



ԵՐԵՎԱՆԻ Մ. ԶԵՐԱՑՈՒ ԱՆՎԱՆ
ՊԵՏԱԿԱՆ ԲԺՇԿԱԿԱՆ ՅԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՔԻՄԻԱ

ԿԵՆՍԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Ե Ր Ե Վ Ա Ն -2008

ԵՐԵՎԱՆԻ Մ. ՉԵՐԱՑՈՒ ԱՆՎԱՆ
ՊԵՏԱԿԱՆ ԲԺՇԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Ընդհանուր և կենսաօրգանական քիմիայի ամբիոն

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՔԻՄԻԱ

ԿԵՆՍԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Երաշխավորված է
Երևանի Մ. Չերացու անվան պետական
բժշկական համալսարանի կենտրոնական
մեթոդական խորհրդի կողմից որպես
ձեռնարկ բժշկական մասնագիտությամբ
ուսանողների համար

Ե Ր Ե Վ Ա Ն
ԵՐԵՎԱՆԻ Մ. ՉԵՐԱՑՈՒ ԱՆՎԱՆ ՊԵՏԱԿԱՆ
ԲԺՇԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ
2008

ՀՏԴ 54 (07)
ԳՄԴ 24 g 73
Ը 391

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՔԻՄԻԱ
ԿԵՆՍԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Խմբագիր՝ Ավագյան Է. Ա.

Հեղինակներ՝ Մելքոնյան Ս.Ս., Ավագյան Է.Ա.,
Կարապետյան Ս.Ա., Մաշինյան Հ.Խ.:

Ը 391 Ընդհանուր քիմիա: Կենսաֆիզիկական քիմիա:
Ուսումնական ձեռնարկ բարձրագույն ուսումնական
հաստատությունների բժշկական մասնագիտությամբ
ուսանողների համար: 1-ին հրատարակություն, Երևան,
1994, 240 էջ, 2-րդ հրատարակություն, Երևան, ԵՊԲՀ,
2005, 234 էջ:

*Համակարգչային ձևավորող
& տեխնիկական խմբագիր՝*

Ա.Զ. Սկրտչյան

Ը 1701000000 2008
0066

ԳՄԴ 24 g 73

ISBN 99941- 40 -11 – 6

© Ս.Ս. Մելքոնյան

ОБЩАЯ ХИМИЯ
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Учебник для мед. вузов
(на армянском языке)
Ереван, 2008

Ներածություն (1-ն հրատարակության)

Ժամանակակից մոլեկուլային կենսաբանության և բժշկագիտության առանձնահատկություններից մեկը քիմիայի նվաճումների լայն ներդրումն է կենդանի օրգանիզմի ֆունկցիաների ուսումնասիրման գործընթացում: Կենսաֆիզիկական քիմիայի հիմունքների և կենսազեն տարրերի հատկությունների իմացությունը հիմք են հանդիսանում կենսաօրգանական քիմիայի, կենսաքիմիայի, ֆարմակոլոգիայի, ֆիզիոլոգիայի, հիգիենայի, անեսթեզիոլոգիայի ուսումնասիրման համար: Այդ պատճառով վերջին տասնամյակում քիմիայի դասավանդումը բժշկական բուհերում էապես փոխվել է. մշակվել են նոր ծրագրեր և ուժեղացվել է նպատակաուղղվածությունը:

Նշված հանգամանքները, ինչպես նաև մայրենի լեզվով գրականության բացակայությունը անհրաժեշտություն առաջացրեց ունենալ բժշկակենսաբանական ուղղվածության ձեռնարկ, որն էլ ստեղծվեց Երևանի պետական բժշկական համալսարանի «ընդհանուր և կենսաօրգանական քիմիայի» ամբիոնի կոլեկտիվի կողմից, ամբիոնի վարիչ, պրոֆ. Մ.Ս.Մելքոնյանի նախաձեռնությամբ:

Ձեռնարկը բաղկացած է 12 բաժնից, որոնցից յուրաքանչյուրը սկսվում է տեսական նյութով՝ համապատասխան տիպական խնդիրների լուծումով: Այնուհետև տրված է լաբորատոր աշխատանքը փորձի ընթացքի մանրամասն շարադրանքով և հաշվարկներով: Գիտելիքների ամրապնդման նպատակով բաժինն ավարտվում է ինքնուրույն լուծման համար առաջարկված հարցերով և խնդիրներով: Ձեռնարկում հատուկ նշանակություն է տրված քննարկված օրինաչափությունների քանական կողմին, որպեսզի ուսանողները պատկերացում ստանան մեծությունների կարգի և կախված պայմաններից նրանց փոփոխության բնույթի մասին: Օրինակներն ու տեղեկությունները որքան հնարավոր է ունեն բժշկակենսաբանական ուղղվածություն: Հավելվածում աղյուսակների ձևով տրված են անհրաժեշտ մեծություններ ու հաստատումներ: Ձեռնարկը հասցեագրված է բժշկական ինստիտուտների ուսանողների (բժշկագիտություն ուսումնասիրողներին) և հանդիսանում է այս տեսակի առաջին հայերեն աշխատությունը:

Ներածություն (2-րդ հրատարակություն, վերանշակված և լրացված)

Երկրորդ հրատարակության անհրաժեշտությունը թելադրվեց առարկայի դասավանդման մեջ տեղ գտած ծրագրային փոփոխություններով: Այս հրատարակության մեջ պահպանվել է քննարկվող բաժինների ցանկը, սակայն զգալիորեն կրճատվել է տեսական նյութի ծավալը, միաժամանակ շեշտադրվել է քննարկվող նյութի կարևորությունը կենսաբանական համակարգում, մասնավորապես մարդու օրգանիզմում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական պրոցեսների պարզաբանման հարցում: Հարստացվել են խնդիրների լուծման օրինակները, հարցերի, վարժությունների և խնդիրների ցանկը, ինչը նպատակաուղղված է ուսանողների ինքնուրույն աշխատանքները խթանելուն: Վարժությունների և խնդիրների մեծամասնությունը ևս հնարավորություն են տալիս ծանոթանալու օրգանիզմի հիմնական ֆիզիկա-քիմիական պարամետրերի հետ:

Աշխատանքի ընդհանուր կանոնները քիմիական լաբորատորիայում

Քիմիական լաբորատորիայում աշխատելիս անհրաժեշտ է իմանալ և բարեխղճորեն կիրառել հետևյալ կանոնները:

1. Նախապես ուսումնասիրել թեմային վերաբերվող տեսական նյութը, օգտագործելով մեթոդական ձեռնարկներ, դասագրքեր և դասախոսությունների համառոտագրեր:
2. Լաբորատորիայում աշխատել ուշադիր, հանգիստ, առանց ավելորդ շտապողականության:
3. Աշխատանքային տեղում պահպանել պատշաճ մաքրություն, կարգ ու կանոն: Այնտեղ չդնել գիրք, տետր, պայուսակ, արտահագուստ և այլ առարկաներ:
4. Փորձեր կատարելիս օգտագործել միայն մաքուր ամանեղեն և սարքեր:
5. Երբեք չօգտագործել այնպիսի նյութեր, որոնք գտնվում են պիտակներ չկրող անոթներում:
6. Փորձերի համար վերցնել նշված քանակությամբ նյութեր: Կտրակաճանապես արգելվում է չօգտագործված կամ ավելցուկով վերցրած ռեակտիվը ետ լցնել սրվակի մեջ:
7. Սրվակները փակելիս չչփոթել խցանները:
8. Խստիվ արգելվում է տվյալ աշխատանքի հետ առնչություն չունեցող փորձեր կատարել առանց լաբորատոր աշխատանքների ղեկավարի գիտության:
9. Օգտագործելուց անմիջապես հետո բոլոր ռեակտիվները, ամանեղենը և սարքերը դնել իրենց տեղերը:
10. Աշխատանքն ավարտելուց հետո խնամքով լվանալ օգտագործված ամանեղենը, հավաքել և կարգի բերել աշխատանքային սեղանը, փակել ջրի ծորակները:
11. Փորձի կատարման ընթացքը, ինչպես նաև փորձին վերաբերվող դիտողությունները, արդյունքներն ու հետևությունները մանրամասն և հստակ գրի առնել գործնական աշխատանքների տետրում:
12. Աշխատանքի ձևակերպումը լաբորատոր տետրում կատարել հետևյալ հաջորդականությամբ
 1. Ամսաթիվը
 2. Աշխատանքի հերթական համարը:
 3. Թեմայի և փորձի անվանումը:
 4. Փորձի հակիրճ, բայց հստակ նկարագրությունը, զուգակցված սարքերի նկարագրությամբ, դրանց նկարներով, համապատասխան ռեակցիաների հավասարումներով:
 5. Գրի առնել փորձի արդյունքները, փորձին վերաբերվող հաշվարկները, աղյուսակներն ու գրաֆիկները:
 6. Եզրակացություն փորձի վերաբերյալ:

Անվտանգության տեխնիկայի կանոնները քիմիական լաբորատորիայում

Քիմիական լաբորատորիայում աշխատելիս, վթարներից և դժբախտ դեպքերից խուսափելու համար, անհրաժեշտ է իմանալ և խստորեն պահպանել անվտանգության տեխնիկայի կանոնները.

1. Տհաճ հոտ ունեցող և թունավոր նյութերով փորձերը, ինչպես նաև թթուների լուծույթների գոլորշիացումը կատարել քարշիչ պահարանում:
2. Տաք առարկաները և ամանեղենը (ունեղի, տիգել, թաս և այլն) դնել միայն ասբեստի թերթի կամ ասբեստապատ ցանցի վրա:
3. Հեղուկները տաքացնելիս փորձանոթը պահել այնպես, որ նրա բերանը ուղղված չլինի փորձ կատարողի կամ այնտեղ գտնվող մարդկանց կողմը:
4. Գազերի կամ գոլորշիների հոտը որոշելու համար ձեռքի թեթևակի շարժումով դրանք զգուշորեն ուղղել դեպի քիթը և հոտ քաշել հեռվից:
5. Ինքնաբոցավառվող նյութերով աշխատել կրակից հեռու:
6. Խիտ թթուները, հատկապես ծծմբական թթուն նոսրացնելիս, թթուն զգուշորեն լցնել ջրի մեջ և ոչ թե հակառակը:
7. Մաշկի վրա թթու թափվելու դեպքում այն արագորեն լվանալ առատ ջրով, հետո խմելու սողայի լուծույթով և ապա՝ կրկին ջրով:
8. Մաշկի վրա հիմք թափվելու դեպքում հարկավոր է այն լվանալ նախ ջրով, հետո քացախաթթվի կամ բորաթթվի նոսր (2% -անոց) լուծույթով և ապա նորից ջրով:

1. Քիմիական թերմոդինամիկա

Քիմիական թերմոդինամիկան ուսումնասիրում է էներգիայի փոխարկումը մի ձևից մյուսին, քիմիական ռեակցիաներն ուղեկցող էներգետիկ էֆեկտները և քիմիական համակարգերի օգտակար աշխատանքը կատարելու ընդունակությունը: Այն հնարավոր է դարձնում կանխորոշել ֆիզքիմիական պրոցեսների իրականացման հնարավորությունը, ուղղությունը, ինչպես նաև ընթանալու սահմանը: Օրգանիզմում նյութափոխանակությունն ուղեկցվում է էներգիայի փոխարկումներով, որոնք էլ ընկած են նրա կենսագործունեության հիմքում: Կենդանի օրգանիզմը յուրացնում է սննդանյութերի մեջ պարփակված քիմիական էներգիան, այն փոխարկելով էներգիայի այնպիսի ձևի (**ԱԵՖ**), որն առավել պիտանի է օրգանիզմում կատարվող տարատեսակ աշխատանքների համար, իսկ էներգիայի հավելյալ քանակը անջատվում է ջերմության ձևով:

1.1. Թերմոդինամիկայի հիմնական հասկացություններ

1. **Թերմոդինամիկական համակարգը** դա ցանկացած մակրոսկոպիկ նյութական օբյեկտ է, որն արտաքին միջավայրից անջատված է իրական կամ երևակայական սահմաններով: Համակարգը կազմող մարմինները կարող են փոխանակվել միմյանց և արտաքին միջավայրի հետ նյութով և էներգիայով (բաց համակարգ): *Բաց համակարգի կարևոր օրինակ է կենդանի բջիջը: Եթե համակարգը չի կարող փոխանակվել միջավայրի հետ նյութով և էներգիայով, այն մեկուսացված է, եթե փոխանակվում է միայն էներգիայով՝ փակ է:* Իրական համակարգերը կարող են մոտենալ մեկուսացված և փակ համակարգերին, սակայն երբեք չեն նույնանում դրանց հետ:

2. **Համակարգի վիճակը** որոշվում է տվյալ պահին նրա ֆիզիկաքիմիական հատկությունների հանրագումարով (քիմիական կազմ, նյութերի բնույթ, ագրեգատային վիճակ, թերմոդինամիկական պարամետրեր՝ T, P, V, m, ρ, U, H, S, G): *Համակարգի վիճակը կարող է լինել հավասարակշռային, ստացիոնար և անցումային:*

Թերմոդինամիկական հավասարակշռությունը համակարգի այն վիճակն է, որն անփոփոխ է ժամանակի մեջ և չի ուղեկցվում համակարգում նյութի կամ էներգիայի անցումներով: Թերմոդինամիկական հավասարակշռությունը ենթադրում է ջերմային, մեխանիկական և քիմիական հավասարակշռությունների միաժամանակյա գոյություն, ինչպես նաև համակարգի ֆազերում կոնցենտրացիաների տարբերությունների բացակայություն: Մեկուսացված համակարգերում ժամանակի ընթացքում ստեղծվում է հավասարակշռություն և համակարգերը չեն կարող ինքնաբերաբար դուրս գալ այդ վիճակից:

Եթե համակարգի պարամետրերը չեն փոխվում ժամանակի մեջ, բայց կա նյութի կամ էներգիայի հոսք՝ վիճակը կոչվում է **ստացիոնար**: Վիճակն անցումային է, եթե համակարգի հատկությունները փոխվում են ժամանակի մեջ:

3. Թերմոդինամիկական պրոցեսը համակարգի անցումն է մի հավասարակշռված վիճակից մյուսին: Պրոցեսները թերմոդինամիկական տեսակետից բաժանվում են երկու խմբի՝ **դարձելի և անդարձելի**: Պրոցեսը թերմոդինամիկորեն դարձելի է, եթե համակարգի վերադարձը վերջնական վիճակից ելայինի չի պահանջում էներգիայի ծախս դրսից, և համակարգը անցնում է նույն միջանկյալ հավասարակշռային վիճակներով ինչ և ուղիղ պրոցեսի ժամանակ: Անդարձելի պրոցեսներում միջանկյալ փուլերից թեկուզ մեկը հավասարակշռային չէ: Բոլոր իրական պրոցեսները թերմոդինամիկորեն անդարձելի են:

4. Թերմոդինամիկական ֆունկցիա (վիճակի ֆունկցիա): Դա ֆիզիկական մեծություն է, որի արժեքը ժամանակի տվյալ պահին որոշվում է համակարգի թերմոդինամիկական հատկություններով, անկախ այն բանից, թե ինչպես է այդ վիճակն իրականացվել:

5. Ջերմությունը և աշխատանքը հանդիսանում են համակարգի և միջավայրի միջև էներգիայի փոխանակման երկու հիմնական ձևեր:

Ջերմությունը ջերմաստիճանների (T_1 , T_2) տարբերությամբ պայմանավորված էներգիայի փոխանցումն է, որը մասնիկների քառսային ջերմային շարժման փոփոխության արդյունք է և նշանակվում է Q տառով: Q ջերմության քանակը համեմատական է համակարգի զանգվածին և ջերմաստիճանին (m , T):

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (1.1.)$$

որտեղ c -ն տեսակարար ջերմունակությունն է:

Աշխատանքը, դա էներգիայի փոխանակման այն ձևն է, որը տեղի է ունենում համակարգի մակրոսկոպիկ մասերի միմյանց նկատմամբ ուղղորդված տեղաշարժի արդյունքում: Համակարգում աշխատանք կարող է կատարվել ի հաշիվ նրա ունեցած էներգիայի պաշարի, այսպես կոչված, ներքին էներգիայի (U):

6. Ներքին էներգիան, դա համակարգը կազմող միկրոմասնիկների բոլոր տեսակի շարժումների (տատանողական, համընթաց, պտտողական և այլն) կինետիկական և դրանց փոխազդեցությունների պոտենցիալ էներգիաների հանրագումարն է, բացի համակարգի, իբրև ամբողջության, կինետիկական և պոտենցիալ էներգիաները: Դա նշանակում է, որ ներքին էներգիան կախված չէ նրանից, թե համակարգը դադարի կամ շարժման մեջ է: U -ի բացարձակ արժեքը որոշել հնարավոր չէ: Որոշվում է նրա փոփոխությունը (ΔU):

1.2. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը:

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը էներգիայի պահպանման օրենքն է ջերմային երևույթներով ուղեկցվող պրոցեսների համար: Այն ունի մի շարք համարժեք ձևակերպումներ:

Համաձայն առաջին օրենքի, ներքին էներգիան (U) վիճակի ֆունկցիա է, քանի որ նրա փոփոխությունը (ΔU) կախված է միայն այն բանից, թե ինչպիսին է համակարգի վիճակը պրոցեսի սկզբում և վերջում, կախված չէ նրա ընթացակուրսի եղանակներից, փուլերի թվից, ճանապարհից (նախապատմությունից): Ներքին էներգիան փոխվում է, երբ համակարգը շրջապատող միջավայրից կլանում կամ շրջապատ է առաքում էներգիա՝ ջերմության (Q) և աշխատանքի (A) ձևով կամ նյութի որոշ քանակի տեղափոխման հետևանքով: Առաջին օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունն է.

$$\Delta U = Q + A \quad (1.2.)$$

Դա նշանակում է, որ ΔU –ն հավասար է այն բոլոր էներգիաների հանրահաշվական գումարին, որոնցով համակարգը փոխանակվում է արտաքին միջավայրի հետ:

Համակարգի ներքին էներգիան կարող է աճել կամ նվազել, հետևաբար ΔU –ն կարող է ունենալ ինչպես դրական, այնպես էլ բացասական նշաններ: Նույնը վերաբերվում է Q -ին և A –ին: Ընդունված է դրական համարել համակարգի U –ի աճը, նրան հաղորդած Q -ն և արտաքին ուժերի դեմ համակարգի կատարած A -ն: Համապատասխանաբար U -ի նվազումը, համակարգի շրջապատին տված Q -ն և շրջապատի կատարած A -ն համակարգի նկատմամբ համարվում են բացասական:

Ընդունելով նշանների վերը նշած համակարգը, առաջին օրենքը ձևակերպվում է նաև այսպես.

համակարգին հաղորդված ջերմությունը ծախսվում է ներքին էներգիայի աճի և արտաքին ուժերի դեմ աշխատանք կատարելու վրա:

$$Q = \Delta U + A \quad (1.3)$$

Մեկուսացված համակարգի ընդհանուր էներգիան հաստատուն մեծություն է:

Առաջին կարգի հավերժական շարժիչ լինել չի կարող:

1.3. Համակարգի կատարած աշխատանքը իզոխոր, իզոթերմ, իզոբար պրոցեսներում

Քննարկենք իդեալական գազի իզոթերմ դարձելի ընդարձակումը ջերմություն կլանելիս: Հայտնի է, որ արտաքին ճնշման (P) դեմ S մակերեսով մխոցի տեղաշարժի (Δh) աշխատանքը (անտեսելով շփման ուժերը) որոշվում է $A = P \cdot S \cdot \Delta h$ բանաձևով: Քանի որ $S \cdot \Delta h = \Delta V$, հետևաբար $A = P \cdot \Delta V$: Անսահման փոքր տեղաշարժի դեպքում կատարվում է անսահման փոքր աշխատանք՝ $dA = P \cdot dV$:

Գումարային աշխատանքը որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{արտ}} dV \quad (1.4.)$$

Գնահատենք տարբեր պրոցեսներում կատարված աշխատանքը.

ա) իզոխոր պրոցես ($V = \text{const}$) $\Delta V = 0$, $A_V = 0$, $Q_V = \Delta U$: Ողջ ջերմությունը ծախսվում է ներքին էներգիայի մեծացման վրա:

բ) իզոթերմ պրոցես ($T = \text{const}$), $\Delta U = 0$, $Q_T = A_T$: Համակարգին հաղորդված ջերմությունը ծախսվում է միայն աշխատանք կատարելու վրա:

Փոփոխականներից մեկն արտահայտելով մյուսով՝ $P = \frac{nRT}{V}$,

(1.4) -ից կստացվի.

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT dV}{V} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.5)$$

գ) ադիաբատ պրոցես՝ $Q = 0$, $A = U_2 - U_1$: Աշխատանք կատարվում է ներքին էներգիային նվազման հաշվին:

դ) իզոբար պրոցես ($P = \text{const}$): (1.4)-ից կստանանք.

$$A_P = P_{\text{արտ}} \int_{V_1}^{V_2} dV = P \Delta V = P(V_2 - V_1) \quad (1.6.)$$

Համաձայն I օրենքի՝

$$Q_P = \Delta U + P \Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Թերմոդինամիկայում ($U + PV$) ֆունկցիան նշանակվում է H -ով և կոչվում է **էնթալպիա** .

$$H = U + PV$$

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.7.)$$

էնթալպիան համակարգի ներքին ջերմապարունակությունն է և տարբերվում է ներքին էներգիայից այն աշխատանքով, որն անհրաժեշտ է կատարել արտաքին հաստատուն ճնշումը հաղթահարելու համար: Քանի որ $PV = nRT$, ապա $H = U + nRT$: էնթալպիան ևս վիճակի ֆունկցիա է, որի բացարձակ արժեքը որոշել հնարավոր չէ, հաշվում են նրա փոփոխությունը (ΔH) համակարգը մեկ վիճակից մյուսին անցնելիս.

$$\Delta H = \Delta U + P_{\text{արտ.}} \cdot \Delta V = \Delta U + nRT:$$

Եթե ռեակցիան ընթանում է գազերի մոլերի թվի փոփոխմամբ, ապա $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT:$

Երբ $n=1$ մոլ. գազ, $\Delta H = \Delta U + 2,5$ կՋ/մոլ ($R=8,31$ Ջ/մոլ·K, $T=298$ K):

Պիմոդ և հեղուկ նյութերի համար ΔH -ի և ΔU -ի տարբերությունը փոքր է, քանի որ ծավալի փոփոխություն գրեթե չի լինում (1 մոլ հեղուկի համար $\Delta V \approx 0,1$ լ): Այդ պատճառով պիմոդ և հեղուկ նյութերի էնթալպիա և ներքին էներգիա մեծությունները նույնանում են: Նույնը վերաբերվում է կենսաբանական պրոցեսներին, քանի որ դրանք ընթանում են հեղուկ միջավայրում:

Օրինակ 1. 300K ջերմաստիճանում 15 մթն. ճնշման տակ գտնվող 0.85 մոլ գազը իզոթերմ ընդարձակվել է մինչև 1 մթն. ճնշում: Հաշվել կատարված աշխատանքը.

ա. դարձելի իզոթերմ պայմաններում,

բ. դարձելի իզոթերմ պայմաններում ($P_{\text{արտ.}}=1$ մթն):

Լուծում.

ա. $\Delta U = 0$, հետևաբար,

$$A_{\text{դարձ.}} = Q_T = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 0,85 \text{ մոլ} \cdot 8,31 \text{ Ջ/մոլ} \cdot 300\text{K} \cdot \ln \frac{15}{1} = 5749,6 \text{ Ջ}$$

բ. $A = P_{\text{արտ.}}(V_2 - V_1) = -P_2(V_2 - V_1) = nRT P_2 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) =$

$$= 0,85 \text{ մոլ} \cdot 8,31 \text{ Ջ/մոլ} \cdot \text{K} \cdot 101325 \text{ Գ/մ}^2 \left(\frac{1}{101325 \text{ Գ/մ}^2} - \frac{1}{15 \cdot 101325 \text{ Գ/մ}^2} \right) = 1978,9 \text{ Ջ}$$

Այսպիսով, դարձելի իզոթերմ պրոցեսի աշխատանքը (A_T) մեծ է իզոթերմ պրոցեսի աշխատանքից (A_P):

$$A_T > A_P$$

1.4. Քիմիական պրոցեսների ջերմային էֆեկտներ

Քիմիական պրոցեսներն ուղեկցվում են համակարգի կողմից էներգիայի կլանումով կամ անջատումով, ինչպես ջերմության ձևով, այնպես էլ էներգիայի այլ ձևերով (լուսային, ճառագայթային, ձայնային, մեխանիկական աշխատանքով):

Թերմոքիմիան քիմիական թերմոդինամիկայի այն բաժինն է, որն ուսումնասիրում է քիմիական պրոցեսներն ուղեկցող էներգետիկ էֆեկտները և նրանց կախվածությունը տարբեր ֆիզքիմիական գործոններից: **Տվյալ քիմիական ռեակցիայի ընթացքում անջատված (կամ կլանված) ջերմությունը անվանում են ռեակցիայի ջերմէֆեկտ:** Նրա մեծությունը կախված է 1) ռեակցիային մասնակցող նյութերի բնույթից, 2) քանակից, 3) ագրեգատային վիճակից, 4) ռեակցիայի

ընթանալու պայմաններից (T, P, V): Եթե ջերմեֆեկտը չափվել է P=101Պա և T=298 K և վերահաշվվել է 1մոլ նյութի համար (սովորաբար ռեակցիայի արգասիքի համար), այն կոչվում է ռեակցիայի **ստանդարտ ջերմեֆեկտ**: Եթե քիմիական ռեակցիայի հավասարման մեջ նշվում են ջերմությունը կամ որևէ այլ վիճակի ֆունկցիա և նյութերի ագրեգատային վիճակները, հավասարումը կոչվում է **ջերմաքիմիական**:

Իզոբար պրոցեսում ջերմեֆեկտը նույնանում է էնթալպիայի փոփոխության հետ. $Q_p = -\Delta H$:

Կենդանի օրգանիզմում ընթացող պրոցեսները գործնականորեն տեղի են ունենում իզոբար պայմաններում:

Այսպիսով՝ ըստ սխեմայի $Q_p = -\Delta H$ և $Q_v = -\Delta U$

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Քիմիական պրոցեսի ջերմեֆեկտը որոշվում է կալորիմետրիկ եղանակով համապատասխան սարքերում:

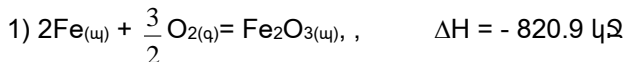
Չեսի օրենքը - Քիմիական ռեակցիայի ջերմեֆեկտը կախված է միայն ելանյութերի և վերջնանյութերի վիճակից ու տեսակից (քիմիական կազմ, ագրեգատային վիճակ, բյուրեղային ձևափոխություն) և կախված չէ ռեակցիայի ընթանալու ճանապարհից: Ռեակցիայի ընդհանուր ջերմեֆեկտը հավասար է առանձին փուլերի ջերմեֆեկտների հանրահաշվական գումարին: Չեսի օրենքը ճշմարիտ է միայն, երբ P և T կամ V և T հաստատուն են և հանդիսանում է թերմոդինամիկայի առաջին օրենքի մասնավոր դեպքը: Համաձայն առաջին օրենքի իզոբար պայմաններում համակարգին հաղորդված ջերմությունը բացարձակ արժեքով հավասար է ΔH -ին նշանով հակառակ.

$$Q_p = -\Delta H$$

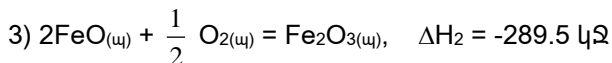
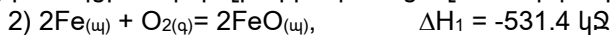
Սա նշանակում է, որ նշված պայմաններում Q-ն ձեռք է բերում վիճակի ֆունկցիայի հատկություն: Այս պնդումը Չեսի օրենքի էությունն է:

Չեսի օրենքը կարելի է ձևակերպել նաև այսպես. **իզոբար-իզոթերմ կամ իզոխոր-իզոթերմ հաստատուն պայմաններում քիմիական ռեակցիայի էնթալպիայի փոփոխությունը հաստատուն է և կախված չէ այն փուլերից, որոնց օգնությամբ իրականացվում է այդ փոփոխությունը:**

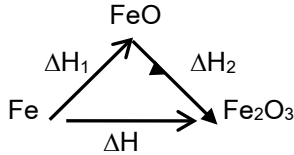
Օրինակ 2. Երկաթը թթվածնի հետ փոխազդելիս առաջացել է բարձրագույն օքսիդ.



Այդ ռեակցիան կարելի է իրականացնել նաև երկու փուլով.



Գումարելով (2) և (3) հավասարումները կստանանք (1) ջերմաքիմիական հավասարումը:



Բերված օրինակից, ինչպես նաև սխեմայից երևում է, որ

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -531.4 + (-289.5) = -820,9 \text{ կՋ:}$$

Չեսի օրենքը լայնորեն կիրառվում է բժշկության մեջ, այն ընկած է սննդամթերքների կալորիականության որոշման հիմքում: Կալորիմետրում որոշակի զանգվածով սննդանյութերի այրման ջերմությունը հավասար է այն գումարային էներգիային, որն անջատվում է օրգանիզմում կենսաքիմիական պրոցեսների ժամանակ, նույն զանգվածով սննդանյութերի օքսիդացումից: Չեսի օրենքից բխում են մի շարք կարևոր հետևություններ:

Չեստևություն 1. Նյութը առաջանալիս անջատվում (հազվադեպ կլանվում) է նույնքան ջերմություն, որքան կլանվում (հազվադեպ անջատվում) է նրա քայքայման ժամանակ: Քիմիական միացության քայքայման և առաջացման ջերմություններն իրենց բացարձակ արժեքներով հավասար են, իսկ նշանով հակառակ:

$$\Delta H_{\text{քայք.}} = -\Delta H_{\text{առաջ.}}, \quad \Delta H_{\text{քայք.}} + \Delta H_{\text{առաջ.}} = 0$$

Քիմիական միացության **առաջացման ջերմություն** (ΔH_f , formation) է կոչվում ջերմության այն քանակը, որն անջատվում է (հազվադեպ կլանվում) պարզ, ստանդարտ պայմաններում կայուն նյութերից 1 մոլ բարդ նյութի առաջացման ժամանակ:

Քիմիական միացության **քայքայման ջերմություն** է կոչվում ջերմության այն քանակը, որը կլանվում է (հազվադեպ անջատվում) ստանդարտ պայմաններում 1 մոլ բարդ նյութի քայքայման ժամանակ մինչև պարզ նյութեր:

Օրինակ 3. Ծծմբի այրման ժամանակ անջատվել է 73.48 կՋ ջերմություն և ստացվել է 16 գ SO_2 : Որոշել SO_2 -ի առաջացման ջերմությունը՝ ΔH_f° :

Լուծում.



$$16 \text{ SO}_2 \text{ ----- } (-73.48) \text{ կՋ}$$

$$64 \text{ SO}_2 \text{ ----- } \Delta H_f^\circ$$

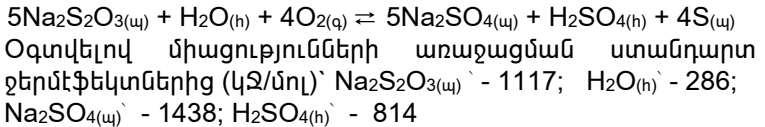
$$\Delta H_f^\circ = \frac{64 \cdot (-73.48)}{16} = -293,9 \text{ կՋ/մոլ}$$

$$\Delta H_{\text{քայք.}}^\circ = 293,9 \text{ կՋ/մոլ}$$

Ջեոստուրություն 2. Ռեակցիայի ջերմեֆեկտը հավասար է վերջնանյութերի առաջացման ջերմությունների գումարից հանած ելանյութերի առաջացման ջերմությունների գումարը՝ հաշվի առնելով ստեխիոմետրիկ գործակիցները:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f(\text{վերջ})} - \sum \Delta H_{f(\text{ել})} \quad (1.8.)$$

Օրինակ 4. Որոշել *Thiobacillus thioparus* բակտերիայում ընթացող ռեակցիայի ստանդարտ ջերմային էֆեկտը.



Լուծում. $\Delta H = 5(-1438) + (-814) - 5(-1117) - (-286) =$
 $= -7190 - 814 + 5585 + 286 = -2133$ կՋ

Ստանդարտ պայմաններում կայուն վիճակում գտնվող պարզ նյութերի առաջացման ջերմություններն ընդունվում են հավասար զրոյի: Եթե պարզ նյութերը ստանդարտ պայմաններում անկայուն են, ապա $\Delta H_f \neq 0$: Օրինակ, կարմիր ֆոսֆորի առաջացման ջերմությունը հավասար է՝ $\Delta H_f^0(\text{կարմիր}) = -17.38$ կՋ/մոլ

Շատ նյութերի, հատկապես օրգանական միացությունների առաջացումը հնարավոր չէ իրականացնել պարզ նյութերից, հետևաբար հնարավոր չէ որոշել ΔH_f^0 -ը: Սակայն հնարավոր է իրականացնել նրանց լրիվ այրման ռեակցիաները:

Այրման ջերմություն է կոչվում ջերմության այն քանակը, որն անջատվում է մեկ մոլ նյութը այրելիս (մինչև բարձրագույն օքսիդներ): Եթե հայտնի են ռեակցիային մասնակցող նյութերի այրման ջերմությունները, կարելի է հաշվել ռեակցիայի ջերմեֆեկտը:

Ջեոստուրություն 3. Ռեակցիայի ջերմեֆեկտը հավասար է ելանյութերի այրման ջերմությունների գումարից հանած վերջնանյութերի այրման ջերմությունների գումարը, հաշվի առնելով ստեխիոմետրիկ գործակիցները:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{այր}(\text{ել})} - \sum \Delta H_{\text{այր}(\text{վերջ})} \quad (1.9.)$$

Օրինակ 5. Հաշվել CH_3OH -ի առաջացման ջերմությունը, եթե հայտնի է, որ

$$\Delta H_{\text{այր}(\text{C})} = -393,5 \text{ կՋ/մոլ}, \quad \Delta H_{\text{այր}(\text{H}_2)} = -286 \text{ կՋ/մոլ}$$

$$\Delta H_{\text{այր}(\text{CH}_3\text{OH})} = -715,52 \text{ կՋ/մոլ}$$

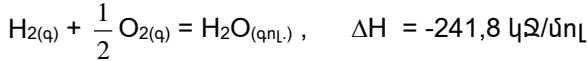
Լուծում: $\text{C}(\text{այ}) + 2\text{H}_2(\text{գ}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{գ}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{գ})$

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta H_{\text{այր}(\text{C})} + 2\Delta H_{\text{այր}(\text{H}_2)} - \Delta H_{\text{այր}(\text{CH}_3\text{OH})} =$$

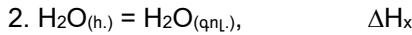
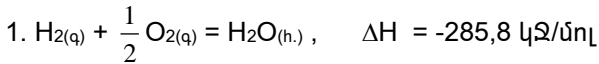
$$= -393,5 + 2 \cdot (-286) - (-715,52) = -249,98 \text{ կՋ/մոլ}$$

Օրինակ 6. Որոշել մեկ մոլ ջրի գոլորշագոյացման ջերմությունը, եթե հայտնի է, որ 25°C -ում հեղուկ ջրի $\Delta H_f = -285 \text{ կՋ}$, իսկ ջրային գոլորշու՝ $\Delta H_f = -241,8 \text{ կՋ}$:

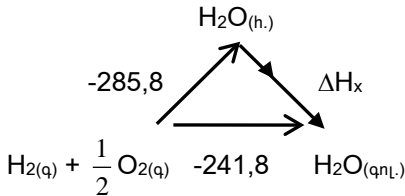
Լուծում: Գոլորշագոյացման ջերմությունը ($\Delta H_{գոլ.}$) մեկ մոլ նյութը հեղուկ վիճակից գազայինի փոխարկման պրոցեսի էնթալպիայի փոփոխությունն է (այդ նյութի եռման կետում), այն դրական մեծություն է: Ջրային գոլորշու ստացումը իրականացվում է մեկ փուլով.



կամ երկու փուլով.



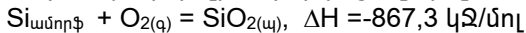
Ինչպես երևում է սխեմայից («Ջեսի եռանկյուն»).



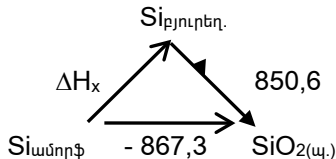
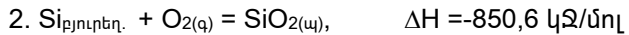
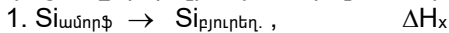
$$\Delta H_x = -241,8 - (-285,8) = 44 \text{ կՋ/մոլ}$$

Օրինակ 7. Հաշվել $\text{Si}_{\text{ամորֆ}} \rightarrow \text{Si}_{\text{բյուրեղ.}}$ փոխարկման ջերմությունը ($\Delta H_{\text{փոխ.}}$), եթե այդ ձևափոխությունների այրման ջերմությունները համապատասխանաբար կազմում են $-867,3 \text{ կՋ}$ և $-850,6 \text{ կՋ}$:

Լուծում: Ամորֆ Si միանգամայն կարելի է օքսիդացնել մինչև SiO_2 :



Օքսիդացումը կարելի է կատարել նաև երկու փուլով.



$$\Delta H_x = -867,3 - (-850,6) = -16,7 \text{ կՋ/մոլ}$$

Ջերմության այն քանակը, որն անջատվում կամ կլանվում է մեկ մոլ նյութը լրիվ սովատացման համար բավարար քանակով լուծիչում լուծելիս, կոչվում է լուծման ջերմություն (լուծիչի հետագա ավելացումը նկատելի լրացուցիչ ջերմեֆեկտներ չի առաջացնում):

$$\Delta H_{\text{լուծ.}} = \Delta H_{\text{ֆ.փ.}} + \Delta H_{\text{սուլ.}}$$

$\Delta H_{\text{ֆ.փ.}}$ (ֆազային փոխարկում) պինդ նյութի բյուրեղավանդակի քայքայման և լուծված նյութի մասնիկների լուծիչի ծավալում բաշխման պրոցեսների ջերմէֆեկտն է, այն դրական է ($\Delta H_{\text{ֆ.փ.}} > 0$), քանի որ բյուրեղավանդակի քայքայումը, և լուծված նյութի դիֆուզիան լուծիչի ծավալում ուղեկցվում են էներգիայի ծախսով: $\Delta H_{\text{սուլ.}}$ պայմանավորված է լուծված նյութի և լուծիչի քիմիական փոխազդեցությամբ և սուլվատների (երբ լուծիչը ջուրն է՝ հիդրատների) առաջացմամբ, այն միշտ բացասական է ($\Delta H_{\text{սուլ.}} < 0$):

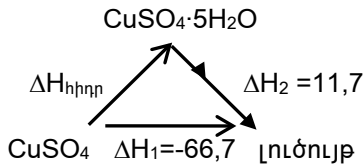
Ընդհանրապես $\Delta H_{\text{լուծ.}}$ իր բացարձակ մեծությամբ և նշանով կախված է նրանից, թե այդ երկու գումարելիներից ո՞րն է մեծ: Երբ լուծվում են գազեր, հեղուկներ և հեշտ սուլվատացող (հիդրատացող) պինդ նյութեր, $\Delta H_{\text{լուծ.}} < 0$ (էկզոթերմ): Պինդ, վատ սուլվատացող նյութերի կամ այնպիսի նյութերի, որոնք մինչև լուծվելը սուլվատներ են (հիդրատներ)՝ $\Delta H_{\text{լուծ.}} > 0$ (էնդոթերմ):

Օրինակ 8. Հաշվել $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ անցման ջերմությունը ($\Delta H_{\text{հիդր.}}$), եթե CuSO_4 և $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ լուծման ΔH -երը համապատասխանաբար հավասար են՝

$$\Delta H_1 = -66,7 \text{ և } \Delta H_2 = 11,7 \text{ կՋ/մոլ:}$$

$$\Delta H_{\text{հիդր.}} = -66,7 - 11,7 = -78,4 \text{ կՋ/մոլ:}$$

Լուծում: Ինչպես երևում է «Հեսի եռանկյունուց».



Չեզոքացման ջերմությունը ($\Delta H_{\text{չեզ.}}$) ջերմության այն քանակն է, որն անջատվում է թթվի համարժեք (էկվիվալենտ) 1 մոլը հիմքի համարժեք 1 մոլով չեզոքացնելիս: Երբ փոխազդում են միափոքն ուժեղ թթուն և միաթթուն ուժեղ հիմքը, $\Delta H_{\text{չեզ.}}$ հաստատուն է:



Եթե չեզոքացման ռեակցիային մասնակցող էլեկտրոլիտներից թթուն կամ հիմքը թույլ են, ապա $\Delta H_{\text{չեզ.}}$ փոքր է նշված սահմանային արժեքից, քանի որ ջերմության մի մասը ծախսվում է թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցիացման համար:

1.4.1. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ 1. Չեզոքացման ռեակցիայի ջերմէֆեկտի (էնթալպիայի) որոշումը ($\Delta H_{\text{չեզ.}}$): Կալորիմետրի ներքին չոր անոթի մեջ լցնել 25 մլ 1Մ նատրիումի կամ կալիումի հիդրօքսիդի լուծույթ, լուծույթի մեջ ընկղմել $0,1^\circ$ ճշտությամբ ունեցող ջերմաչափ (առանց անոթի հատակին հպելու) և չափել լուծույթի ջերմաստիճանը՝ t_1 : Ոչ մեծ բաժակի մեջ լցնել 25 մլ 1Մ կոնցենտրացիայի աղաթթու և չափել նրա ջերմաստիճանը: Ապակյա ձագարի միջոցով թթվի լուծույթը զգուշորեն, արագ ավելացնել հիմքի լուծույթին և խառնիչով խառնելով հետևել ջերմաստիճանի փոփոխությանը: Գրանցել ջերմաչափի առավելագույն ցուցմունքը (t_2):

Փորձի տվյալները և հաշվումները:

Լուծույթի սկզբնական ջերմաստիճանը՝ $t_1 = \dots^\circ\text{C}$,

Լուծույթի ամենաբարձր ջերմաստիճանը՝ $t_2 = \dots^\circ\text{C}$,

Լուծույթի ընդհանուր զանգվածը m

Փորձի տվյալների հիման վրա կատարել հաշվումները:

1. Որոշել անջատված ջերմության քանակը $Q = cm\Delta t$ բանաձևով (1.1.), որտեղ c -ն լուծույթի տեսակարար ջերմունակությունն է, որն ընդունվում է հավասար ջրի տեսակարար ջերմունակությանը (4,2 կջ/կգ.աստ.), $m = 0,05$ կգ (քանի որ լուծույթները մոտր են, խտություններն ընդունվում են հավասար ջրի խտությանը՝ 1գ/մլ), $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$Q = 4,2 \cdot 0,05 \cdot (t_2 - t_1) \text{ կջ}$$

2. Հաշվել $\text{H}^+_{(\text{L-Ք})} + \text{OH}^-_{(\text{L-Ք})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{L-Ք})}$ չեզոքացման ռեակցիայի արդյունքում գոյացած ջրի մոլերի թիվը և Q -ն վերահաշվել մեկ մոլ ջրի համար:

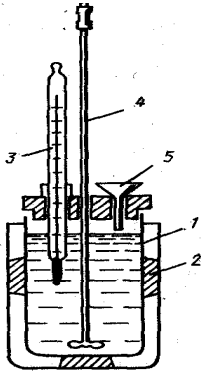
25 մլ 1Մ HCl պարունակում է 0.025 մոլ H^+ և գոյանում է 0.025

մոլ H_2O : Քանի որ $\Delta H = -Q$, ապա $\Delta H = \frac{Q}{n}$, $\Delta H = \frac{-Q}{0,025}$ կջ/մոլ,

3. Որոշել փորձի հարաբերական սխալը (%):

$$\text{Հ.Ս. \%} = \frac{\Delta H_{\text{տես.}} - \Delta H_{\text{Փորձ}}}{\Delta H_{\text{տես.}}} \cdot 100\%$$

որտեղ՝ $\Delta H_{\text{տես.}}$ ռեակցիայի էնթալպիայի փոփոխության տեսական արժեքն է և հավասար է 56,8 կջ/մոլ, իսկ $\Delta H_{\text{Փորձ}}$ ՝ փորձով որոշվածը:



Նկ.1.1. Պարզեցված կալորիմետր

- 1- ներքին անոթ
- 2.- արտաքին անոթ
- 3.- ջերմաչափ
4. - խառնիչ
5. – ձագար

Փորձ 2. Հիդրատացման էնթալպիայի (ջերմէֆեկտի) որոշումը

Հիդրատացման էնթալպիան ($\Delta H_{\text{հիդր.}}$) անմիջական փորձով որոշել հնարավոր չէ: Անհրաժեշտ է կատարել երկու փորձ՝ որոշել անջուր աղի լուծման էնթալպիան (ΔH) և բյուրեղահիդրատի լուծման էնթալպիան (ΔH_1):

1. փորձ: Անջուր աղի էնթալպիայի (ΔH) որոշումը: Փորձի համար օգտագործել ջրում լուծվող այնպիսի աղեր, որոնց լուծման ջերմությունները բացարձակ արժեքով մեծ են 20 կՋ/մոլ-ից: Օրինակ՝ NaNO_3 , NH_4NO_3 , KNO_3 , Na_2CO_3 , CuSO_4 և այլն: Ավելի փոքր լուծման ջերմություն ունեցող աղերի օգտագործումը ցանկալի չէ, քանի որ պարզեցված կալորիմետրով աշխատելիս փորձի սխալը կլինի մեծ: Տեխնաքիմիական կշեռքով մոմաթղթի վրա կշռել 3գ աղ (նշվածներից որևէ մեկը): Պիպետով չափել 25 մլ թորած ջուր, լցնել կալորիմետրի ներքին անոթի մեջ: Ջրի մեջ ընկղմել ջերմաչափը (առանց անոթի հատակին հպելու) և չափել կալորիմետրում եղած ջրի ջերմաստիճանը 0.1° ճշտությամբ: Մոմաթղթից պատրաստել ձագար, տեղադրել այն խցանի դատարկ անցքում. կշռված աղը նրա միջով զգուշորեն լցնել անոթի մեջ և ապա անցքը փակել խցանով: Լուծույթը խառնելով, հետևել ջերմաստիճանի փոփոխությանը:

2 փորձ: Բյուրեղահիդրատի լուծման էնթալպիայի (ΔH_1) որոշումը: Վերը նշված հաջորդականությամբ փորձը կրկնել բյուրեղահիդրատի համար: Փորձի համար կշռել 5գ բյուրեղահիդրատ (ընտրված աղի բյուրեղահիդրատը):

Առաջին և երկրորդ փորձում համապատասխանաբար գրանցել ամենաբարձր կամ ամենացածր ջերմաստիճանը:

Փորձի տվյալները և հաշվարկները:

Ջրի սկզբնական ջերմաստիճանը կալորիմետրում $t_1 = \dots ^\circ\text{C}$

Լուծույթի էքստրեմալ ջերմաստիճանը կալորիմետրում $t_2 = \dots ^\circ\text{C}$

Կալորիմետրում եղած ջրի զանգվածը (այն հավասար է վերցրած ջրի ծավալին)՝ $m_{ջուր} \dots = \dots q$

Լուծված աղի զանգվածը՝ $m_{աղ} \dots = \dots q$

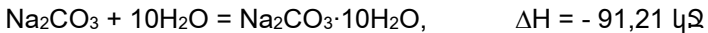
Այս տվյալների հիման վրա կատարել հետևյալ հաշվումները.

1. Գիտենալով, որ լուծույթի զանգվածը հավասար է ջրի և աղի զանգվածների գումարին ($m_{ջուր} + m_{աղ}$) և լուծույթի ջերմունակությունը ընդունելով հավասար ջրի ջերմունակությանը՝ 4,19 Ջ/գ.աստ., իսկ խտությունը՝ ջրի խտությանը (1գ/մլ), հաշվել աղի լուծման ջերմությունը 1 մոլի համար հետևյալ բանաձևով.

$$\Delta H = \frac{c \cdot (m_{ջուր} + m_{աղ}) \cdot \Delta t \cdot M}{m_{աղ} \cdot 1000} \text{ կՋ/մոլ}$$

որտեղ՝ M -ը տվյալ աղի մոլային զանգվածն է, $\Delta t = t_2 - t_1$:

Անջուր աղի լուծման ժամանակ տեղի է ունենում հիդրատացում և ստացված բյուրեղահիդրատի լուծում ջրի մեջ: Օրինակ Na_2CO_3 -ի համար այդ պրոցեսներն արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով.



Այդ իսկ պատճառով անջուր աղի լուծման էնթալպիան (ΔH) հավասար է անջուր աղի հիդրատացման էնթալպիայի ($\Delta H_{\text{հիդր.}}$) և գոյացած բյուրեղահիդրատի լուծման էնթալպիայի (ΔH_1) հանրահաշվական գումարին.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{հիդր.}}$$

$$\Delta H_{\text{հիդր.}} = \Delta H - \Delta H_1$$

2. $\Delta H_{\text{հիդր.}}$ -ի փորձնական և տեսական արժեքների հիման վրա հաշվել հարաբերական սխալը (անհրաժեշտ տվյալները վերցնել աղյուսակից):

1.5. Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը: Էնտրոպիա:

Բնության մեջ մեծ թվով պրոցեսներ առանց արտաքին ազդեցության ինքնաբերաբար են ընթանում միայն որոշակի ուղղությամբ: Ձուրը հոսում է վերևից ներքև, ջերմությունը տաք մարմնից փոխանցվում է սառնին: Ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսները տարբերվում են մյուսներից իրենց ոչ դարձելի բնույթով: Յուրաքանչյուր այդպիսի պրոցես կարելի է օգտագործել օգտակար աշխատանք կատարելու համար: Բոլոր ռեալ պրոցեսները անդարձելի են: Անդարձելի են կոչվում այն թերմոդինամիկական պրոցեսները, որոնց դեպքում համակարգի վերադարձը ելային վիճակի հնարավոր է միայն արտաքինից էներգիա ծախ-

սելու դեպքում: Անդարձելի պրոցեսները բնութագրվում են էներգիայի մի մասի փոխարկումով ջերմության, ընդ որում որքան մեծ է այդ մասը, այնքան ավելի անդարձելի է տվյալ պրոցեսը: Քանի որ պրոցեսը ընթանալու ժամանակ տեղի է ունենում էներգիայի կորուստ ջերմության ձևով, այն աշխատանքը, որը կատարվում է համակարգի կողմից ինքնաբերաբար պրոցեսի ժամանակ ավելի փոքր է, քան այն աշխատանքը, որը պետք է ծախսել համակարգը ելային վիճակի բերելու համար: Թերմոդինամիկան դիտարկում է և դարձելի պրոցեսները, այսինքն այն պրոցեսները, որոնք ընթանում են երկու ուղղություններով՝ համակարգի վրա ազդող ուժերի անսահման փոքր փոփոխությունների դեպքում, երբ կարելի է ընդունել, որ երկու ուղղությամբ էլ չի փոխվում համակարգի աշխատունակությունը: Թերմոդինամիկորեն դարձելի է այն պրոցեսը, որն իրականացվում է անվերջ դանդաղ: Իզոթերմ դարձելի պրոցեսի ժամանակ համակարգի կորցրած էներգիան հավասար է նրա շրջապատող միջավայրից ձեռք բերած էներգիային: Դարձելի պրոցեսի իրականացման ժամանակ էներգիայի ցրում ջերմության ձևով տեղի չի ունենում: Բնության մեջ տեղի ունեցող պրոցեսներից ոչ մեկը, ներառյալ մարդու արտադրական գործունեության հետ կապված պրոցեսները, թերմոդինամիկական իմաստով դարձելի չեն: Իրական պրոցեսները միայն կարելի է մոտեցնել դարձելի պրոցեսի ընթանալու պայմաններին՝ նվազագույնի հասցնելով կորուստները, պրոցեսն իրականացնելով հավասարակշռային վիճակի մոտ: Թերմոդինամիկորեն դարձելի պրոցեսն իդեալական է և գործնականում անիրագործելի: Դարձելի (հավասարակշռային) պրոցեսի ժամանակ համակարգը կատարում է առավելագույն օգտակար աշխատանք: Որոշելով աշխատանքի մեծությունը իրական պրոցեսի ժամանակ և համեմատելով այն դարձելի պրոցեսի աշխատանքի հետ՝ կարելի է դատել պրոցեսի արդյունավետության մասին:

Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը պատկերացում է տալիս համակարգում էերգետիկ փոփոխությունների մասին՝ ջերմության և աշխատանքի ձևով, թույլ է տալիս քանակապես հաշվել համակարգի էներգետիկ փոփոխությունները, սակայն հնարավորություն չի տալիս որոշել պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթացքի սկզբունքային հնարավորությունը և ուղղությունը, պարզել, որո՞նք են պրոցեսի ընթանալու իրական սահմանները, ո՞րն է համակարգի ռեակցիոնունակության և պրոցեսի ընթանալու հնարավորության քանակական չափանիշը: Այդ հարցերին պատասխանելու համար մտցվում է ևս մեկ թերմոդինամիկական ֆունկցիա՝ **էնտրոպիա**:

Թոմսոնը (1853թ.), հետո Բերտլոն (1867թ.) արտահայտեցին այն միտքը, որ ինքնաբերաբար ընթանում են միայն էկզոթերմ ռեակցիաները: Ըստ Բերտլոյի՝ նյութերի քիմիական խնամակցության չափը ռեակցիայի ջերմէֆեկտն (ΔH) է: Իրոք, ինքնաբերաբար ընթացող ռեակցիաների մեծ մասն էկզոթերմ են, ընդ որում, որքան մեծ է անջատված ջերմության քանակը, այնքան ավելի բուռն են ընթանում այդ

ռեակցիաները: Բնության մեջ բոլոր նյութական համակարգերը հակված են նվազագույնի հասցնել իրենց ներքին էներգիան: Սակայն հայտնի են նաև ջերմության կլանումով ինքնաբերաբար ընթացող պրոցեսներ, օրինակ՝ որոշ աղերի (NH_4CNS , NH_4NO_3 , KMnO_4 , KNO_3 , AgNO_3 և այլն) լուծումը ջրում կամ սովորական ջերմաստիճանում H_2CO_3 -ի քայքայումը, ջրի գոլորշիացումը: Հետևաբար, ներքին էներգիայի պաշարը նվազագույնի հասցնելու ձգտումը պրոցեսի ընթանալու միակ շարժիչ ուժը չէ: Մյուս շարժիչ ուժը համակարգի ձգտումն է հասնելու առավելագույն անկարգավորվածության, որը ցանկացած համակարգի համար ամենահավանական վիճակն է: Բնության մեջ բոլոր համակարգերը ձգտում են ամենամեծ մոլեկուլային անկարգավորվածության, ջերմաստիճանների, ճնշումների, կոնցենտրացիաների հավասարեցման:

Ցանկացած համակարգի վիճակը կարելի է բնութագրել երկակի.

