამრავლის მატებით, ანდა აქტივაციის  $E$  ენერგიის შემცირებით. პრაქტიკა გვიჩვენებს, რომ უმეტეს შემთხვევაში *რეაქციის სიჩქარის მუდმივას გაზრდა დაკავშირებულია რეაქციის ეფექტური აქტივაციური ბარიერის შემცირებასთან: პროცესის აქტივაციის ენერგია კატალიზატორის*



**თანაობისას უფრო ნაკლებია, ვიდრე კატალიზატორის გარეშე.** უნდა აღინიშნოს, რომ  $E$  ენერგიის დაწვევა განსაკუთრებით ეფექტურია  $k$  მუდმივას გაზრდისთვის. მართლაც, (64) განტოლების მიხედვით,  $E$  სიდიდე შედის ხარისხის მაჩვენებელში და მისი მცირედი დაწვევა  $k$  (განსაკუთრებით დაბალ ტემპერატურებზე) იწვევს ექსპონენტური წევრისა და, შესაბამისად, სიჩქარის  $k$  მუდმივას მნიშვნელოვან მატებას.

კატალიზატორის თაობისას პროცესის აქტივაციის ენერგიის დაწვევის ყველაზე ზოგადი ახსნა მდგომარეობს შემდეგში: **კატალიზატორის მონაწილეობა ცვლის რეაქციის კინეტიკურ მექანიზმს** (სხვა სიტყვებით, რეაქცია მიმდინარეობს განსხვავებული „მარშრუტით“): კატალიზატორისა და მორეაგირე ნივთიერების ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნებიან მაღალი რეაქციის უნარის მქონე ახალი შუალედური ნაწილაკები, რომელთა საბოლოო გარდაქმნის შედეგად სწრაფად მიიღება რეაქციის პროდუქტები და მოხდება კატალიზატორის რეგენერაცია. ასეთი ახალი მარშრუტი მოითხოვს ნაკლები აქტივაციური ბარიერის გადალახვას, რის გამოც მკვეთრად მატულობს რეაქციის საერთო სიჩქარე.

ნათქვამის ილუსტრაციას წარმოადგენს №28 ნახაზი. აქ სქემატურად ნაჩვენებია რეაქციის გზის ენერგეტიკული პროფილი კატალიზატორის გარეშე (№1 უწყვეტი მრუდი) და კატალიზატორის თანაობისას (№2 წყვეტილი მრუდი). ნახაზის მიხედვით, კატალიზატორის თანაობისას პროცესი მიმდინარეობს რამდენიმე ეტაპად; ამასთან, თითოეული ეტაპის აქტივაციური ბარიერი უფრო ნაკლებია, ვიდრე არაკატალიზური პროცესის აქტივაციის ენერგია. ეს იმას ნიშნავს, რომ კატალიზატორის თანაობისას ჯამური რეაქცია წარიმართება გაცილებით უფრო მაღალი სიჩქარით, ვიდრე კატალიზატორის გარეშე.



ნახაზი 28.

ნახაზიდანვე ჩანს, რომ **კატალიზატორი არ ცვლის რეაგენტებისა და პროდუქტების ენერგეტიკულ მდგომარეობებს.** ეს გარემოება

მიუთითებს იმაზე, რომ კატალიზატორი არ ცვლის რეაქციის ჯამურ სიბზურ ეფექტსაც.

ამრიგად, სარეაქციო სისტემაში კატალიზატორის შეტანით იცვლება რეაქციის კინეტიკური მექანიზმი და რეაქცია მიმდინარეობს ენერგეტიკულად მომგებიანი მარშრუტით, რომელიც მოითხოვს ნაკლები ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვას. ამასთან, კატალიზატორი არ ცვლის პროცესის თერმოდინამიკულ მახასიათებლებს, მათ შორის – რეაქციის ნონასნორობის მუდმივასა და მასთან დაკავშირებულ სტანდარტულ თავისუფალ ენერგიას. აქედან გასაგებია, რომ **კატალიზატორი ვერ წარმართავს თერმოდინამიკურად აკრძალულ რეაქციას**, მას შეუძლია, ააჩქაროს მხოლოდ თერმოდინამიკურად დასაშვები პროცესები.

განასხვავებენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენულ კატალიზს. **ჰომოგენური კატალიზის** შემთხვევაში მორეაგირე ნივთიერებები და კატალიზატორი წარმოქმნიან ერთგვაროვან ნარევეს, რომელიც იმყოფება აირად ან თხევად ფაზაში. რაც შეეხება **ჰეტეროგენულ კატალიზს**, აქ მორეაგირე ნივთიერებები იმყოფებიან აირად ან თხევად ფაზაში, ხოლო კატალიზატორი (როგორც წესი) წარმოადგენს მყარ ნივთიერებას და კატალიზური გარდაქმნა მიმდინარეობს მის ზედაპირზე. ამის გამო ჰეტეროგენულ კატალიზს ზოგჯერ **კონტაქტურ კატალიზსაც** უწოდებენ.

ჰეტეროგენული კატალიზის სპეციფიკურ შემთხვევას წარმოადგენს **მიკროჰეტეროგენული კატალიზი**. ასეთ შემთხვევაში მყარი კატალიზატორი იმყოფება მაღალ დისპერგირებულ მდგომარეობაში და მისი მარცვლები წარმოადგენენ კოლოიდურ ნაწილაკებს (ზომით  $10^{-7} \div 10^{-5}$  სმ). ასეთ მდგომარეობაში მყოფი კატალიზატორი ხასიათდება ძლიერ მაღალი ხვედრითი ზედაპირით, რაც მას ანიჭებს სპეციფიკურ თვისებებს. ამ საკითხებს აქ არ განვიხილავთ.

\* \* \*

კატალიზატორის მოქმედების ერთ-ერთ რაოდენობრივ მახასიათებელს წარმოადგენს ხვედრითი კატალიზური აქტიურობა **a** ჰომოგენური კატალიზის შემთხვევაში ეს სიდიდე განიმარტება, როგორც კატალიზური რეაქციის სიჩქარის შეფარდება სისტემაში კატალიზატორის მოლურ კონცენტრაციასთან:

$$a = \frac{\omega_K}{[K]} \quad (129)$$

ჩვეულებრივ, კატალიზური რეაქციის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია კატალიზატორის კონცენტრაციისა, რის გამოც **a** აქტიურობა არ არის დამოკიდებული სისტემაში კატალიზატორის შემცველობაზე და განისაზღვრება მორეაგირე ნივთიერებათა და კატალიზატორის ქიმიურ შედგენილობით, აგრეთვე ტემპერატურით.

სანარმოო კატალიზატორებისათვის  $a \sim 10^{-2} \div 10^2 \text{წმ}^{-1}$ , ხოლო ფერმენტებისათვის  $a \sim 10^0 \div 10^6 \text{წმ}^{-1}$ .

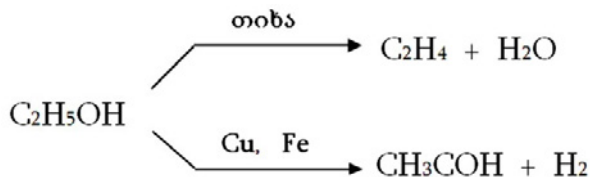
(129) ფორმულით განსაზღვრულ აქტიურობას ხშირად უწოდებენ კატალიზატორის **წრებრუნვის სიხშირეს**. იგი გვიჩვენებს იმას, თუ საშუალოდ რამდენ ციკლურ გარდაქმნაში (შებმა-რეგენერაცია) იღებს მონაწილეობას კატალიზატორის ერთი მოლეკულა დროის ერთეულის განმავლობაში.

რაც შეეხება ჰეტეროგენულ კატალიზს, იგი ხორციელდება ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, ამის გამო ხვედრითი კატალიზური აქტიურობა ამ შემთხვევაში მიზანშეწონილია განვმარტოთ, როგორც კატალიზური რეაქციის სიჩქარის შეფარდება მყარი ზედაპირის  $S$  ფართობთან:

$$a = \frac{\omega_K}{S} \quad (130)$$

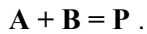
შევნიშნავთ, რომ თუ კატალიზატორი წარმოადგენს მყარ ფოროვან ნივთიერებას, მაშინ  $S$  სიდიდის განსაზღვრისას გათვალისწინებული უნდა იყოს არა მარტო გარეგანი, არამედ კატალიზატორის ფორების შინაგანი ზედაპირიც, რაც საკმაოდ რთულ ამოცანას წარმოადგენს.

ქიმიურ პრაქტიკაში ხშირია შემთხვევები, როდესაც ერთი და იგივე ნივთიერება გარდაიქმნება რამდენიმე მიმართულებით; ამასთან, თითოეული მიმართულება თერმოდინამიკურად დასაშვებია. როგორც გამოიჩვენა, ერთსა და იმავე კატალიზატორს შეუძლია სხვადასხვაგვარად ააჩქაროს ნივთიერების გარდაქმნა სხვადასხვა მიმართულებით. ასეთ შემთხვევაში შეიძლება ვილაპარაკოთ კატალიზატორის **სელექციურობაზე** (ანუ შერჩევითობაზე). კატალიზატორთა სელექციურობის გამოვლენის მაგალითია ეთილის სპირტის აირადფაზური გარდაქმნა. ალუმოსილიკატური კატალიზატორის ზედაპირზე ძლიერ ჩქარდება სპირტის დეჰიდრატაცია, ხოლო სპილენძის ან რკინის კატალიზატორის ზედაპირზე კი -მისი დეჰიდროგენიზაცია:

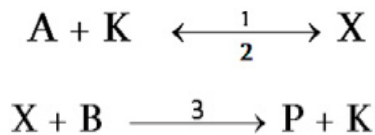


## ჰომოგენურ-კატალიზურ პროცესთა მარტივი კინეტიკა

განვიხილოთ **A** და **B** ნივთიერებებს შორის მიმდინარე რეაქცია:



დავუშვათ, **K** წარმოადგენს აღნიშნული რეაქციის კატალიზატორს, რომელიც **A** და **B** რეაგენტებთან ერთად წარმოქმნის აირად ან თხევად ფაზურ ჰომოგენურ სისტემას. ჩავთვალოთ, რომ პროცესის საწყის ეტაპზე კატალიზატორის მოქმედება მარტივად აღინერება შემდეგი სქემით (შევნიშნავთ, რომ იგი არ წარმოადგენს კატალიზატორის მოქმედების ერთადერთ მექანიზმს):



წარმოდგენილი მექანიზმის მიხედვით, კატალიზატორი სწრაფად და შექცევადად რეაგირებს ერთ-ერთ რეაგენტთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება მაღალი რეაქციის უნარის მქონე შუალედური **X** ნაწილაკი. ეს უკანასკნელი შემდგომ ურთიერთქმედებს მეორე რეაგენტთან და წარმოქმნის საბოლოო პროდუქტს; იმავედროულად, ხდება კატალიზატორის რეგენერაცია (კვლავწარმოქმნა). როგორც ვხედავთ, რეაქციის მსვლელობისას კატალიზატორი არ იხარჯება, იგი მხოლოდ გადადის თავისუფალი მდგომარეობიდან ბმულ მდგომარეობაში და პირიქით, ე.ი. კატალიზატორის გარდაქმნას ახასიათებს **ციკლურობა** (ჯაჭვური რეაქციების ანალოგიურად).

რადგან შუალედური **X** ნაწილაკები ხასიათდება მაღალი რეაქციის უნარით, მათ მიმართ შეიძლება გამოვიყენოთ ბოდენშტაინის კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციათა მეთოდი (იხილეთ №3 ლექცია). ამისათვის ჩავწეროთ ამ ნაწილაკთა დაგროვების სიჩქარე (იზოქორული პირობებისათვის) და გავუტოლოთ იგი ნულს:

$$\frac{d[X]}{dt} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 = k_1[A][K] - k_2[X] - k_3[B][X] \approx 0. \quad (131)$$

(აქ  $\omega_1 \neq \omega_3$  წარმოადგენს (1)≠(3) სტადიების სიჩქარეებს, ხოლო  $k_1 \neq k_3$  შესაბამის სიჩქარეთა მუდმივებს).

როგორც აღვნიშნეთ, კატალიზატორის ნაწილი იმყოფება თავისუფალ (**K**) მდგომარეობაში, დანარჩენი ნაწილი კი - ბმულ (**X**) მდგომარეობაში. მათი მოლურ კონცენტრაციათა ჯამი უტოლდება კატალიზატორის საწყის კონცენტრაციას  $[K]_0$ , რომელიც რეაქციის მსვლელობისას უცვლელი რჩება. აქედან გამომდინარე, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$[K] + [X] = [K]_0 = \text{const.} \quad (132)$$

(132) ტოლობიდან განსაზღვრით  $[K]$  კონცენტრაცია და ჩავსვათ იგი (131) გამოსახულებაში: მივიღებთ:

$$k_1[A]([K]_0 - [X]) - k_2[X] - k_3[B][X] = 0$$

საიდანაც,

$$[X] = \frac{k_1[A][K]_0}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]} \quad (133)$$

(აქ  $[X]$  წარმოადგენს შუალედურ ნაწილაკთა კვაზისტაციონარულ მოლურ კონცენტრაციას სისტემაში).

კატალიზური პროცესის საერთო სიჩქარე განსაზღვრით, როგორც  $P$  პროდუქტის დაგროვების სიჩქარე. იგი წარმოიქმნება მე-3 სტადიაზე: ამდენად, (133) ფორმულის გამოყენებით შეგვიძლია ჩავწეროთ:

$$\omega_{ს.ტ.} = \frac{d[P]}{dt} = \omega_3 = k_3[B][X] = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]} [K]_0 \quad (134)$$

როგორც ვხედავთ, კვაზისტაციონარულ რეჟიმში მიმდინარეობისას *კატალიზური რეაქციის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია სისტემაში კატალიზატორის სანყისი კონცენტრაციისა*. ქიმიური ექსპერიმენტები სავსებით ადასტურებს ამ შედეგს.

(134) გამოსახულების ფორმა ზოგადად არ შეესაბამება ქიმიური კინეტიკის ძირითად პოსტულატს (იხ.(8) განტოლება). ამის მიუხედავად, ცალკეულ ზღვრულ შემთხვევებში აღნიშნული გამოსახულება უახლოვდება ძირითადი პოსტულატის განტოლებას და მიახლოებით შესაძლებელი ხდება მსჯელობა კატალიზური რეაქციის კონკრეტული კინეტიკური რიგის შესახებ:

(ა) შუალედური ნაწილაკი ძლიერ სწრაფად რეაგირებს პროდუქტის წარმოქმნის მიმართულებით; ამასთან, მაღალია  $B$  რეაგენტის კონცენტრაცია. ასეთ პირობებში  $k_3[B] \gg k_1[A] + k_2$  და (134) გამოსახულების მნიშვნელში შეგვიძლია უგულებელვყოთ პირველი და მეორე შესაკრებები. ამის შედეგად მიახლოებით ვიღებთ:

$$\omega_{ს.ტ.} \approx k_1[A][K]_0 \quad (135)$$

როგორც ვხედავთ, რეაქციის სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია  $A$  რეაგენტის კონცენტრაციისა, ე.ი. პროცესის კინეტიკური რიგი ამ რეაგენტის მიმართ შეადგენს 1-ს. რეაქციის სიჩქარე აღნიშნულ მიახლოებაში არ არის დამოკიდებული  $B$  რეაგენტის კონცენტრაციაზე, ე.ი. რეაქციის რიგი ამ რეაგენტის მიმართ შეადგენს 0-ს. გარდა ამისა,

(135) კინეტიკურ განტოლებაში მონაწილეობს მხოლოდ (1)- სტადიის სიჩქარის მუდმივა, ე.ი. პროცესის საერთო სიჩქარეს ამ შემთხვევაში განსაზღვრავს (ალიმითირებს) პირველი სტადია:  $\omega_{სტ} \approx \omega_1$ .

(ბ) კატალიზატორი ძლიერ სწრაფად რეაგირებს **A** რეაგენტთან, მაღალია ამ რეაგენტის კონცენტრაციაც. ასეთ პირობებში  $k_1[A] \gg k_2 + k_3[B]$  და (134) გამოსახულების მნიშვნელში შეგვიძლია უგულებელვყოთ მეორე და მესამე შესაკრებები. ამის შედეგად გვრჩება:

$$\omega_{სტ} \approx k_3[B][K]_0 \quad (136)$$

როგორც ვხედავთ, ასეთ შემთხვევაში რეაქციის კინეტიკური რიგი **A** რეაგენტის მიმართ შეადგენს 0-ს, ხოლო **B** რეაგენტის მიმართ კი 1-ს.

(გ) შუალედური **X** ნაწილაკი ძლიერ სწრაფად იშლება **A** ნივთიერებისა და თავისუფალი **K** კატალიზატორის წარმოქმნით. ასეთ პირობებში  $k_2 \gg k_1[A] + k_3[B]$  და (134) გამოსახულების მნიშვნელში შეიძლება უგულებელვყოთ პირველი და მესამე შესაკრებები. ამის შედეგად ვიღებთ:

$$\omega_{სტ} \approx \left[ \frac{k_1 k_3}{k_2} \right] [A][B][K]_0 \quad (137)$$

ჩანს, რომ ასეთ პირობებში რეაქციის კერძო კინეტიკური რიგები **A** და **B** რეაგენტების მიმართ შეადგენენ 1-ს.

### ფუძე-მჟავური კატალიზი

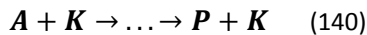
განვიხილოთ **A** ნივთიერების ქიმიური გარდაქმნა, რომელიც ხორციელდება პირველი რიგის შესაბამისი კინეტიკური განტოლების მიხედვით:



$$\omega_0 = k_0[A]. \quad (139)$$

აქ  $\omega_0$  არის არაკატალიზური პროცესის სიჩქარე, ხოლო  $k_0$  შესაბამისი სიჩქარის მუდმივა.

თუ **K** წარმოადგენს აღნიშნული გარდაქმნის კატალიზატორს, მაშინ მისი მონაწილეობით **A** ნივთიერების გარდაქმნა სქემატურად შემდეგნაირად შეგვიძლია ჩავწეროთ:



კატალიზური გარდაქმნის სიჩქარე  $\omega_k$  გამოვსახოთ რეაგენტისა და კატალიზატორის კონცენტრაციათა ნამრავლის სახით:

$$\omega_k = k_1[A][K]_0, \quad (141)$$

სადაც  $k_1$  არის კატალიზატორის უშუალო მონაწილეობით მიმდინარე პროცესის სიჩქარის მუდმივა.

**A** რეაგენტის გარდაქმნის ჯამური სიჩქარე შეადგენს:

$$\omega = \omega_0 + \omega_k = (k_0 + k_1[K]_0)[A] = k^*[A],$$

სადაც  $k^*$  წარმოადგენს ჯამური გარდაქმნის სიჩქარის ეფექტურ მუდმივას:

$$k^* = k_0 + k_1[K]_0 \quad (142)$$

როგორც ვხედავთ,  $k^*$  სიდიდე დამოკიდებულია სისტემაში კატალიზატორის საწყის კონცენტრაციაზე.

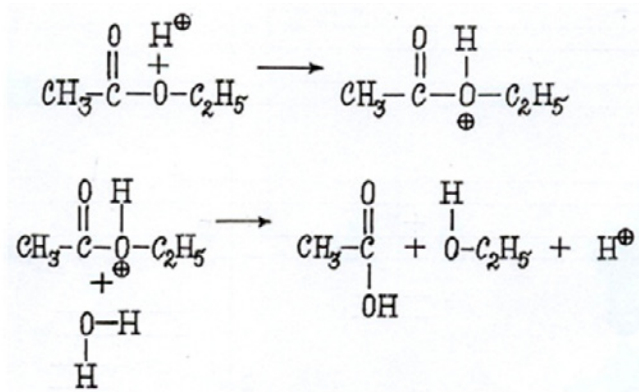
თუ რეაქციის კატალიზატორს წარმოადგენს რომელიმე მჟავა, მაშინ საქმე გვაქვს *მჟავურ კატალიზთან*. ამ შემთხვევაში –

$$k^* = k_0 + k_1[\text{მჟავა}]_0$$

თუ ქიმიურ გარდაქმნებს აჩქარებენ კონკრეტულად ჰიდროქსონიუმის კატიონები ( $H_3O^+$ ), მაშინ ასეთ მოვლენას უწოდებენ *სპეციფიკურ მჟავურ კატალიზს*; აქ

$$k^* = k_0 + k_1[H_3O^+]_0$$

სპეციფიკური მჟავური კატალიზის მაგალითია თხევად ფაზაში მიმდინარე ეთილაცეტატის მჟავური ჰიდროლიზი:



(ზემოაღნიშნულ კინეტიკურ სქემაში ჰიდროქსონიუმის იონის ნაცვლად სიმარტივისათვის მითითებულია  $H^+$  კატიონი).

თუ რეაქციის კატალიზატორს წარმოადგენს რომელიმე ფუძე, მაშინ საქმე გვაქვს **ფუძე კატალიზთან**:

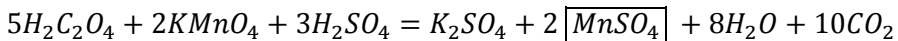
$$k^* = k_0 + k_1[\text{ფუძე}]_0$$

თუ ქიმიურ გარდაქმნას აჩქარებენ ჰიდროქსიდ-ანიონები, მაშინ ასეთ მოვლენას უწოდებენ **სპეციფიკურ ფუძე კატალიზს**. ამ შემთხვევაში –

$$k^* = k_0 + k_1[\text{OH}^-]_0$$

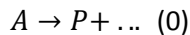
### ავტოკატალიზი

თუ რეაქციის კატალიზატორს წარმოადგენს ამავე პროცესის ერთ-ერთი პროდუქტი, მაშინ ასეთ მოვლენას უწოდებენ ავტოკატალიზს. მაგალითად, მჟავა გარემოში კალიუმის პერმანგანატით მჟაუნმჟავას დაჟანგვის კატალიზატორია ამავე რეაქციის პროდუქტი – მანგანუმის (II) სულფატი (უფრო კონკრეტულად –  $\text{Mn}^{2+}$  იონები):

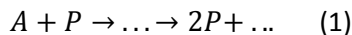


როგორც ვხედავთ, **ავტოკატალიზის შემთხვევაში მორეაგირე სისტემა თვითონვე წარმოქმნის რეაქციის აჩქარებისათვის საჭირო კატალიზატორს**.

ავტოკატალიზის ზოგადი მარტივი სქემა შეგვიძლია შემდეგნაირად წარმოვადგინოთ: დავუშვათ, **A** რეაგენტი გარდაიქმნება **P** პროდუქტის წარმოქმნით:



თუ ეს პროდუქტი ამავე რეაქციის კატალიზატორია, მაშინ გვექნება:



რეაგენტის გარდაქმნის ჯამური სიჩქარე შემდეგნაირად გამოისახება:

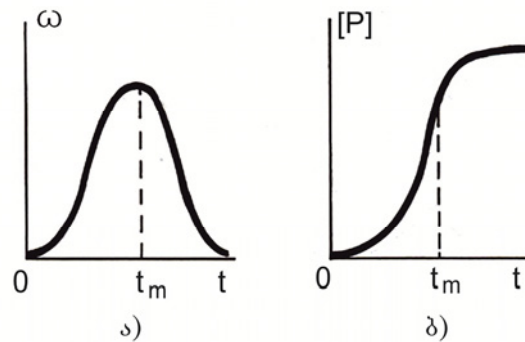
$$\omega = \omega_0 + \omega_1 = k_0[A] + k_1[A][P] = (k_0 + k_1[P])[A]$$

აქ  $\omega_0$  და  $\omega_1$  კვლავ წარმოადგენენ (0) და (1) სტადიათა სიჩქარეებს, ხოლო  $k_0$  და  $k_1$  შესაბამის სიჩქარეთა მუდმივებს.

რეაქციის საწყის ეტაპებზე **P** პროდუქტის კონცენტრაციის ზრდის გამო პროცესის სიჩქარეც იზრდება და აღწევს მაქსიმუმს. მომდევნო ეტაპებზე **A** რეაგენტის მნიშვნელოვანი ხარჯვის გამო რეაქციის სიჩქარეც ეცემა. №29 ნახაზზე წარმოდგენილია ავტოკატალიზური რეაქციის



სიჩქარისა (ა) და  $P$  - პროდუქტის კონცენტრაციის (ბ) დროში ცვლილების ამსახველი კინეტიკური მრუდები:



ნახაზი 29

### სავარჯიშოები:

(1) კატალიზატორის თანაობისას რეაქციის ეფექტური აქტივაციის ენერგია ( $150 \text{ კჯ. მოლი}^{-1}$ ) შემცირდა 10% - ით ექსპონენტის წინა მამრავლის შეუცვლელად. რამდენჯერ გაიზრდებოდა პროცესის სიჩქარის მუდმივა  $400 \text{ K}$  ტემპერატურის პირობებში რეაქციის ჩატარებისას ?

#### ამოხსნა:

რეაქციის აქტივაციის ენერგიის აბსოლუტური შემცირება შეადგენს:

$E_1 - E_2 = 150000 \cdot 0.1 = 15000 \text{ (ჯ. მოლი}^{-1}\text{)}$ . აქედან გამომდინარე, სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობათა ფარდობა შეადგენს:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-E_2/RT}}{e^{-E_1/RT}} = e^{(E_1 - E_2)/RT} = e^{15000/(8.31 \cdot 400)} \approx 91.$$

ამრიგად, კატალიზატორის თანაობისას პროცესის სიჩქარის მუდმივა იზრდება 91-ჯერ.

(2) კატალიზატორის ერთი მოლეკულა 5 წამის განმავლობაში საშუალოდ 100-ჯერ იღებს მონაწილეობას ციკლურ გარდაქმნაში პროდუქტის მოლეკულების წარმოქმნით. განსაზღვრეთ კატალიზური რეაქციის სიჩქარე, თუ სისტემაში კატალიზატორის კონცენტრაციაა  $0,001 \text{ მოლი. ლ}^{-1}$

პასუხი:  $\omega_K = 0.02 \text{ მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1} \cdot \text{წმ}^{-1}$ .