1. Նշել անմիջականորեն չափելի հատկություններ (T,P,V)՝ մակրովիճակի բնութագրերը,

2. Նշել յուրաքանչյուր մասնիկի ակնթարթային բնութագրերը (տեղաշարժման արագությունը, ուղղությունը, կոորդինատները և այլն)՝ միկրովիճակների բնութագրերը:

Միկրովիճակների թիվը, որոնցով իրականացվում է տվյալ մակրովիճակը, կոչվում է թերմոդինամիկական հավանականություն (W): W-ն վիթխարի թիվ է, քանի որ ցանկացած մակրոհամակարգ պարունակում է հսկայական թվով մասնիկներ, որոնց կոորդինատները շարժման ընթացքում անընդհատ փոփոխվում են: W-ի այդպիսի հսկայական մեծությունից օգտվելը հարմար չէ: Այդ պատճառով մտցվել է մի նոր ֆունկցիա՝ **էնտրոպիա (S)** (հուն. էն-ներս, տրոպ-փոփոխություն), որն ուղիղ համեմատական է համակարգի տվյալ վիճակում գտնվելու թերմոդինամիկական հավանականության բնական լոգարիթմին: Բոլցմանի հավասարումը կապ է հաստատում էնտրոպիայի և համակարգի վիճակի հավանականության՝ W-ի միջև՝

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W \quad (1.10.)$$

(1.10.) էնտրոպիայի վիճակագրական որոշման հավասարումն է: S –ի չափողականությունն է՝ Ջ/մոլ.K:

էնտրոպիայի փոփոխությունը հավասար է.

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

որտեղ W_1 և W_2 համակարգի թերմոդինամիկական հավանականություններն են համապատասխան վիճակներում:

Անկարգավորվածությունը մեծացնող բոլոր փոփոխությունների (տաքացում, հալում, գոլորշիացում) արդյունքում էնտրոպիան մեծանում է $\Delta S > 0$: II-րդ օրենքի համաձայն էնտրոպիան վիճակի ֆունկցիա է, որի փոփոխությունը հավասար է համակարգի կողմից դարձելիորեն

կլանված կամ անջատված ջերմության քանակին բաժանած այն բացարձակ ջերմաստիճանի վրա, որում տեղի է ունենում այդ պրոցեսը (1.2.):

Ղարձելի իզոթերմ պրոցեսի $\Delta S = \frac{Q_T}{T}$ (ΔS –ի թերմոդինամիկական որոշման հավասարումն է):

Անղարձելի պրոցեսի $\Delta S > \frac{Q_T}{T}$: Մեկուսացված համակարգում $Q=0$ և $\Delta S > 0$ (անղարձելի պրոսես) կամ $\Delta S = 0$ (ղարձելի պրոցես): ΔS –ը այն ջերմային էներգիան է, որն օգտակար աշխատանքի չի փոխարկվում:

Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը ունի ևս մի քանի սահմանումներ, որոնք համարժեք են և բխում են միմյանցից.

- մեկուսացած համակարգում ընթանում են միայն այն պրոցեսները, որոնք ուղեկցվում են էնտրոպիայի աճով,
- հնարավոր չէ ջերմությունը սառը մարմնից փոխանցել ավելի տաքին առանց աշխատանք կատարելու (Կլաուզիուս),
- յուրաքանչյուր համակարգ ինքնաբերաբար փոխվում է այն ուղղությամբ, որն ավելի հավանական է (Լյուիս),
- հնարավոր չէ պատրաստել այնպիսի մեքենա, որն ամբողջ ջերմությունը վերածի աշխատանքի առանց շրջապատող միջավայրում փոփոխություններ առաջացնելու (Պլանկ):

էնտրոպիայի թերմոդինամիկական որոշումը տարբեր պրոցեսներում:

1. քիմիական ռեակցիայի ΔS –ը հաշվում են համաձայն Չեսի օրենքի, քանի որ S –ը վիճակի ֆունկցիա է:

$$\Delta S = \sum S^{\circ}_{\text{վերջն.}} - \sum S^{\circ}_{\text{եկան-ք.}} \quad (1.11)$$

որտեղ S° նյութերի ստանդարտ առաջացման էնտրոպիաների բացարձակ արժեքներն են:

2. Իդեալական գազի ղարձելի իզոթերմ ընդարձակման աշխատանքը հավասար է՝

$$A_T = Q_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta S = \frac{Q_T}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. Աղերի լուծման պրոցեսի ΔS –ը որոշում են հետևյալ հավասարումով.

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

որտեղ W_2 –ը լուծույթի, W_1 –ը լուծիչի թերմոդինամիկական հավանականություններն են:

Երկրորդ օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունից հետևում է.

$$\Delta S = \frac{Q_T}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Անհրաժեշտ է նշել, որ դարձելի պրոցեսներում համակարգը ծախսելով նվազագույն ջերմություն կատարում է առավելագույն աշխատանք A_{\max} , իսկ պրոցեսի օգտակար գործողության գործակիցը հավասար է՝

$$\eta_{\max} = \frac{A_{\max}}{\Delta U} = 1 - \frac{Q_{\min}}{\Delta U} \quad (1.12)$$

Անդարձելի պրոցեսներում կատարված աշխատանքը փոքր է A_{\max} ,

$$\Delta S_{\text{անդարձ}} > \frac{Q_{\text{անդարձ}}}{T}$$

Բնության մեջ տեղի ունեցող բոլոր ռեալ պրոցեսներն անդարձելի են:

Ի՞նչպես կարելի է ըստ ΔS արժեքի կանխորոշել ինչ-որ պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթանալու հնարավորությունը: Դիտարկենք երկու հավասար ծավալներով անոթներից բաղկացած համակարգ, որոնք իրար հետ միացված են խողովակով: Ենթադրենք այդ անոթներում նույն մոլային զանգվածներով միմյանց հետ չռեակցող գազեր են՝ N_2, CO : Ծորակը բացելուն պես տեղի է ունենում այդ գազերի ինքնաբերաբար խառնում դիֆուզիայի հետևանքով: Գործում է անկարգավորվածության մեծացման ձգտման մեխանիզմը: Այս օրինակում գազերի ինքնաբերաբար խառնման պրոցեսը տեղի կունենա առանց էներգետիկ փոփոխությունների: Գունարային էնթալպիան խառնումից առաջ և հետո նույնն է: Բայց խառնումը բերում է էներգիայի ավելի քստալին բաշխման: Խառնված գազերի իրարից անջատման (հակառակ) պրոցեսը ինքնաբերաբար տեղի չի ունենա, այն կիրականացվի միայն դրսից աշխատանք կատարելու դեպքում:

Այսպիսով, եթե ինչ-որ պրոցեսի ընթացքը բերում է մեկուսացված համակարգի անկարգավորվածության մեծացման, հետևաբար էնտրոպիայի մեծացման, դա նշանակում է, որ տեղի է ունենում համակարգում պարփակված էներգիայի պաշարի արժեզրկում, ընդ-որում որքան մեծ է էնտրոպիան, այնքան ավելի արժեզրկված է այդ էներգիան:

Էնտրոպիան բնութագրում է համակարգի ունեցած էներգիայի հարաբերական արժեքավորությունը: Եթե մեծանում է մեկուսացված համակարգի էնտրոպիան, դա նշանակում է, որ չնայած էներգիայի ընդհանուր պաշարը չի փոխվել, փոքրացել են նրա գործնական օգտագործման հնարավորությունները, նրա հիման վրա աշխատանք կատարելու հնարավորությունը:

Էնտրոպիան ֆիզիկաքիմիական փոխարկումների թերմոդինամիկական անդարձելիության չափն է: Որքան մեծ է ΔS –ը, այնքան անդարձելի է տվյալ պրոցեսը:

Էնտրոպիան բնութագրում է համակարգի անկարգավորվածության և վիճակի հավանականության չափը:

1.6. Էնտրոպիայի կախվածությունը տարբեր գործոններից

1. Համակարգի էնտրոպիան միշտ աճում է ջերմաստիճանի աճի հետ, քանի որ մեծանում է նրա անկարգավորվածությունը: Եթե $T_2 > T_1$, ապա $S_2 > S_1$:

Բացարձակ զրո ջերմաստիճանում (-273 K) իդեալական բյուրեղում բոլոր մասնիկների շարժումները դադարում են (իդեալական բյուրեղ) և տվյալ մակրովիճակը իրականացվում է մեկ միկրովիճակով ($W = 1$):

$$S = \frac{R}{N_A} \ln 1 = 0 \quad (1.13)$$

Իդեալական բյուրեղի վիճակում գտնվող մաքուր նյութերի էնտրոպիան բացարձակ զրո աստիճանում հավասար է զրոյի (թերմոդինամիկայի 3-րդ օրենք):

2. Նյութը բյուրեղային վիճակից ամորֆ վիճակի անցնելիս, էնտրոպիան մեծանում է՝ $S_{\text{բյուրեղ}} < S_{\text{ամորֆ}}$:

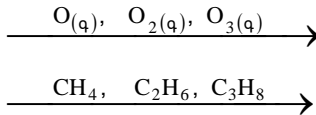
Էնտրոպիայի մեծացումը ավելի նշանակալից է, երբ նյութը պինդ (բյուրեղային կամ ամորֆ) վիճակից անցնում է հեղուկ կամ գազային վիճակի՝ $S_{\text{բյուրեղ}} < S_{\text{հեղուկ}} < S_{\text{գազ}}$:

3. Եթե նյութի պինդ վիճակը իրականացվում է տարբեր բյուրեղային ձևափոխություններով, ապա ավելի կարճր կառուցվածքին համապատասխանում է էնտրոպիայի ավելի փոքր արժեք: Այսպես, ալմաստի էնտրոպիան 2.4 անգամ փոքր է գրաֆիտի էնտրոպիայից:

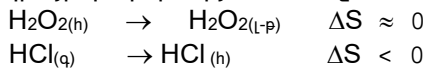
$$S_{\text{ալ}} < S_{\text{գրաֆ}}$$

4. Ճնշման մեծացումը (ծավալի կրճատում) համակարգի էնտրոպիան փոքրացնում է:

5. Մոլեկուլի բարդացումը ատոմների թվի շատացման հաշվին (կառուցվածքի բարդացում) բերում է էնտրոպիայի աճի.

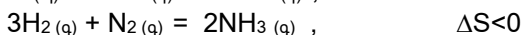
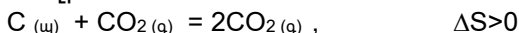


6. Պինդ նյութերի լուծման պրոցեսը միշտ ուղեկցվում է համակարգի էնտրոպիայի աճով: Բյուրեղավանդակի քայքայման հետևանքով լուծվող նյութի մասնիկները բաշխվում են լուծիչի անհամեմատ ավելի մեծ ծավալում և մեծանում է համակարգի անկարգավորվածությունը՝ թերմոդինամիկական հավանականությունը: Գազային նյութերը հեղուկում լուծելիս էնտրոպիան նշանակալից փոքրանում է, քանի որ գազը լուծվում է հեղուկ ֆազի անհամեմատ փոքր ծավալում: Հեղուկը հեղուկում լուծելիս էնտրոպիայի փոփոխությունն աննշան է:



Էնտրոպիայի փոփոխության հաշվարկի օրինակներ:

Օրինակ 9. Հոնոգեն և հետերոգեն համակարգերում էնտրոպիայի փոփոխությունն էական է, երբ ռեակցիային մասնակցում են գազային նյութեր: Գազի մոլերի թվի մեծանալիս՝ $\Delta S > 0$, փոքրանալիս՝ $\Delta S < 0$:

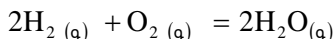


Օրինակ 10. Հաշվել 2 մոլ ջրածնի (գազ) լրիվ այրման ռեակցիայի ΔS^0 –ը 25°C–ում ըստ հետևյալ տվյալների՝

$$S_{H_2(g)}^0 = 131 \text{ Ջ/Կ}\cdot\text{մոլ}, \quad S_{O_2(g)}^0 = 205 \text{ Ջ/Կ}\cdot\text{մոլ},$$

$$S_{H_2O(g)}^0 = 189 \text{ Ջ/Կ}\cdot\text{մոլ}:$$

Լուծում.



$$\Delta S^0 = 2S_{H_2O(g)}^0 - 2S_{H_2(g)}^0 - 2S_{O_2(g)}^0 = 2 \cdot 189 - 2 \cdot 131 - 205 = -89 \text{ Ջ/Կ}\cdot\text{մոլ}$$

Օրինակ 11. Վերադառնանք օրինակ 1-ին և յուրաքանչյուր դեպքի համար հաշվենք ΔS :

Լուծում.

$$a) \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,3 \cdot 0,85 \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \frac{15}{1} = 19,16 \text{ Ջ/Կ}$$

$$\text{կամ } \Delta S = \frac{Q_{T_{\text{արմ}}}}{T} = \frac{5749,6}{300} = 19,16 \text{ Ջ/Կ}$$

$$բ) \quad \Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,3 \cdot 0,85 \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \frac{15}{1} = 19,16 \text{ Ջ/Կ}$$

$$\text{կամ } \Delta S = \frac{Q_{T_{\text{արմ}}}}{T} = \frac{5749,6}{300} = 19,16 \text{ Ջ/Կ}$$

1.7. Պրոցեսի էնթալպիական և էնտրոպիական գործոնները

Ռեակցիայի որոշակի ուղղությամբ ինքնաբերաբար ընթացքի հնարավորությունը որոշվում է երկու գործոնով.

1. էնթալպիական գործոն: Հայտնի է, որ ցանկացած քիմիական ռեակցիա ընթանում է ինքնաբերաբար, երբ համակարգում ներքին էներգիան ձգտում է նվազագույնի (ΔU կամ $\Delta H < 0$):

2. էնտրոպիական գործոն: Գիբսի ազատ էներգիա: Համաձայն թերմոդինամիկայի 2-րդ օրենքի ինքնաբերաբար ընթանում են այն ռեակցիաները, որոնք ուղեկցվում են տիեզերքի էնտրոպիայի աճով, այսինքն պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթացքի համար պահանջվում է,

որ համակարգի և շրջապատի էնտրոպիաների գումարային փոփոխությունը լինի դրական՝

$$\Delta S_{\text{տիեզ}} = \Delta S_{2\text{րջ}} + \Delta S_{\text{համ}} > 0:$$

Պրոցեսի $\Delta S_{\text{տիեզ}}$ նշանը որոշելու համար անհրաժեշտ է որոշել $\Delta S_{\text{համ}}$ և $\Delta S_{2\text{րջ}}$: Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ $\Delta S_{2\text{րջ}}$ հաշվարկելը շատ ավելի դժվար է, քան $\Delta S_{\text{համ}}$, պետք է ունենալ մեկ այլ թերմոդինամիկական ֆունկցիա, որը կօգնի որոշել ռեակցիայի ինքնաբերաբար ընթանալու հնարավորությունը, ելնելով միայն համակարգի պարամետրերից: Քանի որ.

$$\Delta S_{2\text{րջ}} = - \frac{\Delta H_{\text{համ.}}}{T}$$

Տեղադրենք (1.11) հավասարման մեջ.

$$\Delta S_{\text{տիեզ}} = \Delta S_{\text{համ}} - \frac{\Delta H_{\text{համ.}}}{T} > 0$$

Բազմապատկենք հավասարման երկու կողմերը ($-T$ -ով.

$$-T\Delta S_{\text{տիեզ}} = \Delta H_{\text{համ}} - T\Delta S_{\text{համ}} < 0$$

Ստացված հավասարումից հետևում է, որ պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթանալու չափանիշը արտահայտված է միայն համակարգի հատկությունները նկարագրող պարամետրերով և կարիք չկա ուսումնասիրել շրջապատը:

Նոր ֆունկցիան ($-T\Delta S$) ստացավ Գիբսի էներգիա (G) անվանումը, որը գրականության մեջ հայտնի է ազատ էներգիա անունով ($-T\Delta S = \Delta G$):

Այն որոշվում է հետևյալ կերպ՝

$$G = H - T \cdot S$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.14)$$

(1.14) հավասարումից հետևում է, որ ինքնաբերաբար ընթացող ռեակցիայի համար ΔG -ն ունի բացասական արժեք: Պրոցեսի շարժիչ ուժը փաստորեն, էնթալպիական և էնտրոպիական գործոնների տարբերության արժեքն է:

ΔG -ն վիճակի ֆունկցիա է, կոչվում է համակարգի իզոբար-իզոթերմ պոտենցիալ և ունի կՋ/մոլ չափողականություն:

Համակարգի հավասարակշռային վիճակում էնթալպիական և էնտրոպիական գործոնները հավասարվում են՝ $\Delta H = T \cdot \Delta S$:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0:$$

Եթե համակարգում հավասարակշռությունը հաստատված չէ, ապա $\Delta H \neq T \cdot \Delta S$:

Ստանդարտ պայմաններում պարզ նյութերից մեկ մոլ բարդ նյութի առաջացման ռեակցիայի Գիբսի էներգիայի փոփոխությունը կոչվում է առաջացման ստանդարտ մոլային ազատ էներգիա: Չափողականությունն է՝ կՋ/մոլ:

Ստանդարտ պայմաններում (1.14) հավասարումն ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (1.15)$$

Գիբսի էներգիան պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթացքի և ուղղության չափանիշ է: Գիբսի էներգիան նաև համակարգի աշխատունակության չափանիշն է և բնութագրում է այն օգտակար աշխատանքը, որը կարող է կատարել համակարգը այս կամ այն պրոցեսի ընթացքում:

Հնարավորին չափ աշխատանք ստանալու համար պրոցեսը պետք է իրականացնել թերմոդինամիկորեն դարձելիության մոտ պայմաններում:

Գիբսի էներգիայի փոփոխության մեծությունը համակարգի քիմիական ռեակցիոնակության չափն է:

Աղյուսակ

ΔH և ΔS մեծությունների ազդեցությունը պրոցեսների ուղղության վրա

	ΔH	ΔS	ΔG	Ռեակցիաների օրինակներ	Պրոցեսի ընթացքի ուղղությունը
1	-	+	-	$2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$; Այրման ռեակցիաները	Պրոցեսն ինքնաբերաբար կընթանա ցանկացած ջերմաստիճանում:
2	-	-	-	$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$	Պրոցեսը ինքնաբերաբար կընթանա ցածր ջերմաստիճանում:
3	+	+	-	$N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$ $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	Պրոցեսը ինքնաբերաբար կընթանա բարձր ջերմաստիճանում: Ցածր ջերմաստիճանում ռեակցիան կընթանա հակառակ ուղղությամբ:
4	+	-	+	$6CO_2 + 6O_2 \xrightarrow{h\nu \text{ քլորոֆիլ}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$	Ցանկացած ջերմաստիճանում ռեակցիան անիրականանալի է: Այն ընթանում է ինքնաբերաբար ցանկացած ջերմաստիճանի պայմանում հակառակ ուղղությամբ:

Եթե քիմիական ռեակցիան ընթանում է P և T հաստատուն լինելու պայմաններում, ապա ΔG կախված չէ պրոցեսի իրականացման ճանապարհից, այլ որոշվում է միայն ելանյութերի և վերջնանյութերի կազմությամբ և վիճակով և նրա համար ճշմարիտ է Հեսի օրենքը իր բոլոր հետևություններով:

$$\Delta G^0_{n-w} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\Delta G^0_{n-w} = [c\Delta G^0_f(C) + d\Delta G^0_f(D)] - [a\Delta G^0_f(A) + b\Delta G^0_f(B)]$$

կամ ընդհանուր ձևով.

$$\Delta G^0_{n-w} = \sum n\Delta G^0_f(\text{վերջնանյութեր}) - \sum m\Delta G^0_f(\text{եկանյութեր}) \quad (1.16.)$$

Պարզ նյութերի (էլեմենտների) առաջացման Գիբսի էներգիաները (ΔG_f^0) նրանց ստանդարտ վիճակում հավասար են 0-ի: Աղյուսակում բերված են ստանդարտ պայմանի չափանիշները:

Համակարգի վիճակ	Ստանդարտ վիճակ
Գազ	1 մթն ճնշում, 25°C
Հեղուկ	Մաքուր հեղուկ, 25°C
Պինդ նյութ	Մաքուր պինդ նյութ, 25°C
Էլեմենտներ*	$\Delta G_f^0 (էլեմենտ) = 0$
Լուծույթ	Կոնցենտրացիան՝ 1 մոլ/կգ (1 մոլ/լ)

* Առավել կայուն ալոտրոպ ձևը 25°C և 1 մթն ճնշման պայմանում:

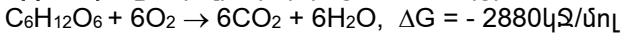
Թերմոդինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքների համակցությունը թույլ տվեց սահմանել պրոցեսի ինքնաբերաբար ընթացքի և հավասարակշռության վիճակի նոր չափանիշ:

2. Բիոքիմիական ռեակցիաների կինետիկայի ֆիզքիմիական հիմունքները

2.1. Հիմնական հասկացություններ

Քիմիական ռեակցիայի սկզբունքային հնարավորության մասին կարելի է դատել ըստ Գիբսի էներգիայի փոփոխության: Սակայն այդ մեծությունը ոչ մի պատկերացում չի տալիս ռեակցիայի արագության և մեխանիզմի մասին:

Օրինակ. Գլյուկոզի օքսիդացման ռեակցիան՝

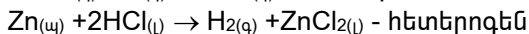
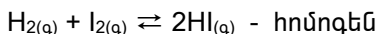


գլյուկոզ

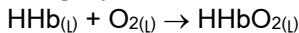
Այս ռեակցիան թերմոդինամիկորեն շահավետ է և բարձրագույն օրգանիզմների կենսագործնության համար էներգիայի հիմնական աղբյուրն է: Սակայն հայտնի է, որ գլյուկոզը պինդ կամ լուծված վիճակում օդի թթվածնի ներկայությամբ կարող է պահպանվել առանց փոփոխության երկար ժամանակ:

Քիմիական կինետիկան ուսումնասիրում է քիմիական ռեակցիայի ընթանալու արագությունը և մեխանիզմը: Ռեակցիաների կինետիկական ուսումնասիրումը հնարավորություն է տալիս բացահայտել նրանց մեխանիզմը, կանխագուշակել ռեագենտների կոնցենտրացիայի, ջերմաստիճանի, կատալիզատորի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա:

Քիմիական կինետիկայում տարբերում են **հոմոգեն և հետերոգեն** ռեակցիաներ: Դա որոշվում է ռեակցվող նյութերի ագրեգատային վիճակով և կախված չէ վերջնանյութերի ագրեգատային վիճակից: *Հոմոգեն ռեակցիաներում ռեակցվող ելանյութերը գտնվում են միևնույն ֆազում, հետերոգեն ռեակցիաներում՝ տարբեր ֆազերում:*

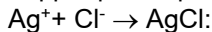


Հոմոգեն ռեակցիայի օրինակ է նաև օքսիդացման արագացման ռեակցիան, քանի որ HHb և O_2 լուծված են էրիթրոցիտների բջջային հեղուկում.



Կենսաքիմիական պրոցեսների մեծ մասն ընթանում է կենսաբանական թաղանթների ներսում կամ թաղանթների վրա:

Ըստ մեխանիզմի ռեակցիաները բաժանվում են **պարզ և բարդ** ռեակցիաների: Ռեակցիան կոչվում է պարզ, եթե վերջնանյութը գոյանում է ռեակցող մոլեկուլների (մասնիկների) անմիջական փոխազդեցությունից: Պարզ ռեակցիաները ընթանում են մեկ փուլով, որը հաճախ անվանում են տարրական ակտ: Օրինակ՝



Ռեակցիան կոչվում է բարդ, եթե վերջնանյութը գոյանում է երկու կամ ավելի պարզ ռեակցիաների՝ տարրական ակտերի արդյունքում,

առաջացնելով միջանկյալ նյութեր (ինտերմեդիատներ): Բոլոր կենսաքիմիական ռեակցիաները բարդ են: Օրինակ, գլյուկոզի օքսիդացումը թթվածնով, մինչև CO_2 և H_2O , օրգանիզմում ընթանում է 20-ից ավելի պարզ ռեակցիաների արդյունքում՝ առաջացնելով նույնքան միջանկյալ նյութեր:

Քիմիական ռեակցիայի միջին արագություն է կոչվում ռեակցիայի տարրական ակտերի (մասնիկների էֆեկտիվ բախումների) թիվը, որը միավոր ժամանակում տեղի է ունենում միավոր ծավալում (հոմոգեն ռեակցիաներ), կամ ֆազերի բաժանման միավոր մակերեսի վրա (հետերոգեն ռեակցիաներ): Սովորաբար հոմոգեն ռեակցիայի արագությունը որոշվում է ելանյութերից կամ վերջնանյութերից որևէ մեկի կոնցենտրացիայի փոփոխությամբ միավոր ժամանակում: Հոմոգեն և հետերոգեն ռեակցիաների **միջին** արագությունները որոշվում են՝

$$\bar{V}_{\text{հոմոգեն}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t}, \quad \bar{V}_{\text{հետերոգեն}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \quad (2.1)$$

Վերջնանյութերի կոնցենտրացիայի փոփոխությունը ցույց է տրվում «պլուս» նշանով, սկզբնանյութերինը՝ «մինուս» նշանով:

Օր. ըստ ելանյութերի

$$V_{\text{միջ.}} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Միավորների Միջազգային Համակարգում (SI) ռեակցիայի արագության չափողականությունն է՝ մոլ/լ·վրկ: Կենսաքիմիական հետազոտություններում բացի մոլ/լ կոնցենտրացիայից օգտվում են նաև մգ/100մլ կոնցենտրացիայից, իսկ արագությունն արտահայտում են [V] = մգ/100մլ·վրկ:

Խնդիր 1. $2A + B \rightarrow C$ համակարգում A նյութի սկզբնական կոնցենտրացիան 4 մոլ/լ է: 20 րոպեից հետո մնացել է 1,8 մոլ/լ նյութ: Որոշել ռեակցիայի միջին արագությունը:

Լուծում: Ըստ տվյալների՝ $c_1 = 4$ մոլ/լ; $c_2 = 1,8$ մոլ/լ:

$$V_{\text{միջ.}} = -\frac{1,8 - 4}{20} = \frac{2,2}{20} = 0,11 \text{ մոլ/լ} \cdot \text{րոպե}$$

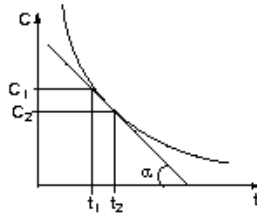
Ռեակցիայի արագությունը փոփոխական մեծություն է: Փոխազդեցության ընթացքում նյութերի կոնցենտրացիաներն անընդհատ փոխվում են, փոխվում է նաև ռեակցիայի արագությունը: Այսինքն արագությունը ժամանակի ֆունկցիա է՝ $V = f(t)$: Այս պատճառով միջին արագության փոխարեն օգտվում են ակնթարթային (իրական) արագությունից.

ժամանակի տվյալ պահին ռեակցիայի իրական արագությունն արտահայտվում է նյութի կոնցենտրացիայի I կարգի ածանցյալով ըստ ժամանակի՝

$$V_{\text{իրական}} = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{V} \quad (2.2.)$$

որտեղ dc -ն կոնցենտրացիայի անսահման փոքր փոփոխությունն (dt) է անսահման փոքր ժամանակահատվածում՝ V - համակարգի ծավալը:

Փորձնականում ռեակցիայի արագությունը որոշում են կինետիկական կորի միջոցով (նկ. 2.1.):



Նկ. 2.1. $C = f(t)$ կախվածության կորը ըստ ելանյութի

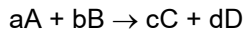
$V_{ակնթ.}$ -ը որոշվում է տվյալ կետում կորին տարած շոշափողի արացիսների առանցքի հետ կազմած անկյան տանգենտով՝

$$V_{ակնթարթ.} = \operatorname{tg} \alpha, \text{ իսկ } V_{միջ.} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

2.2. Ռեակցիայի արագության վրա ազդող գործոնները: Ռեակցիայի մոլեկուլարությունը և կարգը:

Քիմիական ռեակցիայի արագությունը կախված է մի շարք գործոններից՝ ռեակցող նյութերի բնույթ, կոնցենտրացիա, ճնշում, ջերմաստիճան, կատալիզատոր, միջավայրի pH և այլն:

Կոնցենտրացիայի ազդեցությունը քիմիական ռեակցիայի արագության վրա, արտահայտվում է ներգործող զանգվածների օրենքով՝ հաստատուն ջերմաստիճանում տարրական քիմիական ռեակցիայի արագությունը ուղիղ համեմատական է ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաների արտադրյալին հանապատասխան աստիճանացուցիչներով:



Պարզ հոմոգեն ռեակցիայի արագությունը հավասար է՝

$$V_{իրական} = kC_A^a \cdot C_B^b \quad (2.3.)$$

որտեղ k համեմատականության գործակիցը կոչվում է **ռեակցիայի արագության հաստատուն** և թվապես հավասար է ռեակցիայի արագությանը, ռեակցող նյութերի միավոր կոնցենտրացիաների դեպքում:

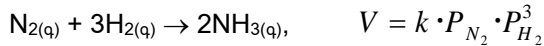
Երբ $C_A = C_B = 1$ մոլ/լ, ապա

$$V = k \quad (2.4.)$$

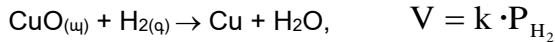
k -ն կախված է ռեակցող նյութերի բնույթից, ջերմաստիճանից, կատալիզատորի ներկայությունից, բայց կախված չէ նյութերի կոնցենտրացիայից: Այսպիսով, հաստատուն ջերմաստիճանում k -ն հաստատուն

մեծություն է և բնութագրում է նյութերի ռեակցիոնունակությունը: Որքան մեծ է k-ն, այնքան նյութերը մեծ հակում ունեն արագ փոխազդեցության և հակառակը: Հավասարումից (2.3.) հետևում է, որ A և B նյութերի կոնցենտրացիաները մեծացնելիս արագությունը մեծանում է: Նույն ազդեցությունն ունի ճնշման մեծացումը, եթե A և (կամ) B գազեր են: Համակարգի ճնշումը մեծացնելիս ծավալը փոքրանում է, հետևաբար միավոր ծավալում նյութի կոնցենտրացիան մեծանում է: a և b ցուցիչները համապատասխանում են ռեակցիայի ստեխիոմետրիկ գործակիցներին միայն պարզ ռեակցիաների համար: Ցուցիչները որոշվում են փորձնական ճանապարհով:

Գազային նյութերի կոնցենտրացիաները կարելի է փոխարինել պարզիալ ճնշումներով.

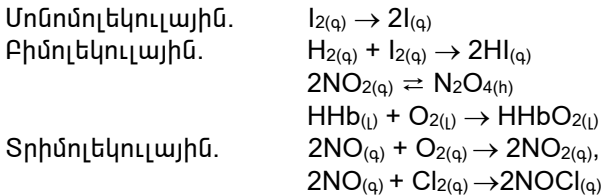


Հետերոգեն համակարգերում պինդ նյութի կոնցենտրացիան հաշվի չեն առնում.

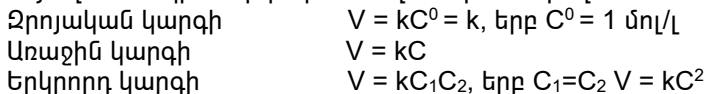


Քիմիական կինետիկայում ռեակցիաները դասակարգվում են ըստ **մոլեկուլյարության և կարգի:**

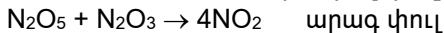
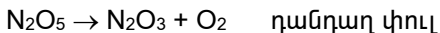
Ռեակցիայի մոլեկուլյարությունը որոշվում է տարրական քիմիական ակտին մասնակցող մոլեկուլների թվով: Տարբերում են մոնո-, բի- և տրիմոլեկուլային ռեակցիաներ: Քանի որ մի քանի մասնիկի միաժամանակյա բախումը քիչ հավանական է, ապա տրիմոլեկուլային ռեակցիաները հազվադեպ են, իսկ տետրամոլեկուլային ռեակցիաներ չեն հանդիպում: Քիմիական ռեակցիաները հիմնականում բիմոլեկուլային են: Կարելի է բերել հետևյալ օրինակները.



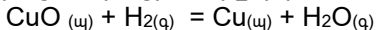
Ռեակցիայի կարգը որոշվում է ներգործող զանգվածների օրենքի հավասարման մեջ նյութերի մոլային կոնցենտրացիաների ցուցիչների գումարով և ցույց է տալիս արագության կախման բնույթը կոնցենտրացիայից: Ըստ կարգի ռեակցիաները լինում են զրոյական, առաջին, երկրորդ, ինչպես նաև կոտորակային կարգի և արտահայտվում են կինետիկական հավասարումներով.



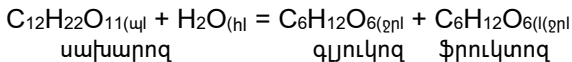
Ռեակցիայի մոլեկուլարությունը և կարգը միշտ չէ որ համընկնում են: Բարդ ռեակցիաների դեպքում կարգը որոշում են ըստ ամենադանդաղ փուլի: Օրինակ, $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ ռեակցիան բիմոլեկուլային է, սակայն առաջին կարգի է, քանի որ ընթանում է երկու փուլով.



Ռեակցիայի մոլեկուլարությունը և կարգը չեն համընկնում, եթե համակարգը հետերոգեն է, ինչպես նաև հոմոգեն ռեակցիաներում, երբ ռեագենտների կոնցենտրացիաները խիստ տարբեր են: Օրինակ.



Ռեակցիան բիմոլեկուլային է, սակայն հանդիսանում է առաջին կարգի, քանի որ պինդ նյութի կոնցենտրացիան գործնականում չի փոխվում՝
 $V = k[H_2]$:



Ռեակցիան ընթանում է ջրի մեծ ավելցուկի պայմաններում, այդ պատճառով էլ արագությունը կախված չէ ջրի կոնցենտրացիայի փոփոխությունից.

$$V = k \cdot C_{\text{սախարոզ}}$$

Նման ռեակցիաները կոչվում են կեղծ մոնոմոլեկուլային:

Խնդիր 2. Քանի անգամ կավելանա $A + B \rightarrow C$ բիմոլեկուլային ռեակցիայի արագությունը ռեագենտների կոնցենտրացիան 2 անգամ մեծացնելիս:

Լուծում. $V_1 = k C_A C_B, \quad V_2 = k 2C_A 2C_B, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{4kC_A C_B}{kC_A C_B} = 4$

Պատ. ռեակցիայի արագությունը մեծանում է 4 անգամ:

Խնդիր 3. Քանի անգամ կավելանա $2NO_{(գ)} + Cl_{2(գ)} = 2NOCl_{(գ)}$ տրիմոլեկուլային ռեակցիայի արագությունը համակարգի ճնշումը 3 անգամ մեծացնելիս:

Լուծում. համակարգի ճնշումը 3 անգամ մեծացնելիս նյութերի կոնցենտրացիան ևս մեծանում է 3 անգամ՝

$$V = kC_A^a \cdot C_B^b, \quad V_1 = kC_{NO}^2 \cdot C_{Cl_2}, \quad V_2 = k3C_{NO}^2 \cdot 3C_{Cl_2} = 27kC_{NO}^2 \cdot C_{Cl_2}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{27kC_{NO}^2 C_{Cl_2}}{kC_{NO}^2 C_{Cl_2}} = 27$$

Պատ. ռեակցիայի արագությունը մեծանում է 27 անգամ:

2.3. Ռեակցիաների կինետիկական հավասարումները

Ռեակցիայի կինետիկական հավասարում է կոչվում նյութերի կոնցենտրացիայի (C) կախումը ժամանակից (t) արտահայտող հավասարումը:

$$V = -\frac{dC}{dt},$$

Ջրոյական կարգի են հանդիսանում այն ռեակցիաները, որոնց արագությունը կախված չէ ելանյութերի կոնցենտրացիայից՝ $C = f(t)$ գրաֆիկը գծային է (C-ի փոքրացումը կախված ժամանակից գծային է):

A → վերջնանյութեր

$$V = k, \quad V = -\frac{dC}{dt}, \quad k = -\frac{dC}{dt}, \quad kdt = -dC:$$

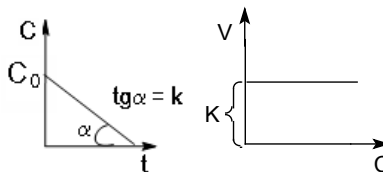
Դիֆերենցիալ հավասարումը ինտեգրելով $t = 0$ մինչև $t = t$ C_0 -ից C սահմաններում.

$$k \int_0^t dt = \int_{C_0}^C dC, \quad kt = C_0 - C, \quad k = \frac{1}{t}(C_0 - C) \quad (2.5)$$

Ձևափոխելով (2.5) հավասարումը ստացվում է.

$$C = C_0 - kt$$

Հետևաբար ջրոյական կարգի ռեակցիաներում կոնցենտրացիայի փոքրացումը կախված ժամանակից գծային է:



Նկ. 2.2. Ջրոյական կարգի ռեակցիայի $C = f(t)$ կորը

Ռեակցիայի կարևոր բնութագիր է հանդիսանում կիսաքայքայման պարբերությունը՝ $t_{1/2}$ կամ τ : Դա այն ժամանակն է, որի ընթացքում ելանյութի սկզբնական քանակի կեսը վերածվում է վերջնանյութի՝ $C = \frac{C_0}{2}$

$$\tau = \frac{1}{k}(C_0 - \frac{C_0}{2}) = \frac{C_0}{2k}$$

Ջրոյական կարգի ռեակցիայի τ -ն ուղիղ համեմատական է C_0 -ին:

Ջրոյական կարգի ռեակցիաներ են մետաղների մակերեսին ընթացող որոշ հետերոգեն ռեակցիաներ և ֆերմենտային ռեակցիաները, երբ ելանյութի՝ սուբստրատի կոնցենտրացիան շատ մեծ է ֆերմենտի կոնցենտրացիայի համեմատ և ռեակցիայի արագությունը հասնելով առավելագույն արժեքի՝ մնում է հաստատուն:

I կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարումը դուրս բերենք

A → վերջնանյութեր

ռեակցիայի համար.

$$V = kC \quad (2.6.)$$

$$V = -\frac{dC}{dt}, \quad -\frac{dC}{dt} = kC, \quad \text{կամ} \quad -\frac{dC}{C} = kdt$$

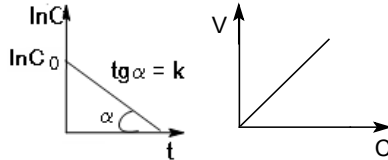
Ինտեգրված տեսքով.

$$k \int_0^t dt = -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C}, \quad \ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C} \quad (2.7)$$

Ձևափոխելով (2.7) հավասարումը ստացվում է.

$$\ln C = \ln C_0 - kt,$$

հետևաբար առաջին կարգի ռեակցիաներում $\ln C$ –ի փոքրացումը կախված ժամանակից գծային է:



Նկ. 2.3. Առաջին կարգի ռեակցիայի $\ln C = f(t)$ կորը

Առաջին կարգի ռեակցիաներում կիսափոխարկման պարբերությունը կախված չէ էլանյութի սկզբնական կոնցենտրացիայից:

$$\tau = \frac{2,3}{k} \lg \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{2,3}{k} \lg 2 = \frac{0,69}{k}$$

$$\tau = \frac{0,69}{k} \quad (2.8.)$$

Խնդիր 4. $A \rightarrow B$ ռեակցիան առաջին կարգի է: Ո՞րքան ժամանակից հետո A նյութի կոնցենտրացիան կկազմի սկզբնականի 40% - ը, եթե կիսափոխարկման ժամանակը կազմում է 40 րոպե:

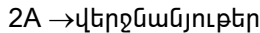
Լուծում $k = \frac{0,69}{\tau} = \frac{0,69}{40} = 0,01725 \text{ րոպե}^{-1}$

$$t = \frac{2,3}{k} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{2,3}{0,01725} \lg \frac{100}{40} = 133,3 \lg 2,5 = 133,3 \cdot 0,4 = 53,33 \text{ րոպե}$$

Պատ. 53,33 րոպե

Երկրորդ կարգի ռեակցիաները լինում են երկու տեսակի.

1. միմյանց հետ փոխազդում են միևնույն նյութի երկու մոլեկուլները:



Այդպիսի ռեակցիայի կինետիկական հավասարումն է՝

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^2, \quad -\frac{dC}{C^2} = kdt, \quad -\int_0^C \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt$$

Ինտեգրելով կստանանք.

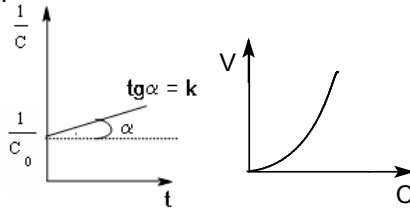
$$-\left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C}\right) = kt, \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad \text{կամ} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C} \quad (2.9)$$

Ձևափոխելով (2.9)՝ կստանանք.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

հետևաբար II կարգի ռեակցիաներում $\frac{1}{C}$ -ի մեծացումը կախված

ժամանակից գծային է:



Սկ. 2.4. Երկրորդ կարգի ռեակցիայի ($C_1 = C_2$) $\frac{1}{C} = f(t)$ կորը

Կիսափոխարկման ժամանակը կազմում է՝

$$kt_{1/2} = \frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0}; \quad t_{1/2} = \frac{1}{C_0 k} \quad (2.10)$$

Երկրորդ կարգի ռեակցիաների կիսափոխարկման ժամանակի և ռեագենտի սկզբնական կոնցենտրացիայի միջև գործում է հակադարձ համեմատական կախվածություն:

2. Երկրորդ կարգի ռեակցիայի մյուս տիպը կարելի է ներկայացնել

$$A + B = \text{վերջնանյութեր}, \quad [A] \neq [B]$$

հավասարումով: Այս դեպքում ռեակցիայի կինետիկական հավասարումն է՝

$$k = \frac{2,3}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2.11.)$$

որտեղ՝ a – A-նյութի սկզբնական քանակն է, b – B նյութի սկզբնական քանակը, x –ը t ժամանակահատվածում A և B նյութերի ծախսված քանակը:

Խնդիր 5. $A + B \rightarrow C$ երկրորդ կարգի ռեակցիա է: Հաճախակարգում A և B նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար կազմում են 5 մոլ/լ և 4 մոլ/լ: Մեկ րոպեից հետո A նյութի կոնցենտրացիան դարձել է 4 մոլ/լ, իսկ B նյութինը՝ 3 մոլ/լ: Որպիսին կլինի նյութերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը ռեակցիայի սկսվելուց 3 րոպե հետո:

Լուծում.

$$k = \frac{2,3}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \\ = \frac{2,3}{1(5-4)} \lg \frac{4 \cdot 4}{5 \cdot 3} = 2,3 \lg 1,07 = 2,3 \cdot 0,03 = 0,069.$$

Տեղադրենք k -ի արժեքը (2.11.) բանաձևի մեջ՝

$$0,069 = \frac{2,3}{3(5-4)} \lg \frac{4(5-x)}{5(4-x)}; \quad \lg \frac{0,8(5-x)}{(4-x)} = 0,09$$

$$\frac{0,8(5-x)}{(4-x)} = 1,25; \quad \frac{(5-x)}{(4-x)} = 1,5625$$

Նյութերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը 3 րոպե հետո հավասար է 1,5625: **Պատ.**՝ 1,5625

2.4. Ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից

Ռեակցիայի արագության հաստատունը կախված է ջերմաստիճանից: Ջերմաստիճանը բարձրացնելիս ռեակցիայի արագությունը սովորաբար մեծանում է: Ջերմաստիճանային այդպիսի կախվածությունը կոչվում է նորմալ: Հատուկ հետաքրքրություն են ներկայացնում ֆերմենտային ռեակցիաները:

273-320 Կ սահմաններում ֆերմենտային ռեակցիաների արագության ջերմաստիճանային կախվածությունը ունի նորմալ բնույթ: 320 Կ-ից բարձր ջերմաստիճանում նկատվում է արագության անոմալ իջեցում, որի պատճառը սպիտակուցների բնափոխումն է: Ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից արտահայտվում է Վանթ-Հոֆի մոտավոր, էմպիրիկ կանոնով՝ համակարգի ջերմաստիճանը յուրաքանչյուր 10 աստիճանով բարձրացնելիս ռեակցիայի արագությունը մեծանում է 2-4 անգամ:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}; \quad \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad (2.12.)$$

γ - ն կոչվում է ռեակցիայի ջերմաստիճանային գործակից և ունի արժեքներ 2 - 4 սահմաններում:

Խնդիր 6. Քանի՞ անգամ կմեծանա ռեակցիայի արագությունը համակարգի ջերմաստիճանը 40°C-ով բարձրացնելիս, եթե ռեակցիայի ջերմաստիճանային գործակիցը $\gamma = 2,8$:

Լուծում.

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{40}{10}} = 2,8^4 = 61,4.$$

Տարբեր ռեակցիաների արագության կախումը ջերմաստիճանից ավելի ճշգրիտ արտահայտվում է Արենիուսի հավասարումով՝

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.13.)$$

կամ $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.14.)$

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT} \quad (2.15)$$

որտեղ՝ R - գազային ունիվերսալ հաստատուն,

E_a - ռեակցիայի ակտիվացման էներգիա: E_a -ն այն հավանականությունն է (մոլեկուլների միջին էներգիայի համեմատ), որով պետք է օժտված լինեն բախվող մոլեկուլները, որպեսզի բախումը բերի քիմիական փոխազդեցության ակտի: E_a -ն ունի կՋ/մոլ չափողականություն և տարբեր ռեակցիաների համար տատանվում է մեծ մասամբ 10-100 կՋ/մոլ սահմաններում:

$e^{\frac{-E_a}{RT}}$ - թվապես հավասար է ակտիվ բախումների բաժնին՝ ընդհանուր բախումների մեջ:

A - հաճախության գործոն, որը տվյալ ռեակցիայի համար հաստատուն թիվ է և թվապես հավասար է k-ին, երբ բոլոր բախումներն ակտիվ են: A-ն ունի նույն չափողականությունը, ինչ-որ տվյալ ռեակցիայի k-ն:

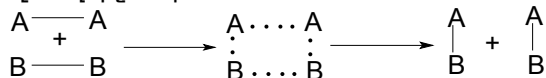
Արենիուսի հավասարումից հետևում է՝ որքան համակարգի A-ն մեծ է և բարձր ջերմաստիճանը, այնքան մեծ է k-ն և ռեակցիայի արագությունը:

Խնդիր 7. 350K -ում բոլոր տրված ռեակցիաները ունեն միևնույն արագությունը: E_a -ի ո՞ր արժեքն է համապատասխանում այն ռեակցիային, որը 370K -ում ընթանում է ամենաարագը՝ $E_a = 28$, $E_a = 43$, $E_a = 57$ կՋ/մոլ:

Լուծում. (2.15.) բանաձևից երևում է, որ E_a -ի և $\lg k$ -ի միջև կա հակադարձ համեմատական կապ. որքան փոքր է E_a -ն, այնքան մեծ է $\lg k$ -ն: Չետևաբար, ամենաարագ կընթանա այն ռեակցիան, որի $E_a = 28$ կՋ/մոլ:

2.5. Քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմը

Միջմոլեկուլային ռեակցիաները մեծ մասամբ ընթանում են միջանկյալ ակտիվ կոմպլեքսի առաջացմամբ: $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$ տիպի ռեակցիան կարելի է բնութագրել երեք հաջորդական վիճակներով՝ սկզբնական \rightarrow միջանկյալ \rightarrow վերջնական՝



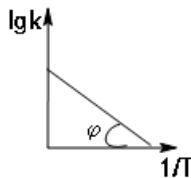
Միջանկյալ վիճակը համապատասխանում է A_2B_2 ակտիվ կոմպլեքսի առաջացմանը: Ակտիվ կոմպլեքսում A-B կապերը լրիվ չեն ձևավորվել, իսկ A-A և B-B կապերը լրիվ չեն խզվել: Ակտիվ կոմպլեքսը օժտված է էներգիայի ավելցուկով, որը թվապես հավասար է ռեակցիայի E_a -ին, այդ պատճառով այն անկայուն է (զոյություն ունի 10^{-13} վրկ) և քայքայվում է անջատելով էներգիա: Ակտիվ կոմպլեքս կարող են առաջացնել այն մոլեկուլները, որոնք օժտված են բավականաչափ էներգիայով: Այդպիսի մոլեկուլները կոչվում են ակտիվ, էներգիան, որն անհրաժեշտ է մյուսը ակտիվ կոմպլեքսի վիճակի անցնելու համար, կոչվում է **ակտիվացման էներգիա**՝ E_a : Ակտիվացման էներգիան սովորաբար բարձր է համակարգի սկզբնական և վերջնական էներգիայից: Որքան բարձր լինի E_a -ն այնքան քիմիական ռեակցիան կընթանա դանդաղ: Դա է պատճառը, որ մեծ թվով սկզբունքորեն հնարավոր ռեակցիաներ ($\Delta G < 0$) գործնականում չեն ընթանում (օրինակ փայտը, նավթը օդում չեն այրվում): Այսպիսով, ակտիվացման էներգիան այն էներգետիկ արգելակն է, որը պետք է հաղթահարեն մոլեկուլները՝ քիմիական ռեակցիա կատարելու համար:

Ռեակցիայի արագությունը կախված է ակտիվ մոլեկուլների թվից: Որքան շատ է ակտիվ մոլեկուլների թիվը, այնքան ռեակցիան արագ է ընթանում և նրա արագությունը քիչ է կախված ջերմաստիճանի փոփոխությունից: Եվ իրոք. ակտիվ մոլեկուլների թիվը կարելի է մեծացնել, բարձրացնելով համակարգի ջերմաստիճանը կամ իջեցնելով ակտիվացման էներգիան:

Ակտիվացման էներգիան որոշում են երկու եղանակով՝

ա) **Գրաֆիկական եղանակ**: Տարբեր ջերմաստիճանների պայմաններում չափում են k -ն՝ ռեակցիայի արագության հաստատունը: Ըստ (2.14.) կամ (2.15.) հավասարումների կառուցում են կոր, որը արտահայտում է $\lg k$ -ի կախումը $1/T$ -ից և իրենից ներկայացնում է ուղիղ գիծ: Այդ գծի թեքության տանգենսը՝

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{E_a}{2,3R}$$



բ) **Կինետիկական եղանակ**: Եթե հայտնի են արագության հաստատունները՝ k_1 և k_2 համապատասխանաբար T_1 և T_2 ջերմաստիճաններում, ապա ըստ Արենիուսի հավասարման T_1 և T_2 ($T_2 > T_1$) ջերմաստիճաններին համապատասխանող k_1 և k_2 կլինեն.

$$I. \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$II. \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Երկրորդ հավասարումից հանելով առաջինը կստացվի.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \square^n = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{\square \Gamma}{T_1 \cdot T_2} \quad (2.16.)$$

$$\ln \square^n = \frac{\square \Gamma}{T_1 \cdot T_2} \cdot \frac{E_a}{R}, \quad \text{երբ} \quad \Delta T = 10, \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \lg \gamma = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{10}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

այստեղից երևում է, որքան մեծ է E_a , այնքան մեծ է γ -ն, այսինքն V -ն մեծ չափով է կախված ջերմաստիճանից:

Օրինակ ֆերմենտային ռեակցիան, որի $E_a=10$ կՋ/մոլ, ջերմաստիճանը 37°C -ից 42°C բարձրացնելիս արագանում է 6 %, երբ $E_a=100$ կՋ/մոլ ֆերմենտային ռեակցիան ջերմաստիճանի նույնքան բարձրացման դեպքում արագանում է 82 %: Մեծ E_a -ով ֆերմենտային ռեակցիաների ջերմաստիճանային արագացումը էական ազդեցություն է ունենում օրգանիզմի վիճակի վրա՝ բերելով ռեակցիային մասնակցող նյութերի քանակների փոփոխության: Հնարավոր է, որ հիվանդության ժամանակ ջերմաստիճանի բարձրացումը նպատակաուղղված է օրգանիզմի ախտաբանական վիճակի վերացմանը, այսինքն ունի կարգավորիչ դեր:

Օրինակ 8. Ինչ-որ վիրուսի բնափոխման կիսաքայքայման պարբերությունը հավասար է. 30°C -ում՝ 5 ժամ, 37°C -ում՝ $1,76 \cdot 10^{-2}$ ժամ: Որոշեք պրոցեսի ակտիվացման էներգիան:

Լուծում. Ստանանք և տեղադրենք (2.16.) բանաձևի մեջ ռեակցիաների արագության հաստատունները.

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad k_1 = \frac{0,69}{5}; \quad k_2 = \frac{0,69}{1,76 \cdot 10^{-2}}$$

$$\lg \frac{5}{1,76 \cdot 10^{-2}} = \frac{E_a}{2,3 \cdot 8,31} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{310} \right); \quad E_a = 628,3 \text{ կՋ/մոլ}$$

Պատ. $E_a = 628,3$ կՋ/մոլ

Օրինակ 9. Հաշվեք լուծույթում գլյուկոզի խմորման ակտիվացման էներգիան է. 30°C - 70°C միջակայքում, եթե պրոցեսի ջերմաստիճանային գործակիցը հավասար է 2:

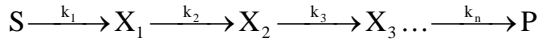
Լուծում.

$$\lg \gamma^n = \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}; \quad \lg 2 = \frac{E_a}{2,3 \cdot 8,31} \cdot \frac{40}{303 \cdot 343}$$

$E_a = 14,9$ կՋ/մոլ **Պատ.** $E_a = 14,9$ կՋ/մոլ

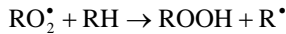
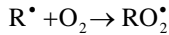
2.6. Բարդ ռեակցիաների կինետիկան

Ըստ կինետիկական մեխանիզմի բարդ ռեակցիաները բաժանվում են երկու հիմնական դասի՝ **հաջորդական** և **զուգահեռ** (մրցակցային) ռեակցիաներ: Հաջորդական են կոչվում այն բարդ ռեակցիաները, որոնցում նախորդ փուլի վերջնանյութը հանդիսանում է սկզբնանյութ հաջորդ փուլի համար՝



Գործնականում նյութափոխանակության բոլոր ռեակցիաները հաջորդական են: Օրինակ գլյուկոզի մետաբոլիզմը ընթանում է 20 հաջորդական փուլերով: Ելանյութը բիոքիմիայում անվանում են **սուբստրատ S**, իսկ միջանկյալ նյութերը X_1, X_2, X_3 ՝ **ինտերմեդիատներ**: Ինտերմեդիատները միաժամանակ սուբստրատ են հանդիսանում հաջորդ փուլերի համար:

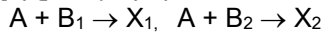
Հաջորդական ռեակցիաների մասնավոր դեպք են հանդիսանում շղթայական ռադիկալային ռեակցիաները: Այս ռեակցիաներում սկզբնական սուբստրատի փոխարկումը վերջնանյութի իրականացում է միևնույն փուլերի բազմակի կրկնությամբ: Օրինակ, լիպիդների գերօքսիդային օքսիդացումը օրգանիզմում կատարվում է հետևյալ սխեմայով՝



որտեղ R^\bullet - օրգանական ռադիկալ, RO_2^\bullet - պերօքսիդային ռադիկալ, $ROOH$ - օրգանական պերօքսիդ:

Դարձելի ռեակցիաները ևս հաջորդական են:

Մրցակցային (կոնկուրենտ, զուգահեռ) են կոչվում այն բարդ ռեակցիաները, որոնցում միևնույն սուբստրատը (A) միաժամանակ փոխազդում է մի քանի ռեագենտների (B_1, B_2 և այլն) հետ, առաջացնելով տարբեր վերջնանյութեր՝

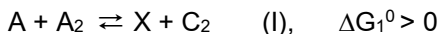


Մետաբոլիզմի շատ սուբստրատներ և ինտերմեդիատներ մասնակցում են մրցակցային ռեակցիաներում: Օրինակ, գլյուկոզ-6-ֆոսֆատը հանդիսանում է սուբստրատ գլիկոլիզի, գլիկոզեմի սինթեզի և այլ փոխանակությունների համար կամ Կրեբսի ցիկլում առաջացող նյութերը (α -կետոգլուտարաթթու) մասնակցում են ամինաթթուների և այլ միացությունների առաջացմանը:

Այս ձևով օրգանիզմը կանոնավորում է կենսագործունեության պրոցեսները: Մրցակցային ռեակցիաների իրականացման պայմանները և օրինակները մանրամասն կքննարկվեն կենսաքիմիայի և կենսաօրգանական քիմիայի դասընթացներում:

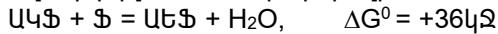
Բացի այդ հանդիպում են նաև խառը դասի բարդ ռեակցիաներ: Խառը դասի բարդ ռեակցիաների օրինակ են **զուգորդված ռեակցիաները**:

Զուգորդված են կոչվում այնպիսի երկու ռեակցիաները, որոնցից մեկը ինդուցում է (հարուցում է) մյուսի ընթացքը, ընդ որում՝ մեկի բացակայությամբ մյուսը չի ընթանում:



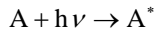
Առաջինը դարձելի է, ΔG -ն դրական է, նրա թվային արժեքը փոքր է: Ռեակցիայում գոյացած քիչ քանակությամբ ինտերմեդիատը մասնակցում է թերմոդինամիկորեն շահավետ երկրորդ ռեակցիային, որի $\Delta G^0 < 0$: Առաջինը կրնա միայն այն դեպքում, երբ $\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 < 0$:

Կենսաքիմիական շատ փոխարկումներ զուգորդված են գլյուկոզի օքսիդացման պրոցեսի հետ: Հայտնի է, որ գլյուկոզի օքսիդացման պրոցեսը օրգանիզմում զուգորդված է ԱԵՖ-ի սինթեզի հետ՝

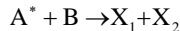


Մեկ մոլ գլյուկոզի օքսիդացումից սինթեզվում է 38 մոլ ԱԵՖ, որը հետագայում մասնակցում է բազմազան զուգորդված ռեակցիաների՝ ապահովելով թերմոդինամիկորեն անշահավետ ռեակցիաների ընթացքը: Այս մեխանիզմով է կատարվում, օրինակ, կոֆերմենտ-Ա-ի աջիլացումը (տես կենսաօրգանական քիմիայի բաժնում):

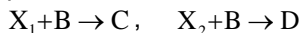
Բարդ ռեակցիաների հատուկ դաս են կազմում ֆոտոքիմիական ռեակցիաները: Այս ռեակցիաները կատարվում են լույսի ազդեցությամբ: Ֆոտոքիմիական ռեակցիաներ են ֆոտոսինթեզը, տեսողական պրոցեսը, մաշկի արևայրուքի առաջացումը և այլն: Ֆոտոքիմիական ռեակցիաները բազմափուլ պրոցեսներ են, որոնց առաջին փուլն է հանդիսանում ֆոտոգրգռված մոլեկուլների առաջացումը՝



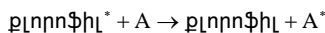
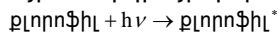
A^* գրգռված մոլեկուլները ռեակցում են ռեագենտների հետ առաջացնելով ակտիվ ինտերմեդիատներ՝ ռադիկալներ, իոններ՝



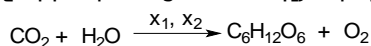
Այս ռեակցիան անվանում են առաջնային: Առաջնային ռեակցիայի ինտերմեդիատները մասնակցելով երկրորդային ռեակցիաներին առաջացնում են վերջնանյութեր՝



Օրգանիզմների մեծ մասում ֆոտոսինթեզին մասնակցում է քլորոֆիլը, որը կատարում է լուսային էներգիայի փոխանցողի դեր:



Ռեագենտի գրգռված մոլեկուլը՝ A^* , մասնակցում է առաջնային ֆոտոքիմիական ռեակցիային: Երկրորդային ռեակցիաներից առաջացած ինտերմեդիատները՝ $\text{X}_1, \text{X}_2, \dots$, փոխազդելով ածխաթթու գազի և ջրի հետ, ի վերջո իրականացնում են գլյուկոզի սինթեզը՝

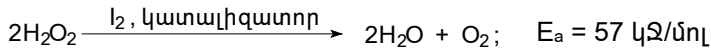
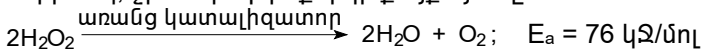


Անհրաժեշտ է նշել, որ գլյուկոզի սինթեզի $\Delta G^0 = + 2870 \text{ կՋ/մոլ}$, այսինքն ընթանում է Գիբսի էներգիայի մեծացումով, բայց դա չի հակասում թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքին, քանի որ պրոցեսը զուգորդված է լույսի կլանման հետ:

2.7. Կատալիզ

Ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի բարձր արժեքի դեպքում մոլեկուլների քիչ մասն է լինում ակտիվ և ռեակցիան ընթանում է դանդաղ: Հետևաբար, որևէ ձևով ռեակցիայի E_a -ն փոքրացնելիս, ռեակցիան կընթանա արագ:

Կատալիզատորներ են կոչվում այն նյութերը, որոնք ընտրողաբար մեծացնում են ռեակցիայի արագությունը, սակայն նրանց քանակը և բաղադրությունը ռեակցիայի արդյունքում չի փոխվում: Կատալիզատորները իջեցնում են ռեակցիայի E_a - ն և ստիպում, որ այն ընթանա արագ: Օրինակ, ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը՝

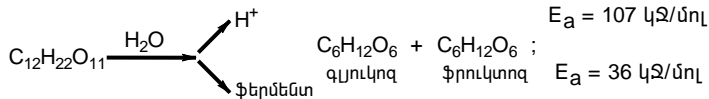


Ըստ (2.14.) հավասարման կարելի է հաշվել ռեակցիայի արագության հաստատունի մեծացումը կատալիզատորի ներկայությամբ.

$$\lg \frac{k_{(\text{կատալիզ.})}}{k_{(\text{առանց կատալիզ.})}} = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{2,3RT} = \frac{76000 - 57000}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 3,3$$

$$\frac{k_{(\text{կատալիզ.})}}{k_{(\text{առանց կատալիզ.})}} = 10^{3,3} \approx 2100 \text{ անգամ:}$$

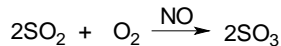
Ակտիվացման էներգիան ավելի մեծ չափով է փոխվում, երբ կատալիզատորի դեր են կատարում ֆերմենտները՝ բիոլոգիական կատալիզատորները: Օրինակ, սախարոզը կարող է հիդրոլիզվել թթվի կամ սախարազ ֆերմենտի ներկայությամբ՝



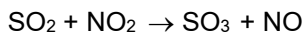
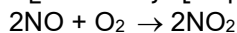
Երկրորդ դեպքում արագությունը մեծանում է 10^{22} անգամ:

Կատալիզատորի ներկայությամբ ընթացող պրոցեսը կոչվում է կատալիզ: Տարբերում են **հոմոգեն և հետերոգեն կատալիզ:**

Հոմոգեն կատալիզի դեպքում կատալիզատորը և ռեակցող նյութերը գտնվում են միևնույն ֆազում՝ հեղուկ կամ գազային: Օրինակ, SO_2 -ի օքսիդացումը NO -ի ներկայությամբ՝



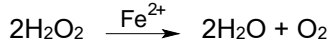
Ռեակցիան կատարվում է ըստ հետևյալ մեխանիզմի՝



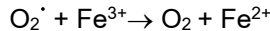
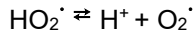
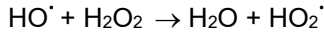
Կատալիզատորը ռեակցող նյութերից մեկի հետ առաջացնում է միջանկյալ միացություն, ռեակցիան ավարտվելուց հետո

կատալիզատորը անջատվում է անփոփոխ վիճակում: Միջանկյալ միացության առաջացման E_a - ն ավելի փոքր է:

Հոմոգեն կատալիզի օրինակ է նաև ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը ջրային լուծույթում երկաթի (II) աղերի ներկայությամբ՝



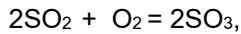
Կատալիտիկ քայքայումը ընթանում է հետևյալ մեխանիզմով՝



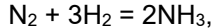
Տարրական ռեակցիաները գումարելով և կրճատելով կրկնվող իոններն ու ռադիկալները, կերևա, որ Fe^{2+} իոնը չի մտնում գումարային ռեակցիայի հավասարման մեջ և նրա քանակը ռեակցիայի արդյունքում մնում է անփոփոխ:

Հետերոգեն կատալիզ: Հետերոգեն կատալիզի դեպքում կատալիզատորը և ռեակցվող նյութերը գտնվում են տարբեր ֆազերում: Հաճախ ռեակցող նյութերը գազեր են, իսկ կատալիզատորը՝ պինդ նյութ:

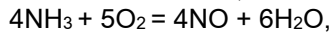
Օրինակ՝



Pt կամ V_2O_5

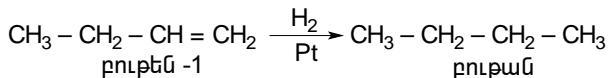


Fe

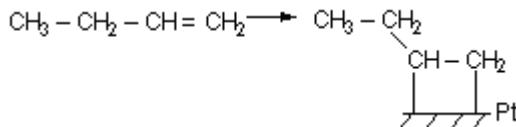


Pt

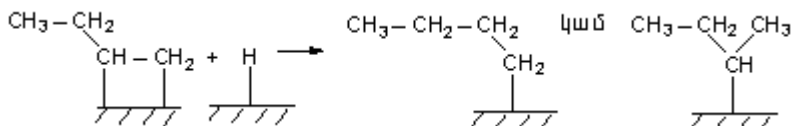
Ռեակցիան ընթանում է կատալիզատորի մակերեսին: Դիֆուզիայի հաշվին ռեակցող մոլեկուլները մոտենում են կատալիզատորի մակերեսին և կապվում նրա հետ՝ տեղի է ունենում ակտիվ ադսորբցիա կամ քեմոսորբցիա, ինչը մեծացնում է մոլեկուլների ակտիվությունը: Դա բացատրվում է նրանով, որ կատալիզատորի մակերեսային ատոմների ուժային դաշտի ազդեցության տակ փոխվում է մոլեկուլների էլեկտրոնային թաղանթների կառուցվածքը, թուլանում են կապերը ատոմների միջև և մոլեկուլները դառնում են ակտիվ: Օրինակ՝



մեխանիզմը՝



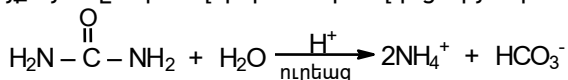
Նույն մակերեսին ադսորբցվում է նաև ջրածնի ատոմը: Ռեակցիայի ընթացքում մակերեսային կապերից մեկը քայքայվում և ջրածնի ատոմին է միանում:



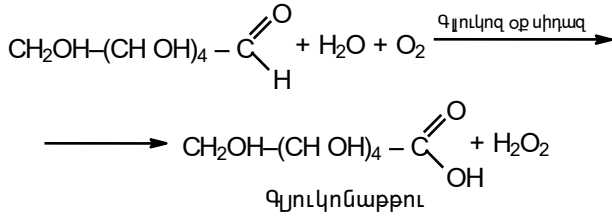
Այս ջրածնի մյուս ատոմը միանում է հարևան կենտրոնին և արտորդեցված մոլեկուլի հետ առաջացնում մյուս կապը, լրիվ հիդրելով ածխաջրածինը: Այսպիսով, հետերոգեն կատալիզի դեպքում ևս ռեակցիոնյութերը կատալիզատորի հետ առաջացնում են միջանկյալ միացություններ, որոնց E_a -ն փոքր է: Միջանկյալ միացություններն առաջանում են կատալիզատորի մակերեսի ակտիվ կենտրոններում: Վերջիններս հարուստ են էներգիայով և կազմում են կատալիզատորի մակերեսի ոչ մեծ մասը: Կատալիզատորի մակերեսը և, հետևաբար, ակտիվ կենտրոնների թիվը մեծացնելու համար կատալիզատորը մանրացնում են և նստեցնում հատուկ իներտ կրիչների վրա:

2.8. Ֆերմենտային կատալիզ

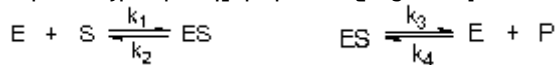
Կենդանի օրգանիզմներում և բույսերում կենսաբանական պրոցեսները ընթանում են բիոլոգիական կատալիզատորների՝ ֆերմենտների մասնակցությամբ: Ֆերմենտները բարձրամոլեկուլային միացություններ՝ սպիտակուցներ են: Նրանք կարգավորում են ռեակցիաների արագությունը և կարող են արագացնել այն $10^4 - 10^5$ անգամ: Ֆերմենտներին բնորոշ է բարձր սպեցիֆիկություն (ընտրողականություն), այսինքն տվյալ ֆերմենտը կարգավորում է որոշակի ռեակցիաների արագությունը: Սովորաբար ֆերմենտը պարունակում է մեկ կամ մի քանի ակտիվ կենտրոններ, որոնց վրա է տեղի ունենում սուբստրատի փոխարկումը: Ակտիվ կենտրոնը կարող է կազմված լինել մեկ կամ մի քանի ամինաթթվի մնացորդից. որոշ ֆերմենտների ակտիվ կենտրոնի կազմի մեջ են մտնում նաև ոչ սպիտակուցային միացություններ՝ կոֆերմենտներ, որոնք հիմնականում վիտամինների ածանցյալներ են: Ֆերմենտային ռեակցիայի օրինակ է միզանյութի քայքայումը ուրեազ ֆերմենտի ազդեցությամբ.



կամ գլյուկոզի օքսիդացումը գլյուկոզօքսիդազ ֆերմենտի ներկայությամբ.



Ֆերմենտային կատալիզը, ի տարբերություն սովորական քիմիական կատալիզի, ունի բարդ բնույթ: Սուբստրատի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում ռեակցիան ընթանում է առաջին կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարման համաձայն, իսկ սուբստրատի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում ռեակցիան ընթանում է զրոյական կարգի ռեակցիաների կինետիկական հավասարման համաձայն, այսինքն ամբողջ ֆերմենտը մտնում է ռեակցիայի մեջ, բոլոր ակտիվ կենտրոնները զբաղված են սուբստրատի մոլեկուլներով և ռեակցիայի արագությունը հասնում է առավելագույնի: Ռեակցիան իրականանում է ֆերմենտ-սուբստրատային կոմպլեքսի առաջացումով:



որտեղ՝ E – ֆերմենտ, S - սուբստրատ, P - ռեակցիայի վերջնանյութեր:

Առաջացած ֆերմենտ-սուբստրատային կոմպլեքսը քայքայվում է ֆերմենտի և վերջնանյութերի: Փուլերից յուրաքանչյուրը բնութագրվում է իր արագության հաստատունով:

ա. ֆերմենտ-սուբստրատ կոմպլեքսի առաջացման արագությունը՝

$$V_{\text{առաջ.}} = k_1([E] - [ES])[S] \quad (2.17.)$$

[ES] - ֆերմենտ-սուբստրատ կոմպլեքսի կոնցենտրացիա,

[S] - սուբստրատի կոնցենտրացիա,

([E] – [ES]) - ազատ ֆերմենտի կոնցենտրացիա:

Քանի որ [S] >> [E], ապա նշանակում է, որ ֆերմենտի հետ կապված S-ի կոնցենտրացիան աննշան է և սուբստրատի տվյալ պահի կոնցենտրացիան ընդունվում է հավասար նրա ելային կոնցենտրացիային:

բ. ֆերմենտ-սուբստրատ կոմպլեքսի քայքայման ռեակցիայի արագությունը հավասար է՝

$$V_{\text{քայք.}} = k_2 [ES] \quad (2.18.)$$

գ. վերջնանյութերի առաջացման ռեակցիայի արագությունը հավասար է՝

$$V_{\text{վերջ.}} = k_3 [ES] \quad (2.19.)$$

Հավասարակշռության պահին ֆերմենտ-սուբստրատ կոմպլեքսի առաջացման արագությունը հավասար է՝

$$V_{\text{առաջ.}} = V_{\text{քայք.}} + V_{\text{վերջ.}}$$

$$k_1([E] - [ES])[S] = k_2 [ES] + k_3 [ES], \qquad \text{որտեղից}$$

$$\frac{[S]([E]-[ES])}{[ES]} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_m$$

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m + [S]} \quad (2.20.)$$

Տեղադրելով $[ES]$ -ի արժեքը $V_{վերջ.} = k_3 [ES]$ հավասարման մեջ, կստանանք՝

$$V_{վերջ.} = k_3 \frac{[E][S]}{K_m + [S]} \quad (2.21.);$$

$$V_{բայթ.} = k_2 \frac{[E][S]}{K_m + [S]} \quad (2.22.)$$

Երբ ֆերմենտը հագեցած է սուբստրատով, այսինքն $[E] = [ES]$ ֆերմենտը գործնականորեն ամբողջովին գտնվում է ES կոմպլեքսի ձևով, ռեակցիայի արագությունն առավելագույնն է:

$$V_{վերջ.} = V_{\max.} = k_3 [E] \quad (2.23.)$$

(2.23.) հավասարումը տեղադրելով (2.21.) –ի մեջ, կստանանք

$$V_{վերջ.} = k_3 \frac{[E][S]}{K_m + [S]} = \frac{V_{\max.} [S]}{K_m + [S]}$$

$$V_{վերջ.} = V_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (2.24.)$$

Այս հավասարումը կոչվում է Միխայելիս-Մենտենի հավասարում,

իսկ K_m - ը Միխայելիս-Մենտենի հաստատուն: Երբ $V_{վերջ.} = \frac{V_{\max.}}{2}$, ապա

$$\frac{V_{\max.}}{2} = V_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]}, \quad \frac{1}{2} = \frac{[S]}{K_m + [S]}, \quad K_m + [S] = 2[S], \quad K_m = [S] \quad (2.25.)$$

Միխայելիս-Մենտենի հաստատունը հավասար է սուբստրատի այն կոնցենտրացիային, որի դեպքում ռեակցիայի արագությունը կազմում է առավելագույն արագության կեսը և ունի մոլ/լ չափողականություն: K_m - ը ES կոմպլեքսի կայունության չափն է, որքան բարձր է K_m -ը, այնքան ավելի անկայուն է ES կոմպլեքսը: Կարող է տեղի ունենալ երկու ծայրահեղ դեպք.

1. S -ի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում $K_m \gg [S]$

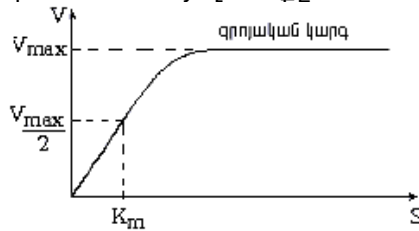
$$V_{վերջ.} = V_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

$[S]$ –ը հայտարարում կարելի է անտեսել՝

$$V_{\text{վերջ}} = \frac{V_{\text{max}}}{K_m} [S],$$

և ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է առաջին կարգի կինետիկական հավասարումով:

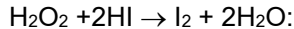
2. S-ի բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում՝ $[S] \gg K_m$, հայտարարում կարելի է անտեսել K_m , այդ դեպքում՝ $V_{\text{վերջ}} = V_{\text{max}}$, և ռեակցիայի արագությունը կարտահայտվի զրոյական կարգի հավասարումով: Կինետիկական կորը կունենա հետևյալ տեսքը՝



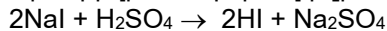
2.9 Լաբորատոր աշխատանք

Ռեակցիայի արագության հաստատումի որոշումը:

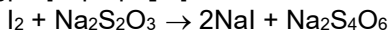
Ռեակցիան տարվում է այնպես, որ նրա արագությունը կախված լինի միայն H_2O_2 -ի կոնցենտրացիայից, այսինքն ռեակցիան դառնա կեղծ մոնոմոլեկուլյար: Որոշենք յոդաջրածնական թթվի և ջրածնի պերօքսիդի միջև ընթացող ռեակցիայի արագության հաստատումը:



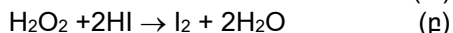
Այդ նպատակով անհրաժեշտ HI-ը ստացվում է նատրիումի կամ կալիումի յոդիդը ծծմբական թթվի հետ փոխազդելիս՝



Ռեակցիային մասնակցած H_2O_2 քանակը կարելի է որոշել ըստ անջատված յոդի համարժեք քանակի, իսկ յոդի քանակը կարելի է որոշել $Na_2S_2O_3$ լուծույթով տիտրելով՝



Այսպիսով փորձի ընթացքում հաջորդաբար տեղի են ունենում երեք ռեակցիա՝



(ա) և (գ) ռեակցիաները գործնականում ընթանում են ակնթարթորեն: Դա նշանակում է, որ գումարային ռեակցիայի արագությունը պայմանավորված է միայն (բ) ռեակցիայի արագությամբ: Քանի որ ռեակցիայի ընթացքում NaI - ի և HI - ի կոնցենտրացիաները մնում են հաստատուն՝ (ա) ռեակցիայում ծախսված NaI - ը վերականգնվում է (գ) ռեակցիայում, ապա ռեակցիայի արագությունը կախված է միայն H_2O_2

կոնցենտրացիայից: Ռեակցիայի արագության հաստատունը որոշվում է I կարգի կինետիկական՝ (2.5.) հավասարումով: Նշանակենք՝ $C_0 = a$ և $C = a - x$: Այդ դեպքում՝

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (2.26)$$

Փորձի ընթացքը. 200 մլ տարողություն ունեցող կոլբի մեջ լցնել 100մլ 0,4% NaI-ի (կամ KI -ի) լուծույթ և 5մլ 2N H₂SO₄ լուծույթ: 0,05N Na₂S₂O₃ լուծույթով լցված բյուրետից կոլբի պարունակությանը ավելացնել 1 մլ Na₂S₂O₃ լուծույթ, ապա 5 կաթիլ 0,5 % օսլայի լուծույթ (որպես ինդիկատոր) և 10 մլ 0,05 N H₂O₂ լուծույթ, որը համարժեք է A մլ 0,05 N Na₂S₂O₃ լուծույթին: Թափահարելով խառնել կոլբի պարունակությունը և վարկյանաչափով նշել կապույտ գունավորման առաջին անգամ հայտնվելու պահը (t₀): Այդ նույն պահին բյուրետից ավելացնել ևս 1 մլ 0,05 N Na₂S₂O₃ լուծույթ, խառնել կոլբի պարունակությունը՝ կապույտ գունավորումը անհետանում է և ապա նորից հայտնվում որոշ ժամանակ անց: Նշել առաջին և երկրորդ անգամ կապույտ գունավորման հայտնվելու միջև ընկած ժամանակը (t₁): Նույն ձևով փորձը կրկնել 4-5 անգամ: t₂ և այլ ժամանակահատվածները հաշվել կապույտ գունավորման առաջին անգամ հայտնվելու պահից սկսած (t₀): Դրանից հետո կոլբի պարունակությանը ավելացնել մի քանի կաթիլ 1 N ամոնիումի մոլիբդենատի լուծույթ (կատալիզատոր) և արագորեն անջատված յոդը տիտրել 0,05 N Na₂S₂O₃ լուծույթով՝ մինչև լուծույթի լրիվ գունաթափվելը: Նշել 0,05N Na₂S₂O₃ լուծույթի ընդհանուր ծախսը (հաշվել փորձի սկզբից): Այսպիսով պարզում են, թե փորձի համար վերցրած 10 մլ 0,05N H₂O₂ լուծույթը ընդհանուր քանակով ո՞րքան A մլ 0,05N Na₂S₂O₃ լուծույթին է համարժեք: Դա նշանակում է, որ փորձի սկզբում (t₀) ռեակցիոն խառնուրդում պարունակվել է (A-1) մլ 0,05N H₂O₂ լուծույթ և, հետևաբար, a= A-1: Կապույտ գունավորման երկրորդ անգամ հայտնվելու պահին (t₁) ռեակցել է ևս 1 մլ 0,05 N H₂O₂ լուծույթ, նշանակում է x = 1: Կապույտ գունավորման երկրորդ անգամ հայտնվելու (t₂) պահին x = 2, և այլն:

Գրանցել փորձի տվյալները և կատարել հաշվարկները: Ռեակցիայի արագության հաստատունը հաշվելու համար (2.26.) հավասարումը հարմար է ներկայացնել հետևյալ տեսքով՝

$$k = \frac{2,3}{t} [\lg(A-1) - \lg(A-1-x)]$$

Հավասարման մեջ տեղադրելով A և x արժեքները (արտահայտված 0,05 N Na₂S₂O₃ մլ-ով) և t ժամանակը (րոպե) հաշվել k -ի արժեքը

յուրաքանչյուր ժամանակահատվածի համար: Եթե փորձից պարզվի, որ $A = 10$ մլ, ապա հաշվարկները կունենան հետևյալ տեսքը՝

$$k_1 = \frac{2,3}{t_1} \lg \frac{10-1}{10-1-1}, \quad k_2 = \frac{2,3}{t_2} \lg \frac{10-1}{10-1-2}, \quad k_3 = \frac{2,3}{t_3} \lg \frac{10-1}{10-1-3}$$

Փորձը խնամքով կատարելու դեպքում k -ի արժեքների տարբերությունը չպետք է գերազանցի մի քանի տասնորդականից:

3. Քիմիական հավասարակշռություն

Դասական թերմոդինամիկայի հիմնական պատկերացումները վերաբերում են մեկուսացված համակարգերին և դրանցում հաստատված հավասարակշռային պրոցեսներին: Կենդանի օրգանիզմը բաց համակարգ է, որում ընթացող պրոցեսները դարձելի չեն: Ոչ դարձելի պրոցեսներն օրգանիզմում ընթանում են ստացիոնար պայմաններում (ճնշման, ջերմաստիճանի, համակարգի ազատ էներգիայի, էնտրոպիայի հաստատունություն) և շատ նման են հավասարակշռության վիճակում գտնվող թերմոդինամիկական համակարգերին: Երկու դեպքում էլ արտաքին ազդակների բացակայության դեպքում ժամանակի ընթացքում, համակարգում փոփոխություններ չեն կատարվում: Այս նմանությունը թույլ է տալիս ստացիոնար բաց համակարգի նկատմամբ կիրառել Լե-Շատելյեի սկզբունքը:

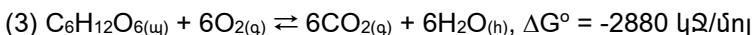
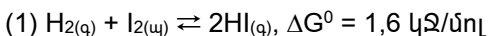
3.1. Դարձելի և ոչ դարձելի պրոցեսներ

Թերմոդինամիկական համակարգում ընթացող և նրա վիճակը փոփոխող պրոցեսները կարող են լինել հավասարակշռային և ոչ հավասարակշռային:

Հավասարակշռային կամ թերմոդինամիկորեն դարձելի են այն պրոցեսները, որոնց ժամանակ համակարգի վերադարձը սկզբնական վիճակին էներգիայի ծախս չի պահանջում և դրա հետ կապված շրջապատող միջավայրում փոփոխություններ չեն կատարվում: Դարձելի պրոցեսն իրականացնելիս ջերմության ձևով էներգիա չի ցրվում:

Ոչ հավասարակշռային կամ թերմոդինամիկորեն ոչ դարձելի են կոչվում այն պրոցեսները, որոնց ժամանակ համակարգի վերադարձը իր սկզբնական վիճակին հնարավոր է միայն արտաքինից էներգիա ծախսելով: Ոչ դարձելի պրոցեսները բնութագրվում են էներգիայի մի մասի անցումով ջերմության և որքան մեծ է ջերմության փոխարկվող էներգիան, այնքան այդ պրոցեսն ոչ դարձելի է:

Քննարկենք քիմիական ռեակցիաների մի քանի օրինակ.



Ռեակցիաների համար տրված են Գիբսի էներգիայի փոփոխությունը ստանդարտ պայմաններում ($P=101,3 \text{ կՊա}$, $T= 298 \text{ K}$): Այդ պայմաններում (1) ռեակցիայում առաջանում է աննշան քանակությամբ HI: (2) ռեակցիայում Hb և թթվածինը փոխազդում են ոչ լրիվ (նույնը տեղի է ունենում թոքերում), (3) ռեակցիայում գլյուկոզը ամբողջությամբ վերածվում է CO_2 -ի՝ համակարգում բավարար քանակությամբ թթվածին լինելու դեպքում: Այսպիսով, (1) և (2) ռեակցիաները թերմոդինամիկորեն դարձելի են, իսկ (3) ռեակցիան ոչ դարձելի:

Ռեակցիաները լինում են նաև ըստ ուղղության դարձելի և ըստ ուղղության ոչ դարձելի:

Դարձելի են կոչվում այն քիմիական ռեակցիաները, որոնք տվյալ արտաքին պայմաններում կարող են ինքնաբերաբար ընթանալ ինչպես ուղիղ, այնպես էլ հակադիր ուղղություններով:

Ռեակցիայի դարձելիությունը ըստ ուղղության չպետք է նույնացնել այդ ռեակցիայի իրականացման թերմոդինամիկական դարձելիության հետ: Օրինակ, տվյալ պայմաններում ոչ դարձելի հանդիսացող ռեակցիան, պայմանները փոխելիս, կարող է դառնալ դարձելի: Այսպես, (3) ռեակցիան դառնում է դարձելի, եթե այն ընթանում է բույսերի տերևներում արևի լույսի ազդեցությամբ:

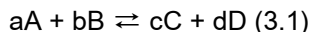
Ռեակցիայի դարձելիության թերմոդինամիկական չափանիշ է հանդիսանում համակարգի Գիբսի էներգիայի փոփոխությունը (ΔG): Ընդունված է ռեակցիան համարել դարձելի, եթե ΔG -ի բացարձակ արժեքը չի գերազանցում 10 կՋ/մոլ: Այս թերմոդինամիկական չափանիշը կիրառելի է նաև ֆիզիկական պրոցեսների համար: Դարձելի ֆիզիկական պրոցեսներ են լուծման պրոցեսը, գոլորշիացումը, հալեցումը: Ոչ դարձելի ֆիզիկական պրոցեսներ են խտացումը (կոնդենսացում), նստեցումը, բյուրեղացումը:

Դարձելի ռեակցիաներին հատուկ է քիմիական հավասարակշռության վիճակը: **Համակարգի վիճակը բնութագրվում է որպես հավասարակշռային, եթե տվյալ պայմաններում ուղիղ և հակադարձ ռեակցիաները ընթանում են, սակայն ելանյութերի և վերջնանյութերի քանակը համակարգում չի փոխվում:** Ըստ թերմոդինամիկայի 2-րդ օրենքի քիմիական հավասարակշռային վիճակում համակարգի Գիբսի էներգիան չի փոխվում՝ $\Delta G = 0$:

3.2. Հավասարակշռության հաստատունի կապը Գիբսի էներգիայի հետ

Քիմիական ռեակցիայի ընթացքում ելանյութերի քանակը նվազում է, իսկ վերջնանյութերի քանակը՝ աճում: Համապատասխանաբար փոխվում են ելանյութերի և վերջնանյութերի կոնցենտրացիաները:

Հավասարակշռություն հաստատվելիս, նյութերի կոնցենտրացիաները համակարգում դադարում են փոխվել և կարող են մնալ հաստատուն այնքան ժամանակ, քանի դեռ չեն փոխվել արտաքին պայմանները: Այդ կոնցենտրացիաները կոչվում են **հավասարակշռային**: Հավասարակշռային կոնցենտրացիաների միջև փոխհարաբերությունը արտահայտվում է ներգործող զանգվածների օրենքով: Ներգործող զանգվածների օրենքը դիտարկենք հետևյալ ռեակցիայի օրինակով՝



որտեղ՝ A և B ելանյութեր են, C և D՝ վերջնանյութեր, a,b,c,d՝ համապատասխան ստեխիոմետրիկ գործակիցներ:

Հավասարակշռային կոնցենտրացիաները նշանակելով քառակուսի փակագծերով՝ [A], [B], [C], [D], կարելի է դուրս բերել ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը՝

$$V_{\text{ուղիղ}} = k_1[A]^a[B]^b, \quad V_{\text{հակ.}} = k_2[C]^c[D]^d$$

Հավասարակշռության վիճակում $V_{\text{ուղիղ}} = V_{\text{հակ.}}$, հետևաբար՝

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const} \quad (3.2)$$

K_C մեծությունը անվանում են ռեակցիայի **հավասարակշռության հաստատուն**, իսկ (3.2) հավասարումը հանդիսանում է ներգործող զանգվածների օրենքի մաթեմատիկական արտահայտությունը դարձելի ռեակցիաների համար և սահմանվում է հետևյալ կերպ.

Դարձելի ռեակցիաներում, հաստատուն արտաքին պայմաններում (P,T), հավասարակշռության վիճակում վերջնանյութերի և ելանյութերի կոնցենտրացիաների արտադրյալների հարաբերությունը, հաշվի առնելով ստեխիոմետրիկ գործակիցները, հաստատուն մեծություն է և կախված չէ համակարգի քիմիական բաղադրությունից (Հուլդբերգ և Վաագե, 1864թ.):

Հավասարակշռության հաստատունի չափողականությունը կախված է ռեակցիայի ստեխիոմետրիայից:

Օրինակ՝ $K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ դեպքում չափողականություն չունի, իսկ

$K_C = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$ դեպքում չափողականությունն է՝ 1/մոլ:

Գիբսի էներգիայի և հավասարակշռության հաստատունի միջև կա կարևոր կախվածություն (Վանթ-Հոֆի իզոթերմի հավասարում).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \eta_C \quad (3.3)$$

ΔG° -ն տվյալ ռեակցիայի համար հաստատուն մեծություն է և հավասար է այդ ռեակցիայի Գիբսի էներգիայի փոփոխությանը ստանդարտ պայմաններում: **η_C - մեծությունը** (կոնցենտրացիայի պոտենցիալ) տվյալ պայմաններում, մինչև հավասարակշռության հաստատվելը ռեակցիային մասնակցող նյութերի կոնցենտրացիաների ստեխիոմետրիկ հարաբերությունն է:

$$\eta_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (3.4)$$

Ինչպես հայտնի է թերմոդինամիկայի 2-րդ օրենքից, հավասարակշռության վիճակում $\Delta G = 0$ և (3.3) հավասարումից հետևում է, որ

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (3.5)$$

Այսպիսով, K_C -ով արտահայտում են կոնցենտրացիաների պոտենցիալը հավասարակշռության վիճակում, իսկ η_C -ի արժեքը որոշվում է

ոչ թե հավասարակշռային, այլ տվյալ պահին համակարգի նյութերի ցանկացած ընթացիկ կոնցենտրացիաներով C_A, C_B, C_C, C_D :

Համադրելով (3.4) և (3.5) հավասարումները կարելի է ստանալ պարզ կախվածություն.

$$\Delta G = RT \ln \frac{\Pi_c}{K_c} \quad (3.6)$$

որտեղ
$$\Pi_c = \frac{C_c^c \cdot C_d^d}{C_a^a \cdot C_b^b}, \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

(3.6) բանաձևի միջոցով հնարավոր է որոշել ռեակցիայի ուղղությունը, եթե տվյալ ջերմաստիճանում հայտնի են Π_c և K_c արժեքները: Դիտարկենք հետևյալ դեպքերը.

1. $\Pi_c < K_c$, $\Pi_c / K_c < 1$, $\ln \Pi_c / K_c < 0$ և $\Delta G < 0$, այդպիսի ռեակցիան ինքնաբերաբար կընթանա ուղիղ ուղղությամբ, այսինքն ձախից դեպի աջ:

2. $\Pi_c > K_c$, $\Pi_c / K_c > 1$, $\ln \Pi_c / K_c > 0$ և $\Delta G > 0$, այդպիսի ռեակցիան ինքնաբերաբար կընթանա հակառակ ուղղությամբ՝ դեպի ձախ:

3. $\Pi_c = K_c$, $\Pi_c / K_c = 1$, $\ln \Pi_c / K_c = 0$ և $\Delta G = 0$: Տեղի ունի քիմիական հավասարակշռություն:

Ստանդարտ պայմաններում, (ընդունելով նյութերի կոնցենտրացիաները հավասար 1 մոլ/լ), կստանանք $\Pi_c^0 = 1$ և (3.6) հավասարումը կընդունի (3.5) հավասարման տեսքը: (3.5) հավասարումից հետևում է, որ

$$K_c = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (3.7)$$

Տեղադրելով ΔG° -ի արժեքները վերը քննարկված երեք ռեակցիաների համար, կստանանք $K_{C(1)}=0.52$, $K_{C(2)}= 86$ լ/մոլ, $K_{C(3)}= 10^{500}$ մոլ⁵·լ⁻⁵: Տվյալներից երևում է, որ գլյուկոզի օքսիդացման K_c -ն շատ մեծ է և այդ ռեակցիան գործնականորեն ոչ դարձելի է, իսկ (1) և (2) ռեակցիաները ստանդարտ պայմաններում դարձելի են:

Օրինակ 1. Գլյուկոզ -1-ֆոսֆատ \rightleftharpoons գլյուկոզ -6-ֆոսֆատ փոխարկման ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը $K = 17$, երբ $pH = 7$: Հաշվել ΔG -ի արժեքը:

Լուծում: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$, $\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K_c$

$$\Delta G^\circ = -2,3 \cdot 1,987 \cdot 298 \cdot \lg 17 = -1700 \text{ կալ/մոլ}$$

ΔG° -ի բացասական արժեքը վկայում է, որ ստանդարտ պայմաններում տրանսֆոսֆորացման ռեակցիան ընթանում է ինքնաբերաբար:

Այսպիսով, որքան ավելի բացասական է ΔG° -ի արժեքը, այնքան K_h -ի արժեքը դրական է ($K_h \gg 1$) և այնքան մեծ չափով է հավասարակշռությունը տեղաշարժված ռեակցիայի արդյունքների առաջացման կողմը: Պետք է նշել, որ ΔG° -ի արժեքը

պարտադիր չէ, որ կանխորոշի ռեակցիայի իրական արդյունքը, այն կանխորոշում է միայն ռեակցիայի հավասարակշռային վիճակը 25°C- ուն և պրոցեսի սկզբունքային հնարավորությունը: Սակայն դա չի նշանակում, թե ռեակցիան իրականում կընթանա, քանի որ նյութերի մեծ մասը 25°C- ուն կայուն են և ռեակցիան ընթանալու համար պահանջվում է էներգիա (E_a) կամ կատալիզատոր:

Գազեր պարունակող համակարգերի համար նյութերի կոնցենտրացիաները փոխարկելով նրանց պարզիալ ճնշումներով, հավասարակշռության հաստատունը կարելի է արտահայտել K_p - ու:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (3.8)$$

K_C –ի և K_P –ի միջև կապը կարելի է դուրս բերել, օգտվելով $PV = nRT$ բանաձևից:

$$P = \frac{n}{V} RT = CRT, \text{ որտեղից}$$

$$K_p = \frac{C_C^c (RT)^c \cdot C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b}, \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad (3.9)$$

որտեղ, Δn -ը ռեակցիայի գազային արդյունքների և սկզբնանյութերի մոլերի թվի տարբերությունն է. $\Delta n = c + d - (a + b)$: Եթե մոլերի թիվը հավասարման ձախ և աջ մասում հավասար է, ապա $K_c = K_p$:

K_C և K_P միջև եղած կապը դուրս բերենք $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$ հավասարակշռային համակարգի համար.

$$K_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 [O_2]}; \quad K_p = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}}$$

$$K_p = \frac{[CO_2]^2 (RT)^2}{[CO]^2 (RT)^2 [O_2] RT}$$

որտեղից $K_p = K_c (RT)^{-1}$

Օրինակ 2. Ամոնիակի սինթեզի $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ռեակցիայի $K_p = 2,32 \cdot 10^{-13}$, (Պա^{-2}), 350°C : Հաշվել K_c նույն ջերմաստիճանում ($R = 8,314$):

Լուծում: Օգտվելով (3.8.) բանաձևից գտնենք K_c –ի արժեքը:

$$K_p = K_c (RT)^{-\Delta n}$$

Ինչպես երևում է $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ռեակցիայի հավասարումից
 $\Delta n = - 2$

$$K_C = K_P \cdot (RT)^2 = 2.32 \cdot 10^{-13} (8.314 \cdot 10^3 \cdot 623)^2 = 6.224$$

Պատ.՝ $K_C = 6.224$:

Օգտվելով վերը բերված առնչություններից կարելի է հաշվարկել.

ա) նյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաները, եթե հայտնի են հավասարակշռայինները,

բ) նյութերի հավասարակշռային կոնցենտրացիաները, եթե հայտնի են հավասարակշռության հաստատունը և սկզբնական կոնցենտրացիաները:

Օրինակ 3. Ածխածնի (IV) օքսիդի փոխազդեցությունն ամորֆ ածխածնի հետ ($v = \text{const}$) որոշակի ջերմաստիճանում հասնում է հավասարակշռության: Այդ պահին խառնուրդը պարունակում է 0,03 մոլ/լ CO_2 , 0,04 մոլ/լ CO : Ածխածնի (IV) օքսիդի սկզբնական n° ր կոնցենտրացիային է դա համապատասխանում:

Լուծում: Ըստ $CO_2 (g) + C_{\text{ամորֆ}} \rightleftharpoons 2CO$ հավասարման հավասարակշռության պահին 0,04 մոլ. CO -ի հայտնվելը համապատասխանում է CO_2 -ի կոնցենտրացիայի փոքրացմանը 0.02 մոլ/լ-ով, հետևաբար՝

$$C_{CO_2} = 0,02 + 0,03 = 0,05 \text{ մոլ/լ:}$$

Օրինակ 4. Որոշել $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + 2H_2O$ ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը, եթե $C_{H_2S} = 0,06$ մոլ/լ, $CO_2 = 0,09$ մոլ/լ, իսկ հավասարակշռության պահին փոխազդել է H_2S - ի 50%:

Լուծում: Քանի որ փոխազդել է H_2S -ի 50 % -ը, ապա նրա հավասարակշռային կոնցենտրացիան հավասար է 0,03 մոլ/լ, SO_2 -ի և H_2O -ի հավասարակշռային կոնցենտրացիան մույնպես հավասար կլինի 0,03 մոլ/լ, իսկ թթվածնի հավասարակշռային կոնցենտրացիան հավասար է 0,09 - 0,045 = 0,045 մոլ/լ:

$$K_h = \frac{[SO_2]^2 \cdot [H_2O]^2}{[H_2S]^2 [O_2]^3} = \frac{0.03^2 \cdot 0.03^2}{0.03^2 \cdot 0.045^3} = 9.8$$

Օրինակ 5. Որոշել նյութերի քանակական բաղադրությունը (%) հավասարակշռային խառնուրդում, եթե $C_{H_2} = 0,06$ մոլ/լ, $C_{Cl_2} = 0,04$ մոլ/լ: Ի նկատի ունենալ, որ $v = \text{const}$ իսկ ռեակցիան ընթանում է այնպիսի ջերմաստիճանում, որ $K_h = 1$:

Լուծում: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$

Ենթադրենք փոխազդել է x մոլ H_2 , x մոլ Cl_2 , հետևաբար առաջացել է $2x$ մոլ HCl :

$[H_2] = (0,06-x)$ մոլ/լ, $[Cl_2] = (0,04-x)$ մոլ/լ: Օգտվելով (3.3) հավասարումից գտնենք x -ի արժեքը

$$K_h = \frac{(2x)^2}{(0.06-x)(0.04-x)} = 1; \quad x = 0.016$$

$$[HCl] = 2 \cdot 0.016 = 0.032 \text{ մոլ/լ}, [H_2] = 0.044 \text{ մոլ/լ}, [Cl_2] = 0.024 \text{ մոլ/լ}$$

$$\sum \nu = 0.032 + 0.044 + 0.024 = 0.1$$

$$\varphi_{H_2} = \frac{0.044}{0.1} \cdot 100 = 44\%$$

$$\varphi_{Cl_2} = \frac{0.024}{0.1} \cdot 100 = 24\%; \quad \varphi_{HCl} = 32\%$$

Օրինակ 6. Ըստ $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_2$ ռեակցիայի հավասարման գտնել ֆուգենի ելքը (%), եթե $C_{CO} = 0,006$ մոլ/լ, $C_{Cl_2} = 0,002$ մոլ/լ:

$K_c = 64$:

Լուծում:

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

$$[CO] = 0.006 - x, [Cl] = 0.02 - x$$

$$K_c = \frac{x}{(0.006-x)(0.002-x)} = 64$$

$$x = 0.00519 \text{ մոլ/լ}, \quad \varphi = \frac{0.00519}{0.006} \cdot 100 = 86.5\%$$

Պատ. 86,5%

3.3. Քիմիական հավասարակշռության հաստատունի կախվածությունը ջերմաստիճանից

Հավասարակշռության հաստատուն մեծությունը կախված է ջերմաստիճանից: Այդ կախվածությունը արտահայտվում է Վանթ-Հոֆի իզոբարի հավասարումով: Համադրելով թերմոդինամիկայի (1.14) և (3.5) հիմնական հավասարումները Վանթ-Հոֆը ստացել է հետևյալ բանաձևը.