## ლექცია №11

### ჰეტეროგენული კატალიზი

როგორც აღინიშნა, ჰეტეროგენული კატალიზის შემთხვევაში ყველა მორეაგირე ნივთიერება იმყოფება ერთ (აირად ან თხევად) ფაზაში, ხოლო მყარი კატალიზატორი ნარმოქმნის მეორე ფაზას. *კატალიზური პროცესი მიმდინარეობს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, ანუ - მორეაგირე ნარევისა და კატალიზატორის „კონტაქტის“ ადგილზე.*

ჰეტეროგენული კატალიზის მაგალითებია: ამიაკის სინთეზი მეტალური რკინის ზედაპირზე, გოგირდის (IV) ოქსიდის დაჟანგვა მეტალური პლატინის ზედაპირზე, ალუმოსილიკატების ზედაპირზე მიმდინარე ჰიდრატაციის რეაქციები. . . და მრავალი სხვა პროცესი.

ჰეტეროგენული კატალიზური პროცესები, საზოგადოდ, მოიცავს შემდეგ ძირითად ეტაპებს:

1. ერთ-ერთი რეაგენტის (ან რეაგენტების) მოლეკულების **დიფუზია** სარეაქციო მოცულობის სიღრმიდან კატალიზატორის ზედაპირამდე (ეს არის მასის გადატანის ფიზიკური პროცესი და ხორციელდება მოლეკულების მოუწესრიგებელი სითბური მოძრაობის ან კონვექციური ნაკადების მეშვეობით).
2. რეაგენტის (რეაგენტების) მოლეკულების **ადსორბცია** (თავმოყრა) მყარი კატალიზატორის ზედაპირზე.
3. რეაგენტის (რეაგენტების) **ქიმიური გარდაქმნა** კატალიზატორის ზედაპირზე.
4. ნარმოქმნილი პროდუქტის (პროდუქტების) მოლეკულათა **დესორბცია**.
5. პროდუქტის (პროდუქტების) მოლეკულათა **დიფუზიური მოცილება** კატალიზატორის ზედაპირიდან.

უნდა აღინიშნოს, რომ ჩამოთვლილი სტადიებიდან რომელიმე ორი, ერთმანეთის მიმდევრული, სტადია შეიძლება ხორციელდებოდეს პრაქტიკულად ერთდროულად (მაგალითად, ადსორბცია-ქიმიური გარდაქმნა ან ქიმიური გარდაქმნა-დესორბცია), რის გამოც მათ შორის მკვეთრი ზღვრის გავლება საკმაოდ რთულია.

თუ ზემოაღნიშნული სტადიებიდან რეაგენტების ან პროდუქტების გადატანა ხორციელდება საკმაოდ ნელა და ეს ფიზიკური პროცესი განსაზღვრავს (ალიმიტირებს) ჯამური პროცესის საერთო სიჩქარეს, მაშინ ამბობენ, რომ კატალიზური რეაქცია მიმდინარეობს **დიფუზიურ უბანში (რეჟიმში)**. თუკი ძალიან ნელა ხორციელდება რეაგენტების საკუთრივ ქიმიური გარდაქმნა კატალიზატორის ზედაპირზე და სწორედ ეს განსაზღვრავს ჯამური პროცესის სიჩქარეს, მაშინ რეაქცია მიმდინარეობს **კინეტიკურ უბანში (რეჟიმში)**. იმ შემთხვევაში, როდესაც ფიზიკური და ქიმიური პროცესები მიმდინარეობს ურთიერთშესაბამისი სიჩქარეებით, მაშინ ჯამური პროცესი ხორციელდება **გარდამავალ უბანში**.

უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგჯერ რეაგენტების მოლეკულათა მიწოდება კატალიზატორის ზედაპირისკენ, ან პროდუქტების მოლეკულების მოცილება ამ ზედაპირიდან მიმდინარეობს არა მოლეკულური დიფუზიით, არამედ კონვექციის მეშვეობით (კონვექცია წარმოადგენს მასის (ან სითბოს) გადატანას სითხის ან გაზის მოწესრიგებული ნაკადების დახმარებით და იგი ხორციელდება ნაკადურ რეჟიმში მომუშავე ღია ქიმიურ რეაქტორებში).

### აქტიური ცენტრები მყარი კატალიზატორის ზედაპირზე

როგორც ცნობილია, მყარი კატალიზატორის მთელი ზედაპირი არ არის აქტიური ქიმიური გარდაქმნის მიმართ. სხვა სიტყვებით, **რეალური კატალიზატორის ზედაპირი არის არაერთგვაროვანი როგორც ენერგეტიკული, ისე გეომეტრიული თვალსაზრისით**. გამოირკვა, რომ მყარი ზედაპირის მხოლოდ მცირე ნაწილი იღებს უშუალო მონაწილეობას რეაქციის აჩქარებაში.

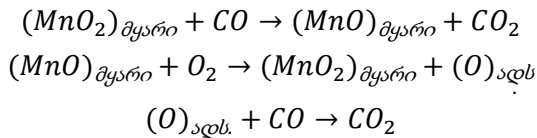
თუ კატალიზატორს აქვს კრისტალური სტრუქტურა, მაშინ, ხშირად ყველაზე მაღალი კატალიზური აქტიურობით გამოირჩევიან კრისტალის წვეროები და წიბოები, ყველაზე დაბალი აქტიურობით კი წახნაგები. ლენგმიურისა და ტეილორის მიხედვით, აქტიურობაში ასეთი განსხვავება უნდა აიხსნას ნაწილაკთაშორისი ურთიერთქმედების ძალების იმ განსხვავებული კომპენსაციით, რომლითაც ხასიათდება კრისტალის წვეროები, წიბოები და წახნაგები.

**კატალიზატორის ზედაპირზე მყოფ მცირერიცხოვან ატომებს, ატომთა ჯგუფებს ან იონებს, რომლებიც ურთიერთქმედებენ რეაგენტების მოლეკულებთან, აკავებენ მათ ზედაპირზე და უზრუნველყოფენ რეაქციის სწრაფ მიმდინარეობას, უწოდებენ კატალიზატორის ზედაპირის აქტიურ ცენტრებს.**

აქტიურ ცენტრებზე შეკავებული (აღსორბირებული) მოლეკულები იმყოფებიან გააქტიურებულ მდგომარეობაში: ამ ცენტრებთან ურთიერთქმედების შედეგად იმატებს რეაგენტების მოლეკულებში ქიმიური ბმის სიგრძე, იცვლება სავალენტო კუთხე; ყოველივე ეს იწვევს **მოლეკულის გარკვეულ დეფორმაციას**, მასში ქიმიური ბმების შესუსტებას და მისი რეაქციის უნარის გადიდებას (ცალკეულ

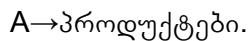
შემთხვევებში შესაძლებელია მოლეკულის დისოციაციაც ატომებად ან რადიკალებად). ასეთნაირად გააქტიურებული მოლეკულა გაცილებით სწრაფად გარდაქმნება, რადგან მისი მონაწილეობით მიმდინარე რეაქცია მოითხოვს უფრო ნაკლები ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვას, ვიდრე ჩვეულებრივი მოლეკულების მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიური გარდაქმნა.

უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ ზოგჯერ კატალიზატორის ზედაპირზე არსებული აქტიური ცენტრი უბრალოდ კი არ შეაკავებს რეაგენტის მოლეკულას, არამედ თვითონაც აქტიურად მონაწილეობს ზედაპირულ ქიმიურ გარდაქმნაში. მაგალითად, ნახშირბადის (II) ოქსიდის დაჟანგვის მყარ კატალიზატორს წარმოადგენს მანგანუმის (IV) ოქსიდი  $MnO_2$ . ამ ნივთიერების რეალური ზედაპირი შეიცავს გარკვეულ დეფექტებს და ზოგიერთი ჟანგბადის ატომი შედარებით სუსტად არის დაკავშირებული კრისტალის დანარჩენ ნაწილთან. ამის შედეგად მოლეკულა  $CO$  ადვილად იკავშირებს ჟანგბადის ასეთ ატომს და წარმოქმნის  $CO_2$ -ს, ხოლო აირად ფაზაში მყოფი ჟანგბადის მოლეკულა სწრაფად აღადგენს მანგანუმის ოქსიდს საწყის ფორმამდე:

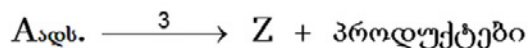
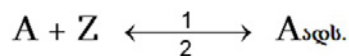


### ჰეტეროგენულ-კატალიზური პროცესის მარტივი კინეტიკა

დავუშვათ, **A** რეაგენტი ქიმიური გარდაქმნის შედეგად გვაძლევს გარკვეულ პროდუქტებს:



ჩავთვალოთ, რომ მყარი კატალიზატორი აჩქარებს ამ გარდაქმნას. მივიღოთ, რომ დიფუზიური პროცესები და პროდუქტების დესორბცია (მოცილება) კატალიზატორის ზედაპირიდან მიმდინარეობს სწრაფად და ისინი არ ალიმიტირებენ კატალიზურ პროცესს. ასეთ პირობებში **A** ნივთიერების მყარ ზედაპირზე გარდაქმნის გამარტივებული სქემა შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



აქ **Z** წარმოადგენს კატალიზატორის ზედაპირულ აქტიურ ცენტრს, ხოლო  $A_{\text{ადს.}}$  - ამ ცენტრზე ადსორბირებულ (შეკავებულ) მოლეკულას. მისი

ზედაპირული კონცენტრაციის საზომად მიღებულია უგანზომილებო სიდიდე – **ზედაპირის შევსების ხარისხი  $\theta$** . იგი ასახავს იმას, თუ კატალიზატორის ზედაპირზე არსებული აქტიური ცენტრების საერთო რაოდენობის რა ნაწილია დაკავებული რეაგენტის მოლეკულების მიერ:

$$\theta = \frac{\text{დაკავებული აქტიური ცენტრების რიცხვი}}{\text{ზედაპირული აქტიური ცენტრების საერთო რიცხვი}}$$

გასაგებია, რომ  $0 < \theta < 1$ . რაც შეეხება თავისუფალი აქტიური **Z** ცენტრების ზედაპირულ კონცენტრაციას, მის საზომად შეიძლება მივიღოთ სიდიდე **(1- $\theta$ )**, რომელსაც **თავისუფალი ზედაპირის წილს უწოდებენ**.

ჩავწეროთ (1)- (3) სტადიების სიჩქარეთა გამოსახულებები:

$$\omega_1 = k_1 P_A (1 - \theta)$$

$$\omega_2 = k_2 \theta$$

$$\omega_3 = k_3 \theta$$

აქ  $k_1 \neq k_3$  კოეფიციენტები ასრულებენ შესაბამის სიჩქარეთა მუდმივების ფუნქციებს და ისინი არ არიან დამოკიდებულნი წნევაზე ან  $\theta$  სიდიდეზე;  $P_A$  არის **A** რეაგენტის პარციალური წნევა კატალიზატორის ზედაპირის ზემოთ.

ზემოაღნიშნული სქემის მიხედვით, ზედაპირზე შეკავებული **A** მოლეკულები წარმოადგენენ აქტიურ შუალედურ ნაწილაკებს. მათ მიმართ შეგვიძლია გამოვიყენოთ კვაზისტაციონარულ კონცენტრაციათა ბოლენშტაინის მეთოდი. ამისათვის ჩავწეროთ ზედაპირის შევსების ხარისხის დროში ცვლილების ამსახველი გამოსახულება და გავუტოლოთ იგი ნულს:

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 \approx 0$$

ანუ :

$$k_1 P_A (1 - \theta) - (k_2 + k_3) \theta \approx 0$$

აქედან მივიღებთ  $\theta$  სიდიდის კვაზისტაციონარულ მნიშვნელობას:

$$\theta \approx \frac{k_1 P_A}{k_1 P_A + k_2 + k_3} \quad (143)$$

რეაქციის სიჩქარედ მივიჩნით პროდუქტების დაგროვების სიჩქარე, ანუ მე-3 სტადიის სიჩქარე; ამრიგად -

$$\omega_{სტ.} = \omega_3 = k_3 \theta = \frac{k_1 k_3 P_A}{k_1 P_A + k_2 + k_3} \quad (144)$$

განვიხილოთ ორი ზღვრული შემთხვევა:

(ა) **რეაგენტის მაღალი პარციალური წნევის პირობებში**  $k_1 P_A \gg k_2 + k_3$ . ასეთ შემთხვევაში (143) და (144) გამოსახულების მნიშვნელში შეიძლება უგულებელვყოთ მე-2 და მე-3 შესაკრებები; ამის შედეგად დაგვრჩება:

$$\theta \approx 1 \text{ და } \omega_{სტ.} \approx k_3.$$

როგორც ვხედავთ, ასეთ პირობებში კატალიზატორის შევსების ხარისხი მაქსიმალურია, ხოლო წნევის შემდგომი გადიდება აღარ ცვლის რეაქციის კვაზისტაციონარულ სიჩქარეს. ამის გამო პროცესის კინეტიკური რიგი **A** რეაგენტის მიმართ შეადგენს 0-ს.

(ბ) **რეაგენტის დაბალი პარციალური წნევის პირობებში**  $k_1 P_A \ll k_2 + k_3$ . ასეთ შემთხვევაში (143) და (144) გამოსახულებათა მნიშვნელში შესაძლებელია, უგულებელვყოთ პირველი შესაკრები. ამის შედეგად ვიღებთ:

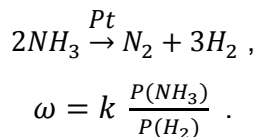
$$\theta = \left[ \frac{k_1}{k_2 + k_3} \right] P_A \ll 1 ,$$

$$\omega_{სტ.} = \left[ \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \right] P_A .$$

ჩანს, რომ ასეთ პირობებში როგორც ზედაპირის შევსების ხარისხი, ისე რეაქციის კვაზისტაციონარული სიჩქარე პირდაპირპროპორციულია რეაგენტის პარციალური წნევისა. ეს კი იმას ნიშნავს, რომ რეაქციის კინეტიკური რიგი ასეთ შემთხვევაში შეადგენს 1-ს.

\* \* \*

უნდა აღინიშნოს, რომ თუ რეაქციის პროდუქტი აქტიურად ადსორბირდება კატალიზატორის ზედაპირულ ცენტრზე და მისი დესორბცია მიმდინარეობს საკმაოდ ნელა, მაშინ ასეთი პროდუქტი აფერხებს რეაქციის მიმდინარეობას, რადგან ამ დროს ნელდება აქტიური ცენტრების გამოთავისუფლების პროცესი და მცირდება თავისუფალი ზედაპირის წილი. მაგალითად, პლატინის ზედაპირზე ამიაკის დაშლის კატალიზური რეაქციის ექსპერიმენტული კინეტიკური განტოლება  $1000^\circ\text{C}$  ტემპერატურის პირობებისათვის შემდეგნაირად ჩაინერება:



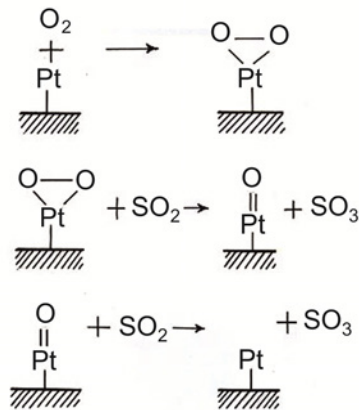
ჩანს, რომ წყალბადის (როგორც პროდუქტის) პარციალური წნევა ჩანერილია განტოლების მარჯვენა მხარის მნიშვნელში. ასეთი ჩანანერი

მიუთითებს იმაზე, რომ აღნიშნულ პირობებში წყალბადის მოლეკულები ძლიერ ადსორბირდებიან პლატინის ზედაპირზე, იკავებენ აქტიურ ცენტრებს და აფერხებენ ამიაკის ადსორბცია-დაშლის პროცესს. სხვა კატალიზატორის შემთხვევაში ამ რეაქციის კინეტიკურ განტოლებას ექნება განსხვავებული სახე.

### შუალედური ზედაპირული ნაერთები

მყარი კატალიზატორის ზედაპირთან მორეაგირე ნივთიერებათა მოლეკულების ურთიერთქმედებისას ხშირად წარმოიქმნებიან შუალედური ზედაპირული ნაერთები. ისინი გამოირჩევიან დაბალი მდგრადობით და გაზრდილი რეაქციის უნარით, რაც უზრუნველყოფს მათ სწრაფ გარდაქმნას და, ამდენად, კატალიზური რეაქციის მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობას.

მაგალითისათვის განვიხილოთ გოგირდის (IV) ოქსიდის დაჟანგვა. ამ რეაქციის ერთ-ერთ კატალიზატორს წარმოადგენს მეტალური პლატინა. მის ზედაპირზე ადსორბირდებიან  $O_2$  მოლეკულები, რის შედეგადაც წარმოიქმნებიან ზედაპირული ოქსიდები და პეროქსიდები, რომლებთანაც სწრაფად ურთიერთქმედებენ აირად ფაზაში მყოფი  $SO_2$  მოლეკულები. ამ პროცესის სავარაუდო მექანიზმი შემდეგია:



### მყარი კატალიზატორის შხამები და პრომოტორები

კატალიზატორის შხამი წარმოადგენს ნივთიერებას, რომელიც ადვილად ადსორბირდება მყარი კატალიზატორის აქტიურ ცენტრებზე და წარმოქმნის მტკიცე ზედაპირულ ნაერთებს. ეს უკანასკნელნი ძნელად იშლებიან, რის გამოც მკვეთრად აფერხებენ რეაგენტების მოლეკულების ადსორბციას კატალიზატორის ზედაპირზე და მათ გარდაქმნას. ამის შედეგად ძლიერ ეცემა კატალიზური პროცესის სიჩქარე, ე.ი. ხდება

### კატალიზატორის მონამვლა.

ხშირად შხამის უმნიშვნელო რაოდენობაც კი საკმარისია იმისთვის, რომ კატალიზატორის აქტიურობა თითქმის ნულამდე შემცირდეს. ეს გარემოება მიუთითებს იმაზე, რომ კატალიზატორის ზედაპირზე აქტიურ ცენტრებს უჭირავთ მისი ფართობის ძლიერ მცირე ნაწილი.

კატალიზურ შხამებს მიეკუთვნება დარიშხანის, გოგირდის, ფოსფორის, ვერცხლისწყლის, სელენის აირადფაზური ნაერთები. უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთ ნაერთებს არცთუ იშვიათად შეიცავს ქიმიურ საწარმოებში გამოყენებული სარეაქციო ნარეგები, ამიტომ უმნიშვნელოვანესია მათი წინასწარი გასუფთავება.

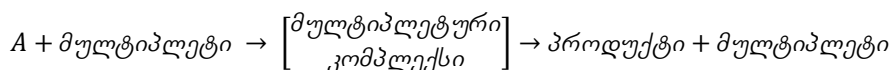
ქიმიურ პრაქტიკაში კარგად ცნობილია **კატალიზატორების პრომოტირება**. პრომოტორი თვითონ არ წარმოადგენს კატალიზატორს, მაგრამ თუ მისი მონაწილეობით ჩატარდება კატალიზატორის წინასწარი თერმული დამუშავება, ეს გამოიწვევს ამ უკანასკნელის ზედაპირის მოდიფიცირებას და დამატებითი აქტიური ცენტრების წარმოქმნას. ამის შედეგად იზრდება რეაგენტების ადსორბციისა და შუალედური ზედაპირული ნაერთების წარმოქმნის სიჩქარე. სავარაუდოდ, თერმული დამუშავების დროს ხდება პრომოტორის ნაწილაკების ჩანერგვა კატალიზატორის კრისტალურ მესერში და მჭიდრო კონგლომერატების წარმოქმნა, რაც ცვლის ზედაპირულ სტრუქტურას და ზრდის კატალიზატორის აქტიურობას. ცნობილი პრომოტორებია **Zn, Al, Mg, Mn** და მათი ოქსიდები.

## ჰეტეროგენული კატალიზის კლასიკური თეორიები

### (მოკლე მიმოხილვა)

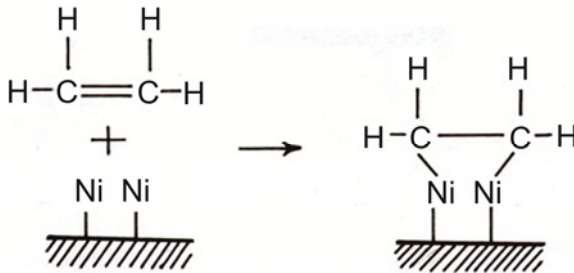
აღნიშნულ თეორიებს აკუთვნებენ: (ა) მულტიპლეტურ თეორიას, (ბ) აქტიური ანსამბლების თეორიას, (გ) ელექტრონულ თეორიას.

**მულტიპლეტური თეორია** შემოთავაზებული იყო ა. ბალანდინის მიერ 1927 წელს. ამ თეორიის თანახმად, კატალიზატორის ზედაპირზე აქტიურ ცენტრს წარმოადგენს ატომთა მონესრიგებული ურთიერთგანლაგება, ე. წ. **მულტიპლეთი**. ის შეიძლება შედგებოდეს ორი ატომისგან (დუბლეთი), სამი ატომისგან (ტრიპლეთი), ოთხი ატომისგან (კვადრუპლეთი), ექვსი ატომისგან (სექსტეთი). მულტიპლეთები გეომეტრიულად და ენერგეტიკულად შეესაბამება რეაგენტების მოლეკულებს. მულტიპლეთებზე მიმდინარეობს რეაგენტების **A** მოლეკულათა ადსორბცია, რის შედეგადაც წარმოიქმნება **მულტიპლეტური კომპლექსები**. მათი რეაქციის უნარი მაღალია და ისინი ადვილად წარმოქმნიან რეაქციის პროდუქტებს:





ზემოაღნიშნული **გეომეტრიული შესაბამისობა** გულისხმობს იმას, რომ მულტიპლეტში ატომთა ურთიერთგანლაგება და მათ შორის მანძილები ოპტიმალური უნდა იყოს რეაგენტის მოლეკულების გარდაქმნის მიმართ. მაგალითად, ნიკელის ზედაპირზე ეთილენის ჰიდროგენიზაციის შემთხვევაში მულტიპლეტი წარმოადგენს ერთმანეთისგან 0,24 ნანომეტრით დაცილებულ ატომთა დუბლეტს კატალიზატორის ზედაპირზე, რაც ოპტიმალურია ეთილენის მოლეკულის ადსორბციის, გააქტიურებისა და მისი შემდგომი გარდაქმნისათვის:



ა. ა. ბალანდინი (1898 – 1967)

ციკლოჰექსანის დეჰიდროგენიზაციის შემთხვევაში კატალიზატორის ზედაპირზე მულტიპლეტი, სავარაუდოდ, უნდა წარმოადგენდეს სექსტეტს:



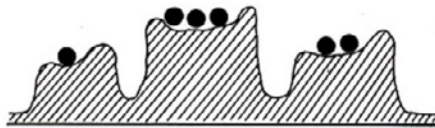
(აქ ●-სიმბოლო აღნიშნავს კატალიზატორის ზედაპირზე მყოფ ატომს).

**ენერგეტიკული შესაბამისობა** მოითხოვს იმას, რომ მულტიპლეტის წარმომქმნელი ატომებისა და რეაგენტის მოლეკულაში შემავალი

ატომების ურთიერთდამაკავშირებელი ბმების ენერგიები უნდა იყოს ოპტიმალური: ძლიერ სუსტი ბმა ვერ უზრუნველყოფს მოლეკულის დეფორმაცია-აქტივაციას, ხოლო ძლიერ მტკიცე ბმა ხელს შეუშლის მოლეკულის გარდაქმნასა და პროდუქციის დესორბციას ზედაპირიდან

\* \* \*

**აქტიური ანსამბლების თეორიას** მიმართავენ იმ შემთხვევაში, როდესაც მეტალური კატალიზატორი დაფენილია ინერტულ სარჩულზე (მაგალითად, სილიკაგელზე). ჩვეულებრივ, ასეთი სარჩულის ზედაპირი შეიცავს ამორფულ უბნებს, რომლებიც ერთმანეთისგან გამიჯნულია სივრცითი და ენერგეტიკული ბარიერებით. ასეთ სარჩულზე ატომურ მდგომარეობაში მყოფი კატალიზატორის დაფენისას თითოეულ უბანში ხვდება მეტალის ატომთა სხვადასხვა რაოდენობა (ზოგ უბანში ერთი ატომი, ზოგ უბანში სამი ატომი... და ა. შ.), როგორც ეს სქემატურად ნაჩვენებია N<sub>2</sub>30 ნახაზზე:



ნახაზი 30.

ამორფულ უბნებზე მყოფ კატალიზატორის ატომთა ერთობლიობებს უწოდებენ **ანსამბლებს**. ერთი უბნის ფარგლებში ატომებს შეუძლიათ თავისუფალი მიგრაცია, მაგრამ მათ არ შეუძლიათ ერთი უბნიდან მეორეში გადასვლა სივრცითი და ენერგეტიკული ბარიერების არსებობის გამო. ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში სარჩულზე დაფენილი კატალიზატორი შეიძლება დახასიათდეს გარკვეული განაწილების სტატისტიკური ფუნქციით  $W(n)$ , რომელიც განსაზღვრავს იმის ალბათობას, რომ მოცემულ უბანში აღმოჩნდება კატალიზატორის  $n$  ატომი.

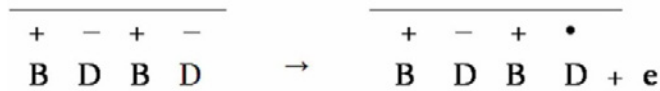
აღნიშნული თეორიის მიხედვით, კატალიზური აქტიურობა გააჩნიათ არა ნებისმიერ, არამედ მხოლოდ ატომთა გარკვეული რაოდენობის შემცველ ანსამბლებს, რომლებსაც **აქტიურ ანსამბლებს** უწოდებენ. თუ დადგენილია  $W(n)$  ფუნქციის სახე, მაშინ შესაძლებელია მსჯელობა აქტიური ანსამბლების სტრუქტურაში შემავალ ატომთა რაოდენობაზე.

\* \* \*

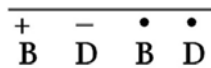
ჰეტეროგენული კატალიზის **ელექტრონული თეორიის** მიხედვით, მყარი კატალიზატორის აქტიურობა განისაზღვრება მისი ზედაპირის ელექტრონული მდგომარეობით. ეს თეორია ძირითადად გამოიყენება მეტალებისა და ნახევარგამტარების ზედაპირზე მიმდინარე კატალიზური

პროცესების აღწერისათვის. ამ ზედაპირზე ყოველთვის არსებობენ თავისუფალი ელექტრონები ან თავისუფალი ვალენტობის შემცველი ნაწილაკები. ამ უკანასკნელთა ზედაპირული კონცენტრაცია დამოკიდებულია კატალიზატორის ქიმიურ შედგენილობასა და ტემპერატურაზე.

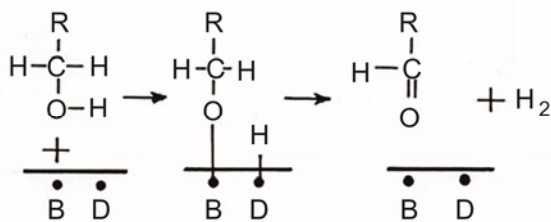
განვიხილოთ მყარი ზედაპირი, რომელზედაც იმყოფებიან დადებითად და უარყოფითად დამუხტული ატომები. გარკვეულ ტემპერატურაზე შესაძლებელია, რომელიმე უარყოფითად დამუხტულმა ატომმა დაკარგოს ელექტრონი **e**, მაშინ ამ ატომზე დარჩება გაუნწყვილებელი ელექტრონი (ანუ ატომი შეიძენს თავისუფალ ვალენტობას):



ამოვარდნილი ელექტრონი განიცდის ზედაპირულ მიგრაციას და შეუძლია მიუერთდეს რომელიმე დადებითად დამუხტულ ატომს. თუ ეს ატომი იმყოფება **D** ატომის გვერდით, მაშინ მიიღება შემდეგი ზედაპირული განლაგება:



დავუშვათ, ასეთ ზედაპირზე მიმდინარეობს სპირტის დეჰიდროგენიზაცია, მაშინ სპირტის მოლეკულების ქიმიური ადსორბციის შედეგად მოხდება ჰიდროქსილის ჯგუფში „**O-H**“ ბმის გახლეჩა და **B** და **D** ატომებთან ქიმიური ბმების დამყარების ხარჯზე გარკვეული ზედაპირული ნაერთების წარმოქმნა. ეს ნაერთები უკვე ადვილად გარდაიქმნება საბოლოო პროდუქტების წარმოქმნით:



იყო მცდელობა, რომ ჰეტეროგენული კატალიზის მოვლენა აეხსნათ ჯაჭვურ რეაქციათა თეორიის დახმარებით. მხოლოდ ცალკეულ შემთხვევებში შეიძლება, ეს მცდელობა წარმატებულად ჩაითვალოს.

უკანასკნელ წლებში ვითარდება ჰეტეროგენული კატალიზის **კვანტურ-მექანიკური თეორია**. ამ შემთხვევაში, ტალღური მექანიკის მიახლოებითი რიცხვითი მეთოდების გამოყენებით, თეორიულად გამოითვლება შემდეგი სისტემის ელექტრონული მდგომარეობა:

„რეაგენტის მოლეკულა + კატალიზატორის ზედაპირის აქტიური ცენტრი“

აღნიშნული გამოთვლები საკმაოდ რთულია და ჯერ-ჯერობით მხოლოდ ცალკეულ შემთხვევაში ხერხდება მათი წარმატებით განხორციელება.

\* \* \*

ჰეტეროგენული კატალიზის ექსპერიმენტული შესწავლისას ფართოდ გამოიყენება სპექტროსკოპიული მეთოდები: ინფრანითელი სპექტროსკოპია, ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის სპექტროსკოპია, დიფრაქციული მეთოდები და სხვ.

### სავარჯიშო:

თუ (143) ფორმულაში დავუშვებთ, რომ  $k_3 = 0$ , მაშინ მივიღებთ ლენგმიურის განტოლებას წონასწორული ადსორბციისათვის:  $\theta = \frac{aP}{1+aP}$ , სადაც  $a = \frac{k_1}{k_2}$  და მას უწოდებენ ადსორბციის კოეფიციენტს.

ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით, თუ გააქტიურებული ნახშირის ზედაპირზე **CO**-ს წონასწორული წნევა უტოლდება  $2,67 \cdot 10^4$  პა 273 K ტემპერატურაზე, მაშინ ნახშირის ზედაპირის შევსების ხარისხი შეადგენს 0,16. შეაფასეთ:

- (ა) ადსორბციის კოეფიციენტის მნიშვნელობა ამ პროცესისათვის.
- (ბ) **CO**-ს წონასწორული წნევის ის მნიშვნელობა, რომელზედაც ზედაპირი ნახევრად იქნება შევსებული.

### ამოხსნა:

(ა) ლენგმიურის განტოლებიდან ვიღებთ:

$$a = \frac{\theta}{P(1-\theta)} = \frac{0,16}{2,67 \cdot 10^4 \cdot 0,84} = 7,13 \cdot 10^{-6} \text{ (პა}^{-1}\text{)}.$$

$$(ბ) P_{1/2} = \frac{0,5}{0,5 \cdot 7,13 \cdot 10^{-6}} = 1,4 \cdot 10^5 \text{ (პა) .}$$

## ლექცია №12

### ელექტროქიმიის საფუძვლები

ელექტროქიმია, როგორც ფიზიკური ქიმიის ნაწილი, შეისწავლის იონური სისტემების ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს, აგრეთვე ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე დამუხტული ნაწილაკების მონაწილეობით მიმდინარე ჰეტეროგენულ პროცესებს. ელექტროქიმიის ერთ-ერთი უმთავრეს კატეგორიას წარმოადგენს ცნება ელექტროლიტის შესახებ.

**ნივთიერებებს, რომელთა ხსნარები ან ნალღობები ატარებენ ელექტრულ დენს, უწოდებენ ელექტროლიტებს.** ელექტროლიტებს მიეკუთვნება წყალში ხსნად მარილთა უმრავლესობა, ბევრი მჟავა, აგრეთვე ტუტეები. როგორც ვხედავთ, ეს ისეთი ნაერთებია, რომლებიც შეიცავენ იონურ ან ძლიერ პოლარულ კოვალენტურ ბმებს.

ნივთიერებებს, რომელთა ხსნარები ან ნალღობები არ ატარებენ ელექტრულ დენს, უწოდებენ არაელექტროლიტებს. ისინი შეიცავენ სუსტად პოლარულ ან არაპოლარულ კოვალენტურ ბმებს და მათ რიცხვს მიეკუთვნება ბევრი ორგანული ნივთიერება.

ელექტროლიტთა ხსნარების ან ნალღობების ელექტროგამტარობა აიხსნება ელექტროლიტური დისოციაციით (იონიზაციით). **ელექტროლიტური დისოციაცია ეწოდება ელექტროლიტის იონებად დაშლას მისი გახსნის ან გაღობის შედეგად.** დადებითად დამუხტულ იონებს უწოდებენ **კატიონებს** (მაგ.,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  და ა.შ.), უარყოფითად დამუხტულ იონებს კი - **ანიონებს** (მაგ.  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  და სხვ.).

ყოველივე ზემოთქმული საფუძვლად დაედო ს. არენიუსის მიერ ჩამოყალიბებულ **ელექტროლიტური დისოციაციის თეორიას** (1887წ.) თანამედროვე სახით ამ თეორიის ძირითადი დებულებები შემდეგია:

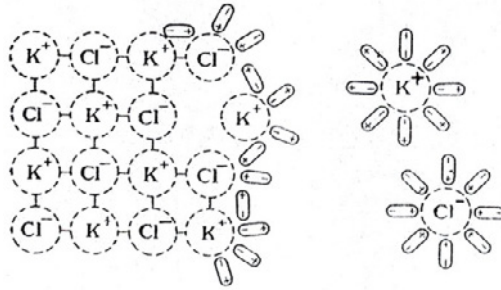
1. ელექტროლიტები გახსნისას ან გაღობის იშლება დამუხტული ნაწილაკების – კატიონებისა და ანიონების წარმოქმნით. კატიონების მუხტების ჯამი უტოლდება ანიონების მუხტების ჯამს, რის გამოც ხსნარი ან ნალღობი მთლიანობაში ელექტრონეიტრალური რჩება.
2. ელექტროლიტის იონებად დაშლა, საზოგადოდ, ნაწილობრივია. სრული დაშლა ხორციელდება მხოლოდ უსასრულო განზავებისას, როდესაც ხსნარში ელექტროლიტის კონცენტრაცია უსასრულოდ მცირეა ( $C \rightarrow 0$ ).

3. ელექტროლიტის დისოციაციის პარალელურად მიმდინარეობს საპირისპირო პროცესი – იონთა ასოციაცია ნეიტრალური მოლეკულების წარმოქმნით. ამის შედეგად იონები და დაუშლელი მოლეკულები ერთმანეთთან იმყოფება წონასწორობაში, რომელიც ემორჩილება მოქმედ მასათა კანონს.
4. ელექტროლიტის ხსნარში ან ნალღობში დენის გატარებისას კატიონები გადაადგილდებიან უარყოფითად დამუხტული ელექტროდისაკენ – კათოდისაკენ, ხოლო ანიონები დადებითად დამუხტული ელექტროდისაკენ – ანოდისაკენ. ელექტროდების ზედაპირზე ხდება ამ იონების განმუხტვა: კათოდზე - აღდგენა, ანოდზე კი - დაჟანგვა.

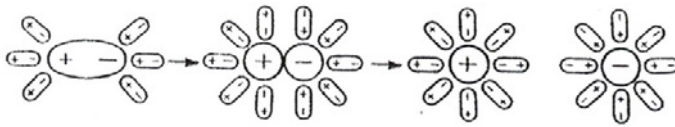
### იონთა სოლვატაცია

ხსნარში ელექტროლიტის იონებად დაშლის პროცესში განსაკუთრებულ როლს ასრულებს წარმოქმნილი იონების ურთიერთქმედება გამხსნელის მოლეკულებთან, რასაც **სოლვატაცია** (წყლის შემთხვევაში – **ჰიდრატაცია**) ეწოდება. სოლვატაციის შედეგად წარმოიქმნებიან ცვლადი შედგენილობის მქონე მეტ-ნაკლებად მდგრადი პროდუქტები – **სოლვატები** (ან **ჰიდრატები**), რასაც ახლავს სითბური ენერგიის გამოყოფა. ენერგიის ის რაოდენობა, რომელიც გამოიყოფა 1 მოლი ელექტროლიტის სრული დისოციაციის შედეგად წარმოქმნილი იონების იზოთერმული სოლვატაციის დროს, წარმოადგენს **სოლვატაციის სითბოს  $Q_s$** . მაგალითად,  $KI$ -ისათვის  $Q_s=140$  კკალ/მოლი, ხოლო  $LiCl$ -ისათვის  $Q_s=215$  კკალ/მოლი. ჩანს, რომ  $Q_s$  ისეთივე რიგის სიდიდეა, როგორც ქიმიური ბმის ენერგია. სოლვატაციის სითბო მთლიანად ან ნაწილობრივ აკომპენსირებს ელექტროლიტის დაშლისათვის საჭირო ენერგეტიკულ დანახარჯს.

მყარი ელექტროლიტები წარმოადგენენ იონურ კრისტალებს, ე.ი. კრისტალური მესრის კვანძებში შეიცავენ მზა იონებს. ამ ნივთიერებათა გახსნისას გამხსნელის პოლარული მოლეკულები სათანადოდ ორიენტირდებიან კატიონებისა და ანიონების გარშემო და ურთიერთქმედებენ მათთან (ე.წ. იონ-დიპოლური ურთიერთქმედება), რითაც ხელს უწყობენ იონების ხსნარში გადასვლას და კრისტალური მესრის დაშლას. №31 ნახაზზე ეს პროცესი სქემატურად ნაჩვენებია  $KCl$ -ის დისოციაციის მაგალითზე.



ნახაზი 31.

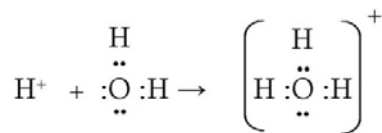


ნახაზი 32.

თუ ელექტროლიტის მოლეკულები შეიცავენ პოლარულ-კოვალენტურ ბმებს, როგორც, მაგალითად,  $HCl$  მოლეკულები, მაშინ გამხსნელის პოლარულ მოლეკულებთან ურთიერთქმედებისას ხდება პოლარულ-კოვალენტური ბმის გარდაქმნა იონურში, წარმოქმნილი იონების ერთმანეთისაგან დაცილება და სოლვატირებული იონების ხსნარში გადასვლა, როგორც ეს სქემატურად ნაჩვენებია № 32 ნახაზზე.

ამრიგად, ხსნარში იონები იმყოფებიან სოლვატირებულ (ან ჰიდრატირებულ) მდგომარეობაში, ე.ი. მათ გარს აკრავს გამხსნელის მოლეკულებისაგან წარმოქმნილი სოლვატიური გარსი. ასეთი გარსი ასუსტებს იონების ერთმანეთთან ურთიერთქმედებას და აფერხებს მათ ასოციაციას (შეერთებას). ამდენად, **სოლვატაცია არის ელექტროლიტური დისოციაციის ხელშეწყობი ფაქტორი.**

იონების ურთიერთქმედება სოლვატიურ გარსთან ხშირ შემთხვევაში იონ-დიპოლური ხასიათისაა. ზოგჯერ ამ ურთიერთქმედებას მოჰყვება დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით კოვალენტური ბმის წარმოქმნა, როგორც ეს ხდება წყალხსნარებში ჰიდროქსონიუმის იონის ( $H_3O^+$ ) მიღების დროს:



აქვე შევნიშნავთ, რომ ჰიდრატირებულ წყალბადის იონს, სიმარტივისათვის ზოგჯერ კვლავ  $H^+$  სიმბოლოთი აღნიშნავენ.

ხსნარებში ელექტროლიტური დისოციაცია და წარმოქმნილ იონთა სოლვატაცია ერთიანი და თავისთავად მიმდინარე პროცესია. ეს იმას ნიშნავს, რომ იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში მას თან ახლავს გიბსის თავისუფალი ენერჯის შემცირება:  $\Delta G_{T,P} < 0$ .

## ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი

ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი  $\alpha$  გვიჩვენებს იმას, თუ გახსნილი ან გაღვრილი ელექტროლიტის საერთო რაოდენობის რა ნაწილია დაშლილი იონებად. სხვა სიტყვებით,

$$\alpha = \frac{\text{ელექტროლიტის იონებად დაშლილი მოლეკულების რიცხვი}}{\text{ელექტროლიტის მოლეკულების საერთო რიცხვი}}. \quad (145)$$

განმარტებიდან გამომდინარეობს, რომ  $0 < \alpha \leq 1$ .

ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი, პირველ ყოვლისა, დამოკიდებულია საკუთრივ ელექტროლიტისა და გამხსნელის (ხსნარის შემთხვევაში) ქიმიურ ბუნებაზე. ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ საპირისპირო ნიშნის მუხტების მქონე იონების ურთიერთმიზიდვის ძალა უკუპროპორციულია გარემოს დიელექტრიკული  $\epsilon$  შეღწევადობისა (ეს უკანასკნელი გვიჩვენებს იმას, თუ რამდენჯერ მცირდება მოცემულ გარემოში იონთაშორისი ურთიერთქმედების ძალა ვაკუუმთან შედარებით). ეს იმას ნიშნავს, რომ რაც მეტია გამხსნელის  $\epsilon$ , მით უფრო ნაკლებად იზიდავენ ერთმანეთს კატიონები და ანიონები და მით უფრო ნაკლებია ასოციაციის ალბათობა, ეს გარემოება კი ხელს უწყობს ელექტროლიტურ დისოციაციას. ამრიგად, მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე გამხსნელებში დისოციაციის ხარისხიც მაღალია. ამ მხრივ, გამოირჩევა წყალი, რომელსაც გამხსნელთა შორის გააჩნია ერთ-ერთი ყველაზე მაღალი დიელექტრიკული შეღწევადობა (მისთვის  $\epsilon \approx 80$ ), რის გამოც წყლის გარემოში ელექტროლიტთა იონებად დაშლა ადვილად ხორციელდება.

ელექტროლიტურ დისოციაციაზე გავლენას ახდენს ტემპერატურაც. როგორც წესი, ტემპერატურის გადიდებით  $\alpha$  ხარისხიც მატულობს.

ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხი ძლიერ არის დამოკიდებული ხსნარში მის კონცენტრაციაზე. ხსნარის განზავებისას (ე.ი. კონცენტრაციის შემცირებისას) იონები ერთმანეთს შორდებიან, კატიონები და ანიონები უფრო სუსტად ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან და ამით მცირდება იონთა ასოციაციის ალბათობა. ეს გარემოება ხელს უწყობს დისოციაციის  $\alpha$  ხარისხის გაზრდას. უსასრულო განზავების პირობებში, როდესაც ელექტროლიტის კონცენტრაცია  $C \rightarrow 0$ , ყველა ელექტროლიტისათვის  $\alpha \rightarrow 1$ .



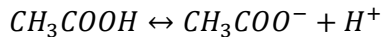
\* \* \*

განასხვავებენ *ძლიერ და სუსტ ელექტროლიტებს*. ძლიერია ისეთი ელექტროლიტი, რომლის დისოციაციის ხარისხი კონცენტრირებულ ხსნარებშიც კი პრაქტიკულად 1-ის ტოლია (ანუ ელექტროლიტი მთლიანად არის დაშლილი იონებად). ასეთ ელექტროლიტებს მიეკუთვნებიან ძლიერი მჟავები, ტუტეები, ხსნად მარილთა უმრავლესობა.

ელექტროლიტი სუსტია, თუ მისი დისოციაციის ხარისხი განზავებულ ხსნარებშიც კი დაბალია. სუსტ ელექტროლიტებს მიეკუთვნება ნახშირმჟავა, ფოსფორმჟავა, ორგანული კარბონმჟავები და სხვ.

### მჟავების, ფუძეებისა და მარილების ელექტროლიტური დისოციაცია წყალხსნარებში

*მჟავების ელექტროლიტური დისოციაციის შედეგად წყალხსნარში წარმოიქმნებიან წყალბადის კატიონები და მჟავური ნაშთის ანიონები*. მაგალითად, ძმარმჟავას მოლეკულები იონიზაციის შედეგად წარმოქმნიან წყალბადის კატიონებსა და აცეტატ-ანიონებს:

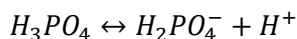


წარმოქმნილი იონები წყალხსნარებში იმყოფებიან ჰიდრატირებულ მდგომარეობაში. წყალბადის კატიონის ძირითადი ჰიდრატირებული მდგომარეობაა ჰიდროქსიუმის იონი  $H_3O^+$ , რის გამოც დისოციაციის ზემოაღნიშნულ გამოსახულებას ზოგჯერ ასეც წარმოადგენენ:



შევნიშნავთ, რომ ხშირ შემთხვევაში უპირატესობას ანიჭებენ ზედა ჩანაწერს;  $H^+$  სიმბოლოს ქვეშ შეგვიძლია ვიგულისხმოთ ჰიდროქსონიუმის კატიონი.

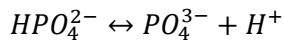
თუ მჟავას მოლეკულა შეიცავს წყალბადის რამდენიმე „მოძრავ“ ატომს, მაშინ მისი იონიზაცია ხორციელდება საფეხურებრივად. მაგალითად, ფოსფორმჟავას მოლეკულა დისოციაციის პირველ საფეხურზე წარმოქმნის დიჰიდროფოსფატის ანიონს:



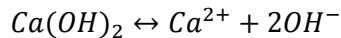
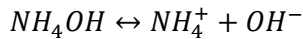
დისოციაციის მე-2 საფეხურზე დიჰიდროფოსფატ-ანიონი წარმოქმნის ჰიდროფოსფატის ანიონს:



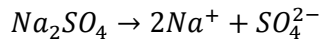
დისოციაციის მე-3 საფეხურზე წარმოიქმნება ფოსფატ-ანიონი:



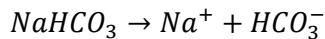
**წყალხსნარებში ტუტეების ელექტროლიტური დისოციაციის შედეგად წარმოიქმნებიან მეტალის (ან ამონიუმის ჯგუფის) კატიონები და ჰიდროქსიდ –ანიონები.** მაგალითად, ამონიუმის ჰიდროქსიდისა და კალციუმის ფუძის ელექტროლიტური დისოციაცია შემდეგნაირად გამოისახება:



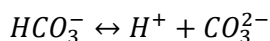
**წყალში ხსნადი საშუალო (ნორმალური) მარილები ელექტროლიტური დისოციაციის შედეგად წარმოქმნიან მეტალის (ან ამონიუმის ჯგუფის) კატიონებსა და მუავური ნაშთის ანიონებს.** მაგალითად, ნატრიუმის სულფატი, როგორც ძლიერი ელექტროლიტი, წყალხსნარში პრაქტიკულად სრულად იშლება ნატრიუმის კატიონებად და სულფატ-ანიონებად:



რაც შეეხება ნატრიუმის ჰიდროკარბონატს (მუავე მარილი), დისოციაციის პირველ საფეხურზე ის პრაქტიკულად სრულად იშლება ჰიდროკარბონატ-ანიონის წარმოქმნით:



დისოციაციის მეორე საფეხური აშკარად შექცევადია; ამ საფეხურზე ჰიდროკარბონატ-ანიონის დისოციაციის შედეგად წარმოიქმნება კარბონატ-ანიონი:



### იზოტონური კოეფიციენტი

ზემოთ მოყვანილი მაგალითებიდან ჩანს, რომ ელექტროლიტური დისოციაციის შედეგად ხსნარში მატულობს ელექტროლიტის ნაწილაკების რიცხვი. ამის გამო ელექტროლიტური დისოციაცია მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ხსნარის კოლიგატიურ მახასიათებლებზე – ხსნარის ზემოთ გამხსნელის ნაჯერი ორთქლის წნევის დაწევაზე, ოსმოსურ წნევაზე, ხსნარის დუღილისა და გაყინვის ტემპერატურათა გადანაცვლებაზე. აღნიშნული სიდიდეები პროპორციულია გახსნილი ნივთიერების კონცენტრაციისა, ამდენად, დისოციაციის შედეგად ელექტროლიტის ნაწილაკების რიცხვის ზრდა იწვევს ამ მახასიათებლების

ექსპერიმენტულ მნიშვნელობათა მატებას თეორიულად შეფასებულ მნიშვნელობებთან შედარებით (დისოციაციის გაუთვალისწინებლად). თუ ვისარგებლებთ ხსნართა თეორიაში განხილული ფორმულებით, შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\text{ოსმოსური წნევა } \pi_{(\text{ექს.})} > RTC ,$$

$$\text{ხსნარის დუღილის ტემპერატურის აწევა } \Delta T_{(\text{დუღ.})} > \tilde{m} ,$$

$$\text{ხსნარის გაყინვის ტემპერატურის დანევა } |\Delta T_{(\text{გაყინ.})}| > \tilde{R}m ,$$

სადაც  $C$  და  $m$  წარმოადგენს ხსნარში ელექტროლიტის მოლურ კონცენტრაციასა და მოლალობას, ხოლო  $\tilde{m}$  და  $\tilde{R}$  შესაბამისად გამხსნელის ებულოოსკოპურ და კრიოსკოპულ მუდმივებს.

თეორიულად გამოთვლილი მახასიათებლები რომ გაუტოლდნენ შესაბამის ექსპერიმენტულ მნიშვნელობებს, საჭიროა თეორიულად შეფასებული სიდიდეები გავამრავლოთ გარკვეულ შემასწორებელ  $i$  კოეფიციენტზე; შედეგად მივიღებთ:

$$\pi_{(\text{ექს.})} = iRTC ,$$

$$\Delta T_{(\text{დუღ.})} = i\tilde{m} ,$$

$$\Delta T_{(\text{გაყინ.})} = i\tilde{R}m .$$

შემასწორებელ  $i$  მამრავლს უწოდებენ **იზოტონურ კოეფიციენტს**. თუ გახსნილი ნივთიერება არაელექტროლიტია, მაშინ  $i=1$ ; ელექტროლიტების შემთხვევაში კი  $i>1$ .

განზავებული ხსნარების შემთხვევაში  $i$  კოეფიციენტის შეფასება შეიძლება შემდეგი მსჯელობის საფუძველზე: დავუშვათ, გამხსნელში გახსნილია 1 მოლი ელექტროლიტი. თუ მისი დისოციაციის ხარისხია  $\alpha$ , ეს იმას ნიშნავს, რომ იონებად დაიშლება ელექტროლიტის  $\alpha$  მოლი, ხოლო  $(1-\alpha)$  მოლი დარჩება არადისოცირებულად.  $\delta$  სიმბოლოთი აღვნიშნოთ იმ იონების რიცხვი, რომლებიც წარმოიქმნებიან ელექტროლიტის 1 მოლეკულის სრული დაშლისას. ამის შედეგად ხსნარში ელექტროლიტის იონების საერთო რაოდენობა იქნება  $\alpha\delta$  მოლი. თუ ამ სიდიდეს დავუმატებთ არადისოცირებული ელექტროლიტის რაოდენობას -  $(1-\alpha)$  მოლს, მივიღებთ ხსნარში 1 მოლი ელექტროლიტის გახსნისას წარმოქმნილ დამუხტულ და ნეიტრალურ ნაწილაკთა საერთო რაოდენობას:

$$1 - \alpha + \alpha\delta = 1 + \alpha(\delta - 1)$$

მიღებული გამოსახულება გვიჩვენებს იმას, თუ რამდენჯერ იზრდება გახსნილი ელექტროლიტის ნაწილაკთა რიცხვი დისოციაციის შედეგად. მისი შინაარსიდან გამომდინარე, ეს სიდიდე შეიძლება გავუტოლოთ იზოტონურ  $i$  კოეფიციენტს; ამრიგად :

$$i = 1 + \alpha(\delta - 1) \quad (146)$$

ანუ:

$$\alpha = \frac{i-1}{\delta-1} \quad (147)$$

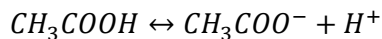
როგორც ვხედავთ, ელექტროლიტთა ხსნარების კოლიგატიურ მახასიათებელთა ექსპერიმენტული განსაზღვრისა და (147) ფორმულის გამოყენებით შესაძლებელი ხდება ელექტროლიტური დისოციაციის  $\alpha$  ხარისხის შეფასება.

შევნიშნავთ, რომ (146) ან (147) გამოსახულებებით სარგებლობა დასაშვებია მხოლოდ განზავებული ხსნარებისათვის, როდესაც ხსნარის კომპონენტთა აქტიურობათა კოეფიციენტები დაახლოებით 1-ის ტოლია. კონცენტრირებული ხსნარების შემთხვევაში ეს კოეფიციენტები 1-ისგან განსხვავდებიან, რის გამოც აღნიშნული ფორმულები აღარ იძლევიან სწორ შედეგს.