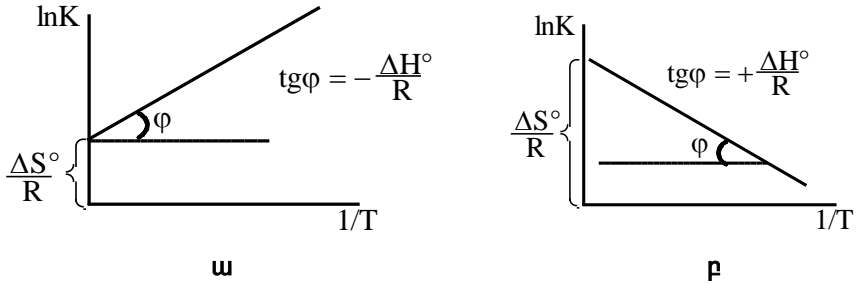
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_h$$

$$\ln K_h = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.10) \text{ (Վանթ-Հոֆի իզոբարի հավասարում)}$$

$\ln K_h$ –ի $1/T$ –ից ունեցած կախվածության գրաֆիկը բացասական թեքությամբ ուղիղ գիծ է, որն օրդինատների առանցքից կտրում է $\frac{\Delta S^\circ}{R}$

հատվածը, իսկ թեքության անկյան տանգենսը հավասար է $\frac{\Delta H^0}{R}$ մեծությանը՝ էկզոթերմ և $\frac{\Delta H^0}{R}$ ՝ էնդոթերմ ռեակցիաների համար:



Նկ. 3.1. $\ln K$ –ի ջերմաստիճանի հակադարձ մեծությունից ունեցած կախվածության գրաֆիկը էկզոթերմ (ա) և էնդոթերմ (բ) ռեակցիաների համար:

Օգտվելով Վանթ-Հոֆի հավասարումից որոշվում է թերմոդինամիկական հիմնական ֆունկցիաները՝ ΔH^0 և ΔS^0 :

Բացի գրաֆիկականից հայտնի է նաև որոշման կինետիկական եղանակ: Երկու տարբեր ջերմաստիճաններում որոշում են հավասարակշռության հաստատունները և տեղադրում (3.10) հավասարման մեջ.

$$\ln K_1 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1}; \quad \ln K_2 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_2}$$

Երկու հավասարումների տարբերությունից որոշվում է ΔH^0 ,

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.11)$$

3.4. Տարբեր գործոնների ազդեցությունը հավասարակշռության վիճակի վրա: Լե-Շատելյեի սկզբունքը

(3.6) հավասարումը հնարավորություն է տալիս կանխագուշակել հավասարակշռության տեղաշարժի ուղղությունը, նյութերից որևէ մեկի կոնցենտրացիայի կամ համակարգի ջերմաստիճանը փոփոխելիս:

Համակարգում գտնվող նյութերից որևէ մեկն ավելացնելիս, օրինակ A, նրա կոնցենտրացիան կդառնա ավելի մեծ, քան հավասարակշռայինը: Համապատասխանաբար \mathcal{N}_C կդառնա K_C -ից փոքր, իսկ $\mathcal{N}_C/K_C < 1$ և ռեակցիան կընթանա այնքան ժամանակ, մինչև նորից հաստատվի հավասարակշռություն: Ընդ որում, C_A –ն կսկսի փոքրանալ

և մոտենալ [A] սկզբնական արժեքին: Համակարգին վերջնանյութերից որևէ մեկն ավելացնելից, օրինակ D, տեղի կունենա ճիշտ հակառակը՝ $\eta_c/K_c > 1$ և ռեակցիան կընթանա ձախ մինչև C_D -ն հավասարվի [D]:

Այսպիսով, **հավասարակշռության մեջ գտնվող համակարգի նյութերից որևէ մեկի կոնցենտրացիայի փոփոխությունը խթանում է ռեակցիայի ընթացքն այն ուղղությամբ, որը նպաստում է փոփոխված կոնցենտրացիայի սկզբնական արժեքի վերականգնմանը:**

Հավասարակշռության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը հարմար է ներկայացնել (3.10) բանաձևի օգնությամբ՝

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

1. Էնդոթերմ պրոցեսի ($\Delta H > 0$) դեպքում, $\frac{\Delta H^0}{R}$ մեծությունը դրական

է և ջերմաստիճանը բարձրացնելիս արժեքը փոքրանում է, իսկ K_c արժեքը՝ մեծանում, այսինքն հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի աջ: Ընդ որում, տեղի է ունենում ջերմության լրացուցիչ կլանում և համակարգի ջերմաստիճանը նվազում է:

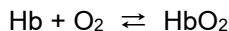
2. Էկզոթերմ պրոցեսի ($\Delta H < 0$) դեպքում, $\frac{\Delta H^0}{R}$ մեծությունը բացա-

սական է և ջերմաստիճանը բարձրացնելիս K_c արժեքը նվազում է, այսինքն հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ձախ, ջերմությունը կլանվում է, որից համակարգի ջերմաստիճանը նվազում է:

Այսպիսով, **համակարգի ջերմաստիճանի փոփոխությունը խթանում է ռեակցիայի ընթացքն այն ուղղությամբ, որը նպաստում է սկզբնական ջերմաստիճանի վերականգնմանը:** Ջերմաստիճանի բարձրացումը հավասարակշռությունը շեղում է էնդոթերմ ռեակցիայի կողմը, իսկ իջեցումը՝ էկզոթերմի կողմը:

Լե-Շատելյեի (1850-1936) կողմից սահմանված է մի ընդհանուր սկզբունք, որը թույլ է տալիս կանխագուշակել հավասարակշռության տեղաշարժը. **հավասարակշռային համակարգի վրա որևէ գործոնի ազդեցությունը առաջ է բերում հավասարակշռության տեղաշարժ այն ուղղությամբ, որը նպաստում է համակարգի սկզբնական վիճակի վերականգնմանը:** Ակնհայտ է, որ Լե-Շատելյեի սկզբունքը լիովին համապատասխանում է թերմոդինամիկայի օրենքներից բխող եզրակացություններին:

Օրինակ 7. Քննարկենք թթվածնի պարգիալ ճնշման փոփոխության ազդեցությունը օրգանիզմում թթվածնի տեղափոխման վրա: Արտաքին շնչառության հիմքում ընկած է ռեակցիան.



Թոքերում թթվածնի բարձր ճնշման տակ, երակային արյունը հարստանում է թթվածնով, քանի որ, ըստ Լե-Շատելյեի սկզբունքի, ռեակցիայի հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է աջ՝

HbO₂ առաջացման կողմը: Դեպի հյուսվածքներն անցնող արտերիալ արյունը, ընդհակառակը, գտնվում է թթվածնի ցածր պարցիալ ճնշման տակ և հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի ձախ՝ HbO₂ -ի քայքայման կողմը: Արդյունքում, թթվածինն արյունից անցնում է հյուսվածքներին:

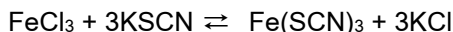
Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ օրգանիզմներում բազմաթիվ կենսաբանական պրոցեսների ընթացքը կարգավորվում է հավասարակշռության տեղաշարժով այս կամ այն կողմը, համաձայն Լե-Շատելյեի սկզբունքի: Օրինակ, արյան pH-ի հաստատունությունը հիմնված է բուֆերային համակարգերի հավասարակշռության տեղաշարժի վրա (տես «Բուֆերային համակարգեր»):

3.5. Լաբորատոր աշխատանք

Նպատակը. Փորձով ուսումնասիրել քիմիական հավասարակշռության տեղաշարժը ռեակցիային մասնակցող նյութերի կոնցենտրացիան և ջերմաստիճանը փոփոխելիս:

Ռեակտիվներ. FeCl₃ և KSCN հազեցած լուծույթներ. KCl_{թյուրեղ.}, յոդի լուծույթ (C = 0,05 մոլ/լ), 0,5 % օսլայի լուծույթ:

Փորձ 1.Կոնցենտրացիայի փոփոխության ազդեցությունը հավասարակշռային վիճակի վրա: Փորձի համար հարմար է օգտվել երկաթի (III) ռոդանիդի առաջացման ռեակցիայից.



FeCl₃ -ի լուծույթը դեղին է, KSCN և KCl անգույն են, իսկ Fe(SCN)₃ ունի կարմիր գույն: Երկաթի (III) ռոդանիդի կոնցենտրացիայից է կախված լուծույթի գույնի ինտենսիվությունը, որից ելնելով կարելի է եզրակացնել, թե ինչ չափով է տեղաշարժվում հավասարակշռությունն այս կամ այն ուղղությամբ:

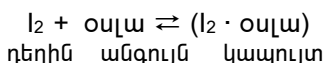
Փորձի ընթացքը. 20 մլ ջրին ավելացնել 2-ական կաթիլ FeCl₃ և KSCN-ի լուծույթներ: Ստացված կարմիր գույնի լուծույթը փորձանոթների մեջ բաժանել 4 մասի: 1-ին փորձանոթը թողնել համեմատելու համար: 2-րդ փորձանոթի մեջ աստիճանաբար կաթեցնել մի քանի կաթիլ FeCl₃-ի հազեցած լուծույթ: Ի՞նչ է նկատվում: Աղյուսակ1-ում նշել հեղուկի գույնի փոփոխությունը և հավասարակշռության տեղաշարժի ուղղությունը: 3-րդ փորձանոթի մեջ աստիճանաբար կաթեցնել մի քանի կաթիլ KSCN: Կրկին դիտարկել փոփոխությունը և գրանցել: 4-րդ փորձանոթի մեջ փոքր քանակներով ավելացնել չոր KCl, անընդհատ խառնելով լուծույթը, որպեսզի KCl լուծվի և դիտել գույնի փոփոխությունը: Բոլոր փորձանոթներում ստացված լուծույթների գույները համեմատել, դիտարկման արդյունքները գրանցել աղյուսակ 1-ում:

Աղյուսակ 1

փորձ անոթ	ավելացվող նյութ	գույնի ինտենսիվության փոփոխությունը	հավասարակշռության տեղաշարժի ուղղությունը
1.	FeCl ₃		
2.	KSCN		
3.	KCl		

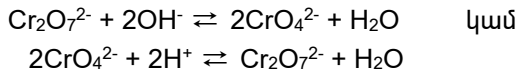
Փորձի արդյունքներից ելնելով պատասխանել որքանով է արդյո՞ք համապատասխանում քիմիական հավասարակշռության տեղաշարժը Լե-Շատելյեի սկզբունքին:

Փորձ 2. Ջերմաստիճանի փոփոխության ազդեցությունը հավասարակշռային վիճակի վրա: Երկու փորձանոթներում վերցնել 4-ական մլ օսլայի լուծույթ և ավելացնել 4-ական կաթիլ յոդի լուծույթ: Փորձանոթներից մեկը թողնել համեմատության համար (ստուգիչ լուծույթ): 2-րդ փորձանոթը տեղադրել եռացող ջրային բաղնիքի մեջ: Դիտարկել գույնի փոփոխությունը: Սառեցնել տաքացրած փորձանոթը: h^oմչ է նկատվում:



Հիմնվելով փորձի արդյունքների վրա որոշել ռեակցիան էկզոթերմ է, թե՞ էնդոթերմ:

Փորձ 3. Միջավայրի ազդեցությունը հավասարակշռության տեղաշարժի վրա: Նարնջագույն դիքրոմատ իոնի Cr₂O₇²⁻ և դեղին քրոմատ իոնի CrO₄²⁻ միջև գոյություն ունի հավասարակշռություն.



Այսպիսով, հիմնային միջավայրում հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է CrO₄²⁻ իոնների առաջացման կողմը և լուծույթը ստանում է դեղին գույն, իսկ թթվային միջավայրում հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է Cr₂O₇²⁻ իոնների առաջացման կողմը և լուծույթը դառնում է նարնջագույն:

Կալիումի դիքրոմատի (K₂Cr₂O₇) 5-6 կաթիլ նարնջագույն լուծույթին ավելացնել ուժեղ հիմքի լուծույթի 1-2 կաթիլ: Լուծույթը ստանում է դեղին գույն, դեղին լուծույթին ուժեղ թթվի 1-2 կաթիլ ավելացնելիս, վերականգնվում է նարնջագույնը:

4. Ուսմունք լուծույթների մասին

4.1. Լուծույթների բժշկականաբանական դերը: Հիմնական հասկացություններ

Լուծույթները բնության ամենատարածված համակարգերից են և ունեն մեծ նշանակություն, քանի որ քիմիական փոխարկումների ճնշող մեծամասնությունն ընթանում է լուծույթներում: Լուծույթների մասին ուսմունքը մեծ նշանակություն ունի բժիշկների համար, քանի որ կարևոր կենսաբանական հեղուկները՝ արյունը, ավիշը, մեզը ողնուղեղային հեղուկը աղերի, սպիտակուցների, շաքարների և լիպիդների ջրային լուծույթներն են: Սննդի յուրացումը կապված է սննդանյութերի լուծված վիճակի անցնելու հետ: Կենսահեղուկները մասնակցում են դեղամիջոցների, սնուցող նյութերի (ճարպեր, ամինաթթուներ, թթվածին) տեղափոխմանը դեպի հյուսվածքներ և տարբեր օրգաններ, ինչպես նաև օրգանիզմից նյութափոխանակման արդյունքների (միզանյութ, բիլիռուբին, CO₂ և այլն) հեռացմանը:

Կենսաբանական հեղուկներում թթվայնությունը, աղերի և օրգանական նյութերի կոնցենտրացիաները հաստատուն են պահպանվում (կոնցենտրացիոն հոմեոստազ):

Լուծույթները համարվում են դիսպերս համակարգերի (դիսպերսում-տրոհում) մի ենթախումբ, որի ստույգ անվանումն է **իոնական, մոլեկուլային կամ իսկական դիսպերս համակարգ:**

Լուծույթներ են կոչվում այն համասեռ ֆիզքիմիական համակարգերը, որոնք կազմված են երկու կամ ավելի բաղադրամասերից, որոնց քանակները կարելի է փոփոխել որոշակի սահմաններում:

Լուծույթի առաջացմանը մասնակցող մասնիկները (ատոմ, իոն, մոլեկուլ) փոխադարձաբար ներթափանցում են միջմոլեկուլային տարածքները, որի հետևանքով առաջանում է երկու կամ ավելի նյութերից բաղկացած միաֆազ համակարգ:

Չեղուկ լուծույթների բաղադրամասերը բնութագրելու համար օգտվում են լուծիչ և լուծվող նյութ հասկացություններից (պինդ լուծույթների և գազային խառնուրդների նկատմամբ այդ հասկացությունները չեն կիրառվում):

Լուծույթ առաջացրած նյութերից լուծիչ է համարվում այն բաղադրամասը, որի ագրեգատային վիճակը համընկնում է լուծույթի ագրեգատային վիճակին: Եթե լուծույթի բաղադրամասերն ունեն նույն ագրեգատային վիճակը, ապա լուծիչ է համարվում այն նյութը, որի քանակն ավելի մեծ է: Սակայն այդպիսի տարաբաժանումը խիստ պայմանական է, իսկ այն նյութերի դեպքում, որոնք կարող են խառնվել անսահմանափակ քանակով, ընդհանրապես անիմաստ է:

4.2. Լուծման պրոցեսի թերմոդինամիկան

Եթե որոշակի պայմաններում ($P, T = \text{const}$) նյութի լուծումն ընթանում է ինքնաբերաբար, ապա թերմոդինամիկական տեսանկյունից պրոցեսն ուղեկցվում է համակարգի Գիբսի էներգիայի փոքրացումով.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (4.1.)$$

Լուծույթ առաջացնող նյութերը լուծման ընթացքում փոխում են իրենց կառուցվածքը: Այդ նյութերի միջև տեղի ունեցող փոխազդեցությունները պայմանավորում են համակարգի հատկությունները: Այդ են վկայում, մասնավորապես, լուծույթների պատրաստման ընթացքում որոշված ջերմային (ΔH) և ծավալային (ΔV) բնութագրերը:

Արդեն նշվել է (1.4), որ հեղուկներում պինդ նյութերի լուծման էնթալպիայի փոփոխությունը մեծ մասամբ դրական է ($\Delta H_{\text{լուծ.}} > 0$), հազվադեպ բացասական ($\Delta H_{\text{լուծ.}} < 0$):

Յեղուկներում գազի լուծումը համարյա միշտ ուղեկցվում է էնթալպիայի փոքրացումով ($\Delta H_{\text{լուծ.}} < 0$): Այդ պրոցեսը նման է նյութի խտացմանը, որը էկզոթերմ պրոցես է:

(4.1.) անհավասարությունից երևում է, որ եթե լուծման պրոցեսի էնթալպիայի փոփոխությունը դրական է, ապա նյութի ինքնաբերաբար լուծումը անպայման կապված է էնթոպիայի մեծացման հետ ($\Delta S > 0$), քանի որ միայն այդ դեպքում էնթալպիական և էնտրոպիական գործոնների տարբերությունը կլինի բացասական:

Ցանկացած լուծույթի առաջացում դարձելի բարդ պրոցես է, որն ընդգրկում է լուծում կամ նյութի անցում լուծույթ և հակառակը՝ նրա անջատումը լուծույթից: Յեղուկներում պինդ նյութի լուծման պրոցեսն սկսվում է նյութի մոլեկուլների, ատոմների կամ իոնների անջատումով բյուրեղի մակերեսից սեփական տատանումների և լուծիչի մոլեկուլների ազդեցության տակ: Այնուհետև բյուրեղական ցանցից կտրված մասնիկները աստիճանաբար բաշխվում են հեղուկի ամբողջ ծավալում դիֆուզիայի շնորհիվ: Լուծույթում լուծվող նյութի քանակի մեծացման հետ փոքրանում է կոնցենտրացիայի գրադիենտը և, հետևաբար, փոքրանում է նաև պինդ նյութի մակերեսից մասնիկների լուծույթ անցնելու պրոցեսի արագությունը: Երբ մակերեսից մասնիկների պրկման արագությունը ($V_{\text{լուծ.}}$) հավասարվում է պինդ նյութի մակերեսի վրա մասնիկների նստեցման արագությանը ($V_{\text{բյուր.}}$) հաստատվում է հավասարակշռություն.

$$V_{\text{լուծ.}} = V_{\text{բյուր.}}; \quad \Delta G = 0$$

Լուծույթը, որի համար որոշակի ջերմաստիճանում և ճնշման տակ $\Delta G = 0$, կոչվում է **հազեցած**: **Չհազեցած լուծույթի** համար՝

$$V_{\text{լուծ.}} > V_{\text{բյուր.}}; \quad \Delta G < 0$$

Գերհազեցած լուծույթի համար՝

$$V_{\text{լուծ.}} < V_{\text{բյուր.}}; \quad \Delta G > 0$$

4.3. Գազերի լուծելիությունը հեղուկներում, Յենրիի և Սեչենովի օրենքները

Գազի լուծումը հեղուկում սահմանափակ է: X գազի որոշակի կոնցենտրացիայի դեպքում հաստատվում է հավասարակշռություն.

$$X(g) \rightleftharpoons X(h)$$

Գազը հեղուկում լուծվելիս տեղի է ունենում գազի ծավալի զգալի փոքրացում: Այդ պատճառով, համաձայն Լե-Շատելյեի սկզբունքի, ճնշումը բարձրացնելիս հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի աջ և գազի լուծելիությունը մեծանում է: Այսպիսով, գազի լուծելիությունը ուղիղ համեմատական է նրա ճնշմանը: Այս առնչությունը արտահայտվում է **Յենրիի օրենքով. տվյալ ջերմաստիճանում, հեղուկի որոշակի ծավալում լուծված գազի քանակը ուղիղ համեմատական է գազի ճնշմանը:** Յենրիի օրենքը մաթեմատիկորեն արտահայտվում է.

$$C(x) = K(x) \cdot P(x)$$

որտեղ C(x) - գազի կոնցենտրացիան հագեցած լուծույթում, մոլ/լ

P(x) - գազի ճնշումը հեղուկի վրա, Պա

K(x)- տվյալ գազի համար Յենրիի հաստատունը, մոլ/լ·Պա

Յենրիի հաստատունը կախված է գազի բնույթից, լուծիչից և ջերմաստիճանից: Յենրիի օրենքը կիրառելի է համեմատաբար նոսր լուծույթների համար, գազի և լուծիչի միջև քիմիական փոխազդեցության բացակայության և ոչ մեծ ճնշման դեպքում:

Յենրիի օրենքը հանդիսանում է Դալտոնի ընդհանուր օրենքի մասնավոր դեպքը: Գազային խառնուրդ հեղուկում լուծելիս, խառնուրդի յուրաքանչյուր բաղադրիչի լուծելիությունը որոշվում է ըստ **Դալտոնի օրենքի. հաստատուն ջերմաստիճանում, գազային խառնուրդի յուրաքանչյուր բաղադրիչի լուծելիությունը համեմատական է հեղուկի վրա տվյալ բաղադրիչի պարզիալ ճնշմանը և կախված չէ խառնուրդի ընդհանուր ճնշումից և բաղադրիչների բնույթից:**

$$C(x) = K(x) \cdot P_i$$

որտեղ, P_i - տվյալ բաղադրիչի պարզիալ ճնշումն է և ցույց է տալիս բաղադրիչի ճնշման բաժինը ընդհանուր ճնշման մեջ: Բաղադրիչի պարզիալ ճնշումը որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$P_i = P_{\text{ընդ.}} \cdot N_i$$

որտեղ P_i - բաղադրիչի պարզիալ ճնշումը,

P_{ընդ.} - գազային խառնուրդի ընդհանուր ճնշումը,

N_i - բաղադրիչի մոլային բաժինը:

Օրինակ 1. Օդը կազմված է 78% ազոտից, 21% թթվածնից, 1% արգոնից (ըստ ծավալի): Որոշել ազոտի կոնցենտրացիան ջրում 298

K, եթե Յենրիի հաստատունը հավասար է 6,13·10⁻⁹ մոլ/լ·Պա:

Լուծում. Ազոտի մոլային բաժինը հավասար է ազոտի ծավալային բաժնին և կազմում է 0,78, որտեղից

$$P_{(N_2)} = P_{\text{ընդ.}} \cdot 0,78 = 101325 \cdot 0,78 = 79033,5 \text{ Պ:}$$

$$C_{(N_2)} = K_{(N_2)} \cdot P_{(N_2)} = 6,13 \cdot 10^{-9} \cdot 79033,5 = 4,84 \cdot 10^{-4} \text{ մոլ/լ:}$$

Ռուս ֆիզիոլոգ Ի.Ս. Սեչենովը ուսումնասիրելով գազերի լուծելիությունը էլեկտրոլիտների լուծույթներում, հաստատեց հետևյալ օրինաչափությունը.

գազերի լուծելիությունը հեղուկներում նվազում է էլեկտրոլիտների ներկայությամբ (Սեչենովի օրենք):

Մաթեմատիկորեն Սեչենովի օրենքը արտահայտվում է հետևյալ բանաձևով.

$$C(x) = C_0(x) \cdot e^{-KC_i}$$

որտեղ $C(x)$ - գազի լուծելիությունը էլեկտրոլիտի ներկայությամբ

$C_0(x)$ - գազի լուծելիությունը մաքուր լուծիչում

C_i - էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան

K - Սեչենովի հաստատում, որը կախված է գազի և էլեկտրոլիտի բնույթից, ջերմաստիճանից:

Էլեկտրոլիտների ներկայությամբ գազերի լուծելիության նվազման պատճառներից մեկը էլեկտրոլիտների իոնների հիդրատացումն (սուլվատացում) է լուծիչի մոլեկուլներով: Հիդրատացման հետևանքով նվազում է լուծիչի ազատ մոլեկուլների թիվը, և հետևաբար, նվազում է գազի լուծվելու հնարավորությունը:

Հենրիի և Սեչենովի օրենքներն ունեն մեծ գործնական նշանակություն ինչպես քիմիայում, այնպես էլ բժշկության մեջ: Ճնշման փոփոխության հետևանքով արյան մեջ գազերի լուծելիության փոփոխությունը կարող է առաջացնել ծանր հիվանդություններ: Այդպիսի հիվանդություն է կեսոմային հիվանդությունը, որն առաջանում է ճնշման կտրուկ փոքրացման դեպքում՝ ջրասույզների, օդաչուների մոտ: Օրինակ ծովի մակերևույթից 40 մ և ավելի խորության վրա ընդհանուր ճնշումը մեծանում է մոտ 4 անգամ և կազմում է մոտավորապես 400 կՊա: Այդպիսի ճնշման պայմաններում ազոտի լուծելիությունն արյան պլազմայում 4 անգամ ավելի է, քան ծովի մակերեսին: Ջրասույզին չափազանց արագ մակերես բարձրացնելիս, ճնշումը թոքերում կտրուկ նվազում է, և հետևաբար, զգալիորեն նվազում է գազերի լուծելիությունը արյան պլազմայում: Գազի մի մասը անջատվում է արյունից պղպջակների ձևով, որոնք խցանում են տարբեր օրգանների և հյուսվածքների մանր անոթները (էմբոլիա), արդյունքում առաջանում է հյուսվածքների ծանր ախթահարում և նույնիսկ մահ: Նույնը կարող է կատարվել ինքնաթիռների խցիկների, տիեզերագնացների սկաֆանդրների հերմետիկությունը խախտվելիս:

Միևնույն ժամանակ որոշ հիվանդությունների բուժման նպատակով (գազային գանգրենա, տրոֆիկ խոցեր և այլն) կիրառվում է հիպերբարիկ օքսիգենացումը՝ հիվանդին տեղավորում են բարոխցիկում, ուր տրվում է բարձր ճնշմամբ թթվածնով հարստացված օդ (խիստ հսկողության պայմաններում), արդյունքում հյուսվածքների մատակարարումը թթվածնով լավանում է:

4.4. Լուծույթի քանակական բաղադրության արտահայտման եղանակները

Լուծույթի բաղադրության արտահայտման հիմնական քանակական բնութագիրը լուծույթի կոնցենտրացիան է:

Նյութի (լուծույթի x բաղադրամասի) կոնցենտրացիա է կոչվում այն մեծությունը, որը չափվում է որոշակի զանգվածով (ծավալով), լուծույթի կամ լուծիչի մեջ պարունակվող նյութի քանակով կամ զանգվածով: Կոնցենտրացիայի արտահայտման եղանակներն են. նյութի քանակի (մոլային), համարժեքի մոլային (նորմալ), մոլյալ կոնցենտրացիաները, զանգվածային, մոլային, ծավալային բաժինները, տիտրը:

Նյութի քանակի $n(x)$ կոնցենտրացիան (մոլային կոնցենտրացիա) նյութի քանակի $n(x)$ և լուծույթի ծավալի v հարաբերությունն է՝

$$C_{M(x)} = U_{(x)} = \frac{n(x)}{V_{(L-P)}} = \frac{m(x)}{M_{(x)} \cdot V_{(L-P)}} \quad (4.2)$$

Միավորների միջազգային համակարգում մոլային կոնցենտրացիայի միավորն է՝ մոլ/մ³: Գործնականում օգտագործվում է նաև մոլ/դմ³ կամ մոլ/լ:

Բժշկության մեջ կիրառվում է մոլ/լ չափողականությունը:

Օրինակ 2. 100 մլ արյան պլազմայում պարունակվում է 0.326 գ նատրիում իոններ: Ինչպիսի՞ն է նրա մոլային կոնցենտրացիան:

Լուծում. Օգտվելով (4.2) բանաձևից և մոլ/լ չափողականությունից հաշվենք.

$$C_{M(Na^+)} = \frac{0,326}{23 \cdot 0,1} = 0.142 \text{ մոլ/լ}$$

Պատ.՝ 1լ արյան պլազման պարունակում է 0.142 մոլ Na^+ իոններ:

Օրինակ 3. Թունավորումների ժամանակ մարդու ստամոքսը լվանում են հակաթույն հանդիսացող նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթով, որի 0.5 լիտրը պարունակում է 26.1 գ թիոսուլֆատ $Na_2S_2O_3$: Հաշվել նատրիումի թիոսուլֆատի մոլային կոնցենտրացիան այդ լուծույթում:

Լուծում.

$$C_{M(Na_2S_2O_3)} = \frac{26,1}{0,5 \cdot 158} = 0,33 \text{ մոլ/լ}$$

Պատ.՝ 0,33 մոլ/լ:

Մոյալ կոնցենտրացիան $C_{m(x)}$ լուծույթի x բաղադրամասի քանակի (n_x) հարաբերությունն է լուծիչի զանգվածին.

$$C_{m(x)} = \frac{n_{(x)}}{m_{(L-Z)}} = \frac{m_{(x)}}{M_{(x)} \cdot m_{(L-Z)}} \quad (4.3)$$

Չափողականությունն է մոլ/կգ_(լուծիչ):

Օրինակ 4. Հաշվել միզանյութի մոյալ կոնցենտրացիան լուծույթում, եթե

45 գ ջրում լուծվել է 15 գ միզանյութ ($M = 60$ գ/մոլ):

Լուծում. Ըստ (4.3) բանաձևի.

$$C_m = \frac{15}{60 \cdot 0,045} = 5,56 \text{ մոլ/կգ}$$

Պատ. 5.56 մոլ/կգ:

Համարժեքի մոլային կոնցենտրացիան (նորմալ կոնցենտրացիա)

$C(\frac{1}{z}x)$ կամ $u_{(x)}$ կամ $C_{u(x)}$ քիմիական համարժեքի նյութի քանակի հարաբերությունն է լուծույթի ծավալին.

$$C_{N(x)} = u_{(x)} = C(\frac{1}{z}x) = \frac{n(\frac{1}{z}x)}{V_{L-P}} \quad (4.4)$$

$$C_{N(x)} = \frac{m}{M(\frac{1}{z}X)V} = \frac{mz}{MV} = C_M Z$$

որտեղ $\frac{1}{z}$ - ը համարժեքության գործոնն է,

$$f(x) = \frac{1}{z} \quad (4.5)$$

որտեղ z -ը թթվի հիմնայնությունն է կամ հիմքի թթվայնությունը, Օվ ռեակցիաներում՝ մեկ մասնիկի կողմից տված կամ վերցրած էլեկտրոնների թիվը, իսկ աղերի միջև ընթացող իոնափոխանակման ռեակցիաներում՝ 1 մոլեկուլի փոխանակած լիցքերի թիվը: Համարժեքության գործոնը՝ $f(x)$ -ը, մի թիվ է, որը ցույց է տալիս, թե x նյութի իրական մասնիկի որ մասն է համարժեք ջրածնի մեկ իոնին տվյալ թթվահիմնային ռեակցիայում կամ մեկ էլեկտրոնին տվյալ օքսիդավերականգնման ռեակցիայում: Նորմալ կոնցենտրացիայի չափողականությունն է մոլ/մ³, մոլ/դմ³ կամ մոլ/լ:

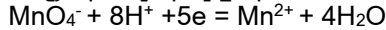
Օրինակ 5: 200 մլ լուծույթը պարունակում է 19,6 գ ծծմբական թթու: Հաշվել ծծմբական թթվի նորմալ կոնցենտրացիան լուծույթում:

Լուծում: Օգտվում ենք (4.4) բանաձևից: Քանի որ ծծմբական թթվի z -ը երկուս է՝

$$n\left(\frac{1}{z} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{19,6 \cdot 2}{98} = 0,4; \quad \nu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,4}{0,2} = 2 \text{ մոլ/լ}$$

Օրինակ 6: 2 լ լուծույթում պարունակվում է 15,8 գ կալիումի պերմանգանատ: Հաշվել KMnO_4 -ի նորմալ կոնցենտրացիան լուծույթում, եթե այն վերականգնիչի հետ փոխազդում է թթվային միջավայրում, $M_{(\text{KMnO}_4)} = 158$ գ/մոլ:

Լուծում: Թթվային միջավայրում KMnO_4 -ը վերականգնվում է մինչև Mn^{2+} : Յուրաքանչյուր մոլեկուլ ընդունում է 5 էլեկտրոն:



հետևաբար՝ $z = 5$,

$$n\left(\frac{1}{z} \text{KMnO}_4\right) = \frac{15,8 \cdot 5}{158} = 0,5 \text{ մոլ};$$

$$C\left(\frac{1}{z} \text{KMnO}_4\right) = \frac{0,5 \text{ մոլ}}{2 \text{ լ}} = 0,25 \text{ մոլ/լ}$$

Պատ.՝ 0,25 մոլ/լ

Համաձայն համարժեքների օրենքի տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում՝

$$v_{(x_1)} \cdot \bar{n}_{(x_1)} = v_{(x_2)} \cdot \bar{n}_{(x_2)} \quad (4.6)$$

Տիտրը (T) լուծված նյութի զանգվածն է լուծույթի միավոր ծավալում (գ/մլ)։

$$T = \frac{C_{N(x)} M\left(\frac{1}{z} x\right)}{1000}$$

Ձանգվածային բաժինը $\omega(x)$ լուծված նյութի և լուծույթի զանգվածների հարաբերությունն է, արտահայտված միավորի մասերով կամ տոկոսներով։

$$\omega(x) = \frac{m_{(x)}}{m_{\text{լ-թ}}} \cdot 100\%$$

Գործնականում պահանջվում է պատրաստել լուծույթ տրված զանգվածային բաժնով:

Օրինակ 7: Պատրաստել նատրիումի հիդրօքսիդի 400 գ լուծույթ, որում NaOH -ի զանգվածային բաժինը 0,05 է:

Լուծում: Նախ պետք է գտնել, թե քանի՞ գրամ NaOH է անհրաժեշտ այդ լուծույթի պատրաստման համար՝

$$0,05 = \frac{m_{\text{NaOH}}}{400}, \quad m_{\text{NaOH}} = 20 \text{ գ:}$$

Ջրի զանգվածը կկազմի՝ $400 - 20 = 380$ գ:

Պատ. պահանջվող լուծույթը պատրաստելու համար կշռել 20 գ NaOH , նրա վրա ավելացնել 380 մլ ջուր և խառնել մինչև լուծվելը:

Մոլյար բաժինը լուծույթում տվյալ նյութի մոլերի թվի՝ $n_{(i)}$ հարաբերությունն է լուծույթ առկա բոլոր բաղադրամասերի մոլերի գումարային թվին:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_{i-p}} < 1$$

Լուծույթի բաղադրամասերի մոլային բաժինների գումարը հավասար է 1:

Օրինակ 8: Լուծույթը ստացվում է 15 գ միզանյութը 45 գ ջրում լուծելիս: Հաշվել միզանյութի մոլային բաժինը տոկոսներով:

Լուծում:
$$N_i = \frac{15/60}{15/60 + 45/18} \cdot 100 = 0,09 \cdot 100 = 9\%$$

4.6. Լաբորատոր աշխատանք

Տրված կոնցենտրացիայով լուծույթի պատրաստումը:

Փորձ 1. Սոլյար կոնցենտրացիայի լուծույթի պատրաստումը: Արյան պլազմայի ռեկալցիմացման ժամանակը որոշելու համար օգտագործում են կալցիումի քլորիդի 0.025 մոլ/լ կոնցենտրացիայի լուծույթ ($\rho = 1$ գ/մլ): Այդ լուծույթը կարելի է պատրաստել չոր, շիկացրած CaCl_2 -ից:

Պատրաստել 250 մլ 0,025 Մ CaCl_2 -ի լուծույթ:

Փորձի ընթացքը: Հաշվել CaCl_2 -ի անհրաժեշտ զանգվածը, կշռել անալիտիկ կշեռքով: Կշռանքը տեղափոխել քիմիական բաժակի մեջ և խառնելով լուծել թորած ջրում: Խիտ լուծույթը տեղափոխել 250 մլ չափիչ կոլբի մեջ՝ մի քանի անգամ վանալով քիմիական բաժակը: Ավելացնել ջուր մինչև միշը և խառնել կոլբի պարունակությունը:

Փորձ 2. Խիտ լուծույթից նոսր լուծույթի պատրաստումը: Վերը նշված 0,025 մոլ/լ կալցիումի քլորիդի լուծույթը կարելի է պատրաստել նաև խիտ լուծույթը նոսրացնելով: Պատրաստել 250 մլ 0,025 Մ CaCl_2 -ի լուծույթ 10 % CaCl_2 -ի լուծույթից ($\rho = 1,04$ գ/մլ):

Փորձի ընթացքը: Հաշվել.

ա. 250 մլ 0,025 Մ CaCl_2 -ի լուծույթում նյութի զանգվածը,

բ. 10 % CaCl_2 -ի խիտ լուծույթի զանգվածը, որը պարունակում է ա. կետում հաշվարկված նյութի զանգվածը,

գ) 10 % CaCl_2 -ի լուծույթի ծավալը:

Պիպետով վերցնել անհրաժեշտ ծավալի CaCl_2 -ի լուծույթ, տեղափոխել 250մլ չափիչ կոլբի մեջ, ավելացնել թորած ջուր մինչև միշը և խառնել:

4.7. Ոչ էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթների կոլիզատիվ հատկությունները

Լուծույթների այն հատկությունները, որոնք պայմանավորված են միայն լուծված նյութի մասնիկների թվով կոչվում են կոլիզատիվ (կոլեկ-

տիվ): Կոլիզատիվ նշանակում է միմյանց հետ կապված: Կոլիզատիվ հատկությունները դիտարկվում են նոսր լուծույթների համար, որոնց հատկությունները մոտ են իդեալական լուծույթների հատկություններին:

Նոսր լուծույթներում կարելի է ընդունել, որ լուծման պրոցեսում էնթալպիայի և ծավալի փոփոխությունն չի կատարվում՝ $\Delta V=0$, $\Delta H=0$: Այսպիսի լուծույթներում լուծված նյութի մասնիկները գտնվում են միմյանցից մեծ հեռավորությունների վրա, նրանց միջև փոխազդեցությունը ինչպես նաև մասնիկների ազդեցությունը լուծիչի վրա կարելի է անտեսել և ընդունել, որ լուծիչը գործնականորեն չի փոխում իր հատկությունները: Սովորաբար, քննարկում են լուծույթների չորս կոլիզատիվ հատկություն՝ *լուծիչի հազեցած գոլորշու ճնշման իջեցում, լուծույթի եռման ջերմաստիճանի բարձրացում, պնդեցման ջերմաստիճանի իջեցում, օսմոտիկ ճնշում*:

4.7.1. Ռաուլի օրենքը

Բնական գոլորշիացման հետևանքով հեղուկի վրա գոյանում է գոլորշի, որի ճնշումը կարելի է չափել: Գոլորշիացման էնդոթերմ պրոցեսի հետ միաժամանակ տեղի է ունենում գոլորշու կոնդենսացման էկզոթերմ պրոցես: Որոշ ժամանակ անց համակարգում ստեղծվում է դինամիկ հավասարակշռություն ($\Delta G=0$): Զեղուկ-գոլորշի համակարգի հավասարակշռային վիճակը բնութագրվում է հազեցած գոլորշու ճնշումով: *Տվյալ ջերմաստիճանում մաքուր լուծիչի հազեցած գոլորշիների ճնշումը (P_0) հաստատուն մեծություն է և հանդիսանում է տվյալ լուծիչի թերմոդինամիկական բնութագրերից մեկը:*

Զեղուկ-գոլորշի հավասարակշռային համակարգին որևէ չցնդող նյութ ավելացնելիս հավասարակշռությունը խախտվում է՝ լուծույթում լուծիչի կոնցենտրացիան փոքրանում է: Լուծիչի կոնցենտրացիան վերականգնվելու համար գոլորշու մի մասը կոնդենսանում է, որի հետևանքով հազեցած գոլորշու ճնշումը իջնում է: Այսպիսով, միևնույն ջերմաստիճանում լուծիչի հազեցած գոլորշիների ճնշումը լուծույթի վրա ավելի ցածր է, քան մաքուր լուծիչի վրա:

Լուծույթի վրա հազեցած գոլորշիների ճնշման իջեցումը կլիմի այն-քան զգալի, որքան շատ նյութ է լուծված և հետևաբար, որքան քիչ է լուծիչի մոլյար բաժինը լուծույթում: Նշանակում է լուծիչի գոլորշիների ճնշումը (P) լուծույթի վրա ուղիղ համեմատական է լուծիչի մոլյար բաժնին (N_1)՝

$$P = kN_1 \quad (4.7)$$

որտեղ P -գոլորշիների ճնշումը լուծույթի վրա,

N_1 - լուծիչի, մոլյար բաժինը և հավասար է՝

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \text{ իսկ } N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

որտեղ N_2 - լուծված նյութի մոլյար բաժինն է:

n_1 և n_2 -ը համապատասխանաբար լուծիչի և լուծված նյութի մոլերի թվերն են,

k -համենատականության գործակից, Ռաուլի հաստատուն:

k գործակցի ֆիզիկական իմաստը հետևյալն է. սահմանային դեպքում, երբ լուծված նյութի պարունակությունը հավասար է զրոյի, այսինքն ունենք մաքուր լուծիչ՝ $N_1=1$ և k թվապես հավասար է մաքուր լուծիչի գոլորշիների ճնշմանը՝ $k = P_0$: Այստեղից (4.7) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$P = P_0 N_1 \quad (4.8)$$

Հայտնի է, որ $N_1 + N_2 = 1$, իսկ $N_1 = 1 - N_2$: Տեղադրելով N_1 -ի այս արտահայտությունը (4.8) հավասարման մեջ, կստացվի՝

$$P = P_0(1 - N_2) = P_0 - P_0 N_2 \quad \text{կամ} \quad P_0 - P = P_0 N_2, \quad \text{որտեղից}$$

$$N_2 = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (4.9)$$

որտեղ՝ $P_0 - P$ -հագեցած գոլորշիների ճնշման անկում է, իսկ

$\frac{P_0 - P}{P_0}$ - հագեցած գոլորշիների ճնշման հարաբերական անկումը:

Այսպիսով (4.9) հավասարումը արտահայտում է **Ռաուլի օրենքը՝ չցնդող ոչ էլեկտրոլիտի նոսր լուծույթի վրա լուծիչի հագեցած գոլորշիների ճնշման հարաբերական անկումը հավասար է լուծված նյութի մոլյար բաժնին:**

Օրինակ 9. 8,8 գ ացետալդեհիդը լուծել են 180 գ ջրում: Որոշել հագեցած գոլորշիների ճնշումը լուծույթի վրա 100°C-ում, եթե այդ ջերմաստիճանում ջրի հագեցած գոլորշիների ճնշումը հավասար է 101,325 կՊա (1 մթն.):

Լուծում: Ըստ (4.9) հավասարման՝

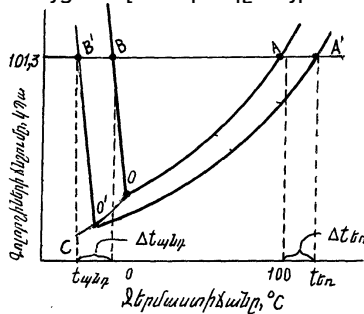
$$\frac{8,8/44}{8,8/44 + 180/18} = \frac{101,325 - P}{101,325}; \quad \frac{0,2}{10,2} = \frac{101,325 - P}{101,325}$$

$$\text{Պատ՝ } P = 99,338 \text{ կՊա:}$$

4.7.2. Եռման և պնդեցման ջերմաստիճան

Հեղուկը եռում է այն ջերմաստիճանում, որի դեպքում նրա հագեցած գոլորշիների ճնշումը հավասարվում է արտաքին ճնշմանը: Օրինակ, 101,3 կՊա մթնոլորտային ճնշման տակ ջուրը եռում է 100°C-ում: Ջրում որևէ չցնդող նյութ լուծելիս, ըստ Ռաուլի օրենքի ջրի գոլորշիների ճնշումը կիջնի, և որպեսզի գոլորշիների ճնշումը վերականգնվի և նորից հասնի 101,3 կՊա, անհրաժեշտ է լուծույթը տաքացնել 100°C-ից բարձր ($\Delta H > 0$): Այսպիսով, լուծույթի եռման ջերմաստիճանն ավելի բարձր է, քան լուծիչի եռման ջերմաստիճանը, իսկ տարբերությունը՝ $\Delta t_{եռ.}$ = $t_{եռ.լ-թ}$ - $t_{եռ.լ-չ}$:

Մաքուր լուծիչը պնդանում է այն ջերմաստիճանում, որի դեպքում հազեցած գոլորշու ճնշումը հեղուկ և պինդ ֆազերի վրա հավասարվում են: Քննարկենք ջուր-սառույց հավասարակշռային համակարգը:



Սկ. 4.1. Սառույցի, ջրի և ջրային լուծույթի հազեցած գոլորշու ճնշման ջերմաստիճանային կախվածության կորերն են:

OA և O'A' – հեղուկ և գոլորշի ֆազերի հավասարակշռության կորեր (եռման կորեր) համապատասխանաբար ջրի և լուծույթի համար, OB և O'B' – պինդ և հեղուկ ֆազերի հավասարակշռության կորեր (հալման կորեր ջրի և լուծույթի համար), OC – պինդ և գոլորշի ֆազերի հավասարակշռության կոր (սուբլիմացման կոր):

Ջրում որևէ չցնդող նյութ լուծելիս, հեղուկ ֆազում ջրի կոնցենտրացիան կնվազի և $H_2O_{(ա)} \rightleftharpoons H_2O_{(հ)}$ հավասարակշռությունը կխախտվի և սառույցը կհալվի: Նոր հավասարակշռություն ստեղծելու համար (սառույցի քանակը վերականգնելու համար) անհրաժեշտ է իջեցնել ջերմաստիճանը 0°C -ից ցածր ($\Delta H < 0$), հետևաբար լուծույթի պնդեցման ջերմաստիճանն ավելի ցածր է, քան մաքուր լուծիչինը, իսկ տարբերությունը՝

$$\Delta t_{պնդ.} = t_{պնդ.լ-չ} - t_{պնդ.լ-թ}$$

Ըստ Ռաուլի օրենքի նոր լուծույթների հազեցած գոլորշու ճնշման իջեցումը համեմատական է լուծված նյութի մոլյար բաժնին: Այսպիսով, նոր լուծույթների եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը և պնդեցման ջերմաստիճանի իջեցումը համեմատական են լուծույթի մոլյալ կոնցենտրացիային և աճում են դրա բարձրացման հետ:

Ի տարբերություն Ռաուլի օրենքի կոնցենտրացիան այս դեպքում արտահայտվում է մոլյալությամբ:

$$\Delta t_{եռմ.} = E \cdot C_m \quad (4.10)$$

$$\Delta t_{պնդ.} = K \cdot C_m \quad (4.11)$$

որտեղ C_m - նյութի մոլյալ կոնցենտրացիան է (մոլերի թիվը 1000 գ լուծիչում), E - էբուլիոսկոպիկ հաստատուն է (էբուլիո- եռալ), K - կրիոսկոպիկ հաստատուն է (կրիոս - սառել):

էբուլիոսկոպիկ հաստատուն կամ եռման ջերմաստիճանի մոլյալ բարձրացում է կոչվում է 1000 գ լուծիչում մեկ մոլ նյութ պարունակող

լուծույթի եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը: Օրինակ, $E_{H_2O} = 0,52^\circ$;
 $E_{բենզոլ} = 2,57^\circ$:

Կրիոսկոպիկ հաստատուն կամ պնդեցման ջերմաստիճանի մոլյալ իջեցում է կոչվում 1000 գ լուծիչում մեկ մոլ նյութ պարունակող լուծույթի պնդեցման ջերմաստիճանի իջեցումը: $K_{H_2O} = 1,86^\circ$; $K_{բենզոլ} = 5,12^\circ$:

Էբուլիոսկոպիկ և կրիոսկոպիկ հաստատունները կախված են միայն լուծիչի բնույթից, իսկ լուծված նյութի բնույթից և կոնցենտրացիայից կախված չեն: Քանի որ $\Delta t_{եռմ.}$ և $\Delta t_{պնդ.}$ համեմատական են լուծված նյութի մոլերի թվին, ապա լուծույթի նշված բնութագրերը կախված են միայն լուծված նյութի մասնիկների թվից:

Լուծույթի եռման ջերմաստիճանի բարձրացումը և պնդեցման ջերմաստիճանի իջեցումը համեմատական է լուծված նյութի մասնիկների թվին և կախված չէ մասնիկների բնույթից (Ռաուլի II օրենք):

Օրինակ 10. Ո՞ր ջերմաստիճանում կեռա սախարոզի $C_m = 0,2$ մոլ/կգ ջրային լուծույթը:

Լուծում: $E_{H_2O} = 0,52 \frac{\text{կգ-աստ.}}{\text{մոլ}}$, $\Delta t_{եռմ.} = E \cdot C_m = 0,52 \cdot 0,2 = 0,104^\circ\text{C}$

$$t_{եռմ.} = t_{եռ.լ-չ} + \Delta t_{եռմ.} = 100^\circ + 0,104^\circ = 100,104^\circ\text{C}$$

Լուծույթների եռման և պնդեցման ջերմաստիճանների չափման վրա է հիմնված նյութերի մոլյար զանգվածների որոշման էբուլիոմետրիկ և կրիոմետրիկ եղանակները:

Հայտնի է, որ լուծույթի մոլյալությունը որոշվում է ըստ բանաձևի՝

$$C_m = \frac{m_{\text{լ-ծ նյութ}} \cdot 1000}{m_{\text{լ-չ}} \cdot M_{\text{լ-ծ նյութ}}}, \text{ որտեղից}$$

$$\Delta t_{եռ.} = E \frac{m_{\text{լ-ծ նյութ}} \cdot 1000}{m_{\text{լ-չ}} \cdot M_{\text{լ-ծ նյութ}}} \quad \text{և} \quad M_{\text{լ-ծ նյութ}} = \frac{E \cdot m_{\text{լ-ծ նյութ}} \cdot 1000}{\Delta t_{եռ.} \cdot m_{\text{լ-չ}}},$$

$$\Delta t_{պնդ.} = \frac{K \cdot m_{\text{լ-ծ նյութ}} \cdot 1000}{m_{\text{լ-չ}} \cdot M_{\text{լ-ծ նյութ}}} \quad \text{և} \quad M_{\text{լ-ծ նյութ}} = \frac{K \cdot m_{\text{լ-ծ նյութ}} \cdot 1000}{\Delta t_{պնդ.} \cdot m_{\text{լ-չ}}}$$

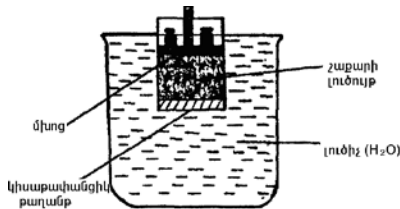
Օրինակ 11. Որոշել նյութի մոլյար զանգվածը, եթե հայտնի է, որ 36 գ նյութը 500 մլ ջրում լուծելիս առաջացած լուծույթը պնդացել է $-0,744^\circ\text{C}$ -ում:

Լուծում: $\Delta t_{պնդ.} = 0 - (-0,744) = 0,744$

$$M_{\text{լ-ծ նյութ}} = \frac{1,86 \cdot 36 \cdot 1000}{0,744 \cdot 500} = 180 \text{ գ/մոլ}$$

4.7.3. Օսմոս, օսմոսիկ ճնշում

Կենդանի և բուսական օրգանիզմներում գոյություն ունեցող թաղանթները գործնականում կիսաթափանցելի են: Այժմ նրանք կիրառվում են նաև փորձնական հետազոտություններում: Այդպիսի թաղանթները բաժանում են լուծիչը լուծույթից կամ տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթները միմյանցից: Կիսաթափանցիկ թաղանթի միջով անցնում են միայն լուծիչի մոլեկուլները, իսկ լուծված նյութի մոլեկուլները կամ իոնները չեն անցնում: Օրինակ, եթե ջրով լցված բաժակի մեջ ընկղմված է գլյուկոզի լուծույթով լցված գլան, որի ներքևի մասը պատրաստված է կիսաթափանցիկ թաղանթից, ապա համակարգում սկսվում է կոնցենտրացիաների հավասարեցման ինքնաբերաբար պրոցես՝ լուծիչի մոլեկուլները թաղանթով սկսում են անցնել գլանի մեջ (նկ. 4.2): Նույնը կկատարվեր, եթե կիսաթափանցիկ թաղանթը դրված լիներ գլյուկոզի տարբեր կոնցենտրացիայով լուծույթների միջև՝ ջրի մոլեկուլները նույն լուծույթից կանցնեին դեպի ավելի խիտ լուծույթ:



Նկ. 4.2.

Կիսաթափանցիկ թաղանթի միջով լուծիչի մոլեկուլների ինքնաբերաբար անցումը լուծիչից դեպի լուծույթ կամ նույն լուծույթից դեպի ավելի խիտ լուծույթ, կոչվում է օսմոս:

Թերմոդինամիկորեն օսմոսի շարժիչ ուժն է հանդիսանում համակարգում կոնցենտրացիաների հավասարեցման ձգտումը: Քանի որ, այդ դեպքում համակարգի էնտրոպիան մեծանում է ($\Delta S > 0$)՝ համակարգն անցնում է ավելի անկարգավորված վիճակի, Գիբսի էներգիան նվազում է ($\Delta G < 0$), քիմիական պոտենցիալները հավասարվում են: Այսպիսով, օսմոսը ինքնաբերաբար պրոցես է:

Օսմոսի հետևանքով գլանում հեղուկի ծավալը մեծանում է և մխոցը բարձրանում: Արտաքին ճնշում գործադրելիս կարելի է առաջացնել հակառակ պրոցեսը՝ լուծիչը դուրս բերել լուծույթից: Այս եղանակով հնարավոր է ծովաջրից ստանալ մաքուր ջուր: Մխոցի որոշակի բեռնավորվածության դեպքում կիսատատվի դինամիկ հավասարակշռություն ($\Delta G = 0$)՝ գլանի մեջ մտնող և գլանից դուրս եկող լուծիչի մոլեկուլների քանակները կհավասարվեն:

Այն ճնշումը, որն անհրաժեշտ է գործադրել, որպեսզի հաստատվի հավասարակշռություն, այսինքն օսմոսը դադարի, կոչվում է **օսմոսիկ**

Ճնշում: Վանտ-Յոֆը առաջարկել է ոչ էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը հաշվարկելու եմպիրիկ բանաձև՝

$$\pi = C_M RT \quad (4.12)$$

որտեղ π - օսմոտիկ ճնշումը, կՊա (կամ մթն.) ,

C_M - լուծույթի մոլար կոնցենտրացիան, մոլ/լ ,

R - գազային ունիվերսալ հաստատուն, $8,31 \frac{\text{կՊա} \cdot \text{լ}}{\text{մոլ} \cdot \text{K}}$ կամ $0,082 \frac{\text{լ} \cdot \text{մթն.}}{\text{մոլ} \cdot \text{K}}$

T - բացարձակ ջերմաստիճանը, K:

Օրինակ 12. Արյան պլազման պնդանում է $-0,59^\circ\text{C}$ -ում: Որքա՞ն է նյութերի գործող կոնցենտրացիան պլազմայում և որքա՞ն է պլազմայի օսմոտիկ ճնշումը 37°C -ում:

Լուծում: $\Delta t = 0 - (-0,59) = 0,59$; (4.11) հավասարումից հետևում է՝

$$C_m = \frac{\Delta t_{\text{պն.}}}{K} = \frac{0,59 \text{ K}}{1,86 \text{ K} \cdot \text{կգ/մոլ}} = 0,32 \text{ մոլ/կգ (H}_2\text{O)}$$

Նոսր լուծույթների համար ընդունելով՝ $C_m = C_M$,

$$\pi = C_M RT = 0,32 \text{ մոլ/լ} \cdot 8,31 \frac{\text{կՊա} \cdot \text{լ}}{\text{մոլ} \cdot \text{K}} \cdot 310 \text{ K} = 820 \text{ կՊա:}$$

(4.12) հավասարման մեջ տեղադրելով $C_M = n/v$ արժեքը կստացվի՝ $\pi = (n/V)RT$ կամ $\pi V = nRT$ հավասարումը, որը հիշեցնում է իդեալական գազի վիճակի Կլապեյրոն-Մենդելեևի հավասարումը: Այս նմանության հիման վրա Վանտ-Յոֆը եկավ այն եզրակացության, որ լուծույթն առաջացնում է այնպիսի օսմոտիկ ճնշում, որը կառաջացներ լուծված նյութը, եթե տվյալ ջերմաստիճանում գտնվեր գազային վիճակում և զբաղեցներ լուծույթի ծավալին հավասար ծավալ:

Օսմոտիկ ճնշումը կարելի է չափել ուղղակի և անուղղակի եղանակով: Ուղղակիորեն օսմոտիկ ճնշումը չափում են հատուկ գործիքների՝ օսմոնետրների միջոցով: Անուղղակի ձևով օսմոտիկ ճնշումը կարելի է որոշել կրիոմետրիկ եղանակով.

$$\Delta t_{\text{պն.}} = k C_m; \quad \pi = C_M RT$$

Նոսր լուծույթների համար ընդունելով $C_m \approx C_M$, կստացվի՝

$$\pi = \frac{\Delta t_{\text{պն.}} \cdot RT}{K} = 12,04 \cdot \Delta t_{\text{պն.}} \text{ (մթն.)}$$

Օսմոտիկ չափումների հիման վրա կարելի է որոշել լուծված նյութի մոլային զանգվածը ըստ հետևյալ հավասարման.

$$\pi = \frac{n}{V} RT = \frac{m_{\text{լ. նյութ}}}{M_{\text{լ. նյութ}} \cdot V} RT, \text{ որտեղից}$$

$$M_{\text{լ. նյութ}} = \frac{m_{\text{լ. նյութ}} \cdot RT}{\pi \cdot V}$$

Ջրային լուծույթի համար, երբ $T = 276 \text{ K}$, $K = 486$, $R = 0,082 \text{ Լ} \cdot \text{մթն./մոլ} \cdot \text{K}$:

4.7.4. Օսմոսի դերը կենդանական և բուսական կենսահամակարգերում

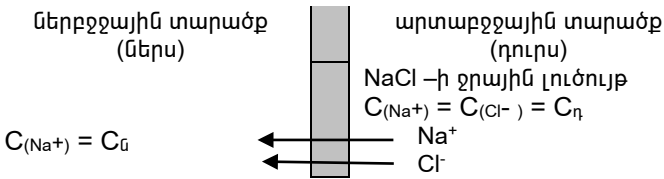
Բջջիջների թաղանթները օժտված են կիսաթափանցիկ թաղանթների հատկություններով, այդ պատճառով ջրի և իոնների, մետաբոլիտների տեխափոխությունը և նյութերի կոնցենտրացիաների կարգավորումը որոշակի չափով հանդիսանում է օսմոսի արդյունք: Օսմոտիկ ճնշումը ապահովում է բջջիջների առաձգականությունը (տուրգոր), որն էլ պայմանավորում է մաշկի և մկանների էլաստիկությունը, օրգանների որոշակի ձևը: Միևնույն օսմոտիկ ճնշումն ունեցող լուծույթները կոչվում են իզոտոնիկ: Իզոտոնիկ լուծույթները պարունակում են օսմոտիկ մասնիկների միևնույն քանակությունը, ունեն նույն օսմոտիկություն: Օրինակ, արյունը, ավիշը, հյուսվածքային հեղուկները լուծույթներ են, որոնք իզոտոնիկ են 0,9 % NaCl լուծույթին (0,15 մոլ/լ) և 5% գլյուկոզի լուծույթին: Այս պատճառով 0,9 % NaCl լուծույթն անվանում են ֆիզիոլոգիական լուծույթ: Իզոտոնիկ լուծույթում բջջիջները պահպանում են իրենց չափսերը և գործում են նորմալ: Ֆիզիոլոգիական լուծույթից բարձր օսմոտիկ ճնշում ունեցող լուծույթները կոչվում են **հիպերտոնիկ**, իսկ ավելի ցածր օսմոտիկ ճնշում ունեցող լուծույթները՝ **հիպոտոնիկ**:

Բջջիջը հիպերտոնիկ լուծույթում տեղավորելիս, ջուրը բջջից կհեռանա դեպի ավելի խիտ լուծույթ և բջջաթաղանթը կկնճռոտվի: Այս երևույթը կոչվում է **պլազմոլիզ**: Հիպոտոնիկ լուծույթում տեղավորելիս, ջուրը ավելի նոսր լուծույթից կանցնի բջջի ներսը, այն կուռչի, բջջաթաղանթը կպատռվի: Բջջիջների նմանատիպ քայքայումը կոչվում է **լիզիս**, իսկ երիթրոցիտների դեպքում՝ **հեմոլիզ**: Արյան օսմոտիկ ճնշումը հաստատուն մեծություն է՝ 310 K (37°C) կազմում է 780 կՊա (7,7 մթն.) և նույնիսկ ծանր ախտահարումների դեպքում տատանումները չեն գերազանցում մի քանի տասնյակ կՊա-ից: Դա նշանակում է, որ օրգանիզմ կարելի է ներմուծել մեծ քանակությամբ միայն իզոտոնիկ լուծույթներ: Օսմոսի երևույթը լայնորեն կիրառվում է բժշկության մեջ: Օրինակ, վիրաբուժության մեջ օգտագործում են հիպերտոնիկ վիրակապեր՝ որոնք ներծծված են 10 % NaCl լուծույթով: Օսմոսի շնորհիվ հեղուկի վերքից հոսքը ուղղվում է դեպի դուրս, ինչը ապահովում է վերքի մաքրումը թարախից և միկրոօրգանիզմներից: Կարելի է բերել նաև այլ օրինակներ:

4.7.5. Դոնանի հավասարակշռություն: Սպիտակուցների դերը իոնների վերաբաշխման պրոցեսում

Գիբբը կանխատեսեց, իսկ Դոնանը փորձով հաստատեց, որ բջջաթաղանթների (կիսաթափանցիկ թաղանթների) երկու կողմում իոնները անհավասարաչափ են բաշխված: Կենսաբանական թաղանթները թափանցելի են նաև փոքր մոլեկուլային զանգված ունեցող որոշ իոնների համար: Այս երևույթը կոչվում է Գիբբ-Դոնանի էֆեկտ: Իոնների անհավասարաչափ բաշխման պատճառն այն է, որ բջջի ներսում

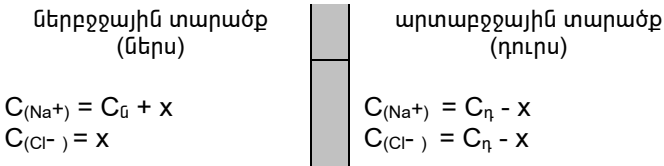
սպիտակուցի կոնցենտրացիան միշտ ավելի մեծ է, քան արտաբջջային տարածքում: Բաշխման սկզբնական պահին փոքր և մեծ մոլային զանգվածներով նյութերի (օրինակ՝ NaCl և սպիտակուցի աղի՝ RNa) կոնցենտրացիաները թաղանթի երկու կողմում այսպիսին են(նկ. 4.3.ա).



Նկ. 4.3. ա

Փոքր չափերով Cl⁻ իոնները ($C_{(Cl^-)} = x$) ըստ կոնցենտրացիաների գրադիենտի օրենքի կանցնեն արտաբջջային տարածքից (դրսից) ներբջջային տարածք (ներս):

Սպիտակուցի մակրոանիոնները (R⁻) թաղանթով չեն անցնում: Էլեկտրաչեզոքության ապահովման համար Cl⁻ իոնների անցումն ուղեկցվում է Na⁺ իոնների նույնպիսի քանակի անցումով: Հավասարակշռության հաստատման ժամանակ երկու տարածքներում կոնցենտրացիաների արժեքներն են.



Նկ. 4.3. բ

որտեղ x -ը Na⁺ և Cl⁻ իոնների կոնցենտրացիաների փոփոխությունն է NaCl –ի դրսից ներս տեղափոխությունների արդյունքում:

Հավասարակշռության պահին հավասարվում են թաղանթով անցնող իոնների հավասարակշռային կոնցենտրացիաների արտադրյալները: Սա թաղանթային հավասարակշռության պայմանն է:

$$C_{(Na^+)}_{ն} \cdot C_{(Cl^-)}_{ն} = C_{(Na^+)}_{դ} \cdot C_{(Cl^-)}_{դ}$$

$$x(C_n + x) = (C_n - x)(C_n - x), \text{ որտեղից}$$

$$x = \frac{C_n^2}{2C_n + C_n} \quad (4.13)$$

Քննարկենք մի քանի հնարավոր մասնավոր դեպք:

Երբ. 1. $C_n \gg C_n$, ապա հավասարումն ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$x = \frac{C_n}{2} \text{ (դրսի իոնների կեսը կանցնեն ներս)}$$

2. $C_n = C_{\bar{n}}$, հավասարումը կլինի. $x = \frac{C_n}{3}$ (դրսի իոնների 1/3

կանցնեն ներս)

3. $C_n \ll C_{\bar{n}}$, ապա դրսից իոնների ինչ-որ քանակ միևնույնն է կանցնի դեպի ներս:

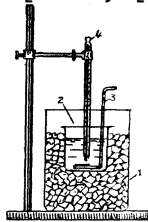
Այսպիսով, իոնների անհավասարաչափ բաշխման հետևանքով բջջի ներսում օսմոտիկ ճնշումը միշտ ավելի մեծ է արտաբջջային տարածքի համեմատ: Իոնների անհավասարաչափ բաշխումը դեր ունի նաև թաղանթային պոտենցիալի ծագման մեջ (հավասարակշռության պահին հավասարվում են անցնող իոնների կոնցենտրացիաների արտադրյալները, բայց ոչ դրանց գումարները, որոնք ներսում և դրսում տարբեր են):

Դոնանի հավասարումը հնարավորություն է տալիս կանխագուշակել իոնների, դեղամիջոցների տեղափոխման ինչպես ուղղությունը, այնպես էլ քանակը:

4.7.6. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ 1. Լուծված նյութի մոլային զանգվածի որոշումը կրիոսկոպիկ եղանակով:

Փորձի ընթացքը: Փորձը կատարում են հատուկ սարքում: Սարքը կազմված է 600 - 700 մլ տարողություն ունեցող արտաքին բաժակից, լայն փորձանոթից փակված կառուչուկե խցանով, որն ունի երկու անցք՝ ջերմաչափի և մետաղական խառնիչի համար: Փորձը կատարել հետևյալ հաջորդականությամբ՝



Սկ. 4.4. Կրիոսկոպիկ եղանակով նյութի մոլային զանգվածի որոշման սարք: 1. արտաքին բաժակ, 2. ներքին բաժակ, 3. խառնիչ, 4. ջերմաչափ:

1. պատրաստել սառեցնող խառնուրդ, կազմված երեք մաս սառույցից և մեկ մաս կերակրի աղից և նրանով լցնել արտաքին բաժակի 3/4: Սովորական ջերմաչափով չափել սառեցնող խառնուրդի ջերմաստիճանը: Այն պետք է լինի - 3°C մինչև - 5°C:
2. Փորձանոթի (2) մեջ լցնել թորած ջուր այնքան, որ հեղուկի մակարդակը 1 - 1,5 սմ բարձր լինի ջերմաչափի գնդիկից:
3. Փորձանոթը փակել խցանով և իջեցնել սառեցնող խառնուրդի մեջ:
4. Ջուրն անընդհատ խառնելով հետևել ջերմաստիճանի փոփոխությանը: Սկզբում ջերմաստիճանը մի փոքր իջնում է ջրի պնդեցման

իրական կետից ցածր (գերսառեցում), ապա սկսվում է պնդեցումը, անջատվում է ջերմութուն, ջերմաստիճանը բարձրանում է հասնելով հաստատուն արժեքի: Նշել այդ ջերմաստիճանը՝ $t_{պնդ. L-Z}$:

5. Նույն փորձը կատարել գլուկոզի (կամ այլ ոչ էլեկտրոլիտի) 40% լուծույթով: Այս դեպքում պետք է ի նկատի ունենալ, որ լուծույթը պնդանում է որոշակի ջերմաստիճանային միջակայքում: Դա բացատրվում է նրանով, որ սառույցի բյուրեղների անջատվելու հետ մեկտեղ լուծույթի կոնցենտրացիան աստիճանաբար մեծանում է, իսկ պնդեցման ջերմաստիճանը անընդհատ իջնում: Լուծույթի պնդեցման ջերմաստիճան պետք է ընդունել ջերմաչափի ցուցմունքը, երբ գոյանում են առաջին բյուրեղները ($t_{պնդ. L-P}$):

1. Լուծույթի պնդեցման ջերմաստիճանի իջեցումը՝

$$\Delta t_{պնդ.} = t_{պնդ. L-Z} - t_{պնդ. L-P}$$

2. Լուծված նյութի 40 % լուծույթում՝ $\frac{m_{L. G-P}}{m_{L-Z}} = \frac{40}{60}$

3. $M_{L. G-P} = K \frac{m_{L. G-P} \cdot 1000}{\square_{պնդ.} \cdot m_{L-Z}}$ բանաձևով հաշվել լուծված

նյութի մոլյար զանգվածը:

4. Որոշել փորձի սխալը տոկոսներով:

5. Հավասարակշռությունը էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում

5.1. Էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթների հատկությունների շեղումը Ռաուլի և Վանթ-Հոֆի օրենքներից: Իզոտոնիկ գործակից, դիսոցման աստիճան

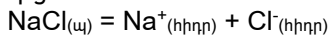
Ուսումնասիրելով որոշ աղերի, թթուների և հիմքերի լուծույթների օսմոտիկ ճնշումները Վանթ-Հոֆը պարզեց, որ փորձնականորեն ստացված տվյալները գերազանցում են տեսականորեն հաշվածին՝ $\pi_{\text{փորձ.}} > \pi_{\text{տեսակ.}}$: Նույնանան շեղումներ ստացվեցին նաև այդ նյութերի մյուս կոլիգատիվ հատկությունների համար: Նշանակալից էր այն փաստը, որ տվյալ լուծույթի բոլոր կոլիգատիվ հատկությունների շեղումները հավասար էին միմյանց: Որպեսզի ոչ էլեկտրոլիտների լուծույթների կոլիգատիվ հատկությունների հավասարումները հնարավոր լինի կիրառել աղերի, թթուների և հիմքերի՝ այսինքն էլեկտրոլիտների լուծույթների համար, Վանթ-Հոֆը մտցրեց ուղղման գործակից՝ i , որը կոչվում է **իզոտոնիկ գործակից**: Այսպիսով՝

$$i = \frac{\pi_{\text{Փորձ.}}}{\pi_{\text{տեսակ.}}} = \frac{(P_0 - P)_{\text{Փորձ.}}}{(P_0 - P)_{\text{տեսակ.}}} = \frac{\Delta t_{\text{պնդ.Փորձ.}}}{\Delta t_{\text{պնդ.տեսակ.}}} = \frac{\Delta t_{\text{եռ.Փորձ.}}}{\Delta t_{\text{եռ.տեսակ.}}} \quad (5.1.)$$

Ոչ էլեկտրոլիտների լուծույթների համար $i = 1$, իսկ էլեկտրոլիտների լուծույթների համար $i > 1$, ընդ որում i -ի մեծությունը կախված է էլեկտրոլիտի բնույթից և լուծույթի կոնցենտրացիայից: Լուծույթի նոսրացման հետ i –ն մեծանում է:

Ելնելով նշված շեղումներից Արենիուսը եկավ այն եզրակացության, որ էլեկտրոլիտները ջրային լուծույթում տրոհվում են՝ դիսոցվում են իոնների: Դրա հետևանքով մեծանում է մասնիկների թիվը լուծույթում և համապատասխանաբար մեծանում են կոլիգատիվ հատկությունները:

Էլեկտրոլիտիկ դիսոցման մեխանիզմը քննարկենք NaCl -ի օրինակով: Հաստատված է, որ բյուրեղական վիճակում NaCl բյուրեղավանդակի էներգիան, այսինքն Na^+ և Cl^- իոնների միջև էլեկտրաստատիկ ձգողության ուժը կազմում է 765 կՋ/մոլ: Նշանակում է, աղը առանձին իոնների տրոհելու համար անհրաժեշտ է ծախսել նույնքան ջերմություն: Այդ ջերմությունը ստացվում է լուծույթ անցած իոնների հիդրատացումից՝



Հիդրատացման գումարային էնթալպիան կազմում է՝

$$\Delta H^0_{\text{հիդր}} = \Delta H^0_{\text{հիդր. Na}^+} + \Delta H^0_{\text{հիդր. Cl}^-} = [(-398) + (-377)] \text{ կՋ/մոլ} = -775 \text{ կՋ/մոլ}$$

Այսպիսով՝ հիդրատացումից անջատված ջերմությունը բավարար է NaCl բյուրեղավանդակը քայքայելու և NaCl դիսոցելու համար:

Թույլ էլեկտրոլիտները ջրային լուծույթում ամբողջությամբ չեն դիսոցվում: Եթե ամբողջությամբ դիսոցվեին, ապա i իզոտոնիկ գործակիցը կարտահայտվեր ամբողջական թվերով: Օրինակ՝ NaCl համար $i = 2$, CaCl₂ -ի համար $i = 3$, CH₃COOH -ի համար $i = 2$: Իրականում i -ն արտահայտվում է կոտորակային թվերով և դա նշանակում է, որ էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթներում իոնների հետ միաժամանակ պարունակվում են նաև չդիսոցված մոլեկուլներ: Դիսոցված և չդիսոցված մոլեկուլների թիվը քանակապես բնութագրվում է **դիսոցման աստիճանով**: **էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը՝ α** ցույց է տալիս իոնների դիսոցված մոլերի թվի (n) հարաբերությունը էլեկտրոլիտի մոլերի ընդհանուր թվին (N), այսինքն՝ $\alpha = n/N$: Այսպիսով α -ն էլեկտրոլիտի դիսոցված մոլերի բաժինն է: Ուժեղ էլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը կոչվում է **թվացող դիսոցման աստիճան** (բացատրությունը «Ուժեղ էլեկտրոլիտներ» բաժնում): α կարելի է արտահայտել իզոտոնիկ գործակցի միջոցով: Ենթադրենք ջրում լուծված է 1 մոլ էլեկտրոլիտ, որոնցից α մոլը դիսոցվել է: Չդիսոցված մոլերի թիվը կազմում է $1 - \alpha$, իսկ գոյացած իոնների մոլերի թիվը $\alpha \cdot m$, որտեղ m –ը էլեկտրոլիտի մեկ մոլեկուլի դիսոցումից առաջացած իոնների թիվն է: Մասնիկների մոլերի ընդհանուր թիվը (չդիսոցված մոլեկուլներ և իոններ) կազմում է՝ $1 - \alpha + \alpha m$: Իզոտոնիկ գործակիցը լուծույթում բոլոր մասնիկների (մոլեկուլներ, իոններ) մոլերի թվի հարաբերությունն է լուծված էլեկտրոլիտի մոլերի թվին:

$$i = \frac{1 - \alpha + \alpha m}{1} = 1 + \alpha(m - 1), \quad \text{որտեղից } i - 1 = \alpha(m - 1)$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1} \quad (5.2.)$$

Լուծույթն անսահման նոսրացնելիս α -ն ձգտում է 1 (100 %), իսկ i -ն ձգտում է m :

Օգտվելով իզոտոնիկ գործակցից կարելի է կոլիգատիվ հատկությունների հավասարումները կիրառել էլեկտրոլիտների լուծույթների նկատմամբ՝

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = iN_2, \quad \Delta t_{\text{եռ.}} = iEm, \quad \Delta t_{\text{սն.}} = iKm, \quad \pi = icRT \quad (5.3)$$

(5.1.), (5.2.), (5.3.) հավասարումներով կարելի է լուծել մի շարք խնդիրներ՝ որոշել α , i , m , π , $\Delta t_{\text{եռ.}}$, $\Delta t_{\text{սն.}}$, $P_0 - P$: Ներկայացնենք այդպիսի խնդիրների օրինակներ:

Օրինակ 1. Ինչ-որ նյութի 0.01 M լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը 0 °C –ում հավասար է 0.32 մթն: էլեկտրոլիտ է արդյո՞ք այդ նյութը:

Լուծում. $\pi_{\text{տեսակ.}} = CRT = 0.01 \text{ մոլ/լ} \cdot 0.082 \frac{\text{մթն.} \cdot \text{լ}}{\text{մոլ} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K} = 0.22 \text{ մթն.}$

$$\pi_{\text{գործ.}} > \pi_{\text{տեսակ.}}$$

Դա նշանակում է, որ լուծված նյութը էլեկտրոլիտ է, իսկ

$$i = \frac{\pi_{\text{գործ.}}}{\pi_{\text{տեսակ.}}} = \frac{0.32}{0.22} = 1.45$$

5.1.1. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ 1. Էլեկտրոլիտի լուծույթի օսմոտիկ կոնցենտրացիայի և իզոտոնիկ գործակցի որոշումը: Փորձը կատարել (4.5.5.) գլխում նկարագրված կրիոմետրիկ սարքի միջոցով և նույն հաջորդականությամբ, ինչպես ոչ էլեկտրոլիտի մոլային զանգվածի որոշման ժամանակ:

Անհրաժեշտ նյութեր՝ թորած ջուր, սառույց, կերակրի աղ, հետազոտվող լուծույթ՝ 5 % նատրիումի սուլֆատի լուծույթ:

Փորձի ընթացքը: Որոշել թորած ջրի $t_{\text{պն.}}$ և 5 % նատրիումի սուլֆատի լուծույթի $t_{\text{պն.}}$:

Հաշվարկներ: Հաշվել 5 % նատրիումի սուլֆատի լուծույթի կոնցենտրացիան և այդ լուծույթի $\Delta t_{\text{պն. տեսակ.}}$: Ըստ փորձի արդյունքների հաշվել $\Delta t_{\text{պն. փորձ.}}$: Հաշվել լուծույթի իզոտոնիկ գործակիցը և օսմոտիկ կոնցենտրացիան iC :

$$i = \frac{\Delta t_{\text{պն. փորձ.}}}{\Delta t_{\text{պն. տեսակ.}}}$$

5.2. Ուժեղ էլեկտրոլիտներ, իոնական ուժ, ակտիվության գործակից

Ֆիզիկաքիմիական մեթոդներով ապացուցված է, որ ուժեղ էլեկտրոլիտները ամբողջությամբ տրոհվում են իոնների: Սակայն ուժեղ էլեկտրոլիտների փորձով որոշված i -ն, α -ն, էլեկտրահաղորդականությունը, կոլիզատիվ հատկությունները ունեն ավելի փոքր արժեքներ, քան նրանց

100 % դիսոցիացիայի դեպքում: Օրինակ NaCl լուծույթում $i \neq 2$, $\alpha \neq 1$, այլ $i < 2$ և $\alpha < 1$: Այս շեղումները բացատրվեցին Դեբայի և Հյունկելի կողմից առաջարկված ուժեղ էլեկտրոլիտների էլեկտրաստատիկ տեսությամբ: Համաձայն այս տեսության.

1. ուժեղ էլեկտրոլիտների լուծույթներում նույնանուն իոնների միջև գործում են էլեկտրաստատիկ վանողական, իսկ տարանուն իոնների միջև՝ ձգողական ուժեր, որոնց ազդեցությամբ իոնները ձգտում են լուծույթում դասավորվել կարգավորված, ինչպես բյուրեղավանդակում, միայն իոնների միջև հեռավորությունները մեծ են: Մյուս կողմից իոնների ջերմային շարժումը նպաստում է նրանց քառասային շարժմանը

լուծույթուն: Շնորհիվ էլեկտրաշարժ ուժերի յուրաքանչյուր իոն շրջապատված է տարանուն իոններից կազմված թաղանթով, որը կոչվում է **իոնական մթնոլորտ**: i-ի կախվածությունը կոնցենտրացիայից բացատրվում է միջիոնական փոխազդեցության ուժերով: Հաստատուն էլեկտրական դաշտում իոնների շարժունակությունը փոքրանում է, քանի որ կենտրոնական իոնը և նրա գնդային իոնական մթնոլորտը շարժվում են դեպի հակառակ բևեռներ և թվում է, թե իոնների թիվը փոքր է: Որքան մեծ է լուծույթի կոնցենտրացիան, այնքան խիտ է իոնական մթնոլորտը և այնքան փոքր է իոնների շարժունակությունը, հետևաբար էլեկտրահաղորդականությունը և α -ն:

2. Իոնները շրջապատված են սուլվատային (հիդրատային) թաղանթներով, ինչը նույնպես արգելակում է դրանց շարժումը: Որքան մեծ է իոնի լիցքը, այնքան մեծ է սուլվատային թաղանթը:

3. Ուժեղ էլեկտրոլիտների լուծույթներում իոնները ասոցվում են առաջացնելով իոնական զույգեր՝ դուպլետ (Kt^+An^-), տրիպլետ ($Kt^+An^-Kt^+$ կամ $An^-Kt^+An^-$), քանի որ լուծույթում բյուրեղացանց չեն կարող առաջացնել:

Այդ ամենը սահմանափակում է լուծույթում իոնների շարժման արագությունը և թուլացնում է դրանց ազդեցությունը լուծույթների կոլիզատիվ հատկությունների վրա:

Ուժեղ էլեկտրոլիտների փորձով որոշված α -ի արժեքը կոչվում է **թվացող դիսոցման աստիճան**: Լուծույթը նոսրացնելիս ազդեցատները քայքայվում են և α -ն մեծանում է ($\alpha \rightarrow 1$): Որպեսզի զանգվածների ներգործման օրենքը կիրառելի լինի ուժեղ էլեկտրոլիտների լուծույթների համար Լյուիսը մտցրեց թվացող կամ էֆեկտիվ կոնցենտրացիա հասկացությունը, այսպես կոչված ակտիվությունը (a):

$$a = f \cdot C \quad (5.4.)$$

Ակտիվությունը (a) էֆեկտիվ կոնցենտրացիան է: **f-ը ակտիվության գործակիցն է**, այն փոքր է մեկից: Շատ մեծ նոսրացման ժամանակ $f \rightarrow 1$ և $a = C$: f-ը ցույց է տալիս c կոնցենտրացիայով ուժեղ էլեկտրոլիտի լուծույթի վարքի շեղումը անվերջ նոսր լուծույթի համեմատ, որում միջիոնական փոխազդեցության ուժերը անտեսվում են: Բազմալիցք իոնների դեպքում f-ի փոփոխությունը ավելի զգալի է: Նոսր լուծույթներում իոնների բնույթն աննշան է ազդում f-ի վրա, քանի որ այդ դեպքում միջիոնական փոխազդեցությունները որոշվում են իոնների լիցքով և կոնցենտրացիայով: f-ը որոշվում է Դեբայ-Հյուկելի հավասարումով.

$$\lg f = -0.51z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (5.5.)$$

որտեղ z- իոնի լիցքն է, I- իոնական ուժը.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (5.6.)$$

Որքան մեծ է I-ն այնքան փոքր է f-ը: Այս հավասարումները Դեբայ-Հյուկելի օրենքի մաթեմատիկական արտահայտություններն են, որը ձևակերպվում է այսպես.

միևնույն իոնական ուժով ուժեղ էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթներում նույնալիցք կատիոնների և անիոնների (օրինակ՝ +1 և -1) ակտիվության գործակիցները հավասար են և կախված չեն նրանց բնույթից:

Այս հավասարումները կիրառելի են նոսր լուծույթների նկատմամբ, որոնց $0.01 \geq I > 0.001$: Այս սահմաններում չի կարելի անտեսել իոնական ուժը և կարելի է ուժեղ էլեկտրոլիտների $K_{\text{դիս.}}$ հաշվել կոնցենտրացիաների փոխարեն տեղադրելով ակտիվությունները (a):

Օրինակ HCl լուծույթի համար.

$$K_{\text{բ.դ.}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HCl}}}$$

$K_{\text{բ.դիս.}}$ -ը կոչվում է թերմոդինամիկական դիսոցիացիոն հաստատուն:

Տիպական խնդիրների օրինակներ

Օրինակ 1. 250 գ ջրում 1.7 գ ցինկի քլորիդ պարունակող լուծույթը պնդանում է $-0.2325 \text{ }^\circ\text{C}$ -ում: Որոշել ցինկի քլորիդի թվացող դիսոցիացիոն աստիճանն այդ լուծույթում: $K_{\text{դիս.}} = 1.86$:

Լուծում. $\Delta t_{\text{պնդ. գործ.}} = 0 - (-0.2325) = 0.2325 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta t_{\text{պնդ. տեսակ.}} = K \cdot m = K \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} = 1.86 \cdot \frac{1.7 \cdot 1000}{250 \cdot 136} = 0.093 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{պնդ. գործ.}}}{\Delta t_{\text{պնդ. տեսակ.}}} = \frac{0.2325}{0.093} = 2.5$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1} = \frac{2.5 - 1}{3 - 1} = \frac{1.5}{2} = 0.75$$

Օրինակ 2. 0.1 Ն ցինկի սուլֆատի լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը $0 \text{ }^\circ\text{C}$ -ում հավասար է $1.59 \cdot 10^5$ Պա է: Որոշել լուծույթի պնդեցման ջերմաստիճանը:

Լուծում. 0.1 Ն լուծույթը հանդիսանում է 0.05 Մ լուծույթ, քանի որ $\gamma = \frac{U}{2}$

$$\pi = cRT = 0.05 \text{ մոլ/լ} \cdot 8.31 \frac{\text{կՊա} \cdot \text{լ}}{\text{մոլ} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K} = 113.4 \text{ կՊա}$$

$$\pi = 1.59 \cdot 10^5 \text{ Պա} = 1.59 \cdot 10^2 \text{ կՊա}$$

$$i = \frac{1.59 \cdot 10^2}{113.4} = \frac{159}{113.4} = 1.4$$

$$\Delta t_{\text{դրոնելով}} C \approx m, \Delta t_{\text{սնդ. գործ.}} = i k m = 1.4 \cdot 1.86 \cdot 0.05 = 0.1302$$

°C

$$t_{\text{սնդ.}} = 0 - \Delta t_{\text{սնդ.}} = 0 - 0.1302 = -0.1302 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Օրինակ 3. Որոշել գլուխկոճի լուծույթի մոլյար կոնցենտրացիան, եթե այդ լուծույթը 18 °C -ում իզոտոնիկ է 0.5 Մ կալցիումի քլորիդի լուծույթին: Կալցիումի քլորիդի թվացող դիսոցման աստիճանը տրված լուծույթում կազմում է 65.4 %:

Լուծում. Կալցիումի քլորիդի լուծույթում՝

$$\alpha = 0.654, \quad \alpha = \frac{i-1}{m-1}, \text{ որտեղից՝}$$

$$i = 1 + \alpha(m-1) = 1 + 0.654(3-1) = 2.308:$$

$$\pi_{\text{CaCl}_2} = i C_{\text{M}(\text{CaCl}_2)} RT; \quad \pi_{\text{գլուխկոճ}} = C_{\text{Mգլուխկոճ}} RT$$

$$\pi_{\text{CaCl}_2} = \pi_{\text{գլուխկոճ}}, \quad \text{հետևաբար } i C_{\text{M}(\text{CaCl}_2)} = C_{\text{Mգլուխկոճ}}$$

Լուծույթները իզոտոնիկ են, նշանակում է՝

$$C_{\text{Mգլուխկոճ}} = 2.308 \cdot 0.5 = 1.154 \text{ Մ:}$$

Օրինակ 4. Հաշվել OH^- իոնի ակտիվությունը և pOH NaOH -ի 0.2 Ն լուծույթում, ընդունելով $f = 0.8$:

Լուծում. $C_{\text{N}} = C_{\text{U}} = 0.2$ մոլ/լ,

$$a_{\text{OH}^-} = f \cdot C_{\text{U}} = 0.8 \cdot 0.2 = 0.16 \text{ մոլ/լ}$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-} = -\lg 0.16 = -\lg 1.6 \cdot 10^{-1} = 1 - \lg 1.6 = 1 - 0.2 = 0.8$$

Օրինակ 5. Հաշվել 0.01 մոլ/լ MgSO_4 և 0.01 մոլ/լ MgCl_2 պարունակող լուծույթի իոնական ուժը և իոնների ակտիվությունը:

Լուծում ա) Հաշվենք իոնական ուժը:

$$I = \frac{1}{2} (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot Z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2) =$$

$$= \frac{1}{2} (0.02 \cdot 2^2 + 0.01 \cdot 2^2 + 0.02 \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0.08 + 0.04 + 0.02) = \frac{1}{2} \cdot 0.14 = 0.07$$

բ) Հաշվենք ակտիվության գործակիցը տարբեր իոնների՝ Mg^{2+} և SO_4^{2-} համար.

$$\lg f = -0.51 \cdot z^2 \sqrt{I} = -0.51 \cdot 2^2 \sqrt{0.07} = -0.53 \text{ որտեղից՝ } f = 0.3:$$

$$\text{Cl}^- \text{ իոնի համար՝ } \lg f = -0.51 \cdot 1^2 \sqrt{0.07} = -0.13; \quad f = 0.74$$

գ) Հաշվենք իոնների ակտիվությունը՝

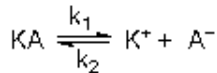
$$a_{\text{Mg}^{2+}} = 0.02 \text{ մոլ/լ} \cdot 0.3 = 0.006 \text{ մոլ/լ}$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.01 \text{ մոլ/լ} \cdot 0.3 = 0.003 \text{ մոլ/լ};$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0.02 \text{ մոլ/լ} \cdot 0.74 = 0.0148 \text{ մոլ/լ};$$

5.3. Ձանգվածների ներգործման օրենքի կիրառումը թույլ էլեկտրոլիտների նկատմամբ, Օստվալդի նոսրացման օրենքը

Թույլ էլեկտրոլիտների դիսոցումը դարձելի պրոցես է և կիրառելով զանգվածների ներգործման օրենքը կատանանք. Օրինակ, KA էլեկտրոլիտը դիսոցվում է՝



Ըստ զանգվածների ներգործման օրենքի՝

$$V_1 = k_1[\text{KA}], \quad V_2 = k_2[\text{K}^+][\text{A}^-]$$

Լուծույթում ստեղծվում է հավասարակշռություն, նշանակում է

$$V_1 = V_2 \quad \text{կամ} \quad k_1[\text{KA}] = k_2[\text{K}^+][\text{A}^-]$$

Հավասարակշռության հաստատումը հավասար է՝

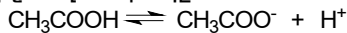
$$K_n = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \quad (5.6.)$$

զանգվածների ներգործման օրենքի ատահայտությունը դարձելի պրոցեսի համար, որտեղ $[\text{K}^+]$ և $[\text{A}^-]$ - էլեկտրոլիտի իոնների հավասարակշռային մոլյար կոնցենտրացիաներն են; $[\text{KA}]$ - չդիսոցված էլեկտրոլիտի հավասարակշռային մոլյար կոնցենտրացիան է; K_n - **դիսոցման հաստատումը**:

Դիսոցման հաստատումը ցույց է տալիս թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցվելու ընդունակությունը: Որքան մեծ է K_n , այնքան էլեկտրոլիտը ուժեղ է դիսոցվում և լուծույթում բարձր է իոնների կոնցենտրացիան: Օրինակ,

20 °C -ում $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.86 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCOOH}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$: Նշանակում է մրջնաթթուն մոտավորապես տաս անգամ ավելի ուժեղ թթու է քան քացախաթթուն: Այսպիսով, **դիսոցման հաստատումը տվյալ էլեկտրոլիտի ուժը բնութագրող մեծություն է և կախված է լուծիչի բնույթից և ջերմաստիճանից, իսկ լուծույթի կոնցենտրացիայից կախված չէ**:

Քացախաթթվի օրինակի վրա ցույց տանք դիսոցման հաստատումի (K_n), դիսոցման աստիճանի (α) և էլեկտրոլիտի մոլյար կոնցենտրացիայի (C) միջև եղած կապը՝



Դիսոցված թթվի մոլային կոնցենտրացիան կազմում է C· α , նշանակում է գոյացած իոններից յուրաքանչյուրի կոնցենտրացիան ևս կազմում է C· α . $[\text{H}^+] = \text{C} \cdot \alpha$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{C} \cdot \alpha$: Չդիսոցված էլեկտրոլիտի

մուլային կոնցենտրացիան կկազմի՝ $C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha)$: Այս արժեքները տեղադրենք քացախաթթվի դիսոցման հաստատունի հավասարման մեջ՝

$$K_n = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_n = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (5.7.)$$

(5.7.) հավասարումը կոչվում է Օստվալդի նոսրացման օրենք և արտահայտում է դիսոցման աստիճանի կախումը կոնցենտրացիայից:

Եթե էլեկտրոլիտը շատ թույլ է, ապա $\alpha \ll 1$ և հայտարարում այն կարելի է անտեսել: Այդ դեպքում (5.7.) հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը՝

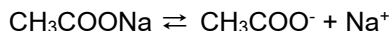
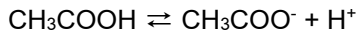
$$K_n = C\alpha^2 \quad \text{կամ} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_n}{C}} \quad (5.8)$$

Չաշվի առնելով, որ $v = \frac{1}{C}$; $\alpha = \sqrt{Kv}$ (v -ն կոչվում է նոսրացում):

Չամպատասխանաբար կարելի է սահմանել Օստվալդի նոսրացման օրենքը՝

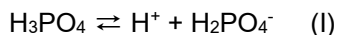
թույլ, բինար էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը հակադարձ համեմատական է էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին:

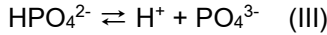
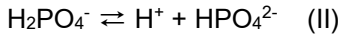
Օստվալդի նոսրացման օրենքից երևում է, որ. 1) թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանը մեծանում է լուծույթը նոսրացնելիս, իսկ անսահման նոսրացման դեպքում հասնում է իր բարձրագույն արժեքին՝ մեկի: Իրոք, քացախաթթվի 1 Մ լուծույթում այն հավասար է 0.13, իսկ 0.0001 Մ լուծույթում՝ 0.306, 2) դիսոցման աստիճանը կախված է ջերմաստիճանից և մինչև որոշակի ջերմաստիճան բարձրացնելիս մեծանում է (նույնը K_n -ի համար) 3) թույլ էլեկտրոլիտի α կախված է լուծույթում այլ իոնների ներկայությունից: Թույլ էլեկտրոլիտի α փոքրանում է լուծույթին նրա հետ ընդհանուր իոն ունեցող որևէ ուժեղ էլեկտրոլիտ ավելացնելիս: Օրինակ, քացախաթթվի լուծույթին նատրիումի ացետատ ավելացնելիս՝



Չամակարգում ավելանում է ացետատ իոնի կոնցենտրացիան, հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է քացախաթթվի մոլարացման (ձախ) կողմը և դիսոցման աստիճանը փոքրանում է:

Բազմահիմն թթուները և բազմաթթու հիմքերը դիսոցվում են փուլերով: Օրինակ, ֆոսֆորական թթվի դիսոցումը կատարվում է երեք փուլով





Փուլերը բնութագրվում են դիսոցիացիայի հաստատուններով՝

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \cdot 10^{-3}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.4 \cdot 10^{-13}$$

Ընդհանուր դիսոցիացիայի հաստատունը հավասար է.

$$K_{\text{գն.}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Նույն ձևով են հաշվում բազմաթթու հիմքերի դիսոցիացիայի $K_{\text{գն.}}$.

Աստիճանական դիսոցիացիայի բնութագրվում է նրանով, որ յուրաքանչյուր հաջորդ փուլում դիսոցիացիայի դժվարանում է, այսինքն $K_1 > K_2 > K_3$: Դա բացատրվում է էլեկտրաստատիկ ձգողությամբ (ըստ Կուլոնի օրենքի): Իոնացման էներգիան ամենափոքրն է, երբ իոնը պոկվում է չեզոք մոլեկուլից: Դիսոցիացիայի հաջորդ փուլում իոնը պոկվում է հակառակ լիցքավորված մասնիկից, որի համար ավելի շատ էներգիա է պահանջվում:

Էլեկտրոլիտի ուժը կարելի է արտահայտել ուրիշ, ավելի հարմար ձևով դիսոցիացիայի հաստատունի K_n փոխարեն օգտվելով նրա տասնորդական լոգարիթմից բացասական նշանով՝ $pK_n = -\lg K_n$:

Օրինակ, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.76 \cdot 10^{-5}$, համապատասխանաբար՝

$$pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\lg 1.76 \cdot 10^{-5} = 4.76$$

Որքան փոքր է pK_n արժեքը, այնքան համեմատաբար ուժեղ է էլեկտրոլիտը:

Ընդունված է թույլ թթվի K_n նշանակել K_a սիմվոլով (a-acid), իսկ թույլ հիմքինը՝ K_b (b-basis) և համապատասխանաբար՝ pK_a և pK_b : Ձուգորդված թթվահիմնային համակարգում՝ $pK_a + pK_b = 14$:

5.4. Էլեկտրոլիտների դերը օրգանիզմներին կենսագործունեությունում

Էլեկտրոլիտները շատ կարևոր դեր ունեն օրգանիզմների կենսագործունեությունում: Բացի առանձին վերցրած յուրաքանչյուր կատիոնի և անիոնի ունեցած ֆիզիոլոգիական և կենսաքիմիական ֆունկցիաների (ֆերմենտների ակտիվության խթանում և կարգավորում, կենսականորեն անհրաժեշտ բարդ կառուցվածք ունեցող կոմպլեքս միացությունների առաջացում, նյարդային գրգռի փոխանցում, մկանային կծկում, արյան մակարդակիություն և այլն) գոյություն ունեն նաև նրանց համատեղ ազդեցությամբ պայմանավորված մի շարք արոցեսներ: Այսպես, ֆիզիոլոգիական հեղուկներում էլեկտրոլիտների

առկայությունը նկատելիորեն ազդում է սպիտակուցների, ամինաթթուների և այլ հատկապես ցածրամոլեկուլային օրգանական միացությունների լուծելիության վրա: Էլեկտրոլիտների առկայությամբ է պայմանավորված նաև ֆիզիոլոգիական հեղուկների օսմոտիկ ճնշման մեծությունը, որի գրադիենտով էլ բացատրվում է ջրի ակտիվ տեղափոխությունը կենդանի օրգանիզմում:

Էլեկտրոլիտները հիդրատների ձևով պահում են ջուրը և դրանով կանխում օրգանիզմի ջրազրկումը: Էլեկտրոլիտների անբավարար քանակի պայմաններում կորուստը հնարավոր չէ վերականգնել նույնիսկ դրա մեծ քանակների օգտագործումով: Էլեկտրոլիտների քանակը կարգավորվում է սննդով և խմելու ջրով:

Արտաբջջային հեղուկների ջրի $1/3$ -ի կորուստը վտանգավոր է, իսկ $2/3$ -ի կորուստն արդեն մահաբեր: Ասվածից բխում է, որ օրգանիզմի էլեկտրոլիտային բալանսի խանգարումները հղի են լուրջ և ծանր հետևանքներով: Նորմայում արյան պլազման պարունակում է 154 մմոլ/լ կատիոնների (հիմնականում նատրիում, կալիում, կալցիում, մագնեզիում) և նույնքան էլ անիոնների (հիմնականում քլորիդ, հիդրոկարբոնատ, սպիտակուցների բազմալիցք մակրոիոններ) համարժեքներ: Առավել կարևոր նշանակություն ունի յուրաքանչյուր էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի հաստատունությունը ներ- և արտաբջջային հեղուկներում:

Մետաղների կատիոններից առավել մեծ նշանակություն ունեն Na^+ և K^+ , որոնք հայտնաբերվում են համարյա բոլոր հյուսվածքներում և հեղուկներում:

Նատրիում: Նատրիումի ընդհանուր քանակն օրգանիզմում ≈ 150 գ է: Նա հիմնականում արտաբջջային տարր է: Արյան պլազմայում նրա քանակը $130 - 150$ մմոլ/լ է: Նատրիում իոնների անբավարարությունից զարգանում են մի շարք երևույթներ. օսմոտիկ ճնշման անկում (հիպոօսմիա), որի հետևանքով առաջանում է հեմոլիզ, ուղեղի այտուց, արյան խտացում և դրա հետ կապված հեմոդինամիկ խանգարումներ: Նատրիում իոնների գերքանակների դեպքում ուժեղանում է ջրի կուտակումը միջբջջային տարածքներում և առաջանում են այտուցներ, բջիջները մասնակի ջրազրկվում են, խանգարվում են դրանց ֆունկցիաները: Բացի դրանից արգելակվում է նյարդային գրգռի հաղորդումը և զարգանում է հիպոտոնիա:

Կալիում: Կալիումը ներբջջային կատիոն է: Արյունը պարունակում է $40 - 60$ մմոլ/լ, իսկ պլազման $4 - 5.6$ մմոլ/լ: Կալիում իոնները մասնակցում են նյարդային գրգռի փոխանցմանը, մկանների կծկմանը և սրտի գործունեության կարգավորմանը: Օրգանիզմում կալիում իոնի անբավարարության (հիպոկալիեմիա) ժամանակ նկատվում է նյարդամկանային գրգռելիության անկում, արգելակվում է սպիտակուցի սինթեզը և ուժեղանում է դրանց քայքայումը: Այդ բոլորը բերում է մկանային թուլության, հոգնածության, շնչահեղձության, փսխումների, սրտի նորմալ աշխատանքի խախտման, կաթվածի և այլն: Կալիումի իոնների ավել-

ցուկը (հիպերկալիեմիա) օրգանիզմում առաջ է բերում երիկամային հիվանդություն, ուժեղացնում է էրիթրոցիտների և հյուսվածքներում բջիջների քայքայումը, թթվահիմնային հավասարակշռությունը խախտվում է, նկատվում է նաև սրտի գործունեության յուրահատուկ խանգարում:

Կալցիում: Կալցիում իոնների ընդհանուր քանակը հասուն օրգանիզմում 1050 գ է, որի 99 % գտնվում է ոսկրային հյուսվածքում՝ դժվարալույծ ֆոսֆատների ձևով: Արյան մեջ գտնվում է ≈ 12 մմոլ/լ, իսկ արյան պլազմայում $\approx 4.5 - 5.7$ մմոլ/լ կալցիում իոն: Կալցիում իոնների կտրուկ նվազումը (2.5 մմոլ/լ-ից ցածր) բերում է ուշագնացության և մահվան:

Կարևոր նշանակություն ունի տարբեր կատիոնների անտագոնիզմը: Կատիոններից որևէ մեկի անբավարարության հետևանքով կտրուկ ուժեղանում են մեկ այլ կատիոնով պայմանավորված երևույթները:

5.4.1. Բջջաթաղանթների կառուցվածքը, իոնների տրանսպորտը

Կենդանի բջիջը շրջապատված է թաղանթով, որն ունի պաշտպանիչ և ներբջջային միջավայրը կարգավորող դեր: Իոնները և այլ մոլեկուլները թաղանթի միջով թափանցում են բջջի ներսը, իսկ նյութափոխանակության վերջնանյութերը հեռանում են դուրս:

Բջջաթաղանթները կազմված են սպիտակուցներից և լիպիդներից, հիմնականում ֆոսֆոլիպիդներից: Լիպիդները ջրում չեն լուծվում, բայց լուծվում են օրգանական լուծիչներում: Թաղանթային լիպիդների առանձնահատկությունն այն է, որ նրանց մոլեկուլների մի ծայրում գտնվում են հիդրաֆիլ իոնոգեն և բևեռացված խմբեր (օրինակ՝ կարբօքսիլ, ֆոսֆատային, խլորիդային խմբեր), իսկ մյուս ծայրում հիդրաֆոբ երկար ածխաջրածնային շղթա: Լիպիդները գոյացնում են 70 Å հաստության երկշերտ թաղանթ, որում բևեռային խմբերը շարված են թաղանթի մակերեսներին, իսկ ոչ բևեռային ածխաջրածնային ռադիկալները խորասուզված են դեպի ներս: Սպիտակուցի մոլեկուլները կարող են գտնվել ինչպես թաղանթի արտաքին և ներքին մակերեսի մոտ, այնպես էլ խրվել թաղանթի մեջ՝ մասամբ կամ ամբողջությամբ: Ժամանակակից պատկերացումների համաձայն կենսաթաղանթը դիտվում է իբրև լուծույթ, որում լուծիչը ֆոսֆոլիպիդներից, գլիկոլիպիդներից և խոլեստերինից բաղկացած երկշերտ լիպիդային հեղուկ հենքն է, իսկ լուծված նյութը՝ սպիտակուցները և գլիկոպրոտեինները: Շատ դեպքերում թաղանթի ներսում սպիտակուցները և լիպիդները գտնվում են անընդհատ շարժման մեջ:

Սպիտակուցները կատարում են երեք ֆունկցիա՝ պահպանում են թաղանթի կառուցվածքային ամբողջությունը, գործում են որպես ֆերմենտներ, ծառայում են որպես իոնների և այլ մոլեկուլների տեղափոխիչներ: Տարբեր նյութեր բջջաթաղանթի միջով տեղափոխվում

են երկու հիմնական մեխանիզմով՝ սովորական դիֆուզիայի ճանապարհով (անվանում են նաև պասիվ տրանսպորտ) և ակտիվ տրանսպորտի ճանապարհով: Տարբեր լուծված նյութերի թաղանթային թափանցելիությունը կախված է նրանց մոլեկուլների չափսերից և լիցքից: Փոքր չեզոք մոլեկուլներից և չբևեռացված մոլեկուլներից շատերը թափանցում են թաղանթի միջով սովորական դիֆուզիայի ճանապարհով ըստ կոնցենտրացիայի գրադիենտի: Այլ կերպ ասած՝ լուծված թաղանթում այդպիսի տրանսպորտը անվանում են **պասիվ**:

Որոշ միացություններ, օրինակ ածխաջրերը, վատ են լուծվում թաղանթներում և կարող են տեղափոխվել թաղանթի միջով միայն կոմպլեքսի ձևով: Այդ միացություններից առավել կարևոր է գլյուկոզը: Թաղանթային սպիտակուցի հետ գլյուկոզը առաջացնում է կոմպլեքս և անցնում է նրա միջով: Այդպիսի պրոցեսը կոչվում է **հեշտացված դիֆուզիա**: Գլյուկոզի տրանսպորտը կտրուկ ավելանում է ինսուլին հորմոնի ներկայությամբ: Բջջաթաղանթի միջով հեշտությամբ անցնում են ջրի մոլեկուլները, չնայած մոլեկուլների մեծ բևեռացվածությանը:

Սովորաբար, բջջաթաղանթները առավել թափանցելի են անիոնների համար (Cl^- , HPO_4^{2-}), քան կատիոնների (H^+ , K^+ , Na^+):

Բազմաթիվ կարևոր կենսաբանական պրոցեսներ կատարելու համար անհրաժեշտ է, որպեսզի ներբջջային հեղուկը իոնական և մոլեկուլային բաղադրությամբ տարբերվի արտաբջջային տարածքից, այսինքն լինի կոնցենտրացիաների գրադիենտ: Օրինակ, K^+ իոնների կոնցենտրացիան էրիթրոցիտներում մոտ 35 անգամ ավելի է քան արյան պլազմայում: Նատրիումի համար տեղի ունի հակառակ հարաբերությունը: Na^+ -ի արտաբջջային կոնցենտրացիան մոտ 15 անգամ ավելի է, քան բջջի ներսում: K^+ և Na^+ իոնների կոնցենտրացիայի գրադիենտը կայուն պահպանելու համար, K^+ իոնները պետք է արտաքին միջավայրից, որտեղ նրանց կոնցենտրացիան ցածր է, անընդհատ տեղափոխվեն դեպի բջջի ներսը, որտեղ նրանց կոնցենտրացիան բարձր է: Ընդհակառակը, Na^+ իոնները բջջի ներքին միջավայրից պետք է տեղափոխվեն դեպի արտաքին միջավայր, որտեղ նրանց կոնցենտրացիան մեծ է: Այսպիսով, K^+ և Na^+ իոնների տեղափոխումը կատարվում է ցածր կոնցենտրացիայով միջավայրից դեպի բարձր կոնցենտրացիայով միջավայր, այսինքն կոնցենտրացիայի գրադիենտի հակառակ ուղղությամբ: Այդպիսի պրոցեսը բերում է Գիբսի էներգիայի աճի և էնտրոպիայի նվազման և հետևաբար, թերմոդինամիկորեն չի կարող ընթանալ ինքնաբերաբար և պահանջում է էներգիայի ծախս: Էներգիայի աղբյուր է հանդիսանում ԱՖ-ի հիդրոլիզի ռեակցիան: Ակտիվ տրանսպորտն ապահովվում է բջջաթաղանթներում գործող ֆերմենտներով, որոնք հաճախ անվանվում են «պոմպեր»: Ներկայումս հայտնի են Na^+ , K^+ -ԱՖազ, Ca^{2+} -ԱՖազ, Mg^{2+} -ԱՖազ, H^+ -ԱՖազ ֆերմենտային համակարգերը:

Կարելի է հաշվել Գիբսի էներգիայի աճը ակտիվ տրանսպորտի դեպքում: Դիտարկենք K^+ իոնների տրանսպորտը արյան պլազմայից դեպի էրիթրոցիտներ.

$$G_{K^+, \text{էրիտր.}} > G_{K^+, \text{պլազմա}}$$

Քանի որ, $G_{K^+} = G^{\circ}_{K^+} + RT \ln a_{K^+}$, ապա

$$G_{K^+, \text{էրիտր.}} - G_{K^+, \text{պլազմա}} = \Delta G = RT \ln \frac{a_{K^+, \text{էրիտր.}}}{a_{K^+, \text{պլազմա}}} = RT \ln \frac{[K^+]_{\text{էրիտր.}}}{[K^+]_{\text{պլազմա}}}$$

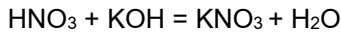
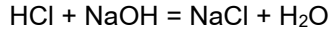
Ընդունելով, որ $[K^+]_{\text{էրիտր.}} / [K^+]_{\text{պլազմա}} = 35/1$, կստացվի

$$\Delta G = RT \ln \frac{35}{1} = 8.31 \text{Ջ/մոլ} \cdot K \cdot 298 \text{K} \ln 35 = 8.8 \text{կՋ/մոլ}$$

Այս մեծությունը մոտ 4 անգամ փոքր է ԱԵՖ մինչև ԱԿՖ հիդրոլիզի ռեակցիայի ընթացքում Գիբսի էներգիայի նվազումից:

6. Թթուների և հիմքերի տեսությունը

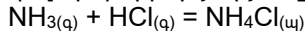
Արենիուսի տեսությունը (1887): Ըստ Արենիուսի էլեկտրոլիտիկ դիսոցման տեսության թթու է կոչվում այն նյութը, որը ջրային լուծույթում դիսոցվում է առաջացնելով ջրածնի իոններ H^+ , իսկ հիմք է կոչվում այն նյութը, որը դիսոցվում է առաջացնելով OH^- իոններ: Այս տեսության համաձայն չեզոքացման ռեակցիան հանգում է H^+ և OH^- իոնների փոխազդեցությանը, ջրի քիչ դիսոցվող մոլեկուլների առաջացումով: Օրինակ.