ადვილი მისახვედრია, რომ **NaCl** ტიპის ელექტროლიტებისათვის  $\delta=2$ , **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** ტიპის ელექტროლიტებისათვის  $\delta = 3$ , ხოლო **Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** ტიპის ელექტროლიტებისათვის  $\delta=4$ .

### განზავების კანონი

განვიხილოთ სუსტი ელექტროლიტის – ძმარმჟავას განზავებული წყალხსნარი, რომელშიც იგი ნაწილობრივ არის დისოცირებული აცეტატ-ანიონებისა და წყალბადის კატიონების წარმოქმნით:



(იგულისხმება, რომ იონები იმყოფებიან ჰიდრატირებულ მდგომარეობაში).

„მოქმედ მასათა“ კანონის საფუძველზე ჩავწეროთ ძმარმჟავას ელექტროლიტური დისოციაციის **K<sub>C</sub>** მუდმივა ნაწილაკთა წონასწორული მოლური კონცენტრაციების დახმარებით:

$$K_C = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}. \quad (148)$$

დავუშვათ, ძმარმჟავას ანალიზური მოლური კონცენტრაცია ხსნარში არის **C** (მოლი/ლ), ხოლო მისი დისოციაციის ხარისხია **α**. ეს იმას ნიშნავს, რომ ხსნარის ყოველ 1 ლიტრში **αC** მოლი მჟავა იშლება იონებად და წარმოქმნის **αC** მოლ აცეტატ-ანიონს და ამდენივე წყალბადის კატიონს, ხოლო არადისოცირებული მჟავას კონცენტრაცია შეადგენს **(1-α)C**. ამრიგად,

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = \alpha C$$

$$[CH_3COOH] = (1 - \alpha)C$$

ამ ტოლობათა გათვალისწინება (148) გამოსახულებაში გვაძლევს:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C \quad (149)$$

მიღებული ფორმულა წარმოადგენს **ვ. ოსტვალდის „განზავების კანონის“ მათემატიკურ გამოსახულებას**. იგი სამართლიანია ნებისმიერი სუსტი ბინარული ელექტროლიტის განზავებული ხსნარებისათვის (ბინარული ენოდება ელექტროლიტს, რომლის ერთი მოლეკულა სრული დაშლისას იძლევა ერთ კატიონს და ერთ ანიონს). **K<sub>c</sub>** წარმოადგენს **ელექტროლიტის იონიზაციის მუდმივას**. იგი დამოკიდებულია ელექტროლიტისა და გამხსნელის ქიმიურ ბუნებაზე, აგრეთვე ტემპერატურაზე. **ზომიერი განზავების პირობებში K<sub>c</sub> არ არის დამოკიდებული ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე**.

განზავების კანონიდან გამომდინარეობს, რომ კონცენტრაციის შემცირებით ელექტროლიტური დისოციაციის  $\alpha$  ხარისხი იზრდება და როდესაც  $C \rightarrow 0$ , მაშინ  $\alpha \rightarrow 1$ . ზომიერი განზავებისას, როდესაც  $\alpha \ll 1$ , განზავების კანონი გვაძლევს შემდეგ მიახლოებით გამოსახულებას:

$$K_c \approx \alpha^2 C,$$

ანუ:

$$\alpha \approx (K_c/C)^{0.5}. \quad (150)$$

დისოციაციის **K<sub>c</sub>** მუდმივა ახასიათებს სუსტი ელექტროლიტის იონებად დაშლის უნარს, ანუ ელექტროლიტის „სიძლიერეს“: რაც მეტია ამ მუდმივას რიცხვითი მნიშვნელობა, მით უფრო მეტია მისი იონებად დაშლის უნარი მოცემულ გამხსნელში.



ვ.ოსტვალდი (1853 – 1932)

## ძლიერი ელექტროლიტების თეორია

ძლიერი ელექტროლიტები ამჟღავნებენ მნიშვნელოვან გადახრებს არენიუსის თეორიიდან და მისგან გამომდინარე შედეგებიდან. აღვნიშნავთ ზოგიერთ მათგანს:

1. ძლიერი ელექტროლიტების მიმართ ძალას კარგავს „განზავების კანონი“. განმარტების თანახმად, ნებისმიერი კონცენტრაციის პირობებში ძლიერი ელექტროლიტებისათვის  $\alpha \rightarrow 1$ , რასაც (149) ტოლობის თანახმად უნდა შეესაბამებოდეს პირობა  $Kc \rightarrow \infty$ . ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით, ძლიერი ელექტროლიტების შემთხვევაშიც  $Kc$  რჩება სასრულ სიდიდედ და ძლიერაა დამოკიდებული ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ამ შემთხვევაში აზრს კარგავს ცნება დისოციაციის მუდმივას შესახებ.
2. არენიუსის თეორია ჯეროვნად ვერ ხსნის ელექტროლიტთა ხსნარების ელექტროგამტარობის დამოკიდებულებას ხსნარის კონცენტრაციაზე.
3. არენიუსის თეორია არ ითვალისწინებს იონთა რეალურ განაწილებას ხსნარში. ამ თეორიის მიხედვით, იონები სრულიად მოუწესრიგებლადაა განაწილებული ხსნარში, თანამედროვე შეხედულებების მიხედვით კი, ეს განაწილება შუალედურია ქაოსურსა და მოუწესრიგებელ განაწილებათა შორის, რასაც განაპირობებს იონთა ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება.

ძლიერი ელექტროლიტების თეორია ჩამოყალიბდა **დებაისა და ჰიუკელის** მიერ 1923 წ. იგი ეყრდნობა შემდეგ ძირითად დაშვებებს:

- (ა) ძლიერი ელექტროლიტები ხსნარში მთლიანად დაშლილია იონებად; კონცენტრირებულ ხსნარებშიც კი მათთვის  $\alpha=1$ .
- (ბ) იონები განიხილება, როგორც წერტილოვანი მუხტები, ე.ი. მათ აქვთ მასა და მუხტი, ხოლო მათი დიამეტრი უსასრულოდ მცირეა.
- (გ) იონთა განაწილება ხსნარში არ არის მთლიანად ქაოსური, არამედ იგი განისაზღვრება იონთაშორისი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით. კერძოდ, იონების მახლობლად უპირატესად თავს იყრიან საპირისპირო ნიშნის მუხტების მქონე იონები: კატიონის გარშემო ძირითადად თავმოყრილია ანიონები, ანიონების გარშემო კი კატიონები. საპირისპირო ნიშნის მუხტების მქონე იონთა ასეთ თავმოყრას ეწოდება **იონური ატმოსფერო**. უძრავი ცენტრალური იონის შემთხვევაში მის გარშემო იონურ ატმოსფეროს აქვს სფერული სიმეტრია, როგორც ეს პირობითად ნაჩვენებია  $N\epsilon_{33}$  ნახაზზე.



ნახაზი 33

თუ ცენტრალური იონი გადაადგილდება ხსნარში, მაშინ მისი იონური ატმოსფეროს სფერული სიმეტრია ირღვევა.

(დ) იონურ ატმოსფეროში საპირისპირო ნიშნის მუხტების მქონე იონთა განაწილება თანაბარი არ არის: ცენტრალური იონის მახლობლად მეტი საპირისპირო იონია თავმოყრილი, მისგან მოშორებით კი – ნაკლები. უძრავი ცენტრალური იონის გარშემო მუხტების სიმკვრივე  $\rho_e$  (მუხტების შემცველობა მოცულობის ერთეულში) მცირდება ამ იონიდან  $r$  დაშორების მიხედვით ექსპონენციალური კანონის შესაბამისად:

$$\rho_e \sim e^{-\beta r},$$

სადაც  $\beta$  – გარკვეული კოეფიციენტი.

**იონური ატმოსფეროს არსებობა მნიშვნელოვნად აფერხებს იონთა თავისუფალ გადაადგილებას ხსნარში.** მოძრაობის დროის იონს მიჰყვება მის ატმოსფეროში თავმოყრილი საპირისპირო იონები, რის გამოც ეს უკანასკნელი მოკლებულნი არიან თავისუფალი გადაადგილების უნარს. მეორე მხრივ, იონური ატმოსფერო აფერხებს თვით ცენტრალური იონის გადაადგილებასაც.



პ. დებაი (1884 – 1966)



ე. ჰიუკელი (1896 – 1980)

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ ძლიერი ელექტროლიტი სრულად ვერ ამჟღავნებს თავის არსებობას ხსნარში, ანუ მისი აქტიურობა ნაკლებია მისსავე ანალიზურ კონცენტრაციაზე. სხვა სიტყვებით, ძლიერი ელექტროლიტის აქტიურობის  $\gamma$  კოეფიციენტი ნაკლებია 1-ზე. თუ ამ გარემოებას არ გავითვალისწინებთ და ისე ჩავატარებთ ექსპერიმენტულ გაზომვებს, აღმოჩნდება, რომ ძლიერი ელექტროლიტის დისოციაციის მოჩვენებითი ხარისხი 1-ზე ნაკლებია, მაშინ, როდესაც დისოციაციის ჭეშმარიტი ხარისხი  $\alpha=1$ .

დებაი-ჰიუკელის მიხედვით, ხსნარში იონთაშორისი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ინტენსიურობის რიცხვით საზომს წარმოადგენს **ხსნარის იონური ძალა**<sup>\*</sup>. იგი განიმარტება, როგორც ხსნარში არსებული ყველა იონის მოლური  $C_i$  კონცენტრაციისა და მათი  $Z_i$  მუხტების კვადრატის ნამრავლთა ნახევარჯამი, ალბულის ყველა ტიპის იონის მიმართ:

$$I^* = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N C_i z_i^2, \quad (151)$$

სადაც  $N$  არის ხსნარში იონთა ტიპების რაოდენობა (მაგალითად, კალიუმის სულფატის  $K_2SO_4$  შემთხვევაში  $N=2$ , რადგან ხსნარში გვაქვს 2 ტიპის იონი:  $K^+$  და  $SO_4^{2-}$ ).

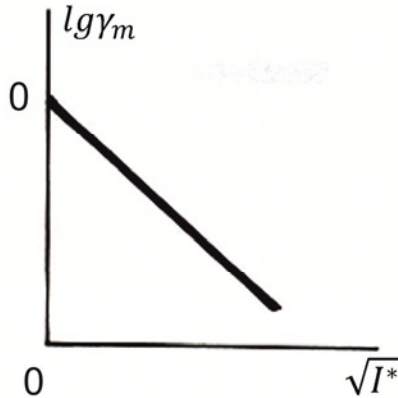
ძლიერი ელექტროლიტების თეორიის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს შედეგს წარმოადგენს ე.წ. „ზღვრული კანონი“. იგი ერთმანეთთან აკავშირებს ელექტროლიტის ხსნარის იონურ ძალასა და ამ ელექტროლიტის აქტიურობის საშუალო მოლალურ კოეფიციენტს  $\gamma_m$  (ხსნართა თეორიიდან გავიხსენოთ, რომ  $\gamma_m$  არის გახსნილი ნივთიერების აქტიურობის შეფარდება მისსავე მოლალობასთან; იგი უგანზომილებო სიდიდეა). ამ კანონის მათემატიკური გამოსახულება შემდეგია:

$$\lg \gamma_m = -A |z_+ z_-| \sqrt{I^*} \quad (152)$$



აქ  $Z_+$  და  $Z_-$  შესაბამისად წარმოადგენენ ელექტროლიტის კატიონისა და ანიონის მუხტებს (ატომურ ერთეულებში), ხოლო  $A$  სიდიდე განისაზღვრება ხსნარის დიელექტრიკული შეღწევადობითა და ტემპერატურით. განზავებული ნყალხსნარების შემთხვევაში  $25^\circ\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში, რიცხობრივად,  $A=0,51$ , თუკი  $I^*$  გამოისახება ერთეულით „მოლი/ლიტრი“.

(152) გამოსახულების გრაფიკული სახე წარმოდგენილია №34 ნახაზზე. ჩანს, რომ  $\lg \gamma_m$  სიდიდის დამოკიდებულება ხსნარის იონური ძალიდან აღებული კვადრატულ ფესვზე აღინელება დალმავალი წრფით.



ნახაზი 34.

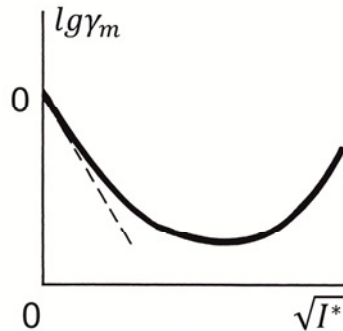
განზავებული ხსნარების შემთხვევაში (152) გამოსახულება კარგად აღწერს ექსპერიმენტის შედეგებს, კონცენტრირებული ხსნარების შემთხვევაში კი შეინიშნება მნიშვნელოვანი გადახრები ამ ფორმულიდან. ამ გადახრების მიზეზები შემდეგია:

1. რეალური იონები არ წარმოადგენს ნერტილოვან მუხტებს; მათ გააჩნიათ გარკვეული დიამეტრი, რაც ასახული უნდა იყოს აქტიურობის კოეფიციენტის გამოსათვლელ ფორმულაში.
2. იონები თავის გარშემო ქმნიან ძლიერ ელექტრულ ველს, რაც იწვევს გამხსნელის დიელექტრიკული შეღწევადობის ცვლილებას ამ იონების ზედაპირის მახლობლად. ეს გარემოებაც ასევე ასახული უნდა იყოს  $\gamma_m$  სიდიდის გამოსათვლელ ფორმულაში.

აღნიშნულ გარემოებათა თეორიული გათვალისწინება იძლევა (152) გამოსახულების შესწორებულ სახეს, რომელიც დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით აღწერს ექსპერიმენტულ მონაცემებს ელექტროლიტის მოლური კონცენტრაციის ფართო ინტერვალისათვის:

$$\lg \gamma_m = -\frac{A \cdot |Z_+ Z_-| \sqrt{I^*}}{1 + B a \sqrt{I^*}} + c I^* \quad (153)$$

ამ გამოსახულებაში  $a$  შეესაბამება იონთა დიამეტრს, ხოლო  $B$  და  $C$  წარმოადგენს ემპირიულ კოეფიციენტებს. (153) ფორმულის გრაფიკული სახე ნაჩვენებია №35 ნახაზზე. როგორც ვხედავთ, შესაბამის მრუდს აქვს ექსტრემალური ხასიათი და გადის მინიმუმზე.



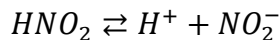
ნახაზი 35.

$B$  და  $C$  კოეფიციენტთა რიცხვითი მნიშვნელობების კორექტულად შერჩევის შემთხვევაში ექსპერიმენტული წერტილები კარგად განლაგდება ამ მრუდის გასწვრივ (აღმოჩნდა, რომ წყალხსნარების შემთხვევაში  $Ba \approx 1$  სხვადასხვა ტიპის ელექტროლიტისათვის).

ამრიგად, (153) გამოსახულება სათანადო სიზუსტით აღწერს ცდისეულ მონაცემებს როგორც განზავებული, ისე ზომიერად კონცენტრირებული ხსნარების შემთხვევაში.

### სავარჯიშოები:

(1) წყალხსნარში აზოტოვანი მჟავა დისოცირდება ჰიდროქსონიუმის კატიონებისა და ნიტრიტ-ანიონების წარმოქმნით:



ამ მჟავას  $0,1$  მოლი.  $ლ^{-1}$  კონცენტრაციის ხსნარის  $1$  ლიტრში არის არადისოცირებული მოლეკულებისა და წარმოქმნილი იონების ჯამური რაოდენობა  $6,1 \cdot 10^{22}$ . განსაზღვრეთ ხსნარში მჟავას ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი და მისი დისოციაციის მუდმივა.

**ამოხსნა:**

ხსნარის 1 ლიტრში მჟავას მოლეკულების საწყისი რაოდენობა შეადგენს -

$$0.1 \cdot N_A = 0.1 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 6.02 \cdot 10^{22} .$$

ხსნარის იზოტონური კოეფიციენტი უტოლდება-

$$i = \frac{6.15 \cdot 10^{22}}{6.02 \cdot 10^{22}} = 1.0215.$$

რადგან აზოტოვანი მჟავა ბინარული ელექტროლიტია ( $\delta = 2$ ), ამდენად ხსნარში მისი ელექტროლიტური დისოციაციის ხარისხი უტოლდება-

$$\alpha = \frac{i-1}{\delta-1} = 0.0215.$$

აქედან, მჟავას ელექტროლიტური დისოციაციის მუდმივა შეადგენს -

$$K_{HNO_2} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{0.0215^2 \cdot 0.1}{1-0.0215} = 4.72 \cdot 10^{-5} \text{ (მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1}\text{)}.$$

**(2)** გამოთვალეთ ძლიერი ელექტროლიტის - კალიუმის სულფატის 1 მოლი. ლ<sup>-1</sup> კონცენტრაციის მქონე ხსნარის იონური ძალა.

პასუხი:  $I^* = 3$  მოლი . ლ<sup>-1</sup>

## ლექცია №13

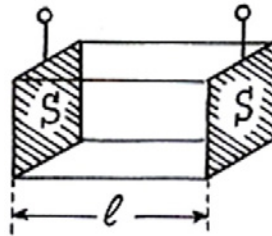
### ხსნარების ელექტროგამტარობა

საზოგადოდ, ელექტროგამტარობა არის სისტემის უნარი – გაატაროს ელექტრული დენი პოტენციალთა სხვაობის (ძაბვის) არსებობის პირობებში. მეორე მხრივ, ელექტროგამტარობა არის სავსებით განსაზღვრული ფიზიკური სიდიდე, რომელსაც გააჩნია რიცხვითი მნიშვნელობა და გამოისახება შესაბამისი ერთეულებით.

განასხვავებენ პირველი და მეორე გვარის გამტარებს. **პირველი გვარის გამტარებში დენი გადააქვთ ელექტრონებს** (სხვა სიტყვებით, პირველი გვარის გამტარებში დენის გავლა გულისხმობს ელექტრონების მიმართული ნაკადის არსებობას). ასეთ გამტარებს მიეკუთვნება მეტალები, მათი შენადნობები, გრაფიტი, ზოგიერთი მარილი (**ZnS, PbS**). მათში ელექტრული დენის გავლა არ არის დაკავშირებული ნივთიერების ქიმიურ გარდაქმნასთან.

**მეორე გვარის გამტარებში ელექტრული დენი გადააქვთ დადებითად და უარყოფითად დამუხტულ იონებს.** ასეთი გამტარებია ელექტროლიტთა ხსნარები და ნალღობები. ამ სისტემების იონური გამტარობა დაკავშირებულია ელექტროდების ზედაპირებზე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების მიმდინარეობასთან, ე.ი. ქიმიურ გარდაქმნასთან.

განვიხილოთ ელექტროლიტის ხსნარი, რომელიც მოთავსებულია **S** ფართობის მქონე და ერთმანეთისაგან **ℓ** მანძილით დაშორებულ პარალელურ ელექტროდებს შორის (იხ. №36 ნახაზი).



ნახაზი 36.

ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ასეთი სისტემის **R** წინაღობა გამოისახება ფორმულით:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (154)$$

აქ კოეფიციენტი  $\rho$  წარმოადგენს ე.წ. ხვედრით წინალობას; იგი არ არის დამოკიდებული  $\ell$  და  $S$  სიდიდეებზე, არამედ განისაზღვრება ხსნარის ქიმიური შედგენილობითა და ტემპერატურით.

**ხსნარის წინალობის შებრუნებულ სიდიდეს  $(1/R)$  უწოდებენ ელექტროგამტარობას.**(154) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ -

$$\text{ელექტროგამტარობა} = (1/\rho) \frac{S}{l}.$$

ხვედრითი წინალობის შებრუნებული სიდიდე წარმოადგენს **ხვედრით ელექტროგამტარობას** და ხშირად აღინიშნება  $\chi$  სიმბოლოთი. ამრიგად;

$$\chi = \frac{1}{\rho},$$

$$\text{ელექტროგამტარობა} = \chi \frac{S}{l} \quad (155)$$

როგორც ვხედავთ, ხსნარის ელექტროგამტარობა იზრდება ელექტროდების  $S$  ფართობის გადიდებისა და მათ შორის  $\ell$  მანძილის შემცირებისას. რაც შეეხება ხვედრით ელექტროგამტარობას, იგი არ არის დამოკიდებული  $S$  და  $\ell$  სიდიდეებზე. ფიზიკური შინაარსის მიხედვით,  $\chi$  უტოლდება საერთო ელექტროგამტარობას, როდესაც  $S=1$  და  $\ell=1$ ; ასეთ პირობებში ხსნარის მოცულობა  $= S \cdot \ell = 1$ .

ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს ხვედრითი ელექტროგამტარობის განმარტება: **იგი წარმოადგენს 1 სმ<sup>3</sup> მოცულობის მქონე ხსნარის ელექტროგამტარობას, რომელიც მოთავსებულია ერთმანეთისგან 1 სმ-ით დაშორებულ ორ პარალელურ ელექტროდს შორის.** იმის გათვალისწინებით, რომ  $R$  წინალობის ერთეული არის „ომი“, (154) და (155) ფორმულებიდან გამომდინარეობს ხვედრითი ელექტროგამტარობის ერთეული:

$$[\chi] = \text{ომი}^{-1} \cdot \text{მ}^{-1}, \text{ან: } [\chi] = \text{ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}.$$

ერთეულს „ომი<sup>-1</sup>“ ზოგჯერ უწოდებენ „სიმენსს“. აქედან გამომდინარე,

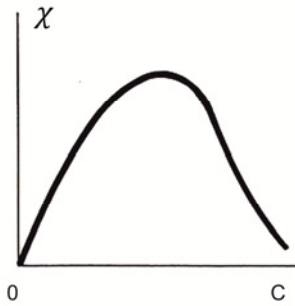
$$[\chi] = \text{სიმენსი} \cdot \text{მ}^{-1}, \text{ან: } [\chi] = \text{სიმენსი} \cdot \text{სმ}^{-1}.$$

ხსნარების ხვედრითი ელექტროგამტარობა ექსპერიმენტულად ისაზღვრება სპეციალური ხელსაწყოების – კონდუქტომეტრების საშუალებით.

პირველი და მეორე გვარის გამტარების ხვედრით ელექტროგამტარობებს შორის სხვაობა საკმაოდ დიდია, როგორც ეს ჩანს ქვემოთ მოტანილი რიცხვითი მონაცემებიდან  $18^\circ\text{C}$  ტემპერატურისათვის:

$$\text{ალუმინისათვის } \chi \approx 360\,000 \text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}.$$

$$\text{KCl-ის 1 მოლური წყალხსნარისათვის } \chi \approx 0,1 \text{ ომი}^{-1} \cdot \text{სმ}^{-1}.$$



ნახაზი 37.

ხვედრითი ელექტროგამტარობა დამოკიდებულია ხსნარის ქიმიურ შედგენილობაზე, მის კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე. ძლიერი ელექტროლიტების ხსნარების შემთხვევაში, როგორც წესი,  $\chi$  სიდიდის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე ექსტრემალური ხასიათისაა და გადის მაქსიმუმზე (იხილეთ №37 ნახაზი). როგორც ჩანს, კონცენტრაციის გადიდება თავდაპირველად იწვევს მხოლოდ დენის გადამტანი იონების შემცველობის მატებას ხსნარში, რაც დაახლოებით პროპორციულად ზრდის ხვედრით ელექტროგამტარობას. კონცენტრაციის შემდგომი გადიდებით მკვეთრად მატულობს იონთაშორისი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება, იზრდება იონური ატმოსფეროს შემაფერხებელი გავლენა იონის ძვრადობაზე და იზღუდება ხსნარში იონთა თავისუფალი გადაადგილება, ყოველივე ეს კი იწვევს ხვედრითი ელექტროგამტარობის დაცემას, რაც საბოლოოდ განაპირობებს  $\chi(C)$  მრუდის ექსტრემალურ ხასიათს.

უნდა აღინიშნოს, რომ ანალოგიური მოვლენა შეინიშნება სუსტ ელექტროლიტთა ხსნარების შემთხვევაშიც, თუმცა აქ მრუდის ექსტრემუმი ძალზე სუსტადაა გამოხატული. მაღალ კონცენტრაციებზე სუსტი ელექტროლიტების ხსნართა ხვედრითი ელექტროგამტარობის შემცირებას დამატებით ხელს უწყობს აგრეთვე მათი დისოციაციის ხარისხის შემცირებაც, როგორც ეს ვნახეთ წინა ლექციაზე.

### ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა

ხსნართა ელექტროქიმიის შესწავლა მნიშვნელოვნად მარტივდება, თუკი ელექტროგამტარობას ვიანგარიშებთ ერთეულოვანი კონცენტრაციის, და არა ერთეულოვანი მოცულობის მიმართ. ამ მიზნით ფართოდ გამოიყენება ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის ცნება.

*ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა – ეს არის ისეთი მოცულობის მქონე ხსნარის ელექტროგამტარობა, რომელიც შეიცავს ელექტროლიტის 1 ეკვივალენტს და მოთავსებულია ერთმანეთისგან 1 სანტიმეტრით დაშორებულ ორ პარალელურ ელექტროდს შორის.* ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა, ჩვეულებრივ, აღინიშნება  $\lambda$  სიმბოლოთი და განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:

$$\lambda = \frac{\chi}{c^*} 1000 \quad (156)$$

აქ  $C^*$  წარმოადგენს ელექტროლიტის ეკვივალენტურ კონცენტრაციას ხსნარში (ე.ი. ელექტროლიტის ეკვივალენტების რიცხვს, რომელსაც შეიცავს ხსნარის ერთი ლიტრი მოცემულ ტემპერატურაზე „ეკვივალენტი · ლ<sup>-1</sup>“). რიცხვი 1000 წარმოადგენს ლიტრებიდან კუბურ სანტიმეტრებზე გადაყვან კოეფიციენტს (1 ლიტრი = 1000 სმ<sup>3</sup>). როგორც ვხედავთ, ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა წარმოადგენს ერთეულოვანი კონცენტრაციის მიმართ გადაანგარიშებულ ელექტროგამტარობას.