Արենիուսի տեսությունը հնարավորություն տվեց քանակապես բնութագրել թթվի և հիմքի ուժը, բացատրել թթուների կատալիտիկ դերը և ուժեղ թթվով, և ուժեղ հիմքով չեզոքացման ռեակցիայի հաստատուն ջերմեֆեկտը: Սակայն այն ունի մի շարք սահմանափակումներ՝

1) դիսոցումը թթուների և հիմքերի փոխազդեցության պարտադիր պայման չէ (օրինակ՝ HCl գազի փոխազդեցությունը պինդ ալկալիների հետ),

2) OH^- խմբեր չպարունակող հիմքերի գոյությունը: Օրինակ.

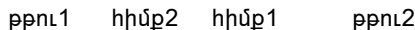
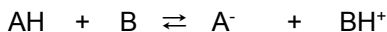


Չեզոքացման ռեակցիայում հիմքը ամոնիակն է, և OH^- խումբ չի պարունակում:

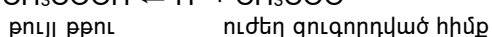
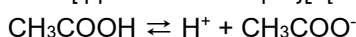
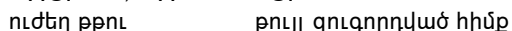
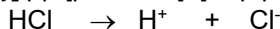
Այսպիսով, Արենիուսի տեսությունը կիրառելի է միայն էլեկտրոլիտների ջրային լուծույթների համար, իսկ ոչ ջրային կամ գազային միջավայրերի համար կիրառելի չէ:

Բրենստեդ-Լոուրիի պրոտոնային (պրոտոլիտիկ) տեսությունը (1923): Ըստ պրոտոնային տեսության թթու է հանդիսանում ցանկացած մասնիկ (մոլեկուլ կամ իոն), որը կարող է անջատել պրոտոն (դոնոր), իսկ հիմք է հանդիսանում ցանկացած մասնիկ (մոլեկուլ կամ իոն), որը կարող է միացնել պրոտոն (ակցեպտոր):

Թթվից հիմքին պրոտոնի անցման ընդհանուր ռեակցիան է.

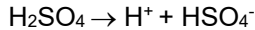
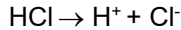


Թթուն H^+ տալով վեր է ածվում իր զուգորդված հիմքի, իսկ հիմքը H^+ ընդունելով՝ իր զուգորդված թթվի, այսինքն թթվահիմնային հավասարակշռություն է հաստատվում, առաջանում են երկու թթվահիմնային զույգեր: Ընդ որում ուժեղ թթվին համապատասխանում է թույլ զուգորդված հիմք, իսկ թույլ թթվին՝ ուժեղ զուգորդված հիմք: Օրինակ.

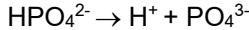
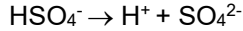


Ըստ պրոտոնային տեսության թթուները կարող են լինել երեք տեսակի՝

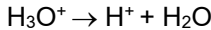
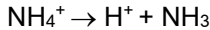
1) չեզոք թթուներ - չեզոք մոլեկուլներ՝ HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ և այլն՝



2) անիոնային թթուներ - բացասական լիցքավորված իոններ՝ HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, HSO₃⁻ և այլն՝



3) կատիոնային թթուներ - դրական լիցքավորված իոններ՝ NH₄⁺, H₃O⁺, N₂H₅⁺, [CH₃ – NH₃]⁺ և այլն՝



Նույն ձևով կարելի է դասակարգել հիմքերը՝

1) չեզոք հիմքեր – H₂O, NH₃, C₆H₅ – NH₂, CH₃ – NH₂, N₂H₄, NaOH, Ca(OH)₂ և այլն,

2) անիոնային հիմքեր – Cl⁻, OH⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻ և այլն,

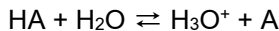
3) կատիոնային հիմքեր – H₂N – NH₃⁺:

Թթվահիմնային (պրոտոլիտիկ) հավասարակշռության մասնավոր դեպքերն են չեզոքացման, դիսոցման և հիդրոլիզի ռեակցիաները:

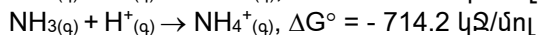
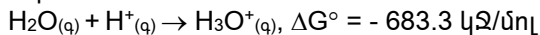
Խնամակցություն պրոտոնի նկատմամբ:

Համաձայն պրոտոնային տեսության նյութի թթվահիմնային հատկությունները կախված են ոչ միայն նրա մոլեկուլների հատկություններից, այլև լուծիչի բնույթից:

Քննարկենք թթվի դիսոցումը ջրային լուծույթում՝

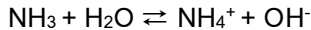


Սխեմայից հետևում է, որ ջուրը միացնում է թթվի պրոտոնը, վերածվելով դրական լիցքավորված իոնի, այսինքն հանդես է գալիս որպես հիմք: Դա նշանակում է, որ թթվի դիսոցումը կախված է լուծիչի պրոտոն միացնելու հատկությունից: Որքան լուծիչը հեշտությամբ միացնի պրոտոն, այնքան թթուն հեշտությամբ կդիսոցվի և կլինի ուժեղ: Լուծիչի ազդեցությունը թթվի դիսոցման աստիճանի վրա այնքան մեծ է, որ նույնիսկ կարող է փոխվել իոնացման բնույթը: Դա նշանակում է, որ տվյալ նյութը լուծիչներից մեկում կարող է հանդիսանալ թթու, իսկ այլ լուծիչում՝ հիմք: Պրոտոնային տեսության մեջ լուծիչի քանակական բնութագիր է հանդիսանում խնամակցությունը պրոտոնի նկատմամբ, որը որոշվում է տվյալ ջերմաստիճանում, տվյալ լուծիչում 1 մոլ պրոտոնի սուլվատացման ժամանակ անջատված ջերմության քանակով: Օրինակ՝

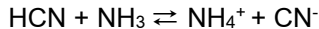


Տվյալներից հետևում է, որ ամոնիակի խնամակցությունը պրոտոնի նկատմամբ ավելի մեծ է քան ջրինը: Ըստ պրոտոնի նկատմամբ խնամակցության փոքրացման լուծիչները կարելի է դասավորել հետևյալ շարքում NH_3 , N_2H_4 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCN , H_2S , CH_3COOH , HF , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 :

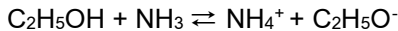
Շարքից հետևում է, որ պրոտոնի նկատմամբ ամենամեծ խնամակցություն հանդես է բերում հեղուկ ամոնիակը: Դա նշանակում է, որ ցանկացած նյութ, որն ընդունակ է տալու պրոտոն հեղուկ ամոնիակում կհանդիսանա թթու: Օրինակ, հեղուկ ամոնիակում լուծված ջուրը իրեն դրսևորում է որպես բավականաչափ ուժեղ թթու՝



Շատ նյութեր, որոնք ջրային լուծույթում հայտնի են որպես թույլ թթուներ, հեղուկ ամոնիակում հանդիսանում են ուժեղ թթուներ: Օրինակ.



Հեղուկ ամոնիակում ուժեղ թթու են հանդիսանում նաև CH_3COOH , H_2S , HF և նույնիսկ այնպիսի նյութեր, որոնք ջրային լուծույթում թթվային հատկություններ չեն ցուցաբերում: Օրինակ. սպիրտները՝

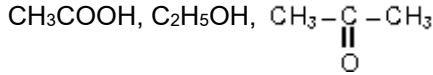


Նյութերի թթվային հատկությունները հեղուկ ամոնիակում ավելի ուժեղ են դրսևորվում, քան ջրում: H_2S , HCN , CH_3COOH և այլ թույլ թթուները հեղուկ ամոնիակում դառնում են նույնքան ուժեղ, որքան H_2SO_4 , HCl , HNO_3 և այլն: Նշանակում է, հեղուկ ամոնիակում թթուների ուժի միջև տարբերությունը հարթվում է և դա պայմանավորված է պրոտոնի նկատմամբ ամոնիակի մեծ խնամակցությամբ: Ջուրը նույնպես օժտված է պրոտոնի նկատմամբ մեծ խնամակցությամբ (զիջում է ամոնիակին) և այդ պատճառով ջրային լուծույթում ևս թթուների ուժի միջև տարբերությունը հարթվում է, սակայն ավելի քիչ, քան հեղուկ ամոնիակում: Ջրային լուծույթում HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 և այլն համարյա հավասար ուժեղ թթուներ են: ***Այն լուծիչները, որոնցում հարթվում են թթուների (կամ հիմքերի) ուժի տարբերությունը, կոչվում են հարթեցնող լուծիչներ:***

Թթուների համար հարթեցնող լուծիչներ են հանդիսանում պրոտոնի նկատմամբ մեծ խնամակցություն ունեցող նյութերը՝ NH_3 , N_2H_4 , H_2O :

Քննարկենք թթուների և հիմքերի վարքը անջուր քացախաթթվում: Քացախաթթվում պրոտոնը սուլվատանում է շատ թույլ և թթուների դիսոցումը նրանում դժվարանում է: Քացախաթթվում թթուների ուժն ավելի փոքր է, քան ջրում, և նրանց ուժերի տարբերությունն ավելի արտահայտված է: Օրինակ, ջրային լուծույթում HClO_4 և HNO_3 միանման ուժեղ թթուներ են, իսկ անջուր քացախաթթվում HNO_3 մոտավորապես 4000 անգամ թույլ է HClO_4 -ից: ***Այն լուծիչները, որոնցում մեծ չափով է արտահայտվում թթուների (կամ հիմքերի) ուժի***

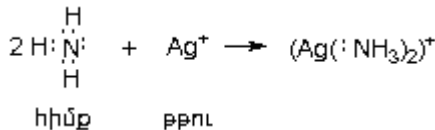
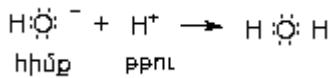
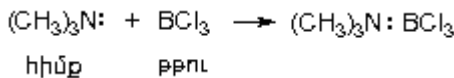
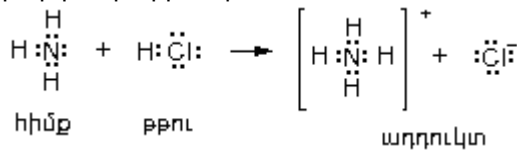
տարբերությունը, կոչվում են տարբերակող (դիֆերենցող) լուծիչներ:
 Թթուների համար դիֆերենցող լուծիչներ են հանդիսանում.



և այլ նյութեր, որոնց խնամակցությունը պրոտոնի նկատմամբ փոքր է:

Պրոտոնային տեսությունը ևս սահմանափակ է. 1. կիրառելի չէ պրոտոն չպարունակող, բայց թթվային հատկություններով օժտված նյութերի նկատմամբ (B-ի, Al-ի, Si-ի, Sn-ի հալոգենիդներ): 2. Գոյություն չունի թթուների և հիմքերի ուժի միասնական սանդղակ (փոխվում է լուծիչը, փոխվում է ուժը): Ավելի ընդհանուր է Լյուիսի էլեկտրոնային տեսությունը:

Լյուիսի էլեկտրոնային տեսությունը (1923): Ըստ այդ տեսության **թթու է կոչվում այն նյութը, որը քիմիական կապ առաջացնելիս ընդունում է էլեկտրոնային զույգ (ունի դատարկ օրբիտալ), իսկ հիմք է կոչվում այն նյութը, որը տրամադրում է չբաշխված էլեկտրոնային զույգ:** Այսպիսով, **թթուն էլեկտրոնային զույգի ակցեպտոր է, իսկ հիմքը՝ դոնոր:** Լյուիսի տեսությունը ընդգրկում է այնպիսի ռեակցիաներ, որոնցում պրոտոններ ընդհանրապես չեն մասնակցում: Ըստ էլեկտրոնային տեսության թթվահիմնային փոխազդեցությունը հանգում է դոնոր-ակցեպտորային մեխանիզմով քիմիական կապի առաջացմանը, արդյունքում առաջանում է կոմպլեքս միացություն, որը կոչվում է **ադդուկտ:** Բերենք մի քանի օրինակ՝



Այս բոլոր ռեակցիաներում էլեկտրոնային զույգի դոնոր հանդիսացող նյութերը կոչվում են Լյուիսի հիմքեր, իսկ էլեկտրոնային զույգի ակցեպտոր հանդիսացող նյութերը՝ Լյուիսի թթուներ: Լյուիսի հիմքերին են պատկանում ամինային ազոտ պարունակող նյութերը (ամոնիակ, ամիններ), թթվածին պարունակող օրգանական նյութերը՝

R_2CO ընդհանուր բանաձևով և այլն: Լյուիսի թթուներ են հանդիսանում բորի, ալյումինիումի, սիլիցիումի, անագի և այլ տարրերի հալոգենիդները, կոմպլեքսագոյացնող իոնները՝ Ag^+ , Cr^{3+} , Co^{3+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} և այլն:

Լյուիսի տեսությունը ներգրավում է ինչպես չեզոքացման, այնպես էլ կոմպլեքսագոյացման, ջրի հետ անհիդրիդների փոխազդեցության և այլ ռեակցիաներ: Այս տեսությունը չի բացատրում պրոտոնային թթուների գոյությունը: Օրինակ HCl -ը չի կարող միացնել էլեկտրոնային զույգ, բայց թթու է:

Լյուիսի տեսությունը հետագայում զարգացվեց Պիրսոնի կողմից (1963 թ.): Նա առաջարկեց Լյուիսի թթուները և հիմքերը բաժանել կոշտ և փափուկ հիմքերի և թթուների:

Կոշտ հիմքերում դոնոր ատոմը մեծ էլեկտրաբացասականությամբ (ամուր է պահում իր վալենտական էլեկտրոնները), փոքր բևեռունակությամբ դժվար օքսիդացող ատոմ է: Բևեռունակությունը կախված է ինչպես մասնիկի լիցքի մեծությունից, այնպես էլ շառավղից (լիցքի խտությունից): Ակցեպտորին ենթակա էլեկտրոնային զույգ ունեցող օրբիտալի էներգիան փոքր է, այսինքն շառավիղը փոքր է: Դոնոր ատոմների դերում կարող են հանդես գալ O , N , F , Cl :

Փափուկ հիմքերում դոնոր ատոմը փոքր էլեկտրաբացասականությամբ, մեծ բևեռունակությամբ և ավելի մեծ շառավղով հեշտ օքսիդացող ատոմ է, որը թույլ է պահում իր վալենտական էլեկտրոնները, քանի որ դրանք հեռու են միջուկից: Դոնոր ատոմների դերում հանդես են գալիս C , S , I :

Կոշտ թթուներում ակցեպտոր ատոմների շառավիղը փոքր է և, հետևաբար ունեն մեծ դրական լիցք, մեծ էլեկտրաբացասականություն և փոքր բևեռունակություն: Էլեկտրոնային զույգ ընդունող ազատ ատոմական օրբիտալի էներգիան փոքր է:

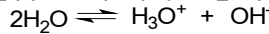
Փափուկ թթուները պարունակում են մեծ շառավղով, փոքր դրական լիցքով, ոչ մեծ էլեկտրաբացասականությամբ և մեծ բևեռունակությամբ օժտված ակցեպտոր ատոմներ: Էլեկտրոնային զույգ ընդունող ազատ օրբիտալի էներգիան մեծ է:

Պարբերական համակարգում խմբերում վերից վար շառավղի աճի հետ միևնույն լիցքով իոնների մոտ փոքրանում է լիցքի խտությունը և նկատվում է անցում կոշտից փափուկին: Օրինակ. Al^{3+} -ը կոշտ թթու է, Ga^{3+} -ը՝ փափուկ կամ օքսիդ իոնը՝ (O^{2-}) կոշտ հիմք, իսկ սուլֆիդ իոնը (S^{2-})՝ փափուկ: Կոշտ և փափուկ հասկացությունները համարժեք չեն ուժեղ և թույլ թթու և հիմք հասկացություններին:

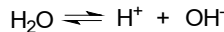
Տեսության էությունն այն է, որ կոշտ թթուները հիմնականում ռեակցուն են կոշտ հիմքերի հետ, իսկ փափուկ թթուները՝ փափուկ հիմքերի հետ: Դա արտահայտվում է նրանով, որ այդ ռեակցիաների արագությունը մեծ է և առաջացող միացություններն ավելի կայուն են, քանի որ իրար հետ փոխազդում են էներգիայով իրար մոտ ատոմական օրբիտալներ:

6.1. Ջուրը որպես թույլ էլեկտրոլիտ, ջրի իոնական արտադրյալ, ջրի ավտոպրոտոլիզի հաստատուն, ջրածնական ցուցիչ

Ջուրը շատ թույլ անֆոլիտ է (կարող է և՛ տալ, և՛ ընդունել պրոտոն) և կարող է ենթարկվել ինքնադիսոցման (ավտոպրոտոլիզ), որի ժամանակ ջրի մի մոլեկուլը թթու է, իսկ մյուսը՝ հիմք:



Պարզեցված ձևով.



Ջրի իոնացման հաստատունը հավասար է.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \text{ որտեղից՝}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] \quad (6.1.)$$

Հաստատված է, որ 25°C -ում ըստ էլեկտրահաղորդականության

որոշման, մաքուր ջրի $K=1.8 \cdot 10^{-16}$ և դա նշանակում է, որ ջրի 555000000 մոլեկուլներից դիսոցվում է միայն մեկը: Ջրի դիսոցված մոլեկուլների թիվը (կոնցենտրացիան) այնքան քիչ է չդիսոցված մոլեկուլների թվի (կոնցենտրացիայի) նկատմամբ, որ վերջինս կարելի է ընդունել հաստատուն և հավասար

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ գ/լ}}{18 \text{ գ/մոլ}} = 55.56 \text{ մոլ/լ} \quad (6.2.)$$

Հավասարումից կստացվի՝

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.56 = 10^{-14}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6.3.)$$

Մաքուր ջրում և նոսր ջրային լուծույթներում ջրածնի և հիդրօքսիդ իոնների կոնցենտրացիաների արտադրյալը (ջրի իոնական արտադրյալը) տվյալ ջերմաստիճանում հաստատուն մեծություն է, նշանակվում է K_w (water) և կոչվում է ջրի ավտոպրոտոլիզի հաստատուն: K_w ունի մոլ²/լ² չափողականություն:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad (6.4.)$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (6.5)$$

Մաքուր ջրում, այսինքն չեզոք միջավայրում՝

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ մոլ/լ}$$

Ջրին թթու ավելացնելիս՝ $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, այսինքն թվային միջավայրում, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, իսկ $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ և հակառակը՝ հիմնային միջավայրում $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, իսկ $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ մոլ/լ: Դա նշանակում է, որ միջավայրի թվային կան հիմնային հատկությունները կարելի է գնահատել այդ իոններից

որևէ մեկի կոնցենտրացիայով: Սովորաբար միջավայրի թթվայնությունը կամ հիմնայնությունը որոշում են H^+ իոնների կոնցենտրացիայով: Նման փոքր թվերից օգտվելը հարմար չէ և զործնականում օգտվում են **ջրածնական ցուցիչից՝** pH-ից: Ջրածնական ցուցիչը արտահայտում է ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայի տասնորդական լոգարիթմը բացասական նշանով՝

$$pH = - \lg[H^+] = - \lg C_{H^+}$$

p- potenz - ցուցիչ: Խիտ լուծույթների համար օգտվում են H^+ իոնների ակտիվությունից՝ $pH = - \lg a_{H^+}$

Մաքուր ջրի և չեզոք լուծույթների համար՝ $pH = - \lg 10^{-7} = 7$:

Թթվային միջավայրում՝

$$[H^+] > 10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1$$

$$pH < 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

միջավայրի թթվայնությունը մեծանում է \rightarrow

Չիմնային միջավայրում՝

$$[H^+] < 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}$$

$$pH < 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14$$

միջավայրի հիմնայնությունը մեծանում է \rightarrow

Ջրի իոնական արտադրյալից՝ $K_w = [H^+][OH^-]$ կարելի է դուրս բերել հետևյալ առնչությունը՝

$$- \lg K_w = (- \lg[H^+] + (- \lg[OH^-])) = (- \lg 10^{-7}) + (- \lg 10^{-7})$$

$$pK_w = pH + pOH = 14; \text{ որտեղից՝ } pH = 14 - pOH, \text{ իսկ } pOH = 14 - pH$$

Խնդիրների լուծման օրինակներ:

Օրինակ 1. Ջրածնի իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում կազմում է 10^{-5} մոլ/լ: Որոշել հիդրօքսիդ իոնների կոնցենտրացիան ջրային լուծույթում:

Լուծում: $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$ մոլ/լ

Օրինակ 2. Ջրային լուծույթում $[OH^-] = 10^{-4}$ մոլ/լ: Հաշվել լուծույթի pH-ը:

Լուծում: $pOH = - \lg[OH^-] = - \lg 10^{-4} = 4$
 $pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$ կամ

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$pH = - \lg 10^{-10} = 10$$

Օրինակ 3. Որոշել pH -ի արժեքները հետևյալ լուծույթների համար՝

ա) $[H^+] = 0.2$ մոլ/լ բ) $[H^+] = 0.0006$ մոլ/լ

գ) $[H^+] = 4 \cdot 10^{-9}$ մոլ/լ դ) $[H^+] = 8 \cdot 10^{-10}$ մոլ/լ:

Լուծույթներից որի՞ թթվայնությունը և որի հիմնայնությունն է ավելի բարձր:

Լուծում: ա) $[H^+] = 0.2 = 2 \cdot 10^{-1}$; $pH = - \lg 2 \cdot 10^{-1} = 1 - \lg 2 = 1 - 0.3 = 0.7$

բ) $[H^+] = 0.0006 = 6 \cdot 10^{-4}$; $pH = -\lg 6 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 6 = 4 - 0.78 = 3.22$

գ) $[H^+] = 4 \cdot 10^{-9}$; $pH = -\lg 4 \cdot 10^{-9} = 9 - \lg 4 = 9 - 0.6 = 8.4$

դ) $[H^+] = 8 \cdot 10^{-10}$; $pH = -\lg 8 \cdot 10^{-10} = 10 - \lg 8 = 10 - 0.9 = 9.1$

Լուծույթներից ա) և բ) թթվային են, իսկ գ) և դ) հիմնային: Առավել թթվային է ա) լուծույթը և առավել հիմնային է դ) լուծույթը:

Օրինակ 4. Լուծույթի pH -ը հավասար է 5.8: Որոշել H^+ և OH^- իոնների կոնցենտրացիան այդ լուծույթում:

Լուծում: $pH = -\lg[H^+] = 5.8$ կամ $\lg[H^+] = -5.8 = -6 + 0.2 = \lg 10^{-6} + \lg 1.58$

$$[H^+] = 1.58 \cdot 10^{-6} \text{ մոլ/լ, իսկ } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1.58 \cdot 10^{-6}} = 6.3 \cdot 10^{-9} \text{ մոլ/լ}$$

Լուծույթների pH -ի արժեքը կարևոր մեծություն է կենսաբանական համակարգերի համար: Օրինակ մարդու արյան pH հաստատուն է և հավասար 7.36: Ֆերմենտների ակտիվությունը կախված է միջավայրի pH -ից: Օրինակ՝ ստամոքսախյուղի պեպսինը ակտիվ է. $pH = 1.5 - 2.0$ սահմաններում, արյան կատալազան՝ $pH = 7$ և այլն: Հայտնի են լուծույթներում pH -ի ճշգրիտ որոշման մի շարք ֆիզիկաքիմիական եղանակներ: Արագ, սակայն որոշ մոտավորությամբ լուծույթի pH -ը կարելի է որոշել ինդիկատորային թղթերով:

6.1.1. Թթուների և հիմքերի լուծույթների pH-ի հաշվարկը

1. Ուժեղ թթվի լուծույթի pH հաշվարկը:

Գործնականում կարելի է ընդունել, որ ուժեղ թթուն լրիվ դիսոցվում է՝
 $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

Քանի որ ջուրը շատ թույլ էլեկտրոլիտ է, նրա ինքնադիսոցումից առաջացած H^+ իոնների կոնցենտրացիան անտեսելով, կարելի է ընդունել, որ H^+ իոնները առաջացել են միայն թթվի դիսոցումից և դա նշանակում է՝

$$[H^+] = C_{\text{թթու}}, \text{ որտեղից } -\lg[H^+] = -\lg C_{\text{թթու}}, \text{ pH} = -\lg C_{\text{թթու}} = -\lg C_a, \text{ a - acid}$$

Օրինակ: 0.01 Մ HCl լուծույթի pH հավասար կլինի՝

$$[H^+] = C_a = 0.01 = 1 \cdot 10^{-2}, \text{ pH} = -\lg 10^{-2} = 2$$

2. Ուժեղ հիմքի լուծույթի pH հաշվարկ:

Ուժեղ թթվին համանման ընդունելով, որ $[OH^-] = C_{\text{հիմք}}$, որտեղից

$$-\lg[OH^-] = -\lg C_{\text{հիմք}} = -\lg C_b \text{ (b - basic)}$$

$$pOH = -\lg C_b, \quad pH = 14 - pOH$$

Օրինակ: 0.01 Մ NaOH լուծույթի pH -ը կլինի՝

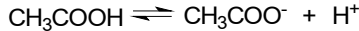
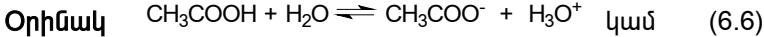
$$[OH^-] = C_b = 0.01 = 10^{-2}, \text{ pOH} = -\lg 10^{-2} = 2, \text{ pH} = 14 - 2 = 12:$$

Հաշվարկը կարելի էր կատարել նաև ըստ $[H^+]$, այսպես՝ $[OH^-] = 10^{-2}$,

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}, \quad \text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12$$

3. Թույլ թթուների լուծույթի pH -ի հաշվարկ:

Ի տարբերություն ուժեղ թթուների, թույլ թթուները լրիվ չեն դիսոցվում:



Հավասարակշռության վիճակում համակարգի հավասարակշռության հաստատունը, այսինքն թթվի դիսոցման հաստատունը K_a հավասար է.

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_a \cdot \alpha)^2}{c_a(1-\alpha)} \quad (6.7)$$

Քանի որ թույլ թթուների համար $\alpha \ll 1$, ապա α -ն հայտարարում կարելի է անտեսել: Դիսոցման հավասարումից հետևում է, որ

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = C \cdot \alpha \quad (\text{նրանց քանակները համարժեք են}):$$

Տեղադրելով (6.7) հավասարման մեջ ($C \cdot \alpha$) -ի փոխարեն $[\text{H}^+]$, կստանանք

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_a}, \quad [\text{H}^+]^2 = K_a \cdot c_a, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a} \quad (6.8)$$

Պոտենցիալած ձևով՝

$$-\lg[\text{H}^+] = \frac{1}{2}(-\lg K_a - \lg c_a), \quad \text{որտեղից } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg c_a) \quad (6.9)$$

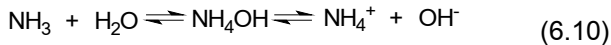
Օրինակ: Հաշվենք 0.1 Մ CH_3COOH լուծույթի pH -ը, եթե $K_a = 1.86 \cdot 10^{-5}$:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a = -\lg 1.86 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1.86 = 5 - 0.27 = 4.73:$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg c_a) = \frac{1}{2}(4.73 - \lg 10^{-1}) = \frac{1}{2}(4.73 + 1) = \frac{1}{2} \cdot 5.73 = 2.87$$

4. Թույլ հիմքերի լուծույթի pH-ի հաշվարկ

Հաշվարկը քննարկենք ամոնիակի լուծույթի օրինակով: NH_4OH դիսոցումը լուծույթում կատարվում է մասամբ՝



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(c_b \cdot \alpha)^2}{c_b(1-\alpha)} \quad (6.11)$$

$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, հետևաբար՝ $[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]^2$, կարելի է ընդունել, որ $[\text{NH}_4\text{OH}] = C_b$ մոլ/լ:

Այսպիսով՝

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_b}, \quad \text{իսկ } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b} \quad (6.12),$$

որտեղից.

$$-\lg[\text{OH}^-] = \frac{1}{2}(-\lg K_b - \lg c_b), \quad \text{կամ } \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg c_b), \quad \text{իսկ}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \lg c_b) = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \lg c_b) \quad (6.13)$$

Հաշվենք 0.1 Մ NH_4OH լուծույթի pH -ը, եթե $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$:

$$\text{pK}_b = -\lg K_b = -\lg 1.8 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 1.8 = 5 - 0.26 = 4.74:$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4.74 - \lg 10^{-1}) = 14 - \frac{1}{2}(4.74 + 1) = 14 - \frac{5.74}{2} = 14 - 2.87 = 11.13:$$

6.1.2. Օրինակներ

Օրինակ 1. Հաշվել 0.05 Մ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի pH -ը, եթե դիսոցումը ընթացել է լրիվ:

Լուծում: Քանի որ դիսոցումը ընթացել է լրիվ, ապա

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = C_b = 0.05 = 5 \cdot 10^{-2};$$

$$\text{pOH} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 5 = 2 - 0.7 = 1.3;$$

$$\text{pH} = 14 - 1.3 = 12.7:$$

Օրինակ 2. Հաշվել 0.08 Մ մրջնաթթվի լուծույթի pH -ը, եթե $K_a = 1.8 \cdot 10^{-4}$:

Լուծում: $C_a = 0.08 = 8 \cdot 10^{-2}$ մոլ/լ:

$$\text{pK}_a = -\lg 1.8 \cdot 10^{-4} = 4 - \lg 1.8 = 4 - 0.25 = 3.75:$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \lg c_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(3.75 - \lg 8 \cdot 10^{-2}) = \frac{1}{2}(5.75 - \lg 8) = \frac{1}{2}(5.75 - 0.9) = \frac{1}{2} \cdot 4.85 = 2.425$$

Օրինակ 3. Հաշվել 5.4 % ցիանաջրածնական թթվի լուծույթի pH -ը,

ընդունելով լուծույթի խտությունը հավասար 1 -ի՝ $K_a = 6.2 \cdot 10^{-10}$:

Լուծում: Թթվի մոլյար կոնցենտրացիան՝ C_a ,

$$\nu_{\text{HCN}} = \frac{5.4 \text{ գ}}{27 \text{ գ/մլ}} = 0.2 \text{ մոլ}$$

$$C_a = \frac{m}{M \cdot V_{\text{լ-թ}}} = \frac{5.4 \text{ գ}}{27 \text{ գ/մոլ} \cdot 0.1 \text{ Լ}} = 2 \text{ մոլ/Լ}$$

Քանի որ լուծույթի $\rho = 1$ գ/մլ, ապա $V_{\text{լ-թ}} = 100 \text{ մլ} = 0.1 \text{ Լ}$:

$$\text{pK}_a = -\lg 6.2 \cdot 10^{-10} = 10 - \lg 6.2 = 10 - 0.79 = 9.21:$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \lg c_a) = \frac{1}{2}(9.21 - \lg 2) = \frac{1}{2}(9.21 - 0.3) = \frac{1}{2} \cdot 8.91 = 4.445$$

Օրինակ 4. Որոշել ամոնիումի հիդրօքսիդի զանգվածային բաժինը (%),

եթե լուծույթի $\text{pH} = 11$, $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$, $\rho = 1$ գ/մլ:

Լուծում: $\text{pK}_b = -\lg 1.8 \cdot 10^{-5} = 4.75$; $\text{pH} = 11$; $\text{pOH} = 14 - 11 = 3$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_b); \quad 3 = \frac{1}{2}(4.75 - \lg C_b); \quad 6 = 4.75 - \lg C_b;$$

$$\lg C_b = -1.25 = \bar{2}.75; \quad C_b = \text{antlg} \bar{2}.75 = 5.6 \cdot 10^{-2};$$

Այսպիսով՝ $C_b = 5.6 \cdot 10^{-2} = 0.056$ Մ: 1000 գ լ-ք = 1000 մլ լ-ք, հետևաբար 100 գ լուծույթում պարունակվում է 0.0056 մոլ, որը կազմում է 0.0056 մոլ · 35 գ/մոլ = 0.196 գ, այսինքն 0.196 % լուծույթ:

6.1.3. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ. Թթուների և հիմքերի լուծույթների pH -ի որոշում: Տարբեր նյութերի լուծույթների pH -ը նոտավոր ճշտությամբ կարելի է որոշել ունիվերսալ ինդիկատորային թղթի միջոցով: Ունիվերսալ ինդիկատորային թղթի հետ տրվում է նաև pH -ի ցուցնակ 0 – 14 սահմաններում: pH -ի յուրաքանչյուր արժեքին (ամբողջական թվով) համապատասխանում է ինդիկատորային թղթի որոշակի գունավորում: Լուծույթի pH -ը որոշելու համար այդ լուծույթից ապակե ձողիկով կաթեցնում են ինդիկատորային թղթի վրա: Գունավորման ցուցնակով որոշում են pH -ի արժեքը:

Փորձի ընթացքը: Պատրաստել 0.01 Մ HCl, 0.01 Մ NaOH, 0.001 Մ CH₃COOH և 0.001 Մ NH₄OH լուծույթներ և որոշել այդ լուծույթների pH -ը (կարելի է օգտվել նախօրոք պատրաստված լուծույթներից): Տվյալները գրանցել աղյուսակում:

Լուծույթ	pH –ի արժեքը	Լուծույթ	pH –ի արժեքը
0.01 Մ HCl		0.001 Մ CH ₃ COOH	
0.01 Մ NaOH		0.001 Մ NH ₄ OH	

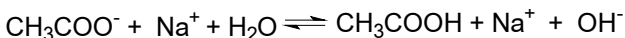
Ստացված տվյալների հիման վրա կատարել եզրակացություններ:

6.2. Աղերի հիդրոլիզ

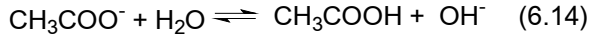
Ուժեղ թթվից և ուժեղ հիմքից առաջացած աղերի (NaCl, K₂SO₄, NaNO₃ և այլն) ջրային լուծույթները ունեն չեզոք ռեակցիա: Թույլ էլեկտրոլիտից առաջացած աղի ջրային լուծույթն ունի թթվային կամ հիմնային ռեակցիա: Օրինակ, նատրիումի ացետատի լուծույթը ունի հիմնային, իսկ ամոնիումի քլորիդի լուծույթը՝ թթվային ռեակցիա: Պատճառը աղերի հիդրոլիզն է: *Աղի հիդրոլիզ է կոչվում աղի իոնների փոխազդեցությունը ջրի մոլեկուլների հետ, որի արդյունքում առաջանում է թույլ էլեկտրոլիտ:*

Տարբերում են հիդրոլիզի մի քանի դեպք.

1. **հիդրոլիզ ըստ անիոնի,** այսինքն թույլ թթվից և ուժեղ հիմքից առաջացած աղի հիդրոլիզ: Քննարկենք նատրիումի ացետատի օրինակով՝



Ացետատ իոնը միացնելով ջրի պրոտոնը, առաջացնում է քացախաթթու (թույլ էլեկտրոլիտ), իսկ OH^- իոնը մնում է ազատ, քանի որ NaOH ուժեղ էլեկտրոլիտ է և դիսոցվում է լրիվ: Այսպիսով, Na^+ իոնը հիդրոլիզին չի մասնակցում և հիդրոլիզի հավասարումը արտահայտվում է՝



Միջավայրի ռեակցիան հիմնային է: Հիդրոլիզը բնութագրվում է հիդրոլիզի հաստատունով՝ $K_{\text{հիդր.}}$: Արտածենք $K_{\text{հիդր.}}$: (6.14) -ից հետևում է, որ համակարգի հավասարակշռության հաստատունը՝

$$K_{\text{հավ.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Քանի որ ջրի կոնցենտրացիան լուծույթում անհամեմատ մեծ է աղի հիդրոլիզին մասնակցած ջրի քանակից, ապա անտեսելով փոխազդեցության մեջ մտած ջրի քանակությունը, կարելի է ընդունել $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, այդ դեպքում՝ $K_{\text{հավ.}} [\text{H}_2\text{O}]$ արտադրյալը ևս ներկայացնում է հաստատուն մեծություն և կոչվում է հիդրոլիզի հաստատուն՝

$$K_{\text{հիդր.}} = K_{\text{հավ.}} [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{որտեղից} \quad K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6.15)$$

Հայտնի է, որ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, որտեղից $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$

Տեղադրենք (6.15) հավասարման մեջ՝

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (6.16)$$

որտեղ՝ K_a քացախաթթվի դիսոցման հաստատունն է: (6.16) հավասարումից հետևում է՝ որքան փոքր է K_a -ն, այսինքն որքան թույլ է հիդրոլիզի հետևանքով առաջացած թթուն, այնքան մեծ է $K_{\text{հիդր.}}$ այսինքն խորն է ընթանում հիդրոլիզը: Ըստ K_a և K_w արժեքների կարելի է որոշել $K_{\text{հիդր.}}$:

Օրինակ. քացախաթթվի $K_a = 1.86 \cdot 10^{-5}$ 25°C , հետևաբար ացետատի

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.86 \cdot 10^{-5}} = 5.37 \cdot 10^{-10}$$

Լուծույթի pH-ի հաշվարկ: Արտածենք pH -ի բանաձևը: (6.15) հավասարումից հետևում է, որ CH_3COOH և OH^- առաջացնում են համարժեք քանակներով $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$, հետևաբար՝

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ նշանակելով $C_{\text{աղ}}$ (աղի մոլյար կոնցենտրացիա) կունենանք՝

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{աղ}}}$$

որտեղից՝ $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{հիդր.}} \cdot C_{\text{աղ}}}$

(6.16) բանաձևում տեղադրելով $K_{\text{հիդր.}}$ արժեքը կստանանք՝

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{\text{աղ}}}, \quad \text{որտեղից՝}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(-\lg K_w + \lg K_a - \lg C_{\text{աղ}}) = \frac{1}{2}(\text{p}K_w - \text{p}K_a - \lg C_{\text{աղ}})$$

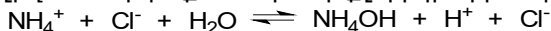
$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2}(\text{p}K_w - \text{p}K_a - \lg C_{\text{աղ}}) = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \lg C_{\text{աղ}}) \quad (6.17)$$

Խնդիր: Որոշել 0.1 Մ CH_3COONa լուծույթի pH -ը, եթե $K_a = 1.86 \cdot 10^{-5}$:

Լուծում: $\text{p}K_a = -\lg 1.86 \cdot 10^{-5} = 4.75$: Ըստ (6.17) հավասարման՝

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 4.75 + \lg 10^{-1}) = \frac{1}{2}(18.75 - 1) = \frac{17.75}{2} = 8.875$$

2. Հիդրոլիզ ըստ կատիոնի - թույլ հիմքից և ուժեղ թթվից առաջացած աղի հիդրոլիզ: Քննարկենք ամոնիումի քլորիդի օրինակով՝



Ջրի OH^- իոնները կապվում են NH_4^+ իոններին գոյացնելով թույլ էլեկտրոլիտ, իսկ ազատ H^+ իոնները լուծույթին հաղորդում են թթվային ռեակցիա՝



Այս դեպքում՝

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (6.18)$$

Որտեղ K_b թույլ հիմքի դիսոցիացման հաստատունն է: Որքան փոքր է K_b , այսինքն որքան թույլ է հիդրոլիզի հետևանքով գոյացած հիմքը, այնքան մեծ է $K_{\text{հիդր.}}$ և աղի հիդրոլիզը ընթանում է ավելի խորը: (6.16) և (6.18) հավասարումներից հետևում է, որ $K_{\text{հիդր.}}$ կախված չէ աղի կոնցենտրացիայից:

Լուծույթի pH -ի հաշվարկ: Ըստ հայտնի հավասարումների.

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{աղ}}}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{հիդր.}} \cdot C_{\text{աղ}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{\text{աղ}}},$$

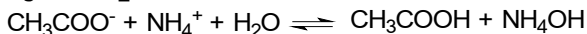
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w - \text{p}K_b - \lg C_{\text{աղ}}) \quad (6.19)$$

Խնդիր: Որոշել 0.1 Մ NH_4Cl լուծույթի pH -ը, եթե $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$:

Լուծում: $\text{p}K_b = -\lg 1.8 \cdot 10^{-5} = 4.75$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_w - \text{p}K_b - \lg C_{\text{am}}) = \frac{1}{2}(14 - 4.75 - \lg 10^{-1}) = \\ &= \frac{1}{2}(14 - 4.75 + 1) = \frac{10.25}{2} = 5.125 \end{aligned}$$

3. Թույլ հիմքից և թույլ թթվից առաջացած աղերը հիդրոլիզի են ենթարկվում միաժամանակ ըստ կատիոնի և ըստ անիոնի, օրինակ՝ ամոնիումի ացետատը.



Միաժամանակ կապվում են, ինչպես H^+ , այնպես էլ OH^- իոնները առաջացնելով երկու թույլ էլեկտրոլիտ՝ CH_3COOH և NH_4OH :

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}$$

Բազմապատկենք համարիչը և հայտարարը ջրի իոնական արտադրյալով.

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+][\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

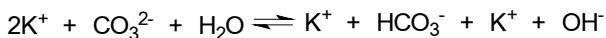
որտեղից՝

$$K_{\text{հիդր.}} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (6.20)$$

Այս դեպքում միջավայրի pH -ը կախված է թույլ թթվի և թույլ հիմքի հարաբերական ուժից: Եթե թթվի և հիմքի դիսոցման հաստատունները հավասար են, ապա միջավայրը կլինի չեզոք: Եթե $K_a > K_b$, ապա միջավայրը կլինի թույլ թթվային և հակառակը՝ եթե $K_b > K_a$, միջավայրը կլինի թույլ հիմնային: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ աղի լուծույթի $\text{pH} \approx 7$, քանի որ

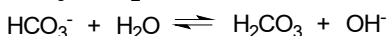
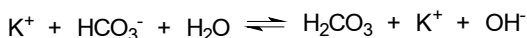
$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.86 \cdot 10^{-5}, \quad K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

4. Բազմահիմն թույլ թթուներից առաջացած աղերը հիդրոլիզվում են փուլերով, ընդ որում առաջին փուլի հիդրոլիզի վերջնանյութերը հանդիսանում են թթու աղեր: Օրինակ՝ K_2CO_3 աղի հիդրոլիզը առաջին փուլով՝



$$K_{1 \text{ հիդր.}} = \frac{K_w}{K_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{10^{-14}}{4.7 \cdot 10^{-11}} = 2.1 \cdot 10^{-4}$$

Հաջորդ փուլը կընթանա անհամեմատ դժվար՝

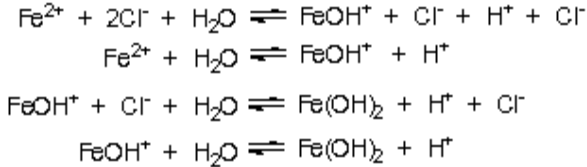


$$K_{2 \text{ հիդր.}} = \frac{K_w}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{10^{-14}}{4.9 \cdot 10^{-7}} = 2.04 \cdot 10^{-8}$$

Այսպիսով, K_1 հիդր. $>$ K_2 հիդր.: Պատճառն այն է, որ HCO_3^- իոնները դիսոցվում են ավելի դժվար, քան H_2CO_3 մոլեկուլները՝ $K_{\text{HCO}_3^-} < K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ և

հիդրոլիզի ընթացքում առաջին հերթին առաջանում է թուև աղ՝ KHCO_3 :

Նույն ձևով է ընթանում բազմաթուև թուև հիմքերից առաջացած աղերի հիդրոլիզը: Այդ դեպքում առաջին փուլերի հիդրոլիզի վերջնա-մյուսերը հիմնային աղերն են: Օրինակ, FeCl_2 աղի հիդրոլիզի փուլերն են՝



Ընդ որում K_1 հիդր. $>$ K_2 հիդր., քանի որ $K_{\text{FeOH}^+} < K_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$:

Հիդրոլիզի աստիճան (h): Քանակապես հիդրոլիզը բնութագրվում է նաև հիդրոլիզի աստիճանով, որը ցույց է տալիս հիդրոլիզի ենթարկված աղի մոլերի թվի հարաբերությունը աղի մոլերի ընդհանուր թվին՝

$$h = \frac{C_{\text{հիդր.}}}{C_{\text{աղ}}} \quad (6.21)$$

Օստվալդի նոսրացման օրենքին համանման $K_{\text{հիդր.}} = \frac{h^2 \cdot C_{\text{աղ}}}{1-h}$: Քանի

որ $h \ll 1$, ապա $K_{\text{հիդր.}}$ և h -ի կապը արտահայտվում է ավելի պարզ առընչությամբ՝

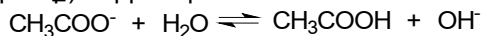
$$K_{\text{հիդր.}} = h^2 \cdot C_{\text{աղ}}; \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{հիդր.}}}{C_{\text{աղ}}}} \quad (6.22)$$

Հավասարումից հետևում է՝

1. h և $C_{\text{աղ}}$ միջև կա հակադարձ համեմատական կապ, լուծույթը նոսրացնելիս հիդրոլիզի աստիճանը մեծանում է:

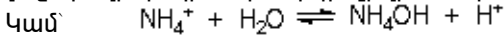
2. Ինչպես $K_{\text{հիդր.}}$, այնպես էլ h -ը ցույց են տալիս հիդրոլիզի ընթացքի խորությունը և կախված են ջերմաստիճանից: Քանի որ հիդրոլիզը հանդիսանում է չեզոքացման ռեակցիայի (էկզոթերմ) հակառակ պրոցեսը, ապա այն էնդոթերմ պրոցես է: Լուծույթի ջերմաստիճանը բարձրացնելիս հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի աջ, հիդրոլիզի աստիճանը մեծանում է:

3. Հիդրոլիզը դարձելի պրոցես է, հետևաբար հիդրոլիզի աստիճանը կարելի է մեծացնել կապելով լուծույթի H^+ կամ OH^- իոնները (Լե-Շատելյեի սկզբունք): Օրինակ՝



ա. ուժեղ թթու ավելացնելիս հավասարակշռությունը կտեղաշարժվի դեպի աջ, հիդրոլիզի աստիճանը կմեծանա,

բ. ուժեղ հիմք ավելացնելիս հավասարակշռությունը կտեղաշարժվի դեպի ձախ, հիդրոլիզի աստիճանը կփոքրանա:

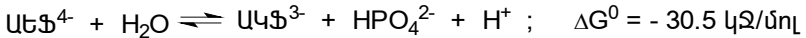
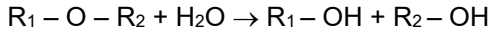


ա. ուժեղ թթու ավելացնելիս հավասարակշռությունը շեղվում է ձախ

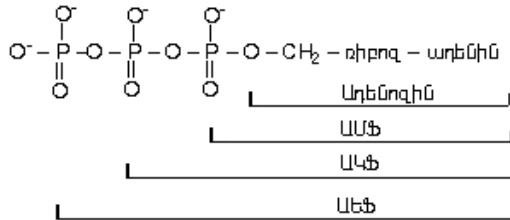
բ. ուժեղ հիմք ավելացնելիս հավասարակշռությունը շեղվում է աջ:

6.2.1. Կենսաօրգանական միացությունների հիդրոլիզի դերը կենսագործունեության պրոցեսներում

Կենսաքիմիական պրոցեսներում հիդրոլիզն ունի կարևոր դեր: Օրինակ, ֆերմենտատիվ հիդրոլիզի շնորհիվ սննդի երեք հիմնական բաղադրիչները՝ ճարպերը, սպիտակուցները, ածխաջրերը աղեստամոքսային տրակտում ջրով քայքայվում են ավելի փոքր հատվածների: Ընդհանուր տեսքով դա կարելի է ներկայացնել՝



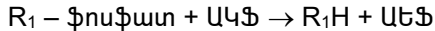
ԱՖՖ -ի հիդրոլիզը: ԱՖՖ -ը հանդիսանում է մեծ թվով կենսաբանական պրոցեսների (սպիտակուցների բիոսինթեզ, իոնների տրանսպորտ, մկանների կծկում և այլն) էներգիայի աղբյուրը: Էներգիան անջատվում է ԱՖՖ-ի հիդրոլիզից: $\text{pH} \geq 7.0$ պայմաններում ԱՖՖ-ը գոյություն ունի ԱՖՖ⁴⁻ անիոնի ձևով և հիդրոլիզի պրոցեսը ներկայացնում է թթվա-հիմնային հավասարակշռություն, որտեղ՝ ԱԿՖ³⁻-ադենոզինկրկնա-կիֆոսֆատի անիոնն է, ԱՖՖ⁴⁻-ադենոզինեռֆոսֆատի անիոնն է:



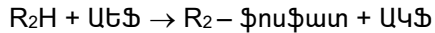
Հիդրոլիզը կարող է ընթանալ նաև մինչև ադենոզինեռֆոսֆատ (ԱԱՖ) և ադենոզին:

Այն միացությունները, որոնց հիդրոլիզի արդյունքում անջատվում է զգալի քանակությամբ էներգիա, կոչվում են մակրոէրգ միացություններ: Մակրոէրգ միացություններ են ԱՖՖ, ԱԿՖ, ֆոսֆոենոլպիրուվատը ($\Delta G^0 = -61.9$ կՋ/մոլ), կրեատինֆոսֆատը ($\Delta G^0 = - 43.1$ կՋ/մոլ) և այլ միացություններ: Չնայած նրան, որ որոշ ֆոսֆորօրգանական միացությունների համեմատությամբ ԱՖՖ-ի հիդրոլիզի ΔG^0 ունի միջին արժեք, ԱՖՖը կենդանի օրգանիզմների հիմնական էներգետիկ «տարադրամն» է: Դա բացատրվում է նրանով, որ բջիջներում էներգիա անջատող և կլանող

ռեակցիաների միջև ԱԵՖ գործում է որպես էներգիայի միջանկյալ փոխադրիչ: Գլյուկոզի օքսիդացման արդյունքում բջիջներում անջատվում է մեծ քանակությամբ էներգիա: Այդ էներգիայի զգալի մասը կուտակվում է շնորհիվ ԱԵՖ-ի սինթեզի.