(ზოგადი ქიმიის კურსიდან გავიხსენოთ, რომ  $\text{NaCl}$  ტიპის ელექტროლიტებისათვის 1 მოლი შეესაბამება 1 ეკვივალენტს;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ტიპის ელექტროლიტებისათვის 1 მოლი შეესაბამება 2 ეკვივალენტს,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ტიპის ელექტროლიტებისათვის 1 მოლი შეესაბამება 3 ეკვივალენტს, ხოლო  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ტიპის ელექტროლიტებისათვის კი 1 მოლი შეესაბამება 6 ეკვივალენტს).

(156) ფორმულიდან ადვილად დავადგენთ ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის ერთეულს:

$$[\lambda] = \text{სმ}^2 \cdot \text{ომი}^{-1} \cdot \text{ეკვივალენტი}^{-1}.$$

საინტერესოა აღინიშნოს, რომ ხსნარის უსასრულო განზავების პირობებში  $\chi_\infty = 0$ , რადგან უსასრულო განზავების ხსნარში დენის გადამტანი იონების შემცველობა ნულისკენ მიისწრაფვის. ამავე დროს, აღნიშნულ პირობებში ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა  $\lambda_\infty$  ნულს არ უტოლდება, არამედ წარმოადგენს სასრულ სიდიდეს. ამრიგად, როცა  $C \rightarrow 0$ , მაშინ  $\chi \rightarrow 0$ , ხოლო  $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$ .

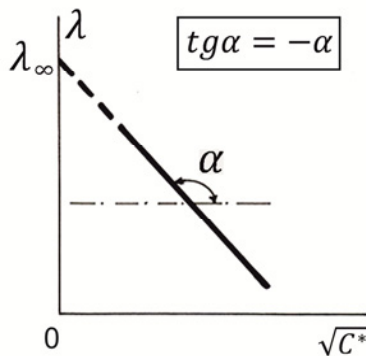


ვ. კოლრაუში (1840 – 1910)

კოლრაუშმა ექსპერიმენტულად აჩვენა, რომ მოცემულ ტემპერატურაზე ძლიერი ელექტროლიტების შემთხვევაში ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა წარმოადგენს ელექტროლიტის ეკვივალენტური (ან მოლური) კონცენტრაციიდან აღებული კვადრატული ფესვის კლებად წრფივ ფუნქციას და ანალიზურად გამოისახება შემდეგი ემპირიული ფორმულით:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \alpha\sqrt{C^*} \quad (157)$$

აქ  $\lambda_{\infty}$  არის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა უსასრულო განზავებისას, ხოლო  $\alpha$  ემპირიული კოეფიციენტი, რომლის დადგენაც შესაძლებელია ცდისეული მონაცემების საფუძველზე (იხილე № 38 ნახაზი).



ნახაზი 38.

უნდა აღინიშნოს, რომ კოლრაუშის ფორმულა გამოუსადეგარია სუსტი ელექტროლიტების ხსნარებისათვის, რადგან ამ შემთხვევაში  $\sqrt{C^*}$ ;  $\lambda$  კოორდინატებში აგებული გრაფიკი წარმოადგენს არა წრფეს, არამედ მრუდს.

კოლრაუშის ფორმულა თეორიულად დაასაბუთა ონზაგერმა. იგი დაეყრდნო „ძლიერი ელექტროლიტების თეორიას“, კერძოდ, მის ძირითად ცნებას იონური ატმოსფეროს შესახებ. ონზაგერის მიხედვით, კონცენტრაციის გავლენა ძლიერ ელექტროლიტთა ხსნარების ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობაზე უნდა აიხსნას იონთაშორისი ურთიერთქმედების ძალთა ცვლილებით. როგორც აღინიშნა, ეს ძალები აფერხებენ იონთა თავისუფალ გადაადგილებას ხსნარში და ამცირებენ მის ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობას კონცენტრაციის გაზრდისას.

ონზაგერის მიხედვით, იონთა თავისუფალ გადაადგილებას ხსნარში აფერხებს ორი ძირითადი ფაქტორი:

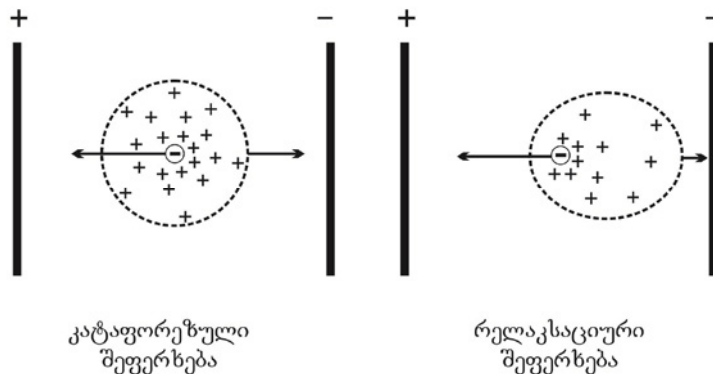
1. როგორც ვნახეთ, ცენტრალურ იონს და მის ატმოსფეროს აქვს ურთიერთსაპირისპირო ნიშნის მუხტები, ამის გამო ელექტრული ველში მოთავსებისას ცენტრალური იონი და მის გარშემო



არსებული ატმოსფერო მიიზიდება ურთიერთსაპირისპირო მიმართულებებით, რაც შეაფერხებს იონის გადაადგილებას ელექტროდისაკენ. (იხილე № 39–(ა) ნახაზი). ასეთ შეფერხებას ეწოდება **კატაფორეზული შეფერხება**. როგორც თეორიულმა ანალიზმა აჩვენა, კატაფორეზული შეფერხება პროპორციულია  $(C^*)^{0.5}$  სიდიდისა.

2. ხსნარში ცენტრალური იონის გადაადგილებისას მისი იონური ატმოსფერო განიცდის დეფორმაციას, მას აღარ აქვს სფერული სიმეტრია და რამდენადმე ემსგავსება ელიფსოიდს. ასეთი იონური ატმოსფერო ჩამორჩება მოძრავ ცენტრალურ იონს, რის გამოც ამ იონის უკან რჩება საპირისპირო იონების სიჭარბე, რომელიც იზიდავს ცენტრალურ იონს მისი მოძრაობის საპირისპირო მიმართულებით და დამატებით აფერხებს მის გადაადგილებას. ამ ეფექტს ეწოდება **რელაქსაციური შეფერხება** და თავისი სიდიდით ისიც  $(C^*)^{0.5}$  მნიშვნელობის პროპორციულია (იხილე № 39–(ბ) ნახაზი).

საბოლოოდ ვიღებთ, რომ ორივე ტიპის შეფერხება პროპორციულია  $(C^*)^{0.5}$  სიდიდისა, რის გამოც ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის დამოკიდებულება ძლიერი ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე უნდა აღინერებოდეს (157) გამოსახულებით, რაც, პრაქტიკულად, დასტურდება ექსპერიმენტულად.



ნახაზი 39.



ლ. ონზაგერი

(1903 – 1976)

### გადატანის რიცხვები

ელექტროლიტის ხსნარში დენის გატარებისას ელექტრობის გადატანაში მონაწილეობენ როგორც კატიონები, ისე ანიონები. **იონის გადატანის რიცხვი ეწოდება ხსნარში გავლილი ელექტრობის იმ ნაწილს, რომელიც გადააქვს მოცემულ იონს.** კატიონის და ანიონის გადატანის რიცხვები აღინიშნება შესაბამისად  $t_+$  და  $t_-$  სიმბოლოებით. ქიმიაში ეს ცნება შემოტანილი იქნა გერმანელი ფიზიკოსის - ი. ჰიტორფის მიერ.

დავუშვათ, ხსნარში გაიარა ელექტრობის გარკვეულმა  $q$  რაოდენობამ (SI სისტემაში ელექტრობის რაოდენობის ერთეულია „კულონი“). აქედან  $q_+$  ელექტრობა გადაიტანეს კატიონებმა, ხოლო  $q_-$  რაოდენობა კი ანიონებმა. გასაგებია, რომ  $q_+ + q_- = q$ . ზემოთქმულიდან გამომდინარე, გადატანის რიცხვები კატიონებისა და ანიონებისათვის შემდეგნაირად გამოისახებიან:

$$t_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{q_+}{q_+ + q_-} \quad (158)$$

$$t_- = \frac{q_-}{q} = \frac{q_-}{q_+ + q_-} \quad (159)$$

გადატანის რიცხვები უგანზომილებო სიდიდეებს წარმოადგენს, ამასთან,  $t_+ + t_- = 1$ .

**იონების მიერ გადატანილი ელექტრობის რაოდენობა პროპორციულია მათი გადაადგილების სიჩქარეებისა.** თუ ხსნარში დენის გატარებისას შესაბამისი ელექტროდებისკენ კატიონებისა და ანიონების

გადაადგილების საშუალო სიჩქარეებს აღვნიშნავთ  $u$  და  $v$  სიმბოლოებით, მაშინ ზემოთქმულიდან გამომდინარე, გადატანის რიცხვები შეიძლება გამოვსახოთ ამ სიჩქარეების საშუალებითაც:

$$t_+ = \frac{u}{u+v} \quad (160)$$

$$t_- = \frac{v}{u+v} \quad (161)$$

საზოგადოდ, კატიონები და ანიონები ხსნარში გადაადგილდებიან სხვადასხვა სიჩქარეებით, რის გამოც ერთმანეთისგან განსხვავდებიან აგრეთვე  $t_+$  და  $t_-$  გადატანის რიცხვები, თუმცა მათი ჯამი ყოველთვის უტოლდება 1-ს. მეტიც, იონთა გადაადგილების სხვადასხვა სიჩქარის მიუხედავად, *ელექტრული დენის გატარებისას ხსნარი რჩება ელექტრონეიტრალური.*

ამრიგად, ხსნარში ელექტრული დენის გავლისას ელექტრობის მეტი ნაწილი გადააქვთ იმ იონებს, რომლებიც უფრო სწრაფად გადაადგილდებიან ელექტროდისაკენ.

ხსნარში დენის გატარებისა და ელექტროდებზე იონთა განმუხტვის შედეგად ელექტროდების მახლობლად მცირდება ელექტროლიტის კონცენტრაცია. ჰიტორფის მიერ ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად დადგინდა, რომ *გადატანის რიცხვები პროპორციულნი არიან ხსნარის კათოდურ და ანოდურ უბნებში ელექტროლიტის კონცენტრაციის შემცირების სიდიდეებისა.* ეს შედეგი საფუძვლად უდევს გადატანის რიცხვების ექსპერიმენტულ განსაზღვრას.

$$t_+ = \frac{\Delta C_{(ანოდ.)}}{\Delta C_{(ანოდ.)} + \Delta C_{(კათოდ.)}} \quad (162)$$

$$t_- = \frac{\Delta C_{(კათოდ.)}}{\Delta C_{(ანოდ.)} + \Delta C_{(კათოდ.)}} \quad (163)$$

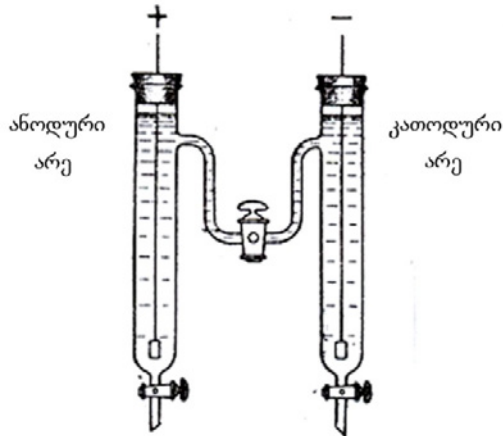
აქ  $\Delta C$  (ანოდ.) და  $\Delta C$  (კათოდ.) წარმოადგენენ დენის გატარების შედეგად ელექტროლიტის კონცენტრაციის ცვლილებებს შესაბამისად ხსნარის ანოდურ და კათოდურ უბნებში. აღნიშნული ფორმულები სამართლიანია იმ შემთხვევაში, როდესაც კათოდური და ანოდური უბნების მოცულობები ერთნაირია; წინააღმდეგ შემთხვევაში საჭირო ხდება ამ მოცულობების გათვალისწინება.



ო. ვ. ჰიტორფი

(1824 – 1914)

როგორც აღინიშნა, (162) და (163) ფორმულები საფუძვლად უდევს გადატანის რიცხვების ექსპერიმენტულ განსაზღვრას ჰიტორფის მეთოდით. იგი გულისხმობს ელექტროლიტის ხსნარში დენის გატარების შემდეგ კათოდური და ანოდური უბნებიდან ხსნარის სინჯების აღებას და მათ ქიმიურ ანალიზს. ამ მიზნით ხშირად გამოიყენება №40 ნახაზზე წარმოდგენილი ხელსაწყო (ჩანს, რომ ამ ხელსაწყოში კათოდური და ანოდური უბნების მოცულობანი ერთნაირია).



ნახაზი 40.

ხსნარის ტემპერატურის გადიდება, ჩვეულებრივ, ამცირებს განსხვავებას კატიონისა და ანიონის გადატანის რიცხვებს შორის, რაც გამოიხატება იმით, რომ ტემპერატურის მატებით  $t_+$  და  $t_-$  რიცხვითი მნიშვნელობები უახლოვდება 0,5-ს.

## იონთა ძვრადობა

ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ხსნარის ხვედრითი ელექტროგამტარობა ( $\chi$ ) შეიძლება წარმოვადგინოთ სამი სიდიდის ნამრავლის სახით:

(1) ხსნარის 1 სმ<sup>3</sup> მოცულობაში არსებული კატიონების ან ანიონების რაოდენობის (მოლების რიცხვის),

(2) ერთი მოლი იონის მიერ გადატანილი ელექტრობის რაოდენობის,

(3) ელექტრული ველის გავლენით კატიონისა და ანიონის გადაადგილების ჯამური სიჩქარის.

განვიხილოთ ეს სიდიდეები. დავუშვათ, ხსნარში იმყოფება ბინარული ელექტროლიტი, რომლის დისოციაციით მიიღება  $K^+$  და  $A^-$  ერთმუხტიანი იონები:



თუ ელექტროლიტის მოლური კონცენტრაციაა  $C$ , ხოლო დისოციაციის ხარისხი შეადგენს  $\alpha$ , მაშინ კატიონის და ანიონის მოლური კონცენტრაციები იქნება  $\alpha C$ , ხოლო ხსნარის 1 სმ<sup>3</sup>- ში მათი მოლების რიცხვი იქნება  $\alpha C/1000$ .

ერთი მოლი ერთმუხტიანი იონების მიერ გადატანილი ელექტრობის რაოდენობა აღინიშნება  $F$  სიმბოლოთი და მას ფარადეის რიცხვი ეწოდება. იგი ფუნდამენტურ ფიზიკურ მუდმივას წარმოადგენს და რიცხობრივად უტოლდება  $F \approx 96500$  კულონი/მოლი.

ელექტრულ ველში ხსნარის მოთავსებისას კატიონებისა და ანიონების გადაადგილების საშუალო სიჩქარეები შესაბამისად აღვნიშნოთ  $u$  და  $v$  სიმბოლოებით. მაშინ, ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ხსნარის ხვედრითი ელექტროგამტარობისათვის მივიღებთ შემდეგ გამოსახულებას:

$$\chi = \frac{\alpha C}{1000} F(u + v) \quad (164)$$

შევნიშნავთ, რომ თუ (164) ფორმულაში,  $C$ -მოლურ კონცენტრაციას შევცვლით ეკვივალენტური  $C^*$  კონცენტრაციით, მაშინ მიღებული გამოსახულება სამართლიანი იქნება არა მარტო ბინარული, არამედ ნებისმიერი ტიპის ელექტროლიტის ხსნარისათვის:

$$\chi = \frac{\alpha C^*}{1000} F(u + v) \quad (165)$$

თუ (165) ტოლობას გავითვალისწინებთ (156) ფორმულაში, მივიღებთ ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის შემდეგ გამოსახულებას:

$$\lambda = \alpha F(u + v) . \quad (166)$$

როგორც ვხედავთ, *ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა პირდაპირპროპორციულია ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხისა და ელექტროდებისაკენ კატიონებისა და ანიონების გადაადგილების ჯამური სიჩქარის ნამრავლისა.*

(166) ფორმულა შეგვიძლია გადავწეროთ შემდეგნაირად:

$$\lambda = \alpha (F u + F v).$$

$Fu$  და  $Fv$  ნამრავლებს უწოდებენ *კატიონისა და ანიონის ძვრადობებს მოცემულ ხსნარში* და აღნიშნავენ შესაბამისად  $U$  და  $V$  სიმბოლოებით. ამრიგად,

$$U = Fu, V = Fv, \quad (167)$$

საიდანაც,

$$\lambda = \alpha (U + V). \quad (168)$$

როგორც ვხედავთ, *ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა უტოლდება კატიონისა და ანიონის ძვრადობების ჯამისა და ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხის ნამრავლს.*

უსასრულო განზავების პირობებში ყველა ელექტროლიტისათვის  $\alpha_{\infty} = 1$ . აქედან გამომდინარე, (168) გამოსახულებიდან ვიღებთ:

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty} + V_{\infty} \quad (169)$$

ამრიგად, *უსასრულო განზავების პირობებში (როცა  $C \rightarrow 0$ ) ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა უტოლდება კატიონისა და ანიონის ზღვრული ძვრადობების ჯამს.* სხვა სიტყვებით, ზღვრული განზავების პირობებში ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა ხდება ადიტიური სიდიდე. ზღვრული ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის ადიტიურობის თვისება ექსპერიმენტულად დადასტურებული იქნა კოლრაუშის მიერ.

(168)–(169) ფორმულებიდან გამომდინარეობს, რომ იონთა ძვრადობები გამოისახება იმავე ერთეულებით, რომლებითაც ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა, ე.ი.  $[U] = [V] = \text{სმ}^2 \cdot \text{ომი}^{-1} \cdot \text{ეკვივალენტი}^{-1}$ . ქვემოთ, №1 ცხრილში, წარმოდგენილია წყალხსნარში ზოგიერთი იონის ძვრადობის რიცხვითი მნიშვნელობები უსასრულო განზავების პირობებში  $25^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე (ძვრადობის ერთეული მითითებული აღარ არის). რიცხვითი მნიშვნელობები შეესაბამება შემთხვევას, როდესაც ხსნარში ჩაშვებულ ელექტროდებზე მოდებული ძაბვის გრადიენტია 1 ვოლტი/სმ:

## ცხრილი №1

| კატიონები | $U_{\infty}$ | ანიონები    | $V_{\infty}$ |
|-----------|--------------|-------------|--------------|
| $H_3O^+$  | 349,8        | $OH^-$      | 197,6        |
| $Na^+$    | 50,1         | $Cl^-$      | 76,3         |
| $K^+$     | 73,5         | $Br^-$      | 78,3         |
| $Ag^+$    | 61,9         | $NO_3^-$    | 71,4         |
| $Mg^{2+}$ | 53,1         | $CH_3COO^-$ | 40,9         |
| $Ba^{2+}$ | 63,6         | $SO_4^{2-}$ | 80,0         |

ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ ყველაზე მაღალი ძვრადობებით გამოირჩევა ჰიდროქსონიუმისა და ჰიდროქსიდ იონები.

უსასრულო განზავების პირობებში იონთა ძვრადობები მარტივად უკავშირდება შესაბამის გადატანის რიცხვებს. მართლაც, (160), (161) და (167) გამოსახულებებიდან შეგვიძლია დავწეროთ:

$$t_+ = \frac{u_{\infty}}{u_{\infty} + v_{\infty}}, \quad t_- = \frac{v_{\infty}}{u_{\infty} + v_{\infty}} \quad (170)$$

(169) ტოლობის გათვალისწინებით გვექნება:

$$U_{\infty} = t_+ \cdot \lambda_{\infty}; \quad V_{\infty} = t_- \cdot \lambda_{\infty} \quad (171)$$

ხსნარში ელექტროლიტის კონცენტრაციის გადიდება ზრდის იონთაშორისი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ინტენსიურობას და აძლიერებს იონური ატმოსფეროს შემაფერხებელ გავლენას იონთა ძვრადობაზე (იხ. ზემოთ). ამის გამო კონცენტრაციის გადიდება ამცირებს იონთა ძვრადობას. სამაგიეროდ, ტემპერატურის გადიდებისას იონთა ძვრადობები მნიშვნელოვნად იზრდება, რაც დაკავშირებულია გამხსნელის სიბლანტის შემცირებასთან.

## ელექტროგამტარობის კოეფიციენტი

ხსნარის ელექტროგამტარობის კოეფიციენტი ეწოდება მოცემული კონცენტრაციის ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის შეფარდებას უსასრულო განზავების პირობებში ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობასთან; ეს სიდიდე აღინიშნება  $f_{\lambda}$  სიმბოლოთი:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (172)$$

ელექტროგამტარობის კოეფიციენტი უგანზომილებო სიდიდეა.

(172) გამოსახულებაში (168) და (169) ტოლობათა ჩასმა მოგვცემს:

$$f_{\lambda} = \alpha \frac{U+V}{U_{\infty}+V_{\infty}} \quad (173)$$

სუსტ ელექტროლიტთა ხსნარებში იონთა შემცველობები საკმაოდ დაბალია, ასევე მცირეა იონთაშორისი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედების ინტენსიურობა. ამის გამო აქ  $U + V \approx U_{\infty} + V_{\infty}$  და (173) ტოლობიდან შეკვეცის შემდეგ გვრჩება:  $f_{\lambda} \approx \alpha$ , ანუ:

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (174)$$

ამრიგად, მოცემული კონცენტრაციის ხსნარში სუსტი ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხი მიახლოებით უტოლდება ამავე კონცენტრაციის პირობებში ხსნარის ეკვივალენტური ელექტროგამტარობის შეფარდებას უსასრულო განზავების პირობებში ეკვივალენტურ ელექტროგამტარობასთან. (174) თანაფარდობას ხშირად იყენებენ სუსტი ელექტროლიტის დისოციაციის ხარისხის შესაფასებლად.

ძლიერი ელექტროლიტების ხსნარებში ყოველთვის  $\alpha = 1$ . ამასთან, ძლიერი იონთაშორისი ურთიერთქმედების გამო ასეთ ხსნარებში  $U + V \neq U_{\infty} + V_{\infty}$ . აქედან გამომდინარე, (173) ტოლობიდან ვღებულობთ:

$$f_{\lambda} = \frac{U + V}{U_{\infty} + V_{\infty}}$$

### ელექტროლიზის კანონები

*ელექტროლიზი ეწოდება ელექტროლიტის ხსნარში (ან ნალღობში) დენის გატარებისას ელექტროდების ზედაპირებზე მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენით პროცესებს.* უარყოფითად დამუხტულ ელექტროდზე (კათოდზე) ხდება კატიონების აღდგენა, ხოლო დადებითად დამუხტულ ელექტროდზე (ანოდზე) მიმდინარეობს ანიონების დაჟანგვა. ამრიგად, ელექტროლიზი წარმოადგენს ხსნარში ან ნალღობში გამავალი ელექტრული დენის ზეგავლენით მიმდინარე ქიმიურ რეაქციას.

ელექტროლიზის რაოდენობრივ შესწავლაში დიდი წვლილი მიუძღვის მ. ფარადეის. მან დაადგინა ელექტროლიზის კანონები, რომლებიც სადღეისოდ მის სახელს ატარებენ.





*მ. ფარადეი*

(1791 – 1867)

**ელექტროლიზის პირველი კანონი:** ელექტროლიტის ხსნარში (ან ნალღობში) დენის გატარებისას ელექტროდის ზედაპირზე გამოყოფილი (ან ხსნარში გადასული) ნივთიერების მასა პროპორციულია ხსნარში (ნალღობში) გავლილი ელექტრობის რაოდენობისა. შევნიშნავთ, რომ აქ მნიშვნელობა არ აქვს ხსნარის კონცენტრაციას ან მის ტემპერატურას.

თუ ელექტროდზე გამოყოფილი ნივთიერების მასას აღვნიშნავთ  $m$  სიმბოლოთი, ხოლო ხსნარში გავლილი ელექტრობის რაოდენობას  $q$  სიმბოლოთი, მაშინ ფარადეის პირველი კანონი შემდეგნაირად ჩაიწერება:

$$m = k_1 q \quad (175)$$

აქ  $k_1$  არის პროპორციულობის კოეფიციენტი, რომელიც დამოკიდებულია მხოლოდ იმ იონის ბუნებაზე, რომელიც განიმუხტება ელექტროდის ზედაპირზე.

**ელექტროლიზის მეორე კანონი:** თუ სხვადასხვა ელექტროლიტის ხსნარებში (ნალღობებში) გაივლის ელექტრობის ერთი და იგივე რაოდენობა, მაშინ ელექტროდების ზედაპირებზე გამოყოფილი მარტივი ნივთიერებების მასები პროპორციული იქნება შესაბამისი ელექტროქიმიური ეკვივალენტებისა. მარტივი ნივთიერების ელექტროქიმიურ ეკვივალენტს უწოდებენ მისი ატომური მასისა და შესაბამისი იონის მუხტის ფარდობას  $A/z$ .

მეორე კანონიდან უშუალოდ გამომდინარეობს, რომ ელექტროდზე გამოყოფილი მარტივი ნივთიერების მასა პროპორციულია  $A/z$  ფარდობისა:

$$m = k_2 \left[ \frac{A}{z} \right] \quad (176)$$

აქ პროპორციულობის  $k_2$  კოეფიციენტი დამოკიდებულია მხოლოდ სისტემაში გავლილი ელექტრობის რაოდენობაზე და არ არის დამოკიდებული იონის ქიმიურ ბუნებაზე ან მის კონცენტრაციაზე.

(175) და (176) გამოსახულებებიდან ვიღებთ, რომ ელექტროდის ზედაპირზე გამოყოფილი მარტივი ნივთიერების მასა პროპორციული უნდა იყოს ნივთიერების ელექტროქიმიური ეკვივალენტისა და ხსნარში გავლილი ელექტრობის რაოდენობის ნამრავლისა:

$$m \sim \left[ \frac{A}{z} \right] q \quad (177)$$

(177) გამოსახულებაში პროპორციულობის კოეფიციენტის დასადგენად ჩავატაროთ შემდეგი მსჯელობა: გავიხსენოთ, რომ ფარადეის რიცხვი  $F$  ( $F=96\,500$  კულონი/მოლი) გვიჩვენებს ერთი მოლი ერთმუხტიანი იონების მიერ გადატანილი ელექტრობის რაოდენობას. აქედან გასაგებია, რომ 1 მოლი  $z$  - მუხტიანი იონების განმუხტისათვის საჭიროა ხსნარში (ან ნალღობში)  $zF$  კულონი ელექტრობის გატარება. ნათქვამის საფუძველზე შეგვიძლია შევადგინოთ პროპორცია:

1 მოლი იონის განმუხტისათვის საჭიროა  $zF$  კულონი ელექტრობის გატარება;

$n$  მოლი იონის განმუხტისათვის საჭიროა  $q$  კულონი ელექტრობის გატარება; ე.ი.

$$\frac{1}{zF} = \frac{n}{q}$$

საიდანაც მივიღებთ:

$$n = \frac{1}{zF} \cdot q$$

იონთა მოლების  $n$  რიცხვიდან მარტივი ნივთიერების  $m$  მასაზე გადასვლისათვის  $n$  უნდა გავამრავლოთ ატომურ  $A$  მასაზე:  $m=n \cdot A$ . აქედან გვექნება:

$$m = \left[ \frac{A}{zF} \right] q \quad (179)$$

შეიძლება ითქვას, რომ (179) ფორმულა წარმოადგენს ფარადეის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებულ მათემატიკურ გამოსახულებას. (179) ტოლობის შედარება (177) გამოსახულებასთან გვარწმუნებს, რომ ამ უკანასკნელში პროპორციულობის კოეფიციენტად უნდა ავიღოთ ფარადეის რიცხვის შებრუნებული სიდიდე  $F^{-1}$ .

ომის კანონის მიხედვით, ხსნარში გავლილი ელექტრობის  $q$  რაოდენობა უტოლდება დენის  $I$  ძალისა და დენის გატარების  $t$  დროის ნამრავლს:  $q=It$ . ამ ტოლობის გათვალისწინება (179) გამოსახულებაში გვაძლევს:

$$m = \left[ \frac{A}{zF} \right] It \quad (180)$$

თუ (179) და (180) ფორმულებში  $A$  სიდიდეს გამოვსახავთ „გრამი/მოლი“ ერთეულით, ელექტრობის  $q$  რაოდენობას - კულონებით, დენის ძალას - ამპერებით,  $t$  დროს - წამებით, ხოლო  $Z$  მუხტს - ატომური ერთეულებით (ვგულისხმობთ, რომ  $F = 96\,500$  კულონი/მოლი), მაშინ ელექტროდზე გამოყოფილი ნივთიერების მასა გამოისახება გრამებით.

\* \* \*

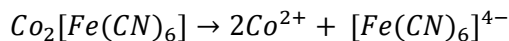
ფარადეის კანონები მიეკუთვნებიან ბუნების ზუსტ კანონთა რიცხვს. მოჩვენებითი გადახრები ამ კანონებიდან ძირითადად განპირობებულია იმ მეორეული ქიმიური პროცესებით, რომლებიც შეიძლება მიმდინარეობდეს ხსნარში ელექტროლიზის შედეგად გამოყოფილი ნივთიერებების მონაწილეობით.

### სავარჯიშოები:

(1) კობალტის მცირედხსნადი ფეროციანიდის წყალხსნარის ხვედრითი ელექტროგამტარობა  $25^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე შეადგენს  $2,06 \cdot 10^{-6}$  სიმენსი  $\cdot$   $\text{სმ}^{-1}$  მაშინ, როდესაც წყლის ხვედრითი ელექტროგამტარობა იმავე ტემპერატურაზე უტოლდება  $4,1 \cdot 10^{-7}$  სიმენსი  $\cdot$   $\text{სმ}^{-1}$ .

$\text{Co}^{2+}$  კატიონის ძვრადობა  $25^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე შეადგენს  $43,0$   $\text{ომი}^{-1} \cdot$   $\text{ეკვივალენტი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2$ , ხოლო

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ანიონისა კი  $111,0$   $\text{ომი}^{-1} \cdot$   $\text{ეკვივალენტი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2$ . განსაზღვრეთ ანიონის მოლური კონცენტრაცია ამ ხსნარში. ჩათვალეთ, რომ კომპლექსური მარილის ელექტროლიტური დისოციაცია წყალხსნარში პრაქტიკულად სრულია:



### ამოხსნა:

ხსნარში საკუთრივ მარილის ხვედრითი ელექტროგამტარობა შეადგენს:

$$x = 2,06 \cdot 10^{-6} - 4,1 \cdot 10^{-7} = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ (სიმენსი} \cdot \text{სმ}^{-1}\text{)}$$

რადგან  $\alpha = 1$ , ამდენად გვექნება:

$$\lambda = V_+ + V_- = 43,0 + 111,0 = 154,0 \text{ (ომი}^{-1} \cdot \text{ეკვივალენტი} \cdot \text{სმ}^2\text{)}$$

აქედან:

$$C^* = \frac{x}{\lambda} \cdot 1000 = \frac{1.65 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{154.0} = 1.07 \cdot 10^{-5} \text{ (ეკვივალენტი} \cdot \text{ლ}^{-1}\text{)}$$

რადგან ანიონის მუხტი  $z = -4$ , შეგვიძლია დავწეროთ:

$$C(\text{ანიონი}) = \frac{C^*}{4} = \frac{1.07 \cdot 10^{-5}}{4} = 2.68 \cdot 10^{-6} \text{ (მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1}\text{)}$$

**(2)** კალიუმის პიკრატის  $C_6H_2(NO_2)_3OK$  ზღვრული ეკვივალენტური ელექტროგამტარობა  $25^\circ C$  ტემპერატურაზე შეადგენს  $103,97$   $\text{ომი}^{-1} \cdot \text{ეკვივალენტი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2$ . ამავე ტემპერატურაზე კალიუმის კატიონების ზღვრული ძვრადობა უტოლდება  $73,58$   $\text{ომი}^{-1} \cdot \text{ეკვივალენტი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2$ . გამოთვალეთ პიკრატ-ანიონების ზღვრული ძვრადობა  $25^\circ C$  ტემპერატურაზე და მათი გადატანის რიცხვი უსასრულო განზავების პირობებში.

პასუხი:  $V = 30,39$   $\text{ომი}^{-1} \cdot \text{ეკვივალენტი}^{-1} \cdot \text{სმ}^2$ ,  $t_- = 0,292$ .

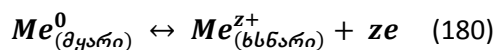
## ლექცია №14

### ორმაგი ელექტრული შრე

ფაზათა გამყოფი ზედაპირის მახლობლად ორმაგი ელექტრული შრის არსებობას განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება დენის ქიმიური წყაროს – გალვანური ელემენტის მუშაობისათვის. ეს ცნება ელექტროქიმიკაში ერთ–ერთმა პირველმა შემოიტანა ვ. ნერსტმა, რითაც უდიდესი როლი შეასრულა ფიზიკური ქიმიის ამ დარგის განვითარებაში.

განვიხილოთ რომელიმე მეტალის ფირფიტა, რომელიც ჩაშვებულია ამავე მეტალის მარილის წყალხსნარში (იგულისხმება, რომ მეტალი წყალთან ქიმიურად არ ურთიერთქმედებს). იმისდა მიხედვით, თუ როგორია მეტალის ქიმიური ბუნება და ხსნარის კონცენტრაცია, შესაძლებელია განვიხილოთ ორი შემთხვევა:

(ა) ფირფიტის ხსნარში ჩაშვებისას მეტალის იონების ნაწილი იწყებს გადასვლას ფირფიტის ზედაპირიდან ხსნარში (ასეთი გადასვლის მიზეზია იონთა განსხვავებული ენერგეტიკული მდგომარეობები მყარ ფირფიტასა და თხევად ხსნარში). ამის შედეგად ფირფიტის ზედაპირზე რჩება ჭარბი უარყოფითი მუხტი ელექტრონების სიჭარბის გამო, ხოლო ხსნარში აღმოჩნდება დადებითი მუხტების სიჭარბე. ფირფიტაზე მყოფი უარყოფითი მუხტები იზიდავს ხსნარში გადასულ დადებით იონებს და არ აძლევენ მათ ხსნარის სიღრმეში შეღწევის საშუალებას. გარდა ამისა, ხსნარში მყოფი მეტალის კატიონების ნაწილი უბრუნდება ფირფიტის ზედაპირს, ე.ი. მეტალის ზედაპირის მახლობლად მიმდინარეობენ ერთი ფაზიდან მეორეში მეტალის კატიონების გადასვლის ურთიერთსაპირისპირო პროცესები. საბოლოოდ ხსნარში გადასული კატიონები თავს იყრიან და ნაწილდებიან ფირფიტის ზედაპირის მახლობლად, სადაც წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე (იხილეთ № 41–(ა) ნახაზი): ამ შრის ერთ შემონაფენს წარმოადგენენ ფირფიტის ზედაპირზე მყოფი უარყოფითი მუხტები, ხოლო მეორე შემონაფენს წარმოქმნიან ხსნარში გადასული მეტალის კატიონები. ამ ორ შემონაფენს შორის მყარდება *ელექტროქიმიური ნონასწორობა*, რომელიც შეიძლება შემდეგნაირად ჩაიწეროს:



სადაც  $z$  წარმოადგენს მეტალის კატიონის მუხტს, გამოსახულს ატომური ერთეულებით.



შრის ორ შემონაფენს შორის (მყარ ზედაპირსა და ხსნარის მიმდებარე ფენას შორის). როგორც აღინიშნა, ამ შემონაფენთა შორის დამყარებულია ელექტროქიმიური ნონასწორობა.

### იონის ელექტროქიმიური პოტენციალი

ორმაგ ელექტრულ შრეში ფაზათა შორისი ელექტროქიმიური ნონასწორობის დასახასიათებლად მოსახერხებელია, შემოვიტანოთ *ელექტროქიმიური პოტენციალის ცნება*. იგი წარმოადგენს შესწორებულ ქიმიურ პოტენციალს, რომელშიც გათვალისწინებულია ნივთიერ ნაწილაკებზე (იონებზე) ელექტრული მუხტის არსებობა. შეიძლება ითქვას, რომ ელექტროქიმიური პოტენციალი ახასიათებს დამუხტული ნაწილაკების მდგომარეობას მოცემულ ფაზაში.

გავიხსენოთ, რომ კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი  $\mu$  წარმოადგენს ელექტრონეიტრალური (დაუმუხტავი) ნაწილაკების ერთ მოლზე გადაანგარიშებულ თავისუფალ ენერგიას მოცემულ ფაზაში. დაუმუხტავი ნაწილაკებისაგან განსხვავებით, იონები შეიცავენ ელექტრულ მუხტებს, რის გამოც მათ დამატებით გააჩნიათ ელექტრული ენერგია იმავე ფაზაში (აღსანიშნავია, რომ ელექტრული ენერგია განიხილება, როგორც თავისუფალი ენერგიის სახესხვაობა). აქედან გამომდინარე, იონების მდგომარეობის სრულად დასახასიათებლად მათ ქიმიურ პოტენციალს უნდა დაემატოს ერთი მოლი იონების ელექტრული ენერგია იმავე ფაზაში. თუ ამ უკანასკნელს აღვნიშნავთ  $E_e$  სიმბოლოთი, მაშინ იონების ელექტროქიმიური პოტენციალი  $\mu_e$  გამოისახება შემდეგი ჯამის სახით:

$$\mu_e = \mu + E_e \quad (182)$$

ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ელექტრული ველის სკალარულ ენერგეტიკულ მახასიათებელს წარმოადგენს *ელექტრული პოტენციალი  $\phi$* . იგი ახასიათებს ელექტრულ ენერგიას, გადაანგარიშებულს ელექტრობის ერთეულოვან რაოდენობაზე (მაგალითად, ერთ კულონზე). ასევე გავიხსენოთ, რომ ფარადეის რიცხვი  $F$  წარმოადგენს 1 მოლ ერთმუხტიან იონებზე თავმოყრილ ელექტრობის რაოდენობას (96500 კულონი/ მოლი). გასაგებია, რომ 1 მოლ  $z$ -მუხტიან იონებზე თავმოყრილი ელექტრობის რაოდენობა იქნება  $zF$ . ადვილი მისახვედრია, რომ ნამრავლი  $zF\phi$  დაახასიათებს 1 მოლი  $z$ -მუხტიანი იონების ელექტრულ ენერგიას, ანუ  $E_e$  სიდიდეს. ამრიგად, მოტანილი მსჯელობიდან გამომდინარეობს, რომ

$$E_e = zF\phi \quad (183)$$

აღნიშნული ტოლობის გათვალისწინება (182) ფორმულაში მოგვცემს  $z$ -მუხტიანი იონების ელექტროქიმიური პოტენციალის გამოსახულებას:

$$\mu_e = \mu + zF\phi \quad (184)$$

მიღებული ფორმულა ხშირად გამოიყენება დამუხტული ნაწილაკების შემცველ სისტემებში ელექტროქიმიურ ნონასწორულ მდგომარეობათა დასახასიათებლად.

### ნერნსტის ფორმულა ელექტროდული პოტენციალისათვის

დავუბრუნდეთ უკვე განხილულ მაგალითს – საკუთარი მარილის წყალხსნარში ჩაშვებულ მეტალის ფირფიტას, რომლის ზედაპირის მახლობლად წარმოქმნილია ორმაგი ელექტრული შრე. ვისარგებლოთ (184) გამოსახულებით და ჩავწეროთ მეტალის კატიონების ელექტროქიმიური პოტენციალის გამოსახულებები მყარ ფაზაში (№1 ფაზაში) და თხევად ფაზაში (№2 ფაზაში):

$$(\mu_e)_1 = \mu_1 + zF\phi_1$$

$$(\mu_e)_2 = \mu_2 + zF\phi_2$$

აქ  $\phi_1$  და  $\phi_2$  წარმოადგენენ კატიონის ელექტრულ პოტენციალებს ფირფიტაში და თხევად ხსნარში. ელექტროქიმიური ნონასწორობის პირობებში მეტალის ზედაპირიდან ხსნარში იონთა გადასვლის სიჩქარე უტოლდება ხსნარიდან ზედაპირზე ამ იონთა დაბრუნების სიჩქარეს. ეს იმას ნიშნავს, რომ მეტალის კატიონების ელექტროქიმიური პოტენციალები ორივე ფაზაში ერთნაირია:  $(\mu_e)_1 = (\mu_e)_2$ , აქედან გვექნება:

$$\mu_1 + zF\phi_1 = \mu_2 + zF\phi_2 \quad (185)$$

$\mu_1$  სიდიდე წარმოადგენს მეტალის იონების ქიმიურ პოტენციალს მყარ ფირფიტაში. იგი დამოკიდებულია მხოლოდ მეტალის ქიმიურ ბუნებასა და ტემპერატურაზე და არაა დამოკიდებული ხსნარის შედგენილობაზე. ამდენად, მოცემულ პირობებში  $\mu_1 = \text{const.}$  რაც შეეხება  $\mu_2$  სიდიდეს, იგი ასახავს მეტალის იონების ქიმიურ პოტენციალს ხსნარში. ჩავთვალოთ, რომ ხსნარი განზავებულია, მაშინ  $\mu_2$  შეგვიძლია გამოვსახოთ თერმოდინამიკის კურსიდან ცნობილი ფორმულით:

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln [Me^{z+}] \quad (186)$$

სადაც  $[Me^{z+}]$  არის მეტალის იონების მოლური კონცენტრაცია ხსნარში, ხოლო  $\mu_2^*$  პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული ხსნარის კონცენტრაციაზე და განისაზღვრება იონების ქიმიური ბუნებითა და ტემპერატურით.

(186) ფორმულის ჩასმა (185) ტოლობაში გვაძლევს:

$$\mu_1 + zF\phi_1 = \mu_2^* + RT \ln [Me^{z+}] + zF\phi_2$$

ჩავწეროთ მეტალის ფირფიტასა და ხსნარის მიმდებარე ფენას შორის ელექტრულ პოტენციალთა სხვაობა (ე.წ. პოტენციალის „ნახტომი“):

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = \left[ \frac{\mu_2^* - \mu_1}{zF} \right] + \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln [Me^{z+}] \quad (187)$$



ორმაგ ელექტრულ შრეში აღძრული ელექტრულ პოტენციალთა  $\Delta\phi$  სხვაობას უწოდებენ *ელექტროდულ პოტენციალს* და ხშირად აღნიშნავენ  $\phi(\text{Me})$  სიმბოლოთი. გარდა ამისა, (187) გამოსახულებაში პირველ ფრჩხილში მოთავსებული გამოსახულება შეგვიძლია აღვნიშნოთ  $\phi^0(\text{Me})$  სიმბოლოთი:

$$\phi(\text{Me}) \equiv \Delta\phi ,$$

$$\phi^0(\text{Me}) \equiv (\mu_2^* - \mu_1)/zF .$$

ამ აღნიშვნათა გათვალისწინებით (187) ფორმულა მიიღებს შემდეგ სახეს (განზავებული ხსნარებისათვის):

$$\phi(\text{Me}) = \phi^0(\text{Me}) + \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln[\text{Me}^{z+}] \quad (188)$$

(188) გამოსახულება წარმოადგენს *ნერნსტის ფორმულას ელექტროდული პოტენციალისათვის*. მასში შემავალი  $\phi^0(\text{Me})$  სიდიდე არის ე.წ. *სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი*. იგი არ არის დამოკიდებული ხსნარში იონთა კონცენტრაციაზე და განისაზღვრება მეტალის (იონის) ქიმიური ბუნებითა და ტემპერატურით.

კონცენტრირებული ხსნარების შემთხვევაში ხსნარში იონთა მოლური კონცენტრაცია უნდა შეიცვალოს შესაბამისი აქტიურობით:

$$\phi(\text{Me}) = \phi^0(\text{Me}) + \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln a(\text{Me}^{z+}) \quad (189)$$

(189) ფორმულიდან ჩანს, რომ  $\phi(\text{Me}) = \phi^0(\text{Me})$ , როდესაც ხსნარში იონის აქტიურობა 1-ის ტოლია.

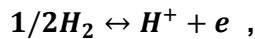
ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ მეტალის ფირფიტა, რომელიც ჩაშვებულია თავისივე მარილის ხსნარში, შეგვიძლია განვიხილოთ, როგორც ელექტროდი, რომლის პოტენციალის დასადგენად უნდა ვისარგებლოთ ნერნსტის (188) ან (189) ფორმულებით.

### წყალბადის ელექტროდი და სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები

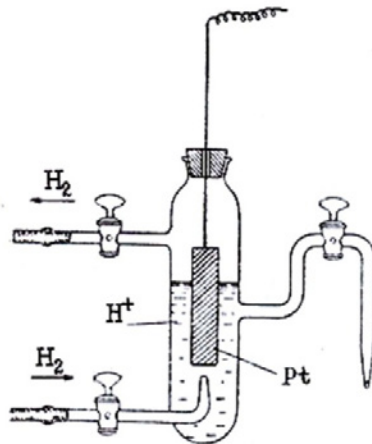
როგორც ვნახეთ, მეტალის ელექტროდი წარმოადგენს პირველი გვარის გამტარს, რომელიც კონტაქტშია მეორე გვარის გამტართან. ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ ასეთ შემთხვევაში კონტაქტის მახლობლად *ელექტროდული პოტენციალის აბსოლუტური მნიშვნელობის განსაზღვრა შეუძლებელია*. სამაგიეროდ, მაღალი სიზუსტით შესაძლებელია განისაზღვროს ამ ელექტროდულ პოტენციალთა სხვაობები. ამისათვის საჭიროა სხვადასხვა ელექტროდის შეერთებით ავაგოთ გალვანური ელემენტი და გავზომოთ მისი ელექტრომომძრავებელი ძალა, რომელიც განისაზღვრება სწორედ

აღნიშნული ელექტროდების პოტენციალთა სხვაობით (ამის შესახებ დეტალურად მომდევნო ლექციაზე გვექნება საუბარი). თუ ერთ-ერთი ელექტროდის პოტენციალს პირობითად მივიჩნევთ პოტენციალების ათვლის წერტილად (ანუ ნულის ტოლად), მაშინ პოტენციალთა სხვაობა უშუალოდ გვიჩვენებს მეორე ელექტროდის პოტენციალის რიცხვით მნიშვნელობას პირობითად შერჩეულ სკალაზე (მართლაც, თუ ცნობილია სხვაობა  $x_2 - x_1 = \Delta x$  და  $x_1$  სიდიდეს პირობითად 0-ს გავუტოლებთ მაშინ მივიღებთ, რომ  $x_2 = \Delta x$ ). **ელექტროდულ პოტენციალთა სკალაზე ასეთ ათვლის წერტილად პირობითად მიჩნეულია წყალბადის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი.**

წყალბადის ელექტროდი შეიცავს პლატინის ღეროს, რომლის ქვედა გაფართოებული ბოლო დაფარულია ამორფული პლატინით (ე.წ. პლატინის „შავი“), რომელიც კარგად ადსორბირებს (შეაკავებს) წყალბადის მოლეკულებს. ღერო ჩაშვებულია მარილმჟავას წყალხსნარში, რომელშიც გარკვეული წნევით ატარებენ მოლეკულურ წყალბადს (იხილე № 42 ნახაზი). ეს მოლეკულები ადსორბირდება ამორფული პლატინის ზედაპირზე და იმყოფება კონტაქტში მარილმჟავას სრული დისოციაციის შედეგად წარმოქმნილი წყალბადის (უფრო ზუსტად კი ჰიდროქსონიუმის) იონებთან. ამრიგად, პლატინის ზედაპირის მახლობლად მყარდება წონასწორობა:



რომელიც ანალოგიურია თავისივე მარილის ხსნარში ჩაშვებული მეტალის ზედაპირის მახლობლად დამყარებული წონასწორობისა.



ნახაზი 42.

თუ მარილმჟავას ხსნარში წყალბადის კატიონების აქტიურობა 1-ის ტოლია ( $a(H^+) = 1$ ), ხოლო ხსნარში წყალბადის გატარება ხდება 1 ატმოსფერული წნევით ( $P(H_2) = 1$  ატმ.), მაშინ ასეთი ელექტროდი

წარმოადგენს **წყალბადის სტანდარტულ ელექტროდს**; მისი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი პირობითად ნულის ტოლადაა მიჩნეული:

$$\varphi^0(H_2) = 0.$$

გასაგებია, რომ პლატინის ღეროს შეცვლა ოქროს ან პალადიუმის ღეროთი არ შეცვლის წყალბადის ელექტროდულ პოტენციალს, რადგან მოცემულ შემთხვევაში ღერო არ მონაწილეობს ქიმიურ გარდაქმნაში და ასრულებს მხოლოდ ელექტრონების გადამტანის ფუნქციას.

როგორც უკვე აღინიშნა, ყველა მეტალთა ელექტროდული პოტენციალი ათვლილია წყალბადის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალის, როგორც პირობითი ნულოვანი ნერტილის მიმართ. №2 ცხრილში წარმოდგენილია ზოგიერთი მეტალის ელექტროდის სტანდარტული  $\varphi^0$  პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობანი, გამოსახული ვოლტებით. ეს მნიშვნელობები მოცემულია წყალხსნარების მიმართ 25°C ტემპერატურის პირობებში.

#### ცხრილი №2

| მეტალი | იონი             | $\varphi^0$ ,<br>ვოლტი | მეტალი            | იონი             | $\varphi^0$ ,<br>ვოლტი |
|--------|------------------|------------------------|-------------------|------------------|------------------------|
| Mn     | Mn <sup>2+</sup> | -1,18                  | (H <sub>2</sub> ) | H <sup>+</sup>   | 0,00                   |
| Zn     | Zn <sup>2+</sup> | -0,76                  | Cu                | Cu <sup>2+</sup> | +0,34                  |
| Fe     | Fe <sup>2+</sup> | -0,44                  | Hg                | Hg <sup>2+</sup> | +0,79                  |
| Ni     | Ni <sup>2+</sup> | -0,25                  | Ag                | Ag <sup>+</sup>  | +0,80                  |
| Sn     | Sn <sup>2+</sup> | -0,14                  | Pd                | Pd <sup>2+</sup> | +0,99                  |
| Pb     | Pb <sup>2+</sup> | -0,13                  | Au                | Au <sup>3+</sup> | +1,50                  |

ცხრილის მონაცემების გამოყენებითა და ნერნსტის (188) ფორმულის დახმარებით გამოითვლება ელექტროდული პოტენციალების რიცხვითი მნიშვნელობანი. **R** და **F** მუდმივების რიცხვით მნიშვნელობათა გათვალისწინებით და ნატურალურიდან ათობით ლოგარითმზე გადასვლის შემდეგ 25°C ტემპერატურის პირობებისათვის ნერნსტის ფორმულას შეიძლება მივცეთ უფრო პრაქტიკული სახე:

$$\varphi(\text{ვოლტი}) = \varphi^0 + \left[ \frac{0.059}{z} \right] \lg [Me^{z+}] \quad (190)$$

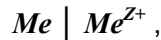
## პირველი და მეორე გვარის ელექტროდები

პირველი გვარის ელექტროდი წარმოადგენს მეტალის ფირფიტას (**Me**), რომელიც ჩაშვებულია თავისივე მარილის წყალხსნარში. მეტალის ზედაპირის მახლობლად აღძრულია ორმაგი ელექტრული შრე, რომელშიც მყარდება ელექტროქიმიური წონასწორობა:



შეიძლება ითქვას, რომ *პირველი გვარის ელექტროდი შექცევადია მეტალის კატიონების მიმართ*. შესაბამისი ელექტროდული პოტენციალი გამოითვლება (188), (189) ან (190) ფორმულებით.

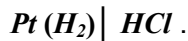
პირველი გვარის ელექტროდის ზოგადი პირობითი აღნიშვნა შემდეგია:



სადაც ვერტიკალური ხაზი გამოსახავს გამყოფ ზედაპირს მყარ და თხევად ფაზებს შორის. მაგალითად:

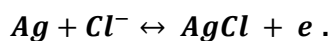


პირველი გვარის ელექტროდებს მიეკუთვნება მეტალთა ელექტროდები, აგრეთვე წყალბადის ელექტროდი, რომელიც შექცევადია წყალბადის კატიონების მიმართ (იხ. ზემოთ). წყალბადის ელექტროდის სქემატური აღნიშვნა ასეთია:



მეორე გვარის ელექტროდი წარმოადგენს მეტალის ფირფიტას, რომელიც დაფარულია ამ მეტალის ძნელად ხსნადი მარილის ფენით და ჩაშვებულია ძნელად ხსნად მარილთან საერთო ანიონის მქონე ძლიერი ელექტროლიტის ხსნარში. *მეორე გვარის ელექტროდი შექცევადია ანიონის მიმართ*, თუმცა მისი პოტენციალის გამოთვლა მაინც შესაძლებელია ნერნსტის ფორმულით.

მეორე გვარის ელექტროდს მიეკუთვნება ქლორიანი ვერცხლის ელექტროდი. იგი წარმოადგენს ვერცხლის ფირფიტას, რომელიც დაფარულია ძნელად ხსნადი მარილის – ვერცხლის ქლორიდის ფენით (**AgCl**) და ჩაშვებულია კალიუმის ქლორიდის ხსნარში. ფაზათა გამყოფ ზედაპირთან წარმოქმნილ ორმაგ ელექტრულ შრეში მყარდება წონასწორობა:



აღნიშნული ელექტროდი შექცევადია ქლორიდ–ანიონის მიმართ, რის გამოც აქ  $z = -1$  და (188) ფორმულიდან ვიღებთ შესაბამისი ელექტროდული პოტენციალის გამოსახულებას:

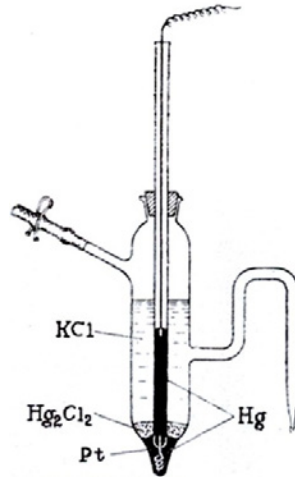
$$\varphi = \varphi^0 - \left[ \frac{RT}{F} \right] \ln [Cl^-] \quad (191)$$

(191) ფორმულაში სტანდარტული პოტენციალი  $\varphi^0 = +0,22$  ვოლტი  $25^\circ C$  ტემპერატურის პირობებში.

ქლორიანი ვერცხლის ელექტროდის პირობითი სქემატური აღნიშვნა შემდეგია:

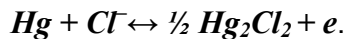


ელექტროქიმიური გაზომვების ჩატარებისას ხშირად გამოიყენება კალომელის ელექტროდი. მის მომსამზადებლად ვერცხლისწყლის ზედაპირს ფარავენ ძნელად ხსნადი კალომელის ( $Hg_2Cl_2$ ) პასტით და ზემოდან ასხამენ კალიუმის ქლორიდის გარკვეული კონცენტრაციის ხსნარს; ვერცხლისწყალში ჩაშვებულია პლატინის მავთული, რომელიც ასრულებს ელექტრონებს გადამტანის ფუნქციას (იხ. №43 ნახაზი).



ნახაზი 43.

ვერცხლისწყლის ზედაპირის მახლობლად მყარდება ნონასნორობა:



კალომელის ელექტროდიც შექცევადია ქლორიდ-ანიონის მიმართ, რის გამოც ამ შემთხვევაშიც  $z = -1$  და ელექტროდული პოტენციალის გამოსათვლელად შეგვიძლია ვისარგებლოთ (191) ფორმულით. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ მოცემულ შემთხვევაში  $\varphi^0 = +0,27$  ვოლტი  $25^\circ C$  ტემპერატურისათვის.

კალომელის ელექტროდის პირობითი აღნიშვნა შემდეგია:



ძალიან იშვიათად იყენებენ *მესამე გვარის ელექტროდებსაც*. ასეთი ელექტროდი წარმოადგენს მეტალს, რომელიც დაფარულია ამ მეტალის ძნელად ხსნადი მარილისა და ამ მარილთან საერთო ანიონის მქონე მეორე ძნელად ხსნადი მარილის ფენით. ეს სისტემა ჩაშვებულია მეორე ძნელად ხსნად მარილთან საერთო კატიონის მქონე ძლიერი ელექტროლიტის ხსნარში. ერთ-ერთი ასეთი ელექტროდის პირობითი აღნიშვნა შემდეგია:



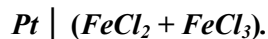
აქ  $PbC_2O_4$  და  $CaC_2O_4$  წარმოადგენენ ტყვიისა და კალციუმის ძნელად ხსნად ოქსალატებს (მჟაუნმჟავას მარილებს). ამ შემთხვევაში ტყვიის ზედაპირთან მყარდება წონასწორობა:



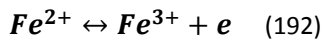
ეს ელექტროდი შექცევადია კალციუმის კატიონების მიმართ.

### ჟანგვა – აღდგენითი ელექტროდები

*ჟანგვა-აღდგენითი (ანუ „რედ-ოქსი“) ელექტროდი წარმოადგენს ქიმიურად ინდიფერენტულ გამტარს, რომელიც ჩაშვებულია რომელიმე ნაწილაკის დაქანგული და აღდგენილი ფორმების შემცველ ხსნარში.* ასეთი ელექტროდის მაგალითია პლატინის მავთული, რომელიც ჩაშვებულია ორვალენტიანი და სამვალენტიანი რკინის ქლორიდების შემცველ წყალხსნარში. სქემატურად ეს ელექტროდი შემდეგნაირად გამოისახება:



ასეთ შემთხვევაში თხევად ფაზაში მყარდება ელექტროქიმიური წონასწორობა:



უნდა აღინიშნოს, რომ ნებისმიერი ელექტროდული პროცესი გულისხმობს დაჟანგვისა და აღდგენის მიმდინარეობას, ე.ი. ყოველი ელექტროდული პროცესი თავისი ბუნებით ჟანგვა – აღდგენითია. სხვა ტიპის ელექტროდებისაგან განსხვავებით, რედ-ოქსი ელექტროდების სპეციფიკურობა ისაა, რომ აქ *ხსნარში ჩაშვებული მეტალის ფირფიტა არ მონაწილეობს ჟანგვა-აღდგენით პროცესში და იგი ასრულებს მხოლოდ ელექტრონების გადამტანის ფუნქციას, საკუთრივ ელექტრონების გაცემა-მიერთების პროცესები კი მიმდინარეობენ არა მეტალის ზედაპირზე, არამედ თხევად ფაზაში.*

შეიძლება იმის ჩვენება, რომ ზემოაღნიშნული ელექტროდის პოტენციალი შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად:

$$\varphi(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) = \varphi^0 + \left[ \frac{RT}{F} \right] \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (193)$$

სადაც სტანდარტული ჟანგვა-აღდგენითი  $\varphi^0$  პოტენციალის მნიშვნელობა წყალხსნარებისათვის  $25^\circ\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში შეადგენს  $+0,77$  ვოლტს.

(192) გამოსახულებას შეიძლება მივცეთ უფრო ზოგადი სახე:

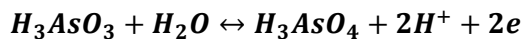
$$\text{აღდგენილი ფორმა} \leftrightarrow \text{დაჟანგული ფორმა} + z e \quad (194)$$

აქ  $z$  არის ელექტრონების რიცხვი, რომლებსაც გასცემს აღდგენილი ფორმის ერთი ნაწილაკი (ატომი, მოლეკულა ან იონი). (193) ფორმულის ანალოგიურად შეიძლება დაინეროს შესაბამისი ჟანგვა-აღდგენითი ელექტროდული პოტენციალის გამოსახულება (განზავებული ხსნარებისათვის):

$$\varphi = \varphi^0 + \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{[\text{დაჟანგული ფორმა}]}{[\text{აღდგენილი ფორმა}]} \quad (195)$$

სადაც  $\varphi^0$  წარმოადგენს სტანდარტულ ჟანგვა-აღდგენით პოტენციალს. შევნიშნავთ, რომ (195) ფორმულა განზოგადებული სახით წარმოგვიდგენს არა მარტო ჟანგვა-აღდგენით, არამედ პირველი და მეორე გვარის ელექტროდების შესაბამისი პოტენციალების გამოსახულებებსაც, რომლებიც უკვე განვიხილეთ (იხილეთ (188), (190), (191) და (193) ფორმულები). აქ საჭიროა იმის გათვალისწინება, რომ ლოგარითმის ნიშნის ქვეშ მიეთითება მხოლოდ თხევად ფაზაში მყოფი ნაწილაკების მოლური კონცენტრაციები (განზავებული ხსნარების შემთხვევაში), ხოლო მყარ ფაზაში მყოფ კომპონენტში აქტიურობები მუდმივ სიდიდეებად უნდა მივიჩნიოთ. ამის შედეგად, აღნიშნულ მუდმივ სიდიდეთა ლოგარითმები, „ $RT/zF$ “ მამრავლზე გადამრავლების შემდეგ, მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი შესაკრებების სახით შევლენ სტანდარტული  $\varphi^0$  პოტენციალის გამოსახულებაში.

შევნიშნავთ, რომ თხევად ფაზაში დამყარებულ ელექტროქიმიურ წონასწორობაში მონაწილეობის მიღება ერთდროულად შეუძლიათ როგორც კატიონებს, ისე ანიონებს და ნეიტრალურ მოლეკულებსაც. მაგალითად, ჟანგვა-აღდგენითი ელექტროდის თხევად ფაზაში შეიძლება დამყარებული იყოს შემდეგი სახის წონასწორობანი:



ზემოთქმულიდან გამომდინარე, შესაბამისი ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალების გამოსახულებანი შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\varphi(\text{ClO}_3^-, \text{H}_2\text{O}) = \varphi^0(\text{ClO}_3^-, \text{H}_2\text{O}) + \left[ \frac{RT}{2F} \right] \ln \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}_3^-]}$$

$$\varphi(\text{H}_3\text{AsO}_3, \text{H}_2\text{O}) = \varphi^0(\text{H}_3\text{AsO}_3, \text{H}_2\text{O}) + \left[ \frac{RT}{2F} \right] \ln \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

წარმოდგენილ ფორმულებში არ მონაწილეობს წყლის კონცენტრაცია, რადგან განზავებული წყალხსნარების შემთხვევაში ეს კონცენტრაცია პრაქტიკულად მუდმივი სიდიდეა.

№3 ცხრილში წარმოდგენილია ზოგიერთი სტანდარტული ჟანგვა-აღდგენითი პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობანი, რომლებიც შეესაბამება წყალხსნარებს 25°C ტემპერატურის პირობებში:

*ცხრილი №3*

| ელექტროქიმიური ნონასწორობა                                                                              | $\varphi^0$ , ვოლტი |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $\text{Cr}^{2+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + e$                                                     | -0,41               |
| $\text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$                                                    | +0,15               |
| $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$ | +0,57               |
| $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$                                                     | +0,77               |
| $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e$                 | +1,19               |

სავარჯიშოები:

(1) შეაფასეთ სპილენძის ელექტროდული პოტენციალი იმ ხსნარის მიმართ, რომლის 0,20 ლ შეიცავს 1,6 გ სპილენძის სულფატს 25°C ტემპერატურაზე. ხსნარში სპილენძის იონების აქტიურობის  $\gamma$  კოეფიციენტი შეადგენს 0,4 .

*ამოხსნა:*

$$M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ გ} \cdot \text{მოლი}^{-1} .$$

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{1,6}{160} = 0,01 \text{ (მოლი)} .$$

ხსნარში სპილენძის სულფატის მოლური კონცენტრაცია შეადგენს:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ (მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1}\text{)} .$$

ხსნარში სპილენძის იონების აქტიურობა ტოლია:



$$a(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+}) \cdot \gamma(\text{Cu}^{2+}) = 0.05 \cdot 0.4 = 0.02 \text{ (მოლი} \cdot \text{ლ}^{-1}) .$$

საცნობარო მონაცემების მიხედვით,  $25^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე სპილენძის სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი შეადგენს -  
 $\varphi^0 = +0.34$  ვოლტი .

ნერნსტის ფორმულის მიხედვით გვექნება:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}) = 0.34 + \frac{0,059}{2} \lg 0.02 = 0.29 \text{ (ვოლტი) .}$$

**(2)**  $18^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე  $0,005$  მოლი  $\cdot$   $\text{ლ}^{-1}$  კონცენტრაციის მქონე სპილენძის ნიტრატის წყალხსნარში ჩაშვებული სპილენძის ელექტროდული პოტენციალი შეადგენს  $0,266$  ვოლტს. შეაფასეთ სპილენძის სტანდარტული პოტენციალი წყალბადის სტანდარტული ელექტროდის მიმართ. ჩათვალეთ, რომ ხსნარში სპილენძის იონის აქტიურობის კოეფიციენტი არის  $1$ .

პასუხი:  $0,333$  ვოლტი.

ლექცია №15

ლექცია №4 გალვანური ელემენტები

## ლექცია №15

გალვანური ელემენტები

*გალვანური ელემენტი წარმოადგენს პირველი და მეორე გვარის გამტარებისგან შედგენილ მონოპოლიობას, რომელშიც ქიმიური ენერგია უშუალოდ გარდაიქმნება ელექტრულ ენერგიაში. სხვა სიტყვებით, გალვანური ელემენტი არის ელექტრული დენის ქიმიური წყარო.*

იმისათვის, რათა ქიმიური რეაქციის შედეგად უშუალოდ მივიღოთ დენი, საჭიროა ეს რეაქცია იყოს ჟანგვა-აღდგენითი, ე.ი. რეაქცია უნდა მიმდინარეობდეს ერთი ნაწილაკიდან მეორეზე ელექტრონების გადაცემით. გარდა ამისა, აუცილებელია **დაჟანგვის** (ელექტრონების გაცემის) და **აღდგენის** (ელექტრონების მიერთების) **პროცესები ხორციელდებოდა სივრცის სხვადასხვა წერტილებში ერთდროულად** (ე.ი. უნდა მოხდეს დაჟანგვისა და აღდგენის პროცესთა სივრცითი განცალკევება). თუ ასეთ პირობებში აღნიშნულ წერტილებს შევავრთებთ გამტარებით და ავაგებთ ელექტრულ წრედს, მაშინ ამ წრედში გაივლის ელექტრონების მიმართული ნაკადი, ანუ გაივლის ელექტრული დენი.

გალვანურ ელემენტში მიმდინარე ელექტროდული პროცესები

უმარტივეს შემთხვევაში გალვანური ელემენტი შედგება ორი ნახევარ-ელემენტისაგან, რომელთაგან ერთ-ერთში მიმდინარეობს დაჟანგვის, ხოლო მეორეში კი – აღდგენის პროცესები. ნახევარ-ელემენტებად შეიძლება გამოყენებული იყოს ჩვენ მიერ უკვე განხილული სხვადასხვა ტიპის ელექტროდები.

**გალვანურ ელემენტში მიმდინარე ელექტროდული პროცესები**



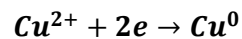
ჯ. ფ. დანიელი (1790 – 1845)

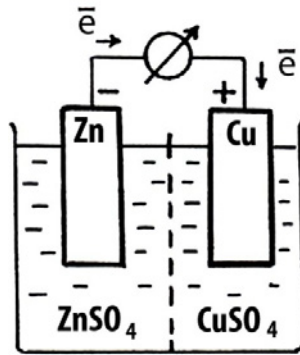
გალვანური ელემენტის მუშაობის არსში გარკვევისათვის განვიხილოთ ე.წ. **დანიელის ელემენტი**. მის ნახევარელემენტებს წარმოადგენენ თუთიისა და სპილენძის პირველი გვარის ელექტროდები, რომლებიც ჩაშვებულნი არიან შესაბამის მარილთა წყალხსნარებში (იხ. №44 ნახაზი). ხსნარები ერთმანეთისაგან გამიჯნულია ფოროვანი ტიხრით, რომელიც ეწინააღმდეგება ამ ხსნარების თავისუფალ ურთიერთშერევას, თუმცა იონებს შეუძლიათ ფორების გავლით დიფუზიური შეღწევა ერთი ხსნარიდან მეორეში.

როდესაც ელექტროდები წრედში არ არიან ჩართულნი, მაშინ მეტალებისა და ხსნარების გამყოფი ზედაპირების მახლობლად ორმაგ ელექტრულ შრეებში მყარდება ელექტროქიმიური წონასწორობები:



თუკი მეტალებს შევაერთებთ გამტარებით (ე.ი. შევკრავთ გარე წრედს), მაშინ აღნიშნული წონასწორობები დაირღვევა და წარიმართება თუთიის დაჟანგვისა და სპილენძის აღდგენის თავისთავადი ერთდროული პროცესები:

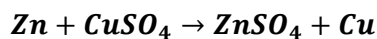




ნახაზი 44.

აღნიშნული პროცესები მიმდინარეობენ შემდეგი მექანიზმით: თუთიის იონები ფირფიტიდან გადადიან წყალხსნარში და ფირფიტაზე რჩება ჭარბი ელექტრონები (ერთი  $Zn^{2+}$  იონის ხსნარში გადასვლისას ფირფიტაზე რჩება ჭარბი 2 ელექტრონი), რის გამოც ეს ფირფიტა ხსნარის მიმართ იმუხტება უარყოფითად. იმავედროულად, სპილენძის იონები გადმოდიან ხსნარიდან სპილენძის ფირფიტაზე, რის გამოც ხსნარის მიმართ იგი იმუხტება დადებითად. ჭარბი ელექტრონები თუთიის ფირფიტიდან გარე წრედის გავლით გადადიან სპილენძის ფირფიტაზე და აკომპენსირებენ იქ „გამოლექილ“ ჭარბი  $Cu^{2+}$  იონების დადებით მუხტს. გარდა ამისა,  $CuSO_4$ -ის წყალხსნარში სპილენძის იონების ფირფიტაზე გადასვლის გამო რჩება  $SO_4^{2-}$  ანიონების სიჭარბე. ჭარბი სულფატ-ანიონები ფოროვანი ტიხრის გავლით გადმოდიან  $ZnSO_4$ -ის შემცველ ხსნარში და იქ აკომპენსირებენ ჭარბი თუთიის იონებს, რომლებიც ხსნარში გადავიდნენ თუთიის ფირფიტიდან.

როგორც ვხედავთ, დანიელის ელემენტის მუშაობის დროს  $Zn^{2+}$  იონები გადადიან თუთიის ფირფიტიდან ხსნარში, ხოლო  $Cu^{2+}$  იონები გადადიან ხსნარიდან სპილენძის ფირფიტაზე. ამავე დროს, გარე წრედში ელექტრონების ნაკადი მოძრაობს თუთიის ელექტროდიდან სპილენძის ელექტროდისაკენ, ხოლო ელემენტის შიგნით  $SO_4^{2-}$  ანიონები ფოროვანი ტიხრის გავლით გადმოდიან სპილენძის სულფატის ხსნარიდან თუთიის სულფატის ხსნარში. ყოველივე ამის შედეგად შეჯამებული (ბრუტო) პროცესი გულისხმობს თუთიის მიერ სპილენძის გამოძევებას მისი მარილის ხსნარიდან:



ზემოთქმულიდან ჩანს, რომ გალვანურ ელემენტში თუთიის დაჟანგვა და სპილენძის აღდგენა მიმდინარეობს ერთდროულად, მაგრამ სივრცის განსხვავებულ წერტილებში – სხვადასხვა მეტალთა ზედაპირებზე, რაც საშუალებას იძლევა, შეიკრას წრედი და აღიძრას ელექტრონების მიმართული ნაკადი უარყოფითად დამუხტული ელექტროდიდან დადებითად დამუხტული ელექტროდისაკენ (ე.ი. აღიძრას ელექტრული დენი). საზოგადოდ, შეიძლება ითქვას, რომ **უარყოფითად დამუხტულ**

**ელექტროდზე მიმდინარეობს დაჟანგვის პროცესი, ხოლო დადებითად დამუხტულ ელექტროდზე – აღდგენის პროცესი.** მათი შეჯამება იძლევა ელექტროქიმიურ რეაქციას, რომელიც ხორციელდება გალვანურ ელემენტში და წარმოადგენს ელექტრული დენის წყაროს.

\* \* \*

ელექტროქიმიამში მიღებულია გალვანური ელემენტების სქემატური გამოსახვა (ელექტროდების სქემატური აღნიშვნის ანალოგიურად). როგორც ვნახეთ, დანიელის ელემენტი შედგება თუთიისა და სპილენძის პირველი გვარის ელექტროდებისაგან. აქედან გამომდინარე, დანიელის ელემენტის სქემატური გამოსახულება იქნება შემდეგი:

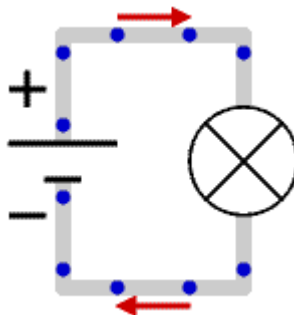


აქ ერთი ვერტიკალური ხაზი „|“ აღნიშნავს გამყოფ ზედაპირს მყარ და თხევად ფაზებს შორის, ხოლო ორი ვერტიკალური ხაზი „||“ აღნიშნავს ხსნარების კონტაქტის ადგილს (ფოროვან ტიხარს).

არსებული შეთანხმების მიხედვით, მარცხენა მხარეს იწერება უარყოფითი ელექტროდი (რომელზეც მიმდინარეობს დაჟანგვა), ხოლო მარჯვენა მხარეს - დადებითი ელექტროდი (რომელზეც ხორციელდება აღდგენის პროცესი). უარყოფით ელექტროდს უწოდებენ **კათოდს**, ხოლო დადებით ელექტროდს - **ანოდს**.

### გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა

გალვანური ელემენტის უმნიშვნელოვანეს რაოდენობრივ მახასიათებელს წარმოადგენს მისი ელექტრომამოძრავებელი ძალა (**ემძ**). იგი ახასიათებს ელემენტის უნარს - გადაგზავნოს წრედში ელექტრული მუხტები და აღძრას მასში ელექტრული დენი (ელექტრული მუხტების მონესრიგებული მიმართული ნაკადი წრედში). მისი მათემატიკური გამოსახულების მიღება შეიძლება შემდეგი გამარტივებული მსჯელობის საფუძველზე.



განვიხილოთ ელექტრული წრედი (ანუ - გამტარი კონტური), რომელშიც ჩართულია გალვანური ელემენტი. წრედში გადის დენი, ე.ი. კონტურში გვაქვს ელექტრონების ნაკადი, რომელიც მიმართულია კათოდიდან ანოდისკენ. კონტურში მუხტების გადატანაზე სრულდება მუშაობა, რომელსაც აღვნიშნავთ  $A_e$  სიმბოლოთი.

ფიზიკის კურსიდან ცნობილია, რომ წრედის უსასრულოდ მცირე მონაკვეთზე მუხტების გადატანაზე დახარჯული ელემენტარული მუშაობა  $\delta A_e$  შემდეგნაირად ჩაინერება:

$$\delta A_e = q d\varphi \quad (196)$$

აქ  $q$  არის წრედში გავლილი ელექტრობის რაოდენობა, ხოლო  $d\varphi$  - აღნიშნული მონაკვეთის ბოლოებზე არსებული პოტენციალთა უსასრულოდ მცირე სხვაობა.

განვსაზღვროთ ის მუშაობა, რომელიც იხარჯება წრედში მუხტების გადატანაზე. ამისათვის მოვახდინოთ (196) გამოსახულების ინტეგრირება  $k$ -კათოდიდან  $a$ -ანოდამდე:

$$A_e = \int_{(k)}^{(a)} q d\varphi \quad (197)$$

წრედის თითოეულ თანამიმდევრულ მონაკვეთში გადის ელექტრობის ერთი და იგივე რაოდენობა, ე.ი.  $q = \text{const.}$  ამ პირობის გათვალისწინებით გვექნება:

$$A_e = q \int_{(k)}^{(a)} d\varphi = q(\varphi_a - \varphi_k)$$

სადაც  $\varphi_a$  და  $\varphi_k$  წარმოადგენენ, შესაბამისად, კათოდისა და ანოდის ელექტროდულ პოტენციალებს.

ამრიგად:

$$\varphi_a - \varphi_k = \frac{A_e}{q}$$

თუ გალვანური ელემენტი მუშაობს თერმოდინამიკურად შექცევადად, მაშინ ელექტროდებზე მიმდინარე უანგვა-აღდგენითი პროცესები ნონასწორულია. ეს იმას ნიშნავს, რომ ამ პროცესთა სიჩქარეები, ისევე, როგორც წრედში გამავალი დენი, უსასრულოდ მცირე სიდიდეებს წარმოადგენენ. ასეთ პირობებში  $(\varphi_a - \varphi_k)$  პოტენციალთა სხვაობა და, შესაბამისად, შესრულებული  $A_e$  მუშაობა იქნება მაქსიმალური. *ელექტროდულ პოტენციალთა მაქსიმალურ-ნონასწორულ სხვაობას უწოდებენ გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელ ძალას (ემძ)*. მას ხშირად აღნიშნავენ  $E$  სიმბოლოთი:

$$E = (\varphi_a - \varphi_k)_{max} = \left[ \frac{Ae}{q} \right]_{შექც.} \quad (198)$$

(198) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ თუ  $q=1$ , მაშინ  $E=(A_e)$  შექც.ეს იმას ნიშნავს, რომ **გალვანური ელემენტის ემდ რიცხოვრივად უტოლდება იმ მუშაობას, რომელიც სრულდება ელექტრულ წრედში ერთეულოვანი მუხტის გადასატანად , ელექტროდული პროცესების შექცევადად მიმდინარეობის პირობებში.**

ემდ სკალარული სიდიდეა. ერთეულთა **SI** სისტემაში მისი ერთეულია „ვოლტი“. ეს არის ისეთი ემდ, რომლის მუშაობის პირობებშიც წრედში 1 კულონი ელექტრობის გადატანაზე სრულდება 1 ჯოული მუშაობა (1 ვოლტი = ჯოული/კულონი). ემდ არ არის დამოკიდებული გალვანური ელემენტის მასაზე, ზომაზე ან მის ფორმაზე, ე.ი. **E** არის ინტენსიური სიდიდე. მეორეს მხრივ, ემდ დამოკიდებულია ნახევარ-ელემენტების ქიმიურ შედგენილობასა და ტემპერატურაზე.

კვლავ შევნიშნავთ, რომ ემდ რაოდენობრივად ახასიათებს ელექტრულ მუშაობას, თუმცა რიცხოვრივად გამოისახება ძაბვის ერთეულებით - ვოლტებით.

დავუბრუნდეთ დანიელის ელემენტს. ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ამ ელემენტის თერმოდინამიკურად შექცევადად მუშაობის პირობებში მისი ემდ შემდეგნაირად გამოისახება:

$$E = \varphi_a - \varphi_k = \varphi(Cu) - \varphi(Zn)$$

თუ გავითვალისწინებთ ნერნსტის (189) ფორმულას სპილენძისა და თუთიის ელექტროდული პოტენციალებისათვის, მივიღებთ:

$$E = E^0 + \left[ \frac{RT}{2F} \right] \ln \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})} \quad (199)$$

სადაც

$$E^0 = \varphi^0(Cu) - \varphi^0(Zn) \quad (200)$$

(199) გამოსახულება ერთმანეთთან აკავშირებს დანიელის ელემენტის ემდ-სა და წყალხსნარებში მეტალთა კატიონების აქტიურობებს. თუ ელემენტი მუშაობს სტანდარტულ პირობებში, როდესაც მოცემულ ტემპერატურაზე იონთა აქტიურობები 1-ის ტოლია, მაშინ (199) გამოსახულების მარჯვენა მხარის მეორე შესაკრები ნულს უტოლდება ( $\ln 1=0$ ) და ვღებულობთ:  $E=E^0$ . ეს იმას ნიშნავს, რომ **E<sup>0</sup>** წარმოადგენს **გალვანური ელემენტის სტანდარტულ ელექტრომამოძრავებელ ძალას მოცემულ ტემპერატურაზე** (როდესაც ხსნარებში იონთა აქტიურობები 1-ს უტოლდებიან).

(200) გამოსახულებიდან ჩანს, რომ ელემენტის სტანდარტული ემძ განისაზღვრება ანოდისა და კათოდის სტანდარტულ ელექტროდულ პოტენციალთა სხვაობით.

ვისარგებლოთ  $\text{Ne}_2$  ცხრილის მონაცემებით და განვსაზღვროთ დანიელის ელემენტის სტანდარტული ემძ ამ მეტალთა მარილების წყალხსნარებისათვის  $25^\circ \text{C}$  ტემპერატურაზე. ცხრილის მიხედვით,  $\varphi^0(\text{Cu}) = +0,34$  ვოლტი,  $\varphi^0(\text{Zn}) = -0,76$  ვოლტი. აქედან მარტივად ვღებულობთ:

$$E^0 = \varphi^0(\text{Cu}) - \varphi^0(\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ (ვოლტი)}.$$

თუ მარილთა წყალხსნარები განზავებულია, მაშინ (199) ფორმულაში აქტიურობები შეიძლება მიახლოებით შეიცვალოს მოლური კონცენტრაციებით. ასეთ შემთხვევაში დანიელის ელემენტის ემძ შემდეგნაირად გამოისახება:

$$E = E^0 + \left[ \frac{RT}{2F} \right] \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}. \quad (201)$$

(გავიხსენოთ, რომ  $25^\circ \text{C}$  ტემპერატურისათვის  $RT/F = 0,059$  ვოლტი)

### გალვანური ელემენტების თერმოდინამიკა

გალვანური ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალა უშუალოდ უკავშირდება ელემენტში მიმდინარე ქიმიური რეაქციის თერმოდინამიკურ მახასიათებლებს. ეს საშუალებას იძლევა, ელემენტის ემძ-ს გაზომვის საფუძველზე მაღალი სიზუსტით განისაზღვროს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების შესაბამისი მახასიათებლები: ნონასწორობის მუდმივა, ენტროპიის ცვლილება, სითბური ეფექტი.

გავიხსენოთ, რომ  $zF$  ნამრავლი ახასიათებს ერთი მოლი  $z$ -მუხტიანი იონების მიერ გადატანილი ელექტრობის რაოდენობას. აქედან გასაგებია, რომ  $zFE$  ნამრავლი განსაზღვრავს ელექტრულ მუშაობას, რომელიც სრულდება წრედში 1 მოლი  $z$ - მუხტიანი იონების გადატანისას. თუ ამ მუშაობას აღვნიშნავთ  $A_e$  სიმბოლოთი, მივიღებთ:

$$A_e = zFE \quad (202)$$

მუხტების გადატანაზე დახარჯული  $A_e$  მუშაობა წარმოადგენს სასარგებლო მუშაობას. თუ გალვანური ელემენტი მუშაობს შექცევადად (ამის შესახებ იხ. ქვემოთ), მაშინ, თერმოდინამიკის მიხედვით,  $A_e$  უტოლდება იზოთერმულ-იზობარულ პირობებში სისტემის თავისუფალი ენერჯის შემცირებას:

$$A_e = zFE = -\Delta G_{T,P}, \quad (203)$$

სადაც  $\Delta G_{T,P}$  არის გიბსის იზოთერმულ-იზობარული პოტენციალი გალვანურ ელემენტში მიმდინარე რეაქციისათვის. როგორც ვხედავთ, თუ



ექსპერიმენტულად გავზომავთ ელემენტის *ემძ*-ს, მაშინ (203) ფორმულის დახმარებით ადვილად ვიანგარიშებთ ცდის პირობებში რეაქციის თავისუფალ ენერგიას (იგი გადაანგარიშებული იქნება დამუანგველი ან აღმდგენი კომპონენტის იმ რაოდენობის მიმართ, რომელსაც შეესაბამება ელექტრონების  $z$  მოლი).

შევნიშნავთ, რომ თუ *ემძ* ( $E$ ) გამოსახულია ვოლტებით, ხოლო ფარადეის რიცხვი  $F = 96\,500$  კულონი  $\cdot$  მოლი<sup>-1</sup>, მაშინ  $A_e$  მუშაობა და რეაქციის თავისუფალი ენერგია გამოსახული იქნება ერთეულით „ჯოული/მოლი“<sup>-1</sup>.

დავუბრუნდეთ დანიელის ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალის (199) გამოსახულებას და გავითვალისწინოთ მასში (203) ტოლობა; მივიღებთ შემდეგს:

$$\Delta G_{T,P} = -zFE^0 - RT \ln \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})}. \quad (204)$$

თუ ელემენტი მუშაობს სტანდარტულ პირობებში, მაშინ  $a(Cu^{2+}) = a(Zn^{2+}) = 1$  და გვრჩება:

$$\Delta G^0_{T,P} = -zFE^0 \quad (205)$$

სადაც  $\Delta G^0_{T,P}$  წარმოადგენს რეაქციის სტანდარტულ თავისუფალ ენერგიას მოცემულ ტემპერატურასა და წნევაზე.

თერმოდინამიკის კურსიდან ცნობილია, რომ რეაქციის სტანდარტული თავისუფალი ენერგია ცალსახად უკავშირდება ამ რეაქციის წონასწორობის სტანდარტულ  $K_0$  მუდმივას ვანტ-ჰოფის იზოთერმის განტოლების საშუალებით:

$$\Delta G^0_{T,P} = -RT \ln K_0 \quad (206)$$

(205) და (206) გამოსახულებებიდან ვიღებთ:

$$E^0 = \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln K_0 \quad (207)$$

როგორც ვხედავთ, გალვანური ელემენტის სტანდარტული *ემძ*-ს საშუალებით შეიძლება გავიანგარიშოთ ელემენტში მიმდინარე ელექტროქიმიური რეაქციის წონასწორობის მუდმივა (შევნიშნავთ, რომ განზავებული ხსნარების შემთხვევაში  $K_0$  რიცხობრივად უტოლდება მოლური კონცენტრაციებით გამოსახულ წონასწორობის  $K_c$  მუდმივას, ხოლო კონცენტრირებული ხსნარების შემთხვევაში კი – აქტიურობებით გამოსახულ  $K_a$  მუდმივას).

(205)÷(207) გამოსახულებები სამართლიანია არა მარტო დანიელის, არამედ სხვა ტიპის გალვანურ ელემენტებში მიმდინარე ქიმიური რეაქციებისთვისაც.  $R$  და  $F$  მუდმივების რიცხვითი მნიშვნელობების გათვალისწინებით და ათობით ლოგარითმზე გადასვლის შემდეგ გვექნება:

$$E_{(ვოლტი)}^0 = \frac{0.0001984 \cdot T}{z} \lg K_0 \quad (208)$$

25°C ტემპერატურისათვის  $T = 298 K$  და მივიღებთ:

$$E_{(ვოლტი)}^0 = \frac{0.059}{z} \lg K_0 \quad (209)$$

თერმოდინამიკის მეორე კანონიდან ცნობილია, რომ სისტემაში ენტროპიის ცვლილება შექცევადი პროცესის მიმდინარეობისას უკავშირდება სისტემის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილების ტემპერატურულ დამოკიდებულებას იზობარულ პირობებში:

$$\Delta S = - \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p .$$

აღნიშნულ გამოსახულებაში (203) ტოლობის გათვალისწინება მოგვცემს:

$$\Delta S = zF \left[ \frac{\partial E}{\partial T} \right]_p \quad (210)$$

აქ  $(\partial E / \partial T)_p$  წარმოადგენს *ელექტრომამოძრავებელი ძალის ტემპერატურულ კოეფიციენტს იზობარული პირობებისათვის*. ამრიგად, სხვადასხვა ტემპერატურაზე *ემძ*-ს გაზომვის, აღნიშნული კოეფიციენტის შეფასებისა და (210) ტოლობის გამოყენებით შესაძლებელია განისაზღვროს ელემენტში მიმდინარე რეაქციის ენტროპია.

რაც შეეხება ელემენტში მიმდინარე რეაქციის ენთალპიას, მისი შეფასება შეიძლება გიბს-ჰელმჰოლცის განტოლების დახმარებით:

$$\Delta H = \Delta G - T \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = -zFE + zFT \left[ \frac{\partial E}{\partial T} \right]_p \quad (211)$$

ცნობილია, რომ რეაქციის ენთალპია უტოლდება რეაქციის სითბურ ეფექტს მუდმივი წნევის პირობებში, ალბულის საპირისპირო ნიშნით:

$$Q_p = -\Delta H . \quad (212)$$

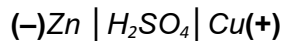
როგორც ვხედავთ, *ემძ*-ს ტემპერატურული კოეფიციენტის განსაზღვრა საშუალებას იძლევა, შეფასდეს არა მარტო რეაქციის ენტროპია, არამედ რეაქციის სითბური ეფექტიც იზობარული პირობებისათვის.

## გალვანური ელემენტის შექცევადობა

ჩვენ მიერ მიღებული თერმოდინამიკური თანაფარდობანი ელექტრომამოძრავებელი ძალისათვის სამართლიანია შექცევადი გალვანური ელემენტების შემთხვევაში. ელემენტის მუშაობის შექცევადობის ერთ-ერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს შემდეგი: **თუ ელემენტში გავატარებთ საპირისპირო მიმართულების ელექტრულ დენს, მაშინ მასში მიმდინარე ყველა პროცესი (ქიმიური რეაქციის ჩათვლით) უნდა წარიმართოს შებრუნებული მიმართულებით.**

დანეღის ელემენტი აკმაყოფილებს ამ პირობას, რადგან თუ მასში გავატარებთ საპირისპირო მიმართულების დენს, მაშინ მოხდება თუთიის აღდგენა და სპილენძის დაჟანგვა.

აღნიშნულ პირობას არ აკმაყოფილებს ისეთი ელემენტი, რომელიც შედგება გოგირდმჟავას განზავებულ ხსნარში ჩაშვებული თუთიისა და სპილენძის ფირფიტებისაგან:



ასეთი ელემენტის მუშაობის პროცესში ხდება თუთიის დაჟანგვა და წყალბადის აღდგენა, რომელიც თავისუფალი (მოლეკულური) სახით გამოიყოფა სპილენძის ელექტროდთან (როგორც ელექტრონების გადამტანთან). თუკი ამ ელემენტში გავატარებთ საპირისპირო მიმართულების დენს, მაშინ წარიმართება სპილენძის დაჟანგვისა და წყალბადის აღდგენის რეაქცია, რომელიც არ წარმოადგენს წინა რეაქციის შებრუნებულ პროცესს.

გარდა ზემოაღნიშნულისა, ელემენტის შექცევადობის აუცილებელ პირობას წარმოადგენს აგრეთვე მასში მიმდინარე პროცესების **უსასრულოდ მცირე სიჩქარე**, რაც უზრუნველყოფს წრედში უსასრულოდ მცირე დენის გავლას. თუ ელემენტში პროცესები მიმდინარეობენ სასრულო სიჩქარით, მაშინ მარილთა ხსნარებში მოხდება კონცენტრაციების შეუქცევადი ცვლილებანი (ელექტროდების კონცენტრაციული პოლარიზაცია), რომლებიც გამოიწვევენ შეუქცევადი პროცესების მიმდინარეობას.

## კონცენტრაციული ელემენტები

ჩვეულებრივ, **კონცენტრაციული ელემენტი შედგება ერთი და იმავე მეტალის ელექტროდებისგან, რომლებიც ჩაშვებულია მათივე კატიონების შემცველი სხვადასხვა კონცენტრაციების ხსნარებში.**

განვიხილოთ გალვანური ელემენტი, რომლის სქემაც შემდეგია:

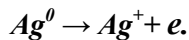


სადაც

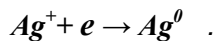


როგორც ვხედავთ, ამ ელემენტის ელექტროდები წარმოადგენს ვერცხლის ფირფიტებს, რომლებიც ჩაშვებულია ვერცხლის ნიტრატის განსხვავებული კონცენტრაციების ხსნარებში; ამასთან, მარცხენა ხსნარში მარილის კონცენტრაცია ( $C_1$ ) ნაკლებია მარჯვენა ხსნარში მარილის კონცენტრაციაზე ( $C_2$ ).

როდესაც შევკრავთ ელექტრულ წრედს, მაშინ აღნიშნულ ელემენტში წარიმართება შემდეგი პროცესები: დაბალი კონცენტრაციის ხსნარში ჩაშვებული მეტალის ფირფიტიდან ვერცხლის იონები იწყებენ გადასვლას ხსნარში, რაც ზრდის  $Ag^+$  იონების კონცენტრაციას; სამაგიეროდ ფირფიტაზე რჩებიან ჭარბი ელექტრონები, რაც ამ ელექტროდს ანიჭებს უარყოფით მუხტს:



იმავედროულად, მაღალი კონცენტრაციის ხსნარში ჩაშვებულ ფირფიტაზე ხდება ხსნარიდან ვერცხლის იონების გადასვლა, რის გამოც ამ ხსნარში  $Ag^+$  იონების შემცველობა მცირდება, ხოლო ელექტროდი იმუხტება დადებითად. შეკრული წრედის გავლით ელექტრონები გადმოდიან უარყოფითი ელექტროდიდან დადებით ელექტროდზე, ე.ი. წრედში გადის ელექტრული დენი. ამრიგად, აღნიშნულ ელექტროდზე მიმდინარეობს პროცესი:



მაღალი კონცენტრაციის ხსნარში დარჩენილი ჭარბი  $NO_3^-$  ანიონები ფოროვანი ტიხრის გავლით გადმოდიან დაბალი კონცენტრაციის ხსნარში და იქ აკომპენსირებენ ფირფიტიდან ხსნარში გადასულ ჭარბ ვერცხლის კატიონებს. ამრიგად, მუშაობის პროცესში ელემენტის მარცხენა ელექტროდიდან ელექტრონები წრედის გავლით გადადიან მარჯვენა ელექტროდზე, ხოლო ფოროვანი ტიხრის გავლით ნიტრატ-ანიონები გადმოდიან მარჯვენა ხსნარიდან მარცხენა ხსნარში.

როგორც ვხედავთ, აღწერილი კონცენტრაციული ელემენტის მუშაობისას ხდება ელექტროლიტთა კონცენტრაციების გათანაბრება, რომელსაც თან ახლავს ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები და წრედში ელექტრული დენის გავლა. *დაბალი კონცენტრაციის ხსნარში ჩაშვებული ფირფიტის ზედაპირზე მიმდინარეობს მეტალის დაჟანგვა, ხოლო ელექტროლიტის მაღალი კონცენტრაციის ხსნარში ჩაშვებული ფირფიტის ზედაპირზე კი – მეტალის აღდგენა.*

განხილული გალვანური ელემენტის ორივე ელექტროდი არის პირველი გვარის, რის გამოც მისი ემძ-ს გამოსათვლელად შეგვიძლია ვისარგებლოთ (199) ფორმულის ანალოგიური გამოსახულებით. საჭიროა იმის გათვალისწინება, რომ ორივე ელექტროდი ერთი და იმავე მასალისგანაა

დამზადებული, რის გამოც ამ შემთხვევაში ელემენტის სტანდარტული ელექტრომომძრავებელი ძალა  $E^0=0$ . შედეგად ვიღებთ (დიფუზიური პოტენციალის გათვალისწინების გარეშე):

$$E = \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{a_2}{a_1},$$

სადაც  $a_2$  და  $a_1$  წარმოადგენს ელექტროლიტის აქტიურობებს მაღალი და დაბალი კონცენტრაციების ხსნარებში. თუ ეს ხსნარები განზავებულია, მაშინ აქტიურობები შეიძლება შევცვალოთ შესაბამისი მოლური კონცენტრაციებით:

$$E = \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (213)$$

(იგულისხმება, რომ  $C_1 \ll C_2$ ).

ჩვენ მიერ განხილულ კონცენტრაციულ ელემენტს უწოდებენ **ელემენტს იონების გადატანით**, რადგან მისი მუშაობა დაკავშირებულია ერთი ხსნარიდან მეორეში იონების გადასვლასთან ფოროვანი ტიხრის გავლით. შესაძლებელია ისეთი კონცენტრაციული ელემენტის აგებაც, რომლის მუშაობა არ იქნება დაკავშირებული იონების გადატანასთან; ასეთ ელემენტებს არ განვიხილავთ.

### დიფუზიური პოტენციალები

**დიფუზიურ პოტენციალს უწოდებენ პოტენციალთა დამატებით სხვაობას, რომელიც აღიძვრება ელექტროლიტების განსხვავებული შედგენილობის მქონე ხსნარების კონტაქტის ადგილზე** (ფოროვანი ტიხრის მახლობლად). დიფუზიური პოტენციალი  $\phi_D$  დაკავშირებულია იონების განსხვავებულ ძვრადობებთან და თავისი სიდიდით გაცილებით ნაკლებია მყარი და თხევადი ფაზების შეხების ადგილზე აღძრულ პოტენციალთა სხვაობაზე. შესაბამისი თეორია საკმაოდ რთულია; იგი დამუშავებული იყო ვ. ნერნსტისა დამ. პლანკის შრომებში. ჩვენ შევეხებით ამ თეორიიდან გამომდინარე მხოლოდ ზოგიერთ შედეგს.

როგორც გამოიკვამ, დიფუზიური პოტენციალის თეორიული გამოსახულება სხვადასხვა შემთხვევაში განსხვავებულია და დამოკიდებულია ელემენტში მიმდინარე პროცესების თავისებურებებთან. განვიხილოთ ორი მაგალითი.

(ა) **ერთმანეთს ესაზღვრება ერთი და იმავე ელექტროლიტის ორი ხსნარი განსხვავებული კონცენტრაციებით.** ასეთი შემთხვევა ჩვენ ვნახეთ ვერცხლის ელექტროდებიანი კონცენტრაციული ელემენტის განხილვის დროს. (იხ. ზემოთ), რომელშიც ერთმანეთს ესაზღვრება ვერცხლის ნიტრატის განსხვავებული კონცენტრაციების მქონე ორი ხსნარი:



თეორიული ანალიზი აჩვენებს, რომ ამ შემთხვევაში დიფუზიური პოტენციალი გამოისახება შემდეგი ფორმულით (განზავებული ხსნარებისათვის):

$$\varphi_D \equiv \Delta\varphi[AgNO_3(C_1) \mid \mid (C_2)AgNO_3] = \left[ \frac{U-V}{U+V} \right] \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (214)$$

აქ  $U$  და  $V$  შეესაბამება კატიონისა და ანიონის ძვრადობებს ხსნარში. იმის გამო, რომ ეს სიდიდეები წარმოადგენენ კონცენტრაციის ფუნქციებს, ამდენად  $U$  და  $V$  ძვრადობების ქვეშ უნდა ვიგულისხმოთ ორივე მოსაზღვრე ხსნარის მიმართ გასაშუალოებული სიდიდეები, რაც ამცირებს (214) ფორმულის სიზუსტეს.

კონცენტრაციული ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალის დაზუსტებული  $E_D$  მნიშვნელობის მისაღებად საჭიროა (213) და (214) გამოსახულებათა შეკრება; შედეგად მივიღებთ:

$$E_D = 2 \left[ \frac{U}{U+V} \right] \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

(160) და (167) გამოსახულებათა გათვალისწინება მოგვცემს:

$$E_D = 2t_+ \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{C_2}{C_1}. \quad (215)$$

აქ  $t_+$  წარმოადგენს კატიონის გადატანის რიცხვს თხევად ფაზაში (იმ შემთხვევაში, თუ კონცენტრაციული ელემენტი აგებულია ანიონის მიმართ შექცევადი ელექტროდებისაგან, მაშინ (215) ფორმულაში  $t_+$  უნდა შეიცვალოს  $t_-$  სიდიდით). როგორც ვხედავთ, კონცენტრაციული ელემენტის ელექტრომამოძრავებელი ძალის მაღალი სიზუსტით განსაზღვრის პირობებში (215) ფორმულის გამოყენებით შესაძლებელი ხდება, განისაზღვროს ელექტროლიტის ხსნარებში იონთა გადატანის რიცხვები.

(ბ) *ერთმანეთს ესაზღვრება ორი ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნარი, რომლებიც შეიცავენ სხვადასხვა ბინარულ (1:1) ელექტროლიტებს საერთო იონით.* ასეთია, მაგალითად მარილმჟავასა და კალციუმის ქლორიდის ორი ერთნაირი  $C$  კონცენტრაციის განზავებული ხსნარი, რომლებიც ერთმანეთისაგან გამიჯნულია ფოროვანი ტიხრით:



ამ კონკრეტულ შემთხვევაში  $Cl^-$  წარმოადგენს საერთო ანიონს. ეს იმას ნიშნავს, რომ განსხვავებული ძვრადობები აქვთ  $H^+$  და  $K^+$  კატიონებს, რაც განაპირობებს ხსნარების კონტაქტის ადგილზე დიფუზიური  $\varphi_D$  პოტენციალის აღძვრას. ასეთ პირობებში *დიფუზიური პოტენციალი უკავშირდება ხსნართა ეკვივალენტური ელექტროგამტარობების*

**განსხვავებას** და ძლიერი ელექტროლიტების ხსნარებისათვის გამოითვლება ფორმულით:

$$\varphi_D = \left[ \frac{RT}{zF} \right] \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (216)$$

სადაც  $\lambda_2 > \lambda_1$ .

### სავარჯიშოები:

**(1)** გამოთვალეთ დანიელის ელემენტის ნონასწორული *ემძ*, რომელშიც  $\text{Cu}^{2+}$  იონთა კონცენტრაცია სპილენძის სულფატის ხსნარში შეადგენს  $0,0005$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$ , ხოლო  $\text{Zn}^{2+}$  იონთა კონცენტრაცია თუთიის სულფატის ხსნარში უტოლდება  $0,5$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$ . იონთა აქტიურობების კოეფიციენტები ხსნარებში 1-ს ტოლად ჩათვალეთ; ცდის ტემპერატურაა  $25^\circ\text{C}$ .

#### **ამოხსნა:**

$$E = [\varphi^0(\text{Cu}) - \varphi^0(\text{Zn})] + \frac{0.059}{2} \lg \left[ \frac{0.0005}{0.5} \right] = 1.103 + 0.0295 \lg 1 \cdot 10^{-3} = 1,0145 \text{ (ვოლტი)}.$$

**(2)** შეაფასეთ  $18^\circ\text{C}$  ტემპერატურის პირობებში ვერცხლის კონცენტრაციული ელემენტის ნონასწორული *ემძ*. მასში  $\text{AgNO}_3$ -ის ხსნართა კონცენტრაციები შეადგენს  $0,1$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$  და  $0,01$  მოლი  $\cdot$  ლ $^{-1}$ . ჩათვალეთ, რომ ორივე ხსნარში მარილი მთლიანად დისოცირებულია.

პასუხი:  $E = 0,058$  ვოლტი .

## გამოყენებული ლიტერატურა

1. **P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler.** *Physical Chemistry.* – Oxford University Press (UK), 2018. – 905 p.
2. **D. Ronis.** *Introductory Physical Chemistry.* – McGill University (Canada), 2015. – 150 p.
3. **W. Schaertl.** *Basic Physical Chemistry: A Complete Introduction on Bachelor Science Level.* – London/Copenhagen: Bookboon.com, 2014. – 166 p.
4. **В. В. Еремин, А.Я. Борщевский.** *Основы общей и физической химии.* – М.: “Интеллект”, 2012. – 848 с.
5. **J. Folmer, S. Franzen et al.** *Physical Chemistry Lectures.* – North Carolina State University (USA), 2008.
6. **R. G. Mortimer.** *Physical Chemistry.* – Elsevier Academic Press, 2008. – 1385p.
7. **A. Malijevsky et al.** *Physical Chemistry in Brief.* – Prague: Institute of Chemical Technology, 2005. – 466 p.
8. **В. В. Еремин** др. *Основы физической химии: Теория и задачи.* – М.: “Экзамен”, 2005. – 480 с.
9. **P. Monk.** *Physical Chemistry.* – John Wiley and Sons, Ltd (UK), 2004.- 586 p.
10. **გ. ბეზარაშვილი, დ. ლორთქიფანიძე.** *ქიმიური კინეტიკა.* – თბილისი, თსუ გამომცემლობა, 1999 წ.– 107 გვ.
11. **Ф. Даниэльс, Р. Олберти.** *Физическая химия:* Пер. с англ. – М., Мир, 1978 г. – 645 с.
12. **ვ. კოკოჩაშვილი.** *ფიზიკური ქიმია, ტ. III.* – თბილისი, თსუ გამომცემ., 1974 წ. – 439 გვ.
13. **W. J. Moore.** *Physical Chemistry.* – London: Longmans Green and CO LTD, 1963. – 884 p.



გამომცემლობის რედაქტორი  
კომპ. უზრუნველყოფა  
გარეკანის დიზაინერი

ქეთევან ქურდოვანიძე  
ლალი კურდღელაშვილი  
ნინო ებრალიძე



0179, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის გამზირი 14  
14, Ilia Tchavtchavadze Ave., Tbilisi 0179  
Tel: +995 (32) 2250484, #6284; #6278  
[www.press.tsu.ge](http://www.press.tsu.ge)