Իր հերթին, ԱԵՖ փոխանցում է ծայրային ֆոսֆատային խումբը ցածր էներգիայով մի այլ միացության, հարստացնելով նրան էներգիայով:



Այսպիսով, հիդրոլիզի ΔG -ի միջանկյալ արժեք ունենալու շնորհիվ ԱԵՖ բջիջներում էներգիայի ամենակարևոր փոխադրիչն է և ապահովում է էներգիայի շրջապտույտը բջիջներում:

6.2.2. Լաբորատոր աշխատանք

Աղերի հիդրոլիզ

Փորձ 1. Տարբեր աղերի լուծույթների միջավայրի ռեակցիան

Հինգ փորձանոթի մեջ լցնել մեկական մլ ջուր և մեկական կաթիլ լակմուն: Փորձանոթներից չորսին ավելացնել 1 - 2 բյուրեղ հետևյալ աղերից՝ NaHCO_3 , ZnCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NaNO_3 : Հինգերորդ փորձանոթը թողնել համեմատելու համար: Որ աղերն են ենթարկվել հիդրոլիզի: Ի՞նչ ռեակցիա ունի լուծույթների միջավայրը: Ի՞նչու ամոնիումի ացետատի լուծույթը չփոխեց ինդիկատորի գույնը: Գրել աղերի հիդրոլիզի ռեակցիաների մոլեկուլային և իոնական հավասարումները:

Փորձ 2. Հիդրոլիզի աստիճան

Փորձանոթներից մեկի մեջ լցնել 5 - 6 կաթիլ նատրիումի կարբոնատի 0.1 Մ լուծույթ, իսկ մյուսի մեջ նույնքան նատրիումի սուլֆիտի 0.1 Մ լուծույթ: Յուրաքանչյուրին ավելացնել 1- 2 կաթիլ ֆենոլֆտալեին: Ո՞ր աղի լուծույթում է գունավորումն ավելի ինտենսիվ և ինչու՞: Գրել աղերի հիդրոլիզի իոնական հավասարումները: Հաշվել հիդրոլիզի հաստատունը և աստիճանը: Որ աղի հիդրոլիզի աստիճանն է ավելի մեծ և ինչու՞: Լրացնել աղյուսակը՝

աղ	$K_{\text{հիդր}}$	h	(OH ⁻)	pH
Na_2CO_3				
Na_2SO_3				

Փորձ 3. Ջերմաստիճանի ազդեցությունը հիդրոլիզի աստիճանի վրա:

Նատրիումի ացետատի լուծույթին ավելացնել 1 - 2 կաթիլ ֆենոլֆտալեին: Նշել լուծույթի թույլ գունավորումը (վարդագույն): Գրել հիդրոլիզի իոնական հավասարումը: Փորձանոթի պարունակությունը տաքացնել մինչև եռալը: Ինչպե՞ս փոխվեց գույնի ինտենսիվությունը: Ինչ եզրակացության կարելի է հանգել հիդրոլիզի հավասարակշռության տեղաշարժի և լուծույթում OH^- իոնների

կոնցենտրացիայի փոփոխության մասին: Փորձանոթի պարունակությունը սառեցնել (ծորակի ջրով): Նշել լուծույթի գույնի փոփոխությունը և բացատրել պատճառը: Եզրակացություն անել հիդրոլիզի աստիճանի վրա ջերմաստիճանի ազդեցության մասին:

7. Պրոտոլիտիկ կամ թթվահիմնային բուժերային համակարգեր

Օրգանիզմներն օժտված են նուրբ մեխանիզմներով, նրանում ընթացող ֆիզիոլոգիական և կենսաքիմիական պրոցեսների ներդաշնակման ու ներքին միջավայրի հատկությունները (pH -ի ամենաբարենպաստ արժեք, տարբեր նյութերի պարունակության որոշակի մակարդակ, ջերմաստիճան, արյան ճնշում և այլն) հաստատուն պահելու համար: Այդ ներդաշնակումը (կորդիմացում) անվանում են հոմեոստազ (հուն. «հոմեո» - նման, «ստազիս» - հաստատունություն), որն իրականացվում է հունորալ կարգավորման ճանապարհով՝ արյան, հյուսվածքային հեղուկի, ավշի և այլն միջոցով կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի (ֆերմենտներ, հորմոններ) օգնությամբ և նյարդային կարգավորող մեխանիզմների մասնակցությամբ (նյարդահունորալ կարգավորում): Օրգանիզմի հատկությունը հաստատուն պահելու կենսաբանական հեղուկների, հյուսվածքների և օրգանների pH-ը, կոչվում է թթվահիմնային հոմեոստազ:

Ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայի հաստատունությունը մարդու օրգանիզմի համար ունի առաջնակարգ նշանակություն, քանի որ՝

1. H⁺ իոնները բազմաթիվ կենսաքիմիական պրոցեսների համար ունեն կատալիտիկ ազդեցություն:

2. ֆերմենտներն ի հայտ են բերում կենսաբանական ակտիվություն միայն pH -ի խիստ որոշակի արժեքների տիրույթում:

3. H⁺ կոնցենտրացիայի փոփոխությունն արյան և միջհյուսվածքային հեղուկում բերում է օսմոտիկ ճնշման շոշափելի փոփոխության: Արյան pH -ի տեղաշարժը նրա նորմալ (7.36) արժեքից 0.3 միավորով, առաջ է բերում կոմատոզ վիճակ, իսկ 0.4 միավորով՝ բերում է մահվան:

pH –ի հաստատունությունը օրգանիզմում ապահովվում է մի շարք ֆիզիոլոգիական և ֆիզքիմիական մեխանիզմների օգնությամբ, որոնց մեջ իրենց ուրույն և կարևոր տեղն ունեն բուժերային լուծույթները:

Բուժերային կոչվում են այն լուծույթները, որոնք, մոտավորապես հաստատուն են պահում միջավայրի pH -ը, ինչպես սահմանափակ քանակով ուժեղ թթու կամ ուժեղ հիմք ավելացնելիս, այնպես էլ չափավոր նոսրացնելիս:

7.1. Թթվահիմնային բուժերային համակարգերի դասակարգումը

Բուժերային համակարգերը կազմված են երկու բաղադրամասից և կարող են լինել չորս տեսակի.

1. Թույլ թթվից և նրա աղից, որն առաջացել է ուժեղ հիմքից (զուգորդված հիմք),

ա) CH₃COOH/CH₃COONa - ացետատային բուժեր,

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{pH} = 3.75 - 5.75$

բ) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ - քիլարբոնատային բուֆեր (հիդրոկարբոնատային),
 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$; $\text{pH} = 5.4 - 7.4$

գ) HHb/NaHb - հեմոգլոբինային բուֆեր,
 HHb/Hb^- ; $\text{pH} = 7.2 - 9.2$

դ) $\text{HHbO}_2/\text{NaHbO}_2$ - օքսիհեմոգլոբինային բուֆեր,
 $\text{HHbO}_2/\text{HbO}_2^-$; $\text{pH} = 5.95 - 7.95$

2. Թույլ հիմքից և նրա աղից, որն առաջացել է ուժեղ թթվից (զուգորդված թթու)։

ա) $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - ամոնիակային բուֆեր,
 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$; $\text{pH} = 8.2 - 10.2$

3. Երկու աղերի անիոններից.

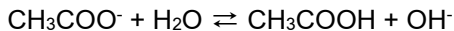
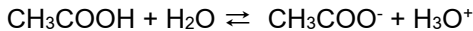
ա) կարբոնատային բուֆեր.
 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; $\text{pH} = 9.3 - 11.3$

բ) ֆոսֆատային բուֆեր.
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$; $\text{pH} = 6.2 - 8.2$

4. սպիտակուցային բուֆեր (Prt «protein» - սպիտակուց).
 $\text{NH}_2\text{PrtCOO}^-/\text{NH}_3\text{PrtCOO}^-$ կամ $^+\text{NH}_3\text{PrtCOOH}/^+\text{NH}_3\text{PrtCOO}^-$

7.2. Բուֆերների ազդեցության մեխանիզմը

Բուֆերները երկբաղադրիչային համակարգեր են, որոնցում համատեղված են թույլ էլեկտրոլիտի դիսոցումը և աղի հիդրոլիզը: Բուֆերային ազդեցությունը պայմանավորված է այս երկու հավասարակշռությունների համատեղումով: Օրինակ՝



Միևնույն արտաքին զործոնի ազդեցության դեպքում (H_3O^+ -ի կամ OH^- -ի ավելացում), այս երկու ռեակցիաների հավասարակշռությունների տեղաշարժի ուղղությունները հակադիր են: Ուժեղ թթու ավելացնելիս ընկճվում է թթվի դիսոցումը և ուժեղանում աղի հիդրոլիզը:

Ուժեղ թթուն փոխազդելով բուֆերի հիմնային բաղադրամասի (CH_3COONa) հետ՝ փոխարկվում է միջավայրում առկա համարժեք քանակով թույլ թթվի, որի կոնցենտրացիայի մեծացումը բերում է դիսոցման աստիճանի փոքրացման (Օստվալդի նոսրացման օրենք): Արդյունքում pH-ի տեղաշարժը դեպի թթվային մարզ չնչին է: Ուժեղ հիմք ավելացնելիս ուժեղանում է թթվի դիսոցումը և ճնշվում՝ հիդրոլիզը: Ուժեղ հիմքը փոխազդելով բուֆերի թթվային բաղադրամասի (CH_3COOH) հետ փոխարկվում է միջավայրում առկա համարժեք քանակով աղի, որի կոնցենտրացիայի աճը նույնպես ընկճում է հիդրոլիզը: CH_3COOH -ի դիսոցման աստիճանի մեծացման և CH_3COONa -ի հիդրոլիզի ընկճման արդյունքում pH-ի տեղաշարժը դեպի հիմնային մարզ չնչին է:

7.3. Բուֆերային համակարգերի pH –ը

Յուրաքանչյուր բուֆերային համակարգ բնութագրվում է pH –ի որոշակի արժեքով, որն էլ բուֆերային համակարգը ձգտում է հաստատուն պահել թթու կամ հիմք ավելացնելիս: Արտածենք pH –ի բանաձևը ացետատային բուֆերային համակարգի օրինակով.



Համաձայն զանգվածների ներգործման օրենքի՝

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (7.25)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (7.26)$$

Թույլ դիսոցիացած քաղախաթթվին ($K_a=1.86 \cdot 10^{-5}$) նրա աղն (CH_3COONa) ավելացնելիս տեղի է ունենում ընդհանուր անիոնի (CH_3COO^-) կոնցենտրացիայի մեծացում, որից քաղախաթթվի դիսոցումը ճնշվում է և գործնականորեն կարելի է չդիսոցիացած քաղախաթթվի կոնցենտրացիան ընդունել հավասար թթվի մոլյար կոնցենտրացիային և նշանակել $C_{\text{թթու}}$: Քանի որ աղը լրիվ է դիսոցվում, անիոնների կոնցենտրացիան կարելի է ընդունել հավասար աղի կոնցենտրացիային, անտեսելով անիոնների այն փոքր քանակությունը, որն առաջանում է թթվի դիսոցումից՝ $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{աղ}}$ (7.26) հավասարումը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{թթու}}}{C_{\text{աղ}}} \quad (7.27)$$

որտեղից

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{թթու}}}{C_{\text{աղ}}} \quad \text{կամ} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{զուգորդված հիմք}]}{[\text{թթու}]} \quad (7.28)$$

Քանի որ $C_{\text{թթու}} = \nu_{\text{թթու}} \cdot V_{\text{թթու}}$, $C_{\text{աղ}} = \nu_{\text{աղ}} \cdot V_{\text{աղ}}$, հավասարումն ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{\nu_{\text{թթու}} \cdot V_{\text{թթու}}}{\nu_{\text{աղ}} \cdot V_{\text{աղ}}} \quad (7.29)$$

(7.28.) հավասարումը հայտնի է որպես Հենդերսոն-Հասսելբախի հավասարում:

Օրինակ 1. Ինչպե՞ս կփոխվի մաքուր ջրի pH –ը, եթե նրա մեկ լիտրին ավելացվի 0.05 մոլ HCl:

Լուծում: Հայտնի է, որ մաքուր ջրում 25°C –ում $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, իսկ $\text{pH} = 7:0.05$ մոլ HCl ավելացնելիս pH –ը փոխվում է կտրուկ, քանի որ HCl –ը ուժեղ թթու է և $\alpha \approx 1$, $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-2}$;
 $\text{pH} = -\lg 5 + 2 = 1.3$

Ինչպես տեսնում ենք pH -ը 7-ից դառնում է 1.3՝ փոխվում է 5.7 միավորով:

Օրինակ 2. Ինչպե՞ս կփոխվի դեցիմոլյար (0.1 Մ) ացետատային բուֆերի pH-ի արժեքը, եթե նրա մեկ լիտրին ավելացվի 0.05 մոլ HCl:

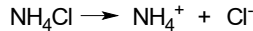
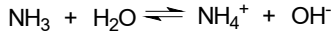
Լուծում: Ըստ (7.28.) բանաձևի՝

$$\text{pH} = 4.75 - \lg \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$

0.05 մոլ HCl ավելացնելիս $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ փոքրանում է 0.05 մոլով, իսկ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ մեծանում: Հետևաբար՝

$$\text{pH} = 4.75 - \lg \frac{0.1 + 0.05}{0.1 - 0.05} = 4.75 - \lg 3 = 4.75 - 0.47 = 4.28$$

Հիմնային բուֆերային համակարգի pH -ը դուրս բերենք ամոնիակային բուֆերի օրինակով.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}; \quad [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{\text{հիմք}}}{C_{\text{աղ}}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{հիմք}}}{C_{\text{աղ}}} \quad (7.30)$$

(7.28) և (7.30) հավասարումներից երևում է, որ բուֆերային համակարգերի pH -ը կախված է թթվի կամ հիմքի դիսոցման հաստատունից և բուֆերային համակարգում բաղադրամասերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունից, որի պատճառով էլ չափավոր նոսրացումը (10-20 անգամ) բուֆերային համակարգի pH -ի վրա չի ազդում, քանի որ նոսրացնելիս բաղադրամասերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը մնում է նույնը: pH -ի որոշակի արժեքով բուֆերներ պատրաստելու համար պետք է օգտագործել համապատասխան դիսոցման հաստատունով թթու կամ հիմք, ինչպես նաև ընտրել բաղադրամասերի կոնցենտրացիայի որոշակի հարաբերություն:

Օրինակ 3. Հաշվել ամոնիակային բուֆերի լուծույթի pH -ը, եթե $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.2$ մոլ/լ: Ինչպե՞ս կփոխվի pH -ը, եթե բուֆերի մեկ լիտրին ավելացվի 0.02 մոլ HCl; $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{հիմք}}}{C_{\text{աղ}}}$$

$$\text{pH} = 14 - 4.73 = 9.27$$

0.02 մոլ HCl ավելացնելիս pH -ը կլինի՝

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{0.2 - 0.02}{0.2 + 0.02} = 9.27 + \lg \frac{0.18}{0.22} = 9.27 - 0.1 = 9.17$$

pH -ի փոփոխությունը կլինի՝ $9.27 - 9.17 = 0.1$

7.4. Բուֆերային տարողություն

Բուֆերները անսահմանափակ չեն կարող դիմադրել ուժեղ էլեկտրոլիտի ազդեցությանը:

Բուֆերային տարողությունը - ուժեղ թթվի կամ ուժեղ հիմքի համարժեքի մոլերի այն քանակն է, որը պետք է ավելացնել մեկ լիտր բուֆերին նրա pH -ը մեկ միավորով փոխելու համար.

$$B = \frac{C}{\Delta pH \cdot V_{\text{բուֆ.}}}$$

B - բուֆերային տարողությունն է, C - ուժեղ հիմքի (թթվի) համարժեքի մոլերի թիվն է, ΔpH -ը pH -ի փոփոխությունն է, $V_{\text{բուֆ.}}$ -ը բուֆերային լուծույթի ծավալը:

$$B = C, \quad \text{երբ } \Delta pH = 1, \quad V_{\text{բուֆ.}} = 1 \text{ Լ}$$

Բուֆերային տարողությունը կախված է բուֆերի բաղադրամասերի կոնցենտրացիաներից և նրանց հարաբերությունից: Ավելի մեծ բուֆերային տարողությամբ օժտված են խիտ բուֆերային համակարգերը, ինչպես նաև այն համակարգերը, որոնց $\frac{[\text{թթու}]}{[\text{աղ}]} = 1$

Քննարկենք տարբեր կոնցենտրացիայով, բայց բաղադրամասերի նույն հարաբերությամբ երկու բուֆերային համակարգեր.

$$1) \quad \frac{[\text{թթու}]}{[\text{աղ}]} = \frac{10}{10} = 1 \quad 2) \quad \frac{100}{100} = 1$$

Յուրաքանչյուրին 5 h. մոլ թթու ավելացնելիս՝

$$1) \quad \frac{15}{5} = 3 \quad 2) \quad \frac{105}{95} = 1.1$$

Խիտ բուֆերային համակարգում փոփոխությունն ավելի փոքր է:

Քննարկենք երկու բուֆերային համակարգեր, բաղադրամասերի տարբեր հարաբերությամբ՝

$$1) \quad \frac{[\text{թթու}]}{[\text{աղ}]} = \frac{80}{20} = 4 \quad 2) \quad \frac{50}{50} = 1$$

Յուրաքանչյուրին 10 h.մոլ. թթու ավելացնելիս հարաբերությունը կփոխվի.

$$1) \quad \frac{90}{10} = 9 \quad 2) \quad \frac{60}{40} = 1.5$$

Որտեղ բաղադրամասերի հարաբերությունը հավասար է 1 -ի, փոփոխությունը ավելի փոքր է:

Օրինակ 4. Հաշվել 0.2 M ացետատային բուֆերի տարողությունն ըստ հիմքի: $pK_a = 4.75$:

Լուծում: Տարրողությունն ըստ հիմքի՝ հիմքի հ.մոլ.-երի թիվն է, որը պետք է ավելացնել տրված բուժերի մեկ լիտրին նրա pH -ը 5.75 դարձնելու համար.

$$5.75 = 4.75 - \lg \frac{0.2 - x}{0.2 + x}; \lg \frac{0.2 + x}{0.2 - x} = 1; \frac{0.2 + x}{0.2 - x} = 10$$

$$0.2 + x = 2 - 10x, 11x = 1.8 \quad x = 0.164, B = 0.164 \text{ հ.մոլ/լ}$$

7.5. Արյան բուժերային համակարգեր

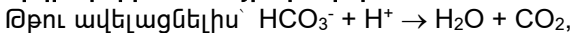
Մարդու օրգանիզմում օրեկան առաջանում է 20– 30լ 1 Ն ուժեղ թթվին համարժեք թթու, սակայն միջավայրի pH -ը հաստատուն է մնում շնորհիվ օրգանիզմի բուժերների: Արյան գլխավոր բուժերային համակարգերն են. սպիտակուցային, բիկարբոնատային, ֆոսֆատային և հեմոգլոբինային բուժերները:

Սպիտակուցային բուժեր: Քանի որ արյան պլազմայի սպիտակուցների իզոէլեկտրիկ կետը 4.9 – 6.3 մարզում է, իսկ պլազմայի pH = 7.36, ապա սպիտակուցը գործում է իբրև հիմնային բուժերային համակարգ, որի բաղադրիչներն են սպիտակուցի անիոնային ձևը երկբևեռ իոնի հետ. $\text{NH}_2\text{PrCOO}^- / \text{NH}_3\text{PrCOO}^-$:



Գործնականում սպիտակուցային բուժերի գործունեությունը պայմանավորված է սպիտակուցի մոլեկուլի անֆոտերոլայամբ:

Հիդրոկարբոնատային բուժեր - $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$



Արյան պլազմայի pH = 7.36: pH -ի արժեքից ելնելով կարելի է արյան պլազմայում հաշվել $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ հարաբերությունը՝

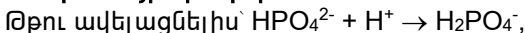
$$7.36 = pK_a + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

H_2CO_3 -ի առաջնային դիսոցման $pK_a = 6.4$ (ճշտված ըստ Յենրիի գործակցի 25°C), որտեղից՝

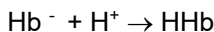
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10$$

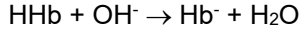
37°C-ի պայմաններում $pK_a \approx 6.1$, իսկ հարաբերությունը ~20:

Ֆոսֆատային բուժեր – $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$



Հեմոգլոբինային և օքսիհեմոգլոբինային բուժերների՝ HHb/KHb, HHbO₂/KHbO₂ տարրողությունը կազմում է արյան ընդհանուր բուժերային տարրության 75 % -ը:





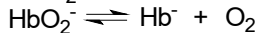
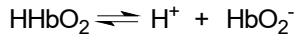
HHb և HHbO₂ -ը թույլ թթուներ են, ընդ որում HHbO₂ -ը էապես ավելի ուժեղ է, քան HHb –ն.

$$pK_{\text{HHb}} = 8.2 ; \quad pK_{\text{HHbO}_2} = 6.95$$

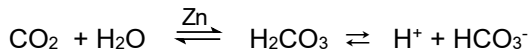
Արյան pH –ի նորմալ արժեքի պայմաններում հեմոգլոբինի միայն 10%-ն է դիսոցված H⁺ և Hb⁻ իոնների: Նույն պայմաններում օքսիհեմոգլոբինը դիսոցվում է 65 % -ով:

Բուժքերտերի գործունեությունը փոխկապակցված է: Այդ կապով է բացատրվում այն փաստը, որ հեմոգլոբինին թվածնի միացման և օքսիհեմոգլոբինից թվածնի անջատման պրոցեսների վրա էական ազդեցություն ունի ածխաթթու գազի քանակը:

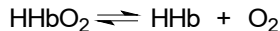
Երիթրոցիտներում առկա են անմիջականորեն միմյանց հետ կապված հետևյալ հավասարակշռությունները.



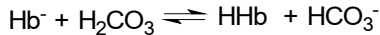
HHbO₂ –ի չդիսոցված մոլեկուլներն ավելի հեշտ են անջատում թթվածին, քան HbO₂⁻ իոնները: Հյուսվածքներից անջատված ածխաթթու գազը դիֆուզվում է էրիթրոցիտների թաղանթով և ներսում կապվելով ջրի հետ, կարբոանհիդրազ ֆերմենտի ազդեցության տակ, գոյացնում է H₂CO₃, ինչը մեծացնում է H⁺ իոնների կոնցենտրացիան էրիթրոցիտներում.



Դրա հետևանքով օքսիհեմոգլոբինի հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է HHbO₂ չդիսոցված մոլեկուլների առաջացման կողմը և թվածնի անջատումը հեշտանում է.

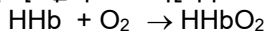


Երիթրոցիտներում եղած Hb⁻ իոնները ածխաթթվի հետ առաջացնում են HHb քիչ դիսոցվող մոլեկուլներ և հիդրոկարբոնատի իոններ.

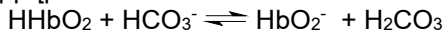


HCO₃⁻ -ը էրիթրոցիտների թաղանթի միջով անցնելով պլազմա, արյան հոսքով տեղափոխվում է դեպի թոքեր:

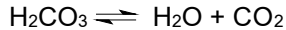
Երբ երակային արյունը հասնում է թոքերին HHb փոխազդում է թվածնի հետ, առաջացնելով օքսիհեմոգլոբին՝



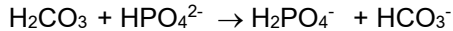
Միացնելով օքսիհեմոգլոբինի պրոտոնը հիդրոկարբոնատ իոնը վերածվում է ածխաթթվի՝



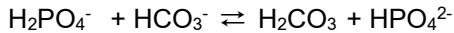
Այնուհետև H_2CO_3 -ը քայքայվում է և CO_2 -ը անջատվում է մթնոլորտ.



Ընդ որում արյան pH -ի տեղաշարժ հիմնայնության կողմը տեղի չի ունենում, քանի որ HHbO_2 -ը ավելի ուժեղ թթու է, քան HHb : Արյան մյուս կարևորագույն բուֆերը ֆոսֆատային բուֆերն է ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$): Նրա դերը մեծ է երիկամներում, մարսող գեղձերի հյութերում և լեղում: Եթե արյան մեջ H_2CO_3 -ը շատ է և շնչառական վեճտիլյացիայի միջոցով չի համակշռվում, ապա այն հեռանում է երիկամների միջոցով: Տեղի է ունենում հետևյալ պրոցեսը:



Երբ մեծանում է HCO_3^- -ի քանակը, ընթանում է հակառակ պրոցեսը.



Առաջացած HPO_4^{2-} և H_2PO_4^- իոնների ավելցուկը հեռանում է երիկամներով:

Օրգանիզմի թթվահիմնային հավասարակշռության չափանիշներից է *արյան պահեստային հիմնայնությունը*: Արյան պահեստային հիմնայնությունը չափվում է 100 մլ պլազմայում քիմիապես կապված CO_2 -ի ծավալով (CO_2 -ը հիմնականում գտնվում է հիդրոկարբոնատային ձևով): Նորմայում այն 50 – 70% է: Երբ պահեստային հիմնայնությունը փոքր է 50 %՝ $[\text{H}_2\text{CO}_3] > [\text{HCO}_3^-]$, ապա pH–ը փոքրանում է և առաջանում է *ացիդոզ*, իսկ պահեստային հիմնայնության մեծացումը, երբ $[\text{HCO}_3^-] > [\text{H}_2\text{CO}_3]$, կոչվում է *ալկալոզ*: Ացիդոզն ու ալկալոզը առաջանում են երկու ճանապարհով՝

- I. շնչառական, երբ խախտվում է շնչառական կենտրոնը ընկճվում կամ գրգռվում է և համապատասխանաբար փոքրանում կամ մեծանում է արտաշնչվող CO_2 -ի քանակը:
- II. Նյութափոխանակային, երբ խանգարվում է նյութափոխանակությունը և արյան շրջանառությունը, որոնց արդյունքում խախտվում է օրգանիզմից թթվահիմնային արգասիքների արտահանումը:

Ժամանակակից կլինիկական պրակտիկայում արյան թթվահիմնային հավասարակշռությունը որոշում են Աստրուպի միկրոեղանակով և արտահայտում են BE միավորներով (լատ. BE «բի-էքսցես» - հիմքի ավելցուկ), որը նորմայում հավասար է ± 2.3 մմոլ/լ: BE -ն հիմքի այն քանակն է, որը պետք է ավելացնել 1լ պլազմային կամ չեզոքացնել 1լ պլազմայում, որպեսզի pH-ը մնա հաստատուն: Թթվի ավելցուկի դեպքում BE -ն բացասական է, իսկ հիմքի ավելցուկի դեպքում դրական:

Թթվահիմնային հավասարակշռության վերականգնման նպատակով ացիդոզի դեպքում ներարկում են 4 % նատրիումի հիդրոկարբոնատի լուծույթ: Այդ լուծույթի անհրաժեշտ ծավալը որոշվում է $V = 0.5\text{mBE}$ էմպիրիկ բանաձևով, որտեղ m -ը մարդու մարմնի զանգվածն է, եթե ացիդոզը սրտի ժամանակավոր դադարի արդյունք է, ապա

լուծույթի ծավալը որոշվում է $V=mz$ բանաձևով, որտեղ z -ը սրտի դադարի տևողությունն է: Ալկալոզի դեպքում թթվահիմնային հավասարակշռության վերականգնումը բարդ է, պետք է հաշվի առնել մեծ թվով գործոններ: Որպես ժամանակավոր պայքարի միջոց առաջարկվում է ասկորբինաթթվի 5 % լուծույթ:

7.6. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ - 1. Բուժերային լուծույթների պատրաստումը և pH -ի որոշումը

Երեք փորձանոթների մեջ լցնել 0.1 Ն քացախաթթվի և 0.1 Ն նատրիումի ացետատի լուծույթներ աղյուսակում նշված քանակներով: pH-մետրի օգնությամբ չափել յուրաքանչյուր լուծույթի pH -ը և համեմատել այդ նույն լուծույթների pH -ի տեսականորեն հաշված արժեքների հետ:

	Փորձանոթի համարը		
	1	2	3
թթվի քանակը, մլ	8	5	3
աղի քանակը, մլ	2	5	7
pH -ի փորձնական արժեքը			
pH -ի արժեքը հաշված տեսականորեն $pH = pK_a - \lg \frac{V_{թթու}}{V_{աղ}}$			

Փորձ - 2. Բուժերային լուծույթների նոսրացումը

Թիվ 2 փորձանոթի բուժերային լուծույթը բաժանել 3 մասի: I մասը նոսրացնել թորած ջրով 2 անգամ, II՝ 3 անգամ, III թողնել համեմատելու համար: Չափել ստացված լուծույթների pH -ը և անել եզրակացություններ:

Փորձ - 3. Բուժերային տարողության որոշումը ըստ հիմքի

Պատրաստել բուժեր 5 մլ 0.1 Ն քացախաթթվի և 5 մլ 0.1 Ն նատրիումի ացետատի լուծույթներից: Ավելացնել 2 կաթիլ ֆենոլֆտալեին և տիտրել NaOH 0.1 Ն լուծույթով մինչև բաց մորու գույն: Գրանցել ալկալու լուծույթի ծախսը: Հաշվել NaOH -ի հ.մոլերի թիվը, որը ծախսվել է մեկ լիտր բուժերի տիտրման վրա ըստ հետևյալ բանաձևի.

$$V_p = \frac{V_{հիմք} \cdot V_{հիմք}}{V_p}$$

որտեղ՝ $V_{հիմք}$ - ալկալու լուծույթի նորմալությունը

$V_{հիմք}$ - ալկալու լուծույթի ծավալը

V_p - բուժերային լուծույթի ծավալը:

$$B = \frac{C_h}{pH_2 - pH_1}$$

Մինչև տիտրելն սկսելը բուֆերի $\text{pH}_1 = 4.75$: Տիտրման վերջում
լուծույթում կա միայն աղ, որն ենթարկված է հիդրոլիզի:
Ընդունելով՝ $C_{\text{աղ}} = 0.1$ և

$$\text{pH}_2 = \frac{1}{2}(14 + 4.75 + \lg 10^{-1}) = \frac{1}{2} \cdot 17.75 = 8.875$$

$$B = \frac{C_h}{8.875 - 4.75} = \frac{C_h}{4.125}$$

8. Քանակական անալիզի հիմունքներ

8.1. Քիմիական անալիզի բժշկական և քանակական նշանակությունը:

Քիմիայի կարևորագույն բաժիններից է անալիտիկ քիմիան, որը ուսումնասիրում է տարբեր օբյեկտների որակական և քանակական բաղադրությունը, մշակում հետազոտման եղանակներ:

Առանց իմանալու կենդանի օրգանիզմների տարբեր հյուսվածքների բաղադրությունը և միջավայրը, անհնար է գնահատել օրգանիզմում ընթացող պրոցեսները, մշակել գիտականորեն հիմնավորված բուժման մեթոդներ: Հիվանդության ախտորոշումը հիմնված է հիվանդ և առողջ օրգանիզմի՝ արյան, մեզի, ստամոքսահյութի և այլ բաղադրամասերի անալիզի համեմատության վրա: Դրա համար էլ բժիշկներին անհրաժեշտ է իմանալ անալիտիկ քիմիայի մեթոդները և սկզբունքները: Նրանք հիմնված են քիմիական ընդհանուր օրինաչափությունների և տարրերի քիմիական հատկությունների վրա:

8.2. Քիմիական անալիզի եղանակները: Քանակական և որակական անալիզ

Որակական անալիզն օգտագործվում է հետազոտվող օբյեկտում քիմիական առանձին տարրերի որոշման համար, իսկ քանակական անալիզը՝ հետազոտվող օբյեկտի քանակական բաղադրության որոշման համար:

Որակական անալիզը նախորդում է քանակականին: Որակական անալիզ կատարվում է համեմատաբար հազվադեպ, քանի որ հիմնականում հետազոտվող օբյեկտի որակական կազմը նախապես հայտնի է լինում: Օրինակ՝ արյան մեջ միշտ պարունակվում է հեմոգլոբին և անալիզի ժամանակ որոշվում է նրա քանակը:

8.2.1. Քանակական անալիզի եղանակների դասակարգումը

Քանակական անալիզի եղանակները կարելի է բաժանել երկու խմբի՝ **քիմիական և ֆիզքիմիական**: Անալիզի քիմիական եղանակները հիմնված են հետազոտվող նմուշի հետ կատարվող քիմիական ռեակցիաների վրա: Ծախսված ռեակտիվների կամ ստացված արդյունքների քանակով հաշվում են հետազոտվող նմուշի բաղադրությունը: Տարբերում են քիմիական անալիզի կշռաչափական (գրավիմետրիկ) և ծավալաչափական է (տիտրիմետրիկ) եղանակներ:

Կշռաչափական եղանակ: Հետազոտվող նմուշում որևէ բաղադրամասը քանակապես փոխարկում են այլ նյութի և ճշգրիտ կշռում: Այս եղանակն աշխատատար է:

Ծավալաչափական եղանակ: Սա հիմնված է լուծույթի տվյալ ծավալում հետազոտվող բաղադրամասի հետ ռեակցիան մինչև վերջ ընթանալու համար անհրաժեշտ հայտնի կոնցենտրացիա ունեցող (ստանդարտ) լուծույթի ծավալի ճշգրիտ չափման վրա: Ծավալաչափական անալիզը կիրառում են կլինիկական և սանհիգիենիկ լաբորատորիաներում արյան, ստամոքսահյութի, մեզի, սննդամթերքի, խմելու ջրերի, միջավայրի էկոլոգիական վիճակի անալիզի համար:

Անալիզի հիմքում ընկած քիմիական ռեակցիայի բնույթից կախված տարբերում են ծավալաչափական անալիզի հետևյալ եղանակները՝

1. թթվահիմնային տիտրում (չեզոքացման եղանակ)
2. օքսիդիմետրիա
3. նստեցման եղանակ
4. կոմպլեքսոնոմետրիա

Անալիզի մեթոդը բավականին պարզ է: Սկզբում պատրաստում են ստանդարտ լուծույթ, այսինքն ճշգրիտ հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթ (տիտրանտ): Ստանդարտ լուծույթը կաթիլներով հետազոտվող լուծույթին ավելացնելու գործողությունը կոչվում է **տիտրում**: Տիտրումը կատարվում է հետևյալ կերպ. անհայտ կոնցենտրացիայով հետազոտվող լուծույթի ճիշտ չափված ծավալին զգուշորեն, կաթիլներով բյուրետից ավելացնում են ստանդարտ լուծույթ մինչև համարժեք կետը՝ այն պահը, երբ փոխազդող նյութերի քանակները համարժեք են միմյանց: Համարժեք կետը կարելի է որոշել ինդիկատորի օգնությամբ՝ հետազոտվող լուծույթին ավելացնում են մի քանի կաթիլ ինդիկատոր, որի գույնը համարժեք կետում փոխվում է: Այդ պահին ռեակցիան համարվում է ավարտված:

Գիտենալով ստանդարտ լուծույթի կոնցենտրացիան և այն ծավալը, որը ծախսվել է տիտրման համար, հաշվում են հետազոտվող նյութի քանակը:

Ծավալաչափական եղանակի հաշվարկների հիմքում ընկած է համարժեքների օրենքը՝

$$n_{\text{ստ.}} \cdot V_{\text{ստ.}} = n_{\text{հտն.}} \cdot V_{\text{հտն.}}, \text{ որտեղից } n_{\text{հտն.}} = \frac{n_{\text{ստ.}} \cdot V_{\text{ստ.}}}{V_{\text{հտն.}}}$$

Օրինակ 1. 20 մլ անհայտ կոնցենտրացիայով աղաթթվի չեզոքացման համար ծախսվել է 25 մլ NaOH, որի 1 մլ պարունակում է 0.04 գ NaOH: Չեզոքացման ռեակցիայի հավասարման հիման վրա հաշվել HCl –ի քանակը հետազոտվող լուծույթում:

Լուծում. $T_{\text{NaOH}} = 0.04 \text{ գ/մլ}; n_{\text{NaOH}} = \frac{T_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{Z} \text{NaOH}\right)} = \frac{0.04 \cdot 1000}{40} = 1 \text{ ն}$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{1 \cdot 25}{20} = 1.25 \text{ ն}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot M\left(\frac{1}{Z} \text{HCl}\right)}{1000} = \frac{1.25 \cdot 36.5}{1000} = 0.045625 \text{ գ/մլ}$$

$$m_{\text{HCl}} = T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0.045625 \text{ գ/մլ} \cdot 20 \text{ մլ} = 0.9125 \text{ գ}$$

Քանակական անալիզի եղանակներից է նաև սպեկտրալ անալիզը, որը հնարավորություն է տալիս որակական և քանակական անալիզը կատարել միաժամանակ:

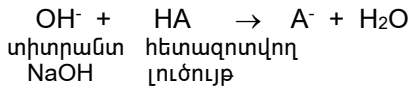
8.3. Թթվահիմնային տիտրում (չեզոքացման մեթոդ):

Տարբերում են՝ թթվաչափություն (ացիդիմետրիա) և հիմքաչափություն (ալկալիմետրիա):

Թթվահիմնային տիտրումը թթվահիմնային հատկություններով օժտված նյութերի քանակի որոշման արագ և ճշգրիտ եղանակ է, որի հիմքում ընկած է պրոտոնի տեղափոխման ռեակցիան:

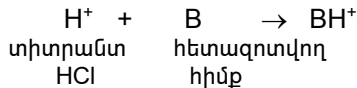
Թթվահիմնային տիտրումը հատկապես լայն կիրառություն ունի բժշկական պրակտիկայում: Այս մեթոդով կլինիկայում որոշում են ստամոքսահյութի, մեզի, կրծքի կաթի թթվայնությունը, ամոնիակի և միզանյութի պարունակությունը մեզում և այլն:

Թթուների և հիմքերի լուծույթների կոնցենտրացիաները թթվահիմնային տիտրման մեթոդով որոշելու համար անհրաժեշտ է ունենալ թթուների և հիմքերի ստանդարտ լուծույթներ: Թթուները որոշում են տիտրելով ուժեղ հիմքի ստանդարտ լուծույթով, օրինակ NaOH -ի լուծույթով:



Տիտրման այս մեթոդը կոչվում է **ացիդիմետրիա** (acidum - թթու):

Հիմքերը որոշում են տիտրելով ուժեղ թթվի ստանդարտ լուծույթով, օրինակ՝ HCl -ով: Մեթոդը կոչվում է **ալկալիմետրիա** (alkali - ալկալի, metreo - չափում):



Ծավալաչափական անալիզի հիմքում ընկած քիմիական ռեակցիան պետք է բավարարի չորս պահանջի.

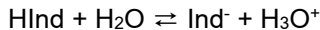
1. ռեակցիան պետք է ընթանա բավականաչափ արագ,
2. ռեակցիան գործնականորեն պետք է ընթանա մինչև վերջ, այսինքն հավասարակշռության հաստատունը պետք է ունենա մեծ արժեք, որպեսզի ցայտուն կերպով երևա տիտրման վերջը,
3. ռեակցիան պետք է ընթանա որոշակի ստեխիոմետրիկ հարաբերությամբ, որպեսզի տիտրման տվյալներից հնարավոր լինի հաշվել հետազոտվող նյութի քանակը,

4. տիտրման վերջին կետը նկատելու համար պետք է ընտրել հարմար եղանակ (ճիշտ ընտրել ինդիկատորը):

Այս պահանջներին հատկապես լավ են բավարարում թթվահիմնային համակարգերը: Պրոտոնը թթվից հիմքին է անցնում չափազանց արագ, խիստ որոշակի ստեփոխմետրիկ հարաբերությամբ, ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները ունեն բարձր արժեքներ, պրոցեսը վերարտադրելի է և գոյություն ունեն բազմաթիվ թթվահիմնային ինդիկատորներ, որոնք pH -ի տարբեր արժեքների դեպքում ցայտուն փոխում են իրենց գույնը և կարող են կիրառվել համարժեք կետի ճշգրիտ որոշման համար:

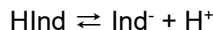
8.4. Թթվահիմնային ինդիկատորներ

Թթվահիմնային ինդիկատորները օրգանական թույլ թթուներ կամ հիմքեր են, որոնց մոլեկուլների գույնը տարբերվում է դիսոցիացիայից առաջացած իոնների գույնից: Լուծույթում նրանք դիսոցիվում են.



$HInd$ - ինդիկատորի թթվային ձևն է, Ind^- - ինդիկատորի զուգորդված հիմնային ձևն է:

Երբ $HInd$ -ի և Ind^- -ի գույները տարբեր են, ինդիկատորը կոչվում է երկգույն (մեթիլօրանժ՝ $HInd$ - կարմիր, Ind^- - դեղին): Երկու ձևերից մեկն անգույն լինելու դեպքում, ինդիկատորը կոչվում է միագույն (ֆենոլֆթալեին՝ $HInd$ -անգույն, Ind^- -վարդագույն): Վերը բերված հավասարակշռությունից հետևում է, որ կախված միջավայրի pH -ից, ինդիկատորի դիսոցիացիայից հավասարակշռությունը կարող է տեղաշարժվել այն կամ ձախ: Ջրածնի իոնների (ավելի ճիշտ՝ H_3O^+) կոնցենտրացիայի մեծացումը (կամ pH -ի փոքրացումը) հավասարակշռությունը կտեղաշարժի դեպի ձախ՝ ինդիկատորի մոլեկուլային ձևի կողմը: Պարզության համար՝



$$K_a = \frac{[Ind^-][H^+]}{[HInd]} \quad (8.1.)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad (8.2.)$$

Գույնի փոփոխություն կատարվում է pH -ի որոշակի մարզում:

(8.2.) -ից հետևում է, որ կախված ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայից փոխվում է ինդիկատորի թթվային և հիմնային ձևերի հարաբերությունը: Գույնի փոփոխությունը աչքի համար նկատելի է, երբ ինդիկատորի երկու ձևերից մեկը գերակշռում է մյուսին առնվազն 10 անգամ: Ելնելով սրանից, կարելի է հաշվել pH -ի արժեքների այն միջակայքը, որում նկատվում է ինդիկատորի գույնի փոփոխություն:

Երբ $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = 10; [H^+] = K_a \cdot 10;$

$$pH = pK_a - 1 \quad (\text{գույնի փոփոխության մարզի սկիզբը}) \quad (8.3.)$$

Ինդիկատորի գույնի փոփոխության մարզի pH -ի վերջին արժեքը հաշվում են վերը նշվածին համանման.

$$\text{երբ} \quad \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{1}{10}; \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{1}{10};$$

$$pH = pK_a + 1 \quad (\text{գույնի փոփոխության մարզի վերջը}) \quad (8.4.)$$

Ինդիկատորի գույնի փոփոխությանը համապատասխանող pH-ի մարզը հավասար կլինի.

$$pH = pK_a \pm 1; \quad \text{այն կազմում է 2 միավոր} \\ (pK_a + 1) - (pK_a - 1) = 2 \quad (8.5.)$$

Օրինակ, եթե թթվահիմնային ինդիկատորի դիսոցման հաստատունը հավասար է $1 \cdot 10^{-8}$ ($pK_a=8$), գույնի փոփոխության մարզը՝ $pH=7-9$:

Ինդիկատորի ընտրությունը կատարվում է ըստ հետևյալ սկզբունքների՝

1. կառուցում են հետազոտվող լուծույթի որոշակի ծավալին տիտրանտի աստիճանական ավելացման ընթացքում լուծույթի pH-ի փոփոխության կորը: Համարժեք կետին մոտ տիրույթում կորը պետք է ունենա pH –ի թռիչքային (կտրուկ) փոփոխություն,

2. ինդիկատորի գույնի փոփոխության մարզը պետք է լինի տիտրման pH-ի թռիչքի սահմաններում:

Օրինակ 2. Մեթիլ կարմիր թթվահիմնային ինդիկատորի չդիսոցված ձևը՝ HInd կարմիր է, իսկ դիսոցվածը՝ Ind⁻ դեղին: Նշել pH -ի այն տիրույթը, որում աչքը կնկատի միայն կարմիր գույնը կամ միայն դեղին գույնը: Ի՞նչ գույն կունենա լուծույթը, եթե դիսոցված և չդիսոցված ձևերի կոնցենտրացիաներն իրար հավասար են. $K_a = 7.9 \cdot 10^{-6}$:

Լուծում. $HInd \rightleftharpoons Ind^- + H^+$

կարմիր դեղին

Հայտնի է, որ թթվահիմնային ինդիկատորի գույնի փոփոխության մարզը որոշվում է $pH = pK \pm 1$ բանաձևով:

$$pK = -\lg 7.9 + 6 \approx -0.9 + 6 = 5.1; \quad pH = 5.1 \pm 1$$

Ուժեղ թթվային միջավայրում ($pH < 4.1$) ինդիկատորը կունենա կարմիր գույն: Աչքը կնկատի դեղին գույնի երևան գալը $pH=4.1$ արժեքի դեպքում: $pH=5.1$ արժեքում լուծույթը կլինի նարնջագույն (50 % կարմիր, 50 % դեղին), իսկ $pH > 6.1$ -ի դեպքում աչքն այլևս կարմիր գույնը չի տեսնի և լուծույթը կունենա դեղին գույն $pH > 6.1$ ամբողջ տիրույթում:

8.5 Տիտրման կորեր

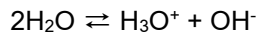
Թթվահիմնային ռեակցիայի համար տիտրման կորը ավելացված տիտրանտի ծավալից pH -ի կախվածության գրաֆիկական պատկերն է: Տիտրման կորերի կառուցումը օգնում է ընտրել հարմար ինդիկատոր՝ տիտրման վերջին կետի որոշման համար:

Տիտրման ընթացքին կարելի է հետևել չափելով pH -ը տիտրման տարբեր պահերին: Թթվահիմնային տիտրման ընթացքում pH-ի փոփոխությունը տիտրանտի ավելացմանը զուգընթաց սահուն է մինչև համարժեք կետի մոտակայքը, որում տեղի է ունենում pH-ի կտրուկ, թռիչքային փոփոխություն: Համարժեք կետում pH -ի փոփոխության արագությունը (1 մլ տիտրանտին ընկնող Δ pH) ամենամեծն է:

8.5.1. Ուժեղ թթվի տիտրումն ուժեղ հիմքով: Տիտրման կորը

Դիտարկենք 0.1N HCl-ի լուծույթի տիտրումը 0.1N NaOH-ի լուծույթով:

Անտեսելով ջրի ինքնադիսոսումը (ավտոպրոտոլիզ)



և հաշվի առնելով, որ HCl –ը ուժեղ թթու է՝ $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, կարելի է ընդունել, որ $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}}$; $\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}$

ա) Մինչև տիտրումը ունենք 1 լ 0.1 N HCl, $\text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1$:

բ) Ենթադրենք NaOH –ի 0.1 Մ լուծույթով տիտրվել է 90% HCl և չտիտրված է մնացել թթվի 10%, այսինքն մնացել է HCl-ի սկզբնական քանակի 1/10 մասը: Անտեսելով տիտրման ընթացքում ծավալի փոփոխությունը, կստանանք.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.1 \cdot 1}{10} = 0.01 \text{ մոլ/լ} = 10^{-2} \text{ մոլ/լ}; \quad \text{pH} = 2$$

գ) Երբ չեզոքանում է 99% HCl, լուծույթում մնում է 1% թթու, այսինքն սկզբնական քանակի 1/100 մասը:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.1 \cdot 1}{100} = 0.001 \text{ մոլ/լ} = 10^{-3} \text{ մոլ/լ}; \quad \text{pH} = 3$$

դ) 99.9% HCl-ի չեզոքանալու դեպքում լուծույթում կմնա սկզբնական քանակի 1/1000 մասը և $\text{pH} = 4$:

ե) Երբ չեզոքացված է ամբողջ թթուն, այսինքն ավելացված է 100% NaOH և լուծույթում կա միայն NaCl, միջավայրի $\text{pH} = 7$:

զ) Չեզոքացումից հետո ալկալու ավելցուկի դեպքում միջավայրի ռեակցիան կդառնա հիմնային: Քանի որ NaOH-ը ուժեղ էլեկտրոլիտ է և դիսոսվում է ամբողջությամբ, ապա՝ $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{NaOH}}$:

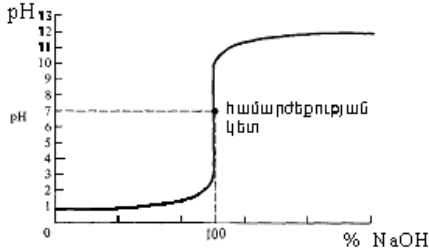
NaOH-ի 0.1% ավելցուկի դեպքում՝

$$\text{pOH} = -\lg \frac{0.1 \cdot 0.1}{100} = 4; \quad \text{pH} = 14 - 4 = 10$$

է) NaOH-ի 10% ավելցուկի դեպքում՝

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg [OH^-] = 14 + \lg \frac{0.1 \cdot 10}{100} = 12$$

ը) NaOH-ի 100% ավելցուկի դեպքում՝ $pOH = 1$, $pH = 13$:
Ստացված տվյալների հիման վրա կառուցենք կորը:



ՈՒՑԵՂ ՔՔՎԻ լուծույթի ուժեղ հիմքով տիտրման կորը:

Տիտրման կորի քննարկումը:

1. Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրման կորը ցույց է տալիս, որ այս դեպքում չեզոքացման և համարժեք կետերը համընկնում են ($pH=7$):

2. Տիտրման վերջում տեղի է ունենում pH -ի կտրուկ բռնիչք: Այսպես, եթե ամբողջ տիտրման ընթացքում, ընդհուպ մինչև HCl-ի 99.9%-ի չեզոքացումը, pH -ը փոխվում է միայն 3 միավորով (1-4), ապա 0.1% թթվի ավելցուկից 0.1% ալկալու ավելցուկին անցումը բերում է pH -ի փոփոխությանը 6 միավորով (4-10): Այսպիսով, տիտրման վերջում ալկալու 1-2 կաթիլի ավելացումը H^+ իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում փոքրացնում է միլիոն անգամ՝ 10^{-4} -ից մինչև 10^{-10} :

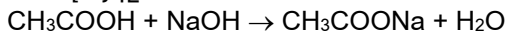
3. Տիտրման կորից երևում է, որ նոսրացումը կբերի pH -ի թռիչքի փոքրացման և դա կսահմանափակի ինդիկատորի ընտրությունը:

4. Ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրելիս կարելի է օգտվել ցանկացած ինդիկատորից, որի գույնի փոփոխության մարզը գտնվում է pH -ի թռիչքի սահմաններում (4-10), օրինակ՝ մեթիլ կարմիր (գույնի փոփոխության մարզը $pH = 4.2 - 6.3$), կամ ֆենոլֆտալեին ($8.3-10.0$):

8.5.2. Թույլ թթվի տիտրումն ուժեղ հիմքով

Թույլ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրելիս, համարժեք կետը (ի տարբերություն ուժեղ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրման) գտնվում է pH -ի հիմնային տիրույթում և չի համընկնում չեզոքացման կետի հետ:

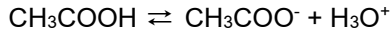
Օրինակ՝ NaOH-ով քացախաթթվի ($K_a=1.86 \cdot 10^{-5}$ կամ $pK_a=4.76$) տիտրման ժամանակ պետք է նկատի ունենալ, որ NaOH-ի առաջին կաթիլների ավելացման հետ, լուծույթում քացախաթթվի հետ միասին հայտնվում է նաև նատրիումի ացետատ, առաջանում է քացախաթթունատրիումի ացետատ գույզը՝



Այսպիսով մինչև տիտրման ավարտը լուծույթը ներկայացնում է ացետատային բուֆեր:

Կառուցենք 0.1 Ն CH_3COOH -ի լուծույթը 0.1 Ն NaOH -ի լուծույթով տիտրման կորը:

1.Մինչև տիտրման սկիզբը լուծույթի pH -ը հաշվում են ըստ քաղցախաթթվի դիսոցման՝



հայտնի բանաձևով.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C)$$

ա) լուծույթի pH -ը՝

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4.76 + 1) = 2.88$$

Տիտրման ընթացքում pH -ը հաշվում են Յենդերսոն-Յասելբախի հավասարումով՝

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{N_{\omega\eta} \cdot V_{\omega\eta}}{N_{\text{թու}} \cdot V_{\text{թու}}}$$

բ) Տիտրված է թթվի 10% -ը, լուծույթում ունենք 10% CH_3COONa և 90% CH_3COOH :

$$\text{pH} = 4.76 + \lg \frac{10}{90} \approx 3.81$$

գ) Տիտրված է թթվի 50% -ը, լուծույթում ունենք 50% CH_3COONa և 50% CH_3COOH ՝

$$\text{pH} = 4.76 + \lg \frac{50}{50} = 4.76$$

դ) Տիտրված է թթվի 90% -ը, այսինքն, լուծույթում ունենք 90% CH_3COONa և 10% թթու՝

$$\text{pH} = 4.76 + \lg \frac{90}{10} \approx 5.76$$

ե) Տիտրված է թթվի 99% , այսինքն առաջացել է 99% աղ և մնացել է 1% թթու՝

$$\text{pH} = 4.76 + \lg \frac{99}{1} = 6.76$$

զ) Տիտրված է թթվի 99.9%-ը, մնացել է չտիտրված 0.1% թթու և առաջացել 99.9% աղ՝

$$\text{pH} = 4.76 + \lg \frac{99.9}{0.1} = 7.76$$

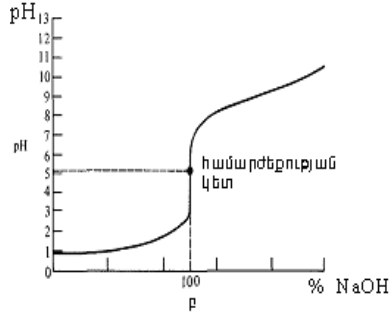
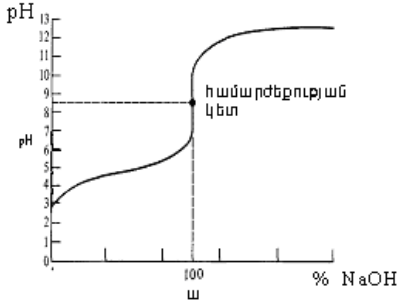
է) Տիտրման վերջում՝ համարժեք կետում ամբողջ թթուն վերածվել է աղի (CH_3COONa), որը հիդրոլիզի հետևանքով միջավայրին հաղորդում է հիմնային ռեակցիա: Լուծույթի pH -ը հաշվում են (8.6.) հավասարումով՝

$$pH = 1/2 (pK_w + pK_a + \lg C_{\text{ար}}) \quad (8.6.)$$

$$pH = 1/2 (14 + 4.76 + \lg 10^{-1}) = 8.88$$

ը) 0.1% NaOH -ի ավելցուկի դեպքում աղի հիդրոլիզը ճնշվում է և pH -ը որոշվում է ըստ NaOH -ի:

$$pH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{\text{NaOH}} = -\frac{0.1 \cdot 0.1}{0.1} = 4; \quad pH = 10 :$$



Սկ. 8.2. Թույլ թթվի ուժեղ հիմքով (ա) և ուժեղ թթվի թույլ հիմքով (բ) տիտրման կորերը:

Թույլ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրման կորը համեմատելով նախորդ կորի հետ նկատում ենք՝

1. Համարժեք կետը չի համընկնում չեզոքացման կետին, այն ընկած է հիմնային մարզում է ($pH = 8,88$):

2. pH -ի թռիչքը տիտրման կորի վրա ավելի փոքր է (7,76-10): Այս դեպքում կարելի է օգտվել միայն այն ինդիկատորներից, որոնց գույնի փոփոխության մարզը գտնվում է pH -ի հիմնային միջակայքում (օրինակ, ֆենոլֆտալեին):

3. Թույլ թթուն ուժեղ հիմքով տիտրելիս pH -ի թռիչքը կախված է տիտրվող թթվի դիսոցիացման հաստատունից և կոնցենտրացիայից: Տարբեր ուժ ունեցող թթուների տիտրման կորերի համեմատությունը ցույց է տալիս, որ pK_a -ի մեծացման հետ pH -ի թռիչքը փոքրանում է: Առավել ճիշտ են տիտրվում այն թթուները, որոնց pK_a -ն մեծ չէ 6 -ից:

8.6. Ծավալային անալիզի հաշվարկները

Ծավալային անալիզի հաշվարկների հիմնական հավասարումն է.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

որտեղ՝ N_1 և N_2 ստանդարտ և հետազոտվող լուծույթների նորմալություններն են, իսկ V_1 և V_2 - նրանց ծավալները:

Օրինակ 3. 25 մլ աղաթթվի տիտրման համար ծախսվել է 32,2 մլ 0,085 Ն նատրիումի հիդրօքսիդի ստանդարտ լուծույթ: Որքա՞ն է աղաթթվի լուծույթի նորմալությունը:

Լուծում. $\nu_1 V_1 = \nu_2 V_2, \quad \nu_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2} = \frac{32,2 \cdot 0,085}{25} = 0,109$

Օրինակ 4. 40մլ ծծմբական թթվի լուծույթի չեզոքացման համար ծախսվել է 24 մլ 0,2 Ն ալկալու լուծույթ: Հաշվել H_2SO_4 -ի նորմալությունը և զանգվածը (գրամներով) լուծույթի վերցված ծավալում:

Լուծում. $\nu_{H_2SO_4} = \frac{0,2 \cdot 24}{40} = 0,12$ հմոլ/լ, $m_{H_2SO_4} = 0,12 \cdot 0,04 \cdot 49 = 0,235$ գ

Օրինակ 5. 150 մգ մաքուր նատրիումի կարբոնատի նմուշի տիտրման համար ծախսվել է 30 մլ աղաթու: Որոշել աղաթթվի լուծույթի նորմալությունը:

Լուծում. $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O$
 (HCl) (Na₂CO₃)

$$M\left(\frac{1}{Z} Na_2CO_3\right) = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = 53 \text{ գ/մոլ,}$$

$$n\left(\frac{1}{Z} Na_2CO_3\right) = n\left(\frac{1}{Z} HCl\right) = \frac{0,15}{53}$$

$$\nu_{HCl} = \frac{n\left(\frac{1}{Z} HCl\right)}{V} = \frac{0,15}{53 \cdot 0,03} = 0,094 \text{ հմոլ/լ}$$

Լուծույթի տիտրը (T) լուծված նյութի գրամների թիվն է 1 մլ լուծույթում:

Քանի որ ստանդարտ լուծույթի տիտրը հայտնի է, այն սովորաբար անվանում են տիտրանտ: Լուծույթի նորմալության և տիտրի միջև գոյություն ունի հետևյալ կապը՝

$$T = \frac{M\left(\frac{1}{Z} x\right) \cdot \nu}{1000} \quad \text{կամ} \quad \nu = \frac{T}{M\left(\frac{1}{Z} x\right)} \cdot 1000$$

Օրինակ 6. Որոշել 0,15 Ն H_2SO_4 ($M\left(\frac{1}{Z} H_2SO_4\right) = 49$ գ/մոլ) ուծույթի տիտրը:

Լուծում. $T = \frac{49 \cdot 0,15}{1000} = 0,00735$ գ/մլ

Օրինակ 7. NaOH -ի լուծույթի տիտրը հավասար է 0,0048 գ/մլ: Որոշել լուծույթի նորմալությունը: $M\left(\frac{1}{Z} NaOH\right) = 40$ գ/մոլ

Լուծում. $\nu = \frac{0,0048 \cdot 1000}{40} = 0,12$ հմոլ/լ

8.7. Լաբորատոր աշխատանք

Չեզոքացման եղանակ (ացիդիմետրիա, ալկալիմետրիա)

- Փորձ 1. Ալկալու լուծույթի կոնցենտրացիայի որոշումը:** Բյուրետի մեջ լցնել 0,1 Ն HCl -ի ստանդարտ լուծույթ: Էլեկտրոդների կոլբի մեջ լցնել 10մլ NaOH-ի հետազոտվող լուծույթ, ավելացնել 2-3 կաթիլ մեթիլօրանժ և տիտրել մինչև չանհետացող կարմրանարնջագույնի առաջացումը: Ծախսված HCl-ի ծավալով հաշվել NaOH -ի կոնցենտրացիան:
- Փորձ 2. Թթուների որոշումը ստամոքսահյութում:** Կլինիկական կարևոր ախտորոշիչ նշանակություն ունի ստամոքսահյութի թթվայնության որոշումը: Ստամոքսահյութի թթվայնությունը որոշվում է 0,1Ն ալկալու ստանդարտ լուծույթի մլ-երի քանակով, որն անհրաժեշտ է 100 մլ ֆիլտրված ստամոքսահյութը չեզոքացնելու համար: Ստամոքսահյութի ընդհանուր թթվայնությունը ներկայացնում է նրանում թթվային ռեակցիա ունեցող բոլոր նյութերը, իսկ ազատ աղաթթվայինը՝ ազատ հանքային թթուները: Ազատ աղաթթվի քանակը երբեմն արտահայտում են տոկոսներով: Օրինակ, եթե 100 մլ ստամոքսահյութում պարունակվող աղաթթուն չեզոքացնելու համար ծախսվել է 40 մլ 0,1 Ն ալկալի, ապա թթվի պարունակությունը կլինի՝ $0.00365 \cdot 40 = 0,146 \%$: Ընդհանուր թթվայնության և ազատ աղաթթվի որոշումը կարող է կատարվել ստամոքսահյութի միևնույն նմուշում:
- Փորձի ընթացքը.** Կոնածև կոլբի մեջ լցնել 10 մլ ֆիլտրված ստամոքսահյութ, ավելացնել 1-2 կաթիլ ինդիկատոր (պարադիմեթիլամինազոբենզոլ): Ազատ աղաթթվի ներկայությամբ հեղուկը ներկվում է վառ կարմիր գույնով: Կոլբի պարունակությունը տիտրել NaOH -ի 0,1 Ն լուծույթով մինչև դեղին գույնի հայտնվելը: Նշել ծախսված տիտրանտի ծավալը (1 կետ): Դետո նույն կոլբի մեջ լցնել 1-2 կաթիլ ֆենոլֆթալեին և շարունակել տիտրել մինչև կայուն վարդագույնի հայտնվելը: Նշել երկու տիտրումների համար ծախսված NaOH -ի ծավալը (2 կետ): Առաջին կետին համապատասխան ծախսված տիտրանտի ծավալը 10-ով բազմապատկելիս ստացվում է ազատ աղաթթվի քանակը: Տիտրանտի ամբողջ ծախսված ծավալը բազմապատկելով 10-ով ստացվում է ստամոքսահյութի ընդհանուր թթվայնության արժեքը:
- Փորձ 3. Ջրի ժամանակավոր կոշտության որոշումը:** Ջրի կոշտությունը պայմանավորված է նրանում կալցիումի և մագնեզիումի լուծելի աղերի ներկայությամբ: *Տարբերում են կարբոնատային (ժամանակավոր) և մնայուն կոշտություն:* Կարբոնատային կոշտությունը պայմանավորված է ջրում կալցիումի և մագնեզիումի հիդրոկարբոնատների՝ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ և

Mg(HCO₃)₂ ներկայությամբ: Ջուրը եռացնելիս, հիդրոկարբոնատները քայքայվում են, առաջացնելով նստվածքներ և կոշտությունը վերանում է.



Այս պատճառով կարճրոնատային կոշտությունը անվանում են ժամանակավոր:

Մնայուն կոշտությունը պայմանավորված է ջրում կալցիումի և մագնեզիումի ուրիշ աղերի ներկայությամբ (հիմնականում քլորիդների և սուլֆատների): Ի տարբերություն ժամանակավոր կոշտության, մնայուն կոշտությունը ջուրը եռացնելիս չի վերանում: Մնայուն և ժամանակավոր կոշտությունների գումարը կոչվում է ընդհանուր կոշտություն, որը որոշում են կոնսլեքսոնոմետրիկ եղանակով: Ջրի կոշտությունը արտահայտում են 1լ ջրում կալցիումի և մագնեզիումի աղերի համարժեքների մմոլ-երի գումարային թվով կամ աստիճաններով: 1° կոշտությունը համապատասխանում է 1լ ջրում 10 մգ CaO-ի պարունակությունը: Այստեղից հետևում է, որ 1 հմմոլ կոշտությունը համարժեք է 2,8° կոշտության: 1 հմմոլ CaO հավասար է $\frac{56}{2} = 28$ մգ, հետևաբար 1 լիտրում 28 մգ CaO

պարունակող ջրի կոշտությունը՝ $\frac{28}{10} = 2,8^\circ$ է:

Փորձի ընթացքը. Կոնաձև կոլբի մեջ լցնել 10 մլ հետազոտվող ջուր, ավելացնել 1-2 կաթիլ ինդիկատոր (մեթիլօրանմ) և տիտրել 0,1 Ն HCl-ի լուծույթով:

Օրինակ 8. Ենթադրենք 10 մլ հետազոտվող ջուրը տիտրելու համար, ծախսվել է 0,7 մլ 0,1 Ն HCl լուծույթ:

Լուծում. $U_{\text{ջուր}} = \frac{U_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 = \frac{0,1 \cdot 0,7}{10} \cdot 1000 = 7$ հմմոլ/լ

Կոշտության աստիճանը = $7 \cdot 2,8 = 19,6$:

8.9. Օքսիդավերականգնիչ տիտրում

Օքսիդավերականգնիչ տիտրումը ծավալային անալիզի այն տեսակն է, երբ տիտրման հիմքում ընկած է որևէ օքսիդավերականգնման ռեակցիա:

8.9.1. Օքսիդավերականգնման (ՕՎ (Red – Ox) ռեակցիաներ

Օքսիդավերականգնման են կոչվում այն ռեակցիաները, որոնք ընթանում են տարրերի ատոմների օքսիդացման աստիճանների

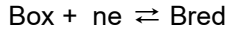
Վոլտիոտարթյամբ: Այդպիսի ռեակցիաներում տեղի է ունենում օքսիդացման և վերականգնման պրոցես:

Օքսիդացում (oxidation) է կոչվում էլեկտրոն տալու պրոցեսը, օքսիդանում են վերականգնիչները`

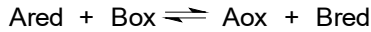


Օքսիդացումը ուղեկցվում է ատոմի օքսիդացման աստիճանի բարձրացումով:

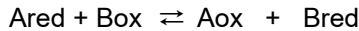
Վերականգնում (reduction) է կոչվում էլեկտրոն ընդունելու պրոցեսը, վերականգնվում են օքսիդիչները`



Վերականգնումը ուղեկցվում է ատոմի օքսիդացման աստիճանի իջեցումով:



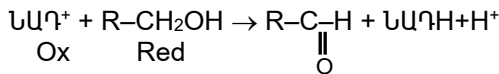
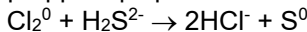
Ընդհանուր ձևով օքսիդավերականգնման ռեակցիան կարելի է ներկայացնել`



Տիպական օքսիդիչներ են` 1. բարձր էլեկտրաբացասականությամբ ատոմներ պարունակող պարզ նյութերը (F_2 , O_2 , Cl_2 և այլն), 2. բարձրագույն կամ բարձր օքսիդացման աստիճանով կատիոնները (Fe^{3+} , Pb^{4+} , Ag^+ և այլն), 3. բարձր օքսիդացման աստիճանով ատոմ պարունակող անիոնները (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , MnO_4^- , ClO^- , ClO_4^- և այլն), 4. ջրածնի և մետաղների պերօքսիդները (H_2O_2 , Na_2O_2), 5. օրգանական և կենսաբանական օքսիդիչները (ուբիխինոն, ՆԱԴ, ՆԱԴՖ, ՖԱԴ, ՖՄՆ, օքսիդացված գլյուտաթիոն, ցիտոքրոմներ և այլն):

Տիպական վերականգնիչներ են` 1. ցածր էլեկտրաբացասականությամբ ատոմներ պարունակող նյութերը (մետաղներ և որոշ ոչ մետաղներ), 2. պարզ անիոնները (Cl^- , S^{2-} , H^- և այլն), այն բարդ անիոնները, որոնցում ատոմն ունի միջին օքսիդացման աստիճան (SO_3^{2-} , NO_2^- , և այլն), 3. այն կատիոնները, որոնց օքսիդացման աստիճանը կարող է մեծանալ (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} և այլն), 4. բարձր ջերմաստիճանում որոշ նյութեր (CO , H_2 և այլն), 4. օրգանական և կենսաբանական վերականգնիչներ, (հիդրոլիինոն, ալդեհիդներ, $\text{NADH}+\text{H}^+$, FADH_2 , վերականգնված գլյուտաթիոն և այլն):

Red-Ox ռեակցիաների օրինակներ են`

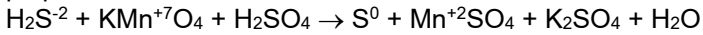


8.9.2 ՕԿ (Red-Ox) ռեակցիաների հավասարումների կազմումը:

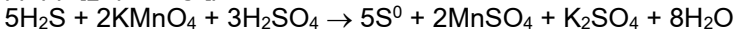
Գոյություն ունի վերօքս ռեակցիաների հավասարումները կազմելու երկու եղանակ.

1. էլեկտրոնային հաշվեկշռի եղանակ, որը նախընտրելի է գազային և պինդ ֆազերում ընթացող ռեակցիաների համար:

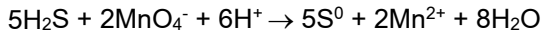
Ելանյութերի և վերջնանյութերի մոլեկուլներում համեմատելով ատոմների օքսիդացման աստիճանները կազմում են էլեկտրոնային հաշվեկշռի սխեման`



Հավասարման աջ և ձախ մասերում հավասարեցնելով նյութ ատոմների թիվը կստացվի`



Ստացված հավասարումը կարելի է ներկայացնել կրճատ իոնական տեսքով`

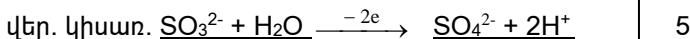
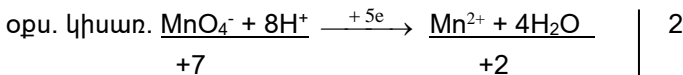
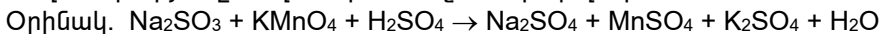


թույլ էլեկտրոլիտ

2. էլեկտրոնա-իոնական կամ կիսառեակցիաների եղանակ, որը կիրառվում է լուծույթներում ընթացող ռեակցիաների հավասարումները կազմելիս: Այս դեպքում իոնները դիտարկվում են այն վիճակում, ինչ վիճակում դրանք ռեալ գոյություն ունեն լուծույթում և օքսիդացման աստիճանները չեն հաշվում:

Կազմում ենք օքսիդացման և վերականգնման պրոցեսների իոնային հավասարումները (կիսառեակցիաներ)` պահպանելով իոնական հավասարումները գրելու կանոնները, այն է` ուժեղ էլեկտրոլիտները գրվում են իոնների, իսկ թույլերը մոլեկուլների ձևով:

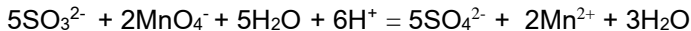
ա. Թթվային միջավայրում ընթացող ռեակցիաների դեպքում գործակիցներն ընտրում ենք H^+ իոնների և H_2O մոլեկուլների օգնությամբ: H^+ իոնները գրվում են հավասարման այն մասում, որտեղ կա թթվածնի ավելցուկ, որը կապվում է H^+ իոնների հետ, առաջացնելով ջուր, այդ պատճառով յուրաքանչյուր ավելցուկ թթվածնի ատոմին վերցվում է կրկնակի H^+ իոն: Առաջացած ջուրը գրվում է հավասարման հակառակ կողմում: Այս մեթոդում թթվածնի ատոմները չեն հաշվում, այլ պահպանում են ատոմների թվերի և լիցքերի գումարների հավասարությունը հավասարման աջ և ձախ կողմերում:



Հավասարեցնում ենք օքսիդիչի ընդունած և վերականգնիչի տված էլեկտրոնների թիվը և կիսառեակցիաները գրում.



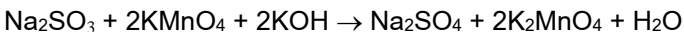
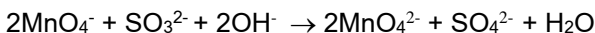
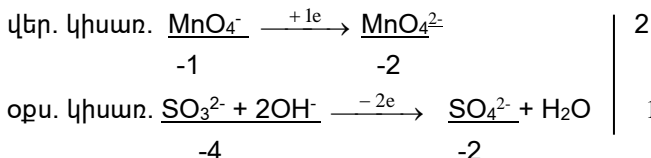
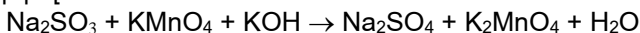
կրճատելուց հետո՝



Կազմում ենք մոլեկուլային հավասարումը.

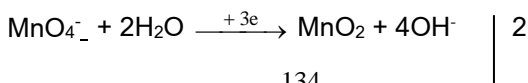
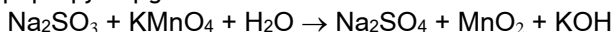


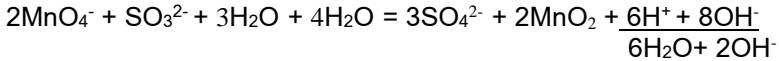
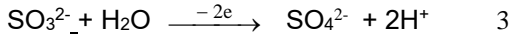
բ. Հիմնային միջավայրում տեղի ունեցող ռեակցիաների դեպքում գործակիցներն ընտրում ենք OH^- իոնների և H_2O մոլեկուլների օգնությամբ: OH^- իոնները գրվում են հավասարման այն մասում, որտեղ կա թթվածնի պակաս, որը լրացվում է OH^- -ի հաշվին՝ առաջացնելով ջուր: Այդ պատճառով յուրաքանչյուր պակասող թթվածնի ատոմին վերցվում է կրկնակի OH^- իոն: Առաջացած H_2O -ը գրվում է հավասարման հակառակ կողմում:



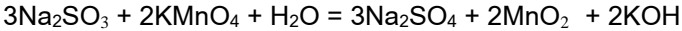
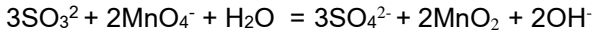
գ. Չեզոք միջավայրում ընթացող ռեակցիաների դեպքում գործակիցները ընտրում ենք միայն H_2O մոլեկուլների օգնությամբ: Ջուրը միշտ գրվում է կիսառեակցիաների հավասարումների ձախ կողմում: Օքսիդիչ իոնը իր թթվածնի ավելցուկը կապում է ջրի H^+ իոնների հաշվին, առաջացնելով OH^- իոններ, այդ պատճառով յուրաքանչյուր ավելցուկ թթվածնի ատոմին վերցվում է մեկական H_2O մոլեկուլ: Վերականգնման կիսառեակցիայում առաջացած OH^- իոնները միշտ գրվում են հավասարման աջ մասում:

Վերականգնիչ իոնը իր թթվածնի պակասը լրացնում է ջրի թթվածնի հաշվին, առաջացնելով H^+ իոններ, այդ պատճառով յուրաքանչյուր պակասող թթվածնի ատոմին վերցվում է մեկական H_2O մոլեկուլ: Օքսիդացման կիսառեակցիայում առաջացած H^+ իոնները միշտ գրվում են հավասարման աջ մասում: Միջավայրի ռեակցիան կախված է երկու կիսառեակցիաների ժամանակ առաջացած H^+ և OH^- իոնների քանակական հարաբերությունից:



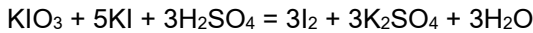
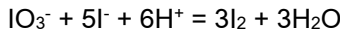
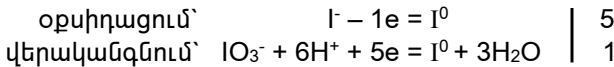
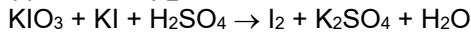


Կրճատելուց հետո՝



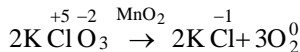
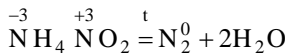
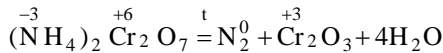
8.9.3. Օվ (Red-Ox) ռեակցիաների տեսակները

ա. միջնուլեկուլային - օքսիդիչ և վերականգնիչ են հանդիսանում տարբեր մուլեկուլների ատոմները:



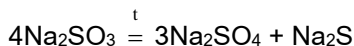
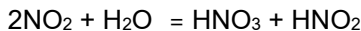
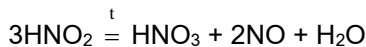
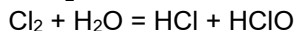
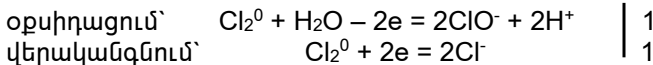
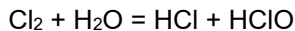
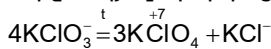
Այս տեսակին են պատկանում նաև վերևում բերված բոլոր օրինակները:

բ. ներմուլեկուլային - փոխվում են նույն մուլեկուլի տարբեր ատոմների օքսիդացման աստիճանները.



գ. դիսպրոպորցիայի (ինքնաօքսիդացման-ինքնավերականգրման)

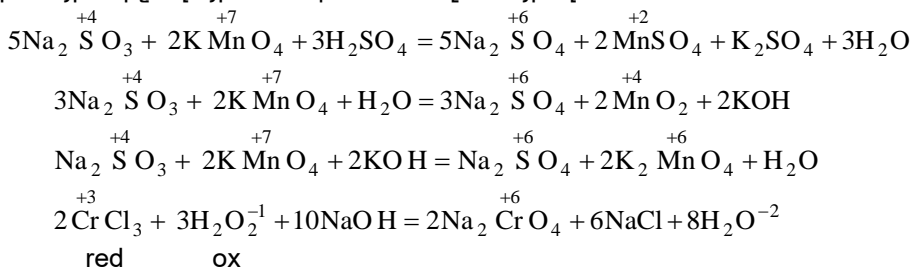
- միաժամանակ և՛ փոքրանում, և՛ մեծանում է նույն տարրի ատոմների օքսիդացման աստիճանը. այդպիսի ռեակցիաներ տալիս են այն ատոմները, որոնք մուլեկուլում ունեն միջանկյալ օքսիդացման աստիճան՝



8.9.4. Միջավայրի ազդեցությունը Օժ (Red-Ox) ռեակցիայի ընթացքի վրա

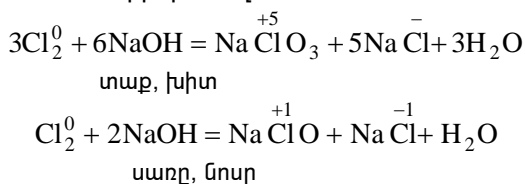
Միջավայրից կախված, միևնույն նյութերի միջև ընթացող Red-Ox պրոցեսների բնույթը կարող է լինել տարբեր: Հայտնի է, որ KMnO_4 ուժեղ օքսիդիչ է, սակայն ամենաբարձր օքսիդիչ ակտիվություն MnO_4^- իոնները ցուցաբերում են ծծմբաթթվական միջավայրում վերականգնվելով մինչև Mn^{2+} : Չեզոք միջավայրում MnO_4^- օքսիդիչ հատկությունը ավելի թույլ է՝ վերականգնվում է մինչև MnO_2 , իսկ հիմնային միջավայրում ամենաթույլն է՝ վերականգնվում է մինչև MnO_4^{2-} : Դա բացատրվում է նրանով, որ H^+ իոնները թուլացնում են $\text{Mn}-\text{O}$ կապը և հեշտացնում վերականգնիչի ազդեցությունը: Չեզոք միջավայրում MnO_4^- անիոնների դեֆորմացիան զգալիորեն քիչ է, քանի որ H_2O մոլեկուլների բևեռացնող հատկությունը անհամեմատ թույլ է, քան H^+ իոններիինը: OH^- իոնները ընդհակառակը, որոշ չափով ամրացնում են $\text{Mn}-\text{O}$ կապը:

Թթվային միջավայրում թթվածնի ատոմները միանում են H^+ իոններին առաջացնելով ջուր, իսկ չեզոք միջավայրում ջրի մոլեկուլների հետ առաջանում են OH^- իոններ: Սովորաբար թթվային միջավայր ստեղծում են ծծմբական թթվով, քանի որ ազոտական թթուն ցուցաբերում է օքսիդիչ, աղաթուն՝ վերականգնիչ հատկություն, իսկ հիմնային միջավայր՝ KOH կամ NaOH լուծույթով:



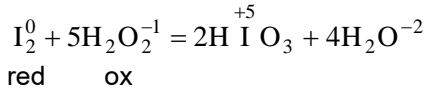
Պրոցեսի ընթացքի վրա կարող է ազդեցություն ունենալ ոչ միայն միջավայրը, այլև թթվի կամ հիմքի կոնցենտրացիան և ջերմաստիճանը:

Օրինակ, հիմնային միջավայրում քլորի դիսպրոպորցիայի ռեակցիան ընթանում է տարբեր ձևով՝

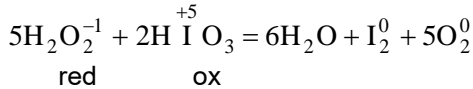


Որոշ դեպքերում փոխելով միջավայրը, կարելի է նույնիսկ փոխել պրոցեսի ուղղությունը:

Օրինակ, ուժեղ թթվային միջավայրում H_2O_2 -ը օքսիդացնում է յոդը՝



Իսկ թույլ թթվային միջավայրում H_2O_2 -ը վերականգնում է յոդական թթուն՝



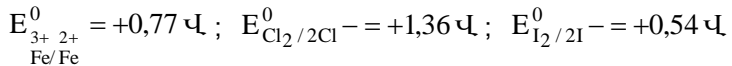
8.9.5. ՕԿ (Red-Ox) ռեակցիաների ուղղությունը

Օքսիդա-վերականգնիչ համակարգը կազմված է Red-Ox երկու զույգից՝

$A_{\text{red}} + B_{\text{ox}} \rightleftharpoons A_{\text{ox}} + B_{\text{red}}$: Երբ միմյանց հետ փոխազդում են ուժեղ օքսիդիչը և ուժեղ վերականգնիչը, ապա ռեակցիան գործնականորեն ընթանում է մինչև վերջ: Եթե օքսիդիչը և վերականգնիչը ակտիվությամբ քիչ են տարբերվում, ապա ռեակցիայի ուղղությունը որոշվում է ըստ Գիբսի էներգիայի (ΔG) արժեքի:

Red-Ox ռեակցիան ինքնաբերաբար ընթանում է այն ուղղությամբ, որի դեպքում էլեկտրոդային ավելի բարձր պոտենցիալով զույգի օքսիդացված ձևը կատարում է օքսիդիչի դեր, իսկ ավելի ցածր պոտենցիալով զույգի վերականգնված ձևը կատարում է վերականգնիչի դեր:

Օրինակ 9. Օգտվելով հետևյալ տվյալներից՝



որոշել, ի՞նչ ռեակցիաներ տեղի կունենան երկաթի միացությունների և նշված հալոգենների միջև:

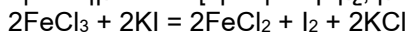
Լուծում. $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0$ – պոտենցիալը մեծ է, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ պոտենցիալից,

նշանակում է Cl_2 -ը կհանդիսանա օքսիդիչ, իսկ Fe^{2+} վերականգնիչ՝

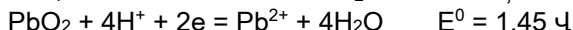
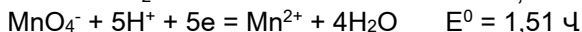
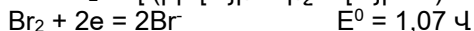


$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$ – պոտենցիալը փոքր է $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ պոտենցիալից, որի

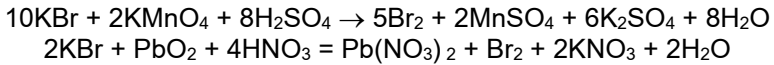
պատճառով I⁻ կհանդիսանա վերականգնիչ, իսկ Fe^{3+} օքսիդիչ՝



Օրինակ 10. Կարելի է արդյո՞ք օքսիդացնել KBr -ը պերմանգանատի լուծույթով կամ PbO_2 -ով (թթվային միջավայրում)՝



Լուծում. Երկուսն էլ կարող են օքսիդացնել KBr, քանի որ ունեն ավելի բարձր պոտենցիալ՝



Նշված սկզբունքը ճիշտ է այն դեպքերի համար, երբ ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները զգալիորեն տարբերվում են, իսկ այն դեպքերում երբ նրանց արժեքները մոտ են, ռեակցիայի ուղղությունը կարող է փոխվել կախված ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիայից, այսինքն $\frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$ արժեքից: Ընդ որում, ռեակցիայի ընթացքում

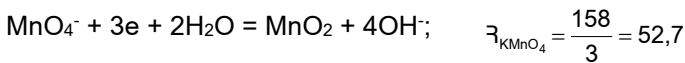
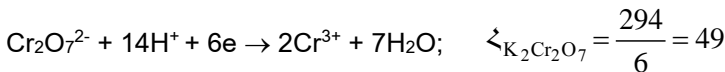
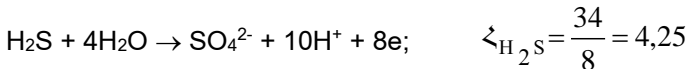
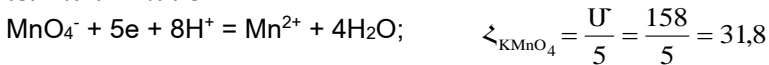
Ելանյութերի կոնցենտրացիան փոքրանում է, իսկ վերջնանյութերինը՝ մեծանում: Դա բերում է էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքի փոփոխության՝ օքսիդիչի էլեկտրոդային պոտենցիալը փոքրանում է, իսկ վերականգնիչի էլեկտրոդային պոտենցիալը մեծանում: Երբ երկու պոտենցիալների արժեքները հավասարվում են ռեակցիան ավարտվում է՝ հաստատվում է դինամիկ հավասարակշռություն:

Օքսիդիչի և վերականգնիչի համարժեքը հաշվում են ելնելով էլեկտրոնների այն թվից, որն ընդունում է օքսիդիչի մեկ մոլեկուլը կամ կորցնում վերականգնիչի մեկ մոլեկուլը՝

$$z = \frac{U}{n}$$

որտեղ՝ z - նյութի համարժեքը, U - օքսիդիչի կամ վերականգնիչի մոլային զանգվածը, n - մեկ մոլեկուլի կողմից ընդունած կամ կորցրած էլեկտրոնների թիվը:

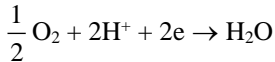
Բանաձևից հետևում է, որ z -ն հաստատուն թիվ չէ և կախված է ռեակցիայի բնույթից:



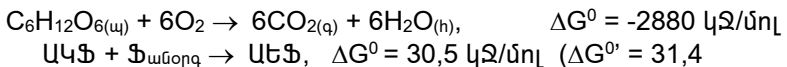
8.9.6. ՕԿ պրոցեսների կենսաբանական դերը

Օրգանական նյութերի (ածխաջրեր, ճարպեր, ամինաթթուներ) ֆերմենտային օքսիդացման ռեակցիաները կենդանի օրգանիզմում կատարվող կարևորագույն ռեակցիաներից են: Այդ ռեակցիաների արդյունքում օրգանիզմը ստանում է մեծ քանակությամբ էներգիա: Հասուն օրգանիզմին անհրաժեշտ էներգիայի մոտ 90%-ը ապահովվում է հյուսվածքներում ածխաջրերի և ճարպերի օքսիդացումից անջատված էներգիայի հաշվին: Մնացած 10%-ը ստացվում է ամինաթթուների օքսիդացումից:

Կենսաբանական օքսիդացումը ընթանում է բարդ մեխանիզմներով, բազմաթիվ ֆերմենտների մասնակցությամբ: Օքսիդացումը կատարվում է միտոքոնդրիաներում: Օրգանական սուբստրատներից ինտերմեդիատներից էլեկտրոններն անցնում են թթվածին, վերականգնելով վերջինիս մինչև ջուր.



Էլեկտրոնների փոխանցումը կատարվում է մի շարք հաջորդական փուլերով: Աստիճանաբար՝ մի ինտերմեդիատից մյուսին փոխանցվելիս, էլեկտրոնները կորցնում են ազատ էներգիան: Շնչառական շղթայում թթվածինն փոխանցված յուրաքանչյուր գույգ էլեկտրոնի հաշվին սինթեզվում է երեք մոլեկուլ ԱԵՖ: Մինչև թթվածին երկու էլեկտրոնի տեղափոխման ժամանակ անջատված ազատ էներգիան կազմում է 220 կՋ/մոլ: Հայտնի է, որ մեկ մոլեկուլ ԱԵՖ սինթեզի համար ստանդարտ պայմաններում ծախսվում է 30,5 կՋ: Այստեղից, պարզ է դառնում, որ էլեկտրոնների մեկ գույգի տեղափոխման ժամանակ անջատված էներգիայի մեծ մասը կուտակվում է ԱԵՖ –ում: Հասկանալի է դառնում նաև, վերականգնիչից մինչև թթվածին էլեկտրոնների բազմափուլ տեղափոխման անհրաժեշտությունը: Էլեկտրոնների գույգի տեղափոխման ժամանակ անջատված մեծաքանակ ջերմությունը (220 կՋ) տրոհվում է բաժինների, դրանից մեծանում է էներգիայի արդյունավետ օգտագործման հնարավորությունը: Գլյուկոզի օքսիդացման էներգետիկական բալանսը այսպիսին է. յուրաքանչյուր մոլեկուլ գլյուկոզի օքսիդացումից շնչառական շղթա է փոխանցվում 12 գույգ էլեկտրոն, ընդհանուր առմամբ անջատելով 12 · 220 = 2640 կՋ էներգիա: Քանի որ գլյուկոզի այրման ռեակցիայի արդյունքում անջատվում է 2880 կՋ/մոլ էներգիա, նշանակում է գլյուկոզի օքսիդացման ազատ էներգիայի մեծ մասը ստացվում է շնչառական շղթայում ընթացող պրոցեսներից: Այս էներգիայի հաշվին սինթեզվում է 38 մոլ ԱԵՖ:



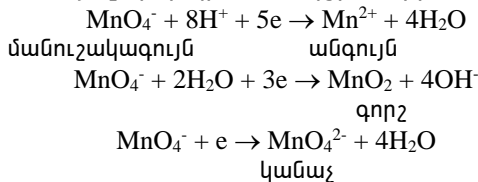
կՋ/մոլ)

Այս տվյալների հիման վրա կարելի է հաշվել գլուկոզի կենսաբանական օքսիդացման էֆեկտիվությունը (օ.գ.գ.),

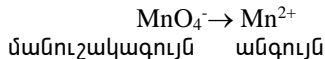
$$\eta = \frac{38 \cdot 31,4}{2880} \cdot 100\% = 42\%$$

8.9.7. Պերմանգանատներ

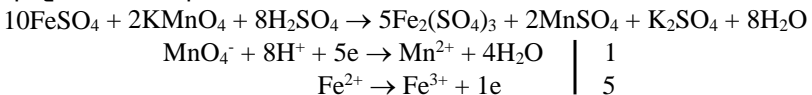
Պերմանգանատները ստանդարտ (հայտնի կոնցենտրացիայով) լուծույթ է հանդիսանում կալիումի պերմանգանատի KMnO_4 լուծույթը: Ինչպես նշվեց, կալիումի պերմանգանատի վերականգնումն ընթանում է ըստ հետևյալ երեք կիսառեակցիաների՝



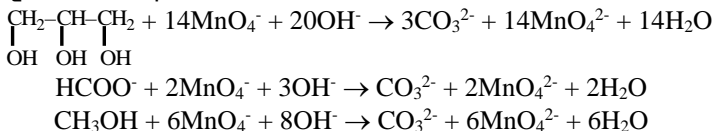
Թթվային միջավայրում MnO_4^- -ը վերականգնվում է մինչև Mn^{2+} և տիտրվող լուծույթը մնում է անգույն, քանի դեռ պարունակում է վերականգնիչ՝



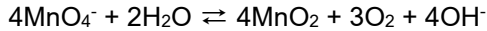
Համարժեք կետի հաստատումից հետո KMnO_4 -ի առաջին ավելցուկ կաթիլը տիտրվող լուծույթին հաղորդում է վարդագույն երանգ (կալիումի պերմանգանատի լուծույթները ունեն այնպիսի ինտենսիվ գունավորում, որ 0,02 Մ լուծույթի մեկ կաթիլը կարող է նկատելի գունավորել 100 մլ լուծույթը): Այսպիսով, ուժեղ թթվային միջավայրում պերմանգանատների տիտրման ինդիկատոր է հանդիսանում ինքը՝ ստանդարտ լուծույթը: Տիտրման այսպիսի եղանակը կոչվում է «առանց ինդիկատորային» եղանակ: Թթվային միջավայրում պերմանգանատների տիտրումը կիրառում են երկաթի հանքերում երկաթի (II) աղերի, ջրածնի պերօքսիդի կոնցենտրացիայի և այլն որոշման համար:



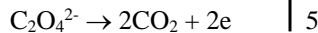
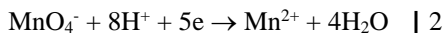
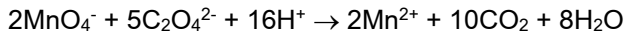
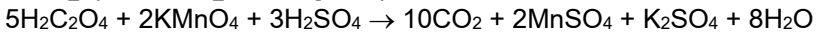
Հիմնային միջավայրում պերմանգանատների տիտրումը կիրառում են օրգանական նյութերի՝ գլիցերինի, մրջնաթթվի, մեթիլ սպիրտի և այլն որոշման համար.



Կալիումի պերմանգանատի լուծույթի կայունությունն ու պատրաստումը: Պերմանգանատները տիտրման համար օգտագործում են 0,02-0,05 Ն KMnO_4 –ի լուծույթ: KMnO_4 –ի կշռանքը լուծելով որոշակի կոնցենտրացիայի լուծույթ ստանալ հնարավոր չէ, որովհետև KMnO_4 –ի ռեակտիվը սովորաբար պարունակում է MnO_2 , որը կատալիզում է ջրի օքսիդացումը՝



Սա բերում է KMnO_4 –ի մի մասի ծախսի: Բացի դրանից թրած ջուրը կարող է պարունակել օրգանական նյութեր, որոնց օքսիդացման վրա ևս ծախսվում է KMnO_4 : Այս պատճառով հարմար է KMnO_4 –ի լուծույթը պատրաստել նախօրոք: Լուծույթը պատրաստելուց հետո այն անհրաժեշտ է տաքացնել (քայքայման ռեակցիան արագացնելու համար) և թողնել 8-10 օր, որպեսզի MnO_2 –ը նստի: MnO_2 –ի նստվածքը ֆիլտրելուց հետո ստացված լուծույթը պահում են մուգ շշերում, փոշուց և լույսից հեռու: Այս ձևով պատրաստված KMnO_4 –ի լուծույթի նորմալությունը որոշում են ըստ թրթնջկաթթվի՝ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կամ թրթնջկաթթվի նատրիումական աղի՝ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: Այս երկու նյութերն էլ կայուն միացություններ են և հնարավոր է պատրաստել նրանց ճիշտ տիտրված լուծույթներ: Կալիումի պերմանգանատով նրանք օքսիդացնում են քանակապես: KMnO_4 –ի և թրթնջկաթթվի միջև փոխազդեցությունն ընթանում է ըստ հավասարման՝



$$\chi_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126}{2} = 63$$

Մեկ լիտր 0,02 Ն թրթնջկաթթվի լուծույթ պատրաստելու համար պահանջվում է $63 \cdot 0,02 = 1,26$ գ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Մեկ լիտր 0,02 Ն KMnO_4 լուծույթի համար՝ $31,6 \cdot 0,02 = 0,632$ գ KMnO_4 : Կալիումի պերմանգանատի լուծույթի նորմալությունը և տիտրը որոշելու համար թրթնջկաթթվի ճիշտ կշռանքը տեղափոխում են 200 մլ տարողությանը կուլբի մեջ, ավելացնում 10-15 մլ նոսր (1:4) ծծմբական թթու, տաքացնում մինչև 70-80°C և դանդաղ խառնելով ավելացնում KMnO_4 –ի մոտավոր կոնցենտրացիայի լուծույթ մինչև բաց վարդագույն գունավորում, որը չպետք է անհետանա 1-2 րոպեի ընթացքում: Ըստ օքսիդացման համար ծախսված KMnO_4 –ի լուծույթի միլիլիտրերի որոշում են նրա ճիշտ կոնցենտրացիան:

Օրինակ 11. 0,252 գ թրթնջկաթթվի օքսիդացման համար ծախսվել է 20 մլ KMnO_4 լուծույթ: Որոշել KMnO_4 լուծույթի նորմալությունը և տիտրը:

Լուծում. 63 գ թրթնջկաթթու — 31,6 գ KMnO_4

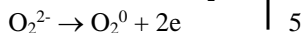
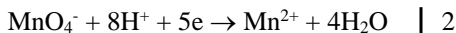
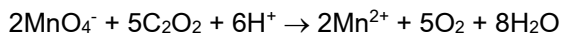
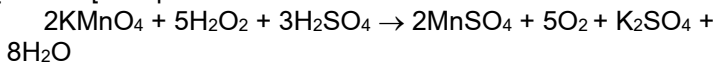
$$m_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,252 \text{ գ թրթնջկաթթու} \cdot x \text{ գ KMnO}_4}{\zeta_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,252 \cdot 31,6}{63} = 0,1264 \text{ գ}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,1264 \text{ գ}}{20 \text{ մլ}} = 0,00632 \text{ գ/մլ}$$

$$\nu_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,00632 \cdot 1000}{31,6} = 0,2 \text{ Ն}$$

8.9.8. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ 1. Ջրածնի պերօքսիդի (H₂O₂, U = 34) լուծույթի կոնցենտրացիայի որոշումը: Թթվային միջավայրում ռեակցիան ընթանում է ըստ հավասարման՝



Օքսիդացման կիսառեակցիայից հետևում է, որ

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{34}{2} = 17:$$

Արտադրվող ջրածնի պերօքսիդի լուծույթը խիտ է, այդ պատճառով տիտրումից առաջ այն նոսրացնում են ջրով: 1մլ արտադրական H₂O₂ տեղափոխում են 100 մլ տարողության չափիչ կոլբի մեջ, ավելացնում ջուր մինչև միշը և թափահարում: Ապա ստացված լուծույթից վերցնում են 20 մլ, տեղափոխում կոլբի մեջ, ավելացնում մոտ 3 մլ նոսր (1:4) ծծմբական թթու և տիտրում KMnO₄ ստանդարտ լուծույթով մինչև բաց վարդագույն:

Օրինակ 12. 1մլ արտադրական ջրածնի պերօքսիդը տեղափոխել են 100մլ չափիչ կոլբի մեջ և ջրով նոսրացրել մինչև միշը: 20 մլ նոսրացված լուծույթի տիտրման համար ծախսվել է 16մլ 0,02Ն KMnO₄ լուծույթ: Որոշել ջրածնի պերօքսիդի լուծույթի նորմալուբյունը.

Լուծում.
$$\nu_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{0,02 \cdot 10}{20} = 0,016 \text{ Ն}$$

$$T = \frac{0,016 \cdot 17}{1000} = 0,000272 \text{ գ/մլ}$$

Նշանակում է 100մլ նոսրացված լուծույթը կամ 1մլ չնոսրացրած ջրածնի պերօքսիդը պարունակում է 0,000272գ/մլ·100մլ=0.0272գ H₂O, 100 մլ արտադրական ջրածնի պերօքսիդը կպարունակի՝ 0,0272·100 = 2.72 գ H₂O₂:

Փորձ 2. Երկաթի (II) աղերի տիտրումը: Երկաթի (II) աղերը, օրինակ, երկաթարջասպը FeSO₄·7H₂O, օդի թթվածնով հեշտությամբ օքսիդանում են երկաթի (III) աղերի: Յաճախ անհրաժեշտ է լինում որոշել մաքուր երկաթի (II) սուլֆատի պարունակությունը արտադրական երկաթարջասպում: Երկաթի (II) աղերի որոշումը KMnO₄ -ի լուծույթով հիմնված է Fe²⁺ մինչև Fe³⁺ օքսիդացման վրա: Թթվային միջավայրում օքսիդացումն ընթանում է շատ արագ: Ռեակցիայի հավասարումը բերված է վերևում: Ըստ այդ հավասարման՝

$$\zeta_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{278}{1} = 278$$

Որոշման ընթացքը: 0,4 գ արտադրական երկաթարջասպը FeSO₄·7H₂O տեղափոխում են 100 մլ չափիչ կոլբի մեջ, ավելացնում 40-50 մլ թորած ջուր, թափահարում մինչև երկաթարջասպի լրիվ լուծվելը և ավելացնում 7-8 մլ նոսր (1:4) ծծմբական թթու: Դրանից հետո ավելացնում են ջուր մինչև միշր: Լուծույթը զգուշորեն խառնում են, նրանից վերցնում 20 մլ, տեղափոխում կոլբի մեջ, ավելացնում 10 մլ նոսր ծծմբական թթու և տիտրում KMnO₄ -ի ստանդարտ լուծույթով մինչև բաց վարդագույն: ,

Օրինակ. 13. 0,4 գ երկաթարջասպը լուծել են 100 մլ ջրում: Երկաթարջասպի 20 մլ լուծույթի տիտրման համար ծախսվել է 14,2 մլ 0,015 Ն KMnO₄ -ի լուծույթ: Որոշել երկաթարջասպի լուծույթի նորմալությունը:

Լուծում.
$$N_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,2 \cdot 0,015}{20} = 0,01065 \text{ Ն}$$

Յետևաբար վերցրած 0,4 գ կշռանքում (կամ 100 մլ լուծույթում) պարունակվում է՝

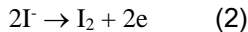
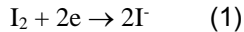
$$\frac{278 \cdot 0,01065}{10} = 0,296 \text{ գ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

որը տոկոսներով կազմում է՝

$$\frac{0,296 \cdot 100}{0,4} = 74 \%$$

8.9.9. Յոդոմետրիա

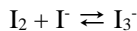
Այս մեթոդի հիմքում ընկած են երկու ռեակցիա՝



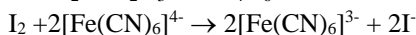
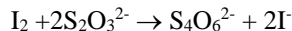
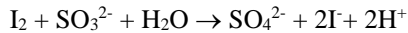
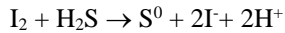
Առաջին ռեակցիայում յոդը հանդիսանում է օքսիդիչ վերականգնվելով մինչև I^- , իսկ երկրորդում՝ I^- իոնները օքսիդիչի ազդեցությամբ վերածվում են I_2 -ի: Այսպիսով, յոդոմետրիկ եղանակով կարելի է որոշել և՛ վերականգնիչները, և՛ օքսիդիչները:

Փորձ 3. Վերականգնիչի քանակական որոշումը յոդի լուծույթով:

Ուղղակի տիտրում: Բարձր մաքրության յոդը ստանում են թորումով և այդ ճանապարհով ստացված յոդը կարելի օգտագործել ստանդարտ լուծույթ պատրաստելու համար: Բյուրեղական յոդը ջրում գործնականորեն անլուծելի է, սակայն նրա լուծելիությունը էապես բարձրանում է կալիումի յոդիդի լուծույթում՝



Յոդը թույլ օքսիդիչ է, սակայն մի շարք միացությունների օքսիդացման համար կիրառելի՝



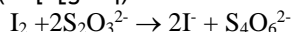
Բերված օրինակներում ինդիկատոր է ծառայում օսլայի սուսպենզիան: Տիտրման վերջնական կետը որոշում են ավելցուկ յոդի և օսլայի միջև կապույտ կոմպլեքսի առաջանալով: Յոդով ուղղակի տիտրումը սովորաբար կատարում են չեզոք կամ թթվային միջավայրում: Հիմնային միջավայրում՝ $pH > 11$ պայմաններում յոդը օքսիդանում է մինչև հիպոյոդիտ IO^- , որը անկայուն միացություն է և տրոհվում է յոդատ՝ IO_3^- և յոդիդ՝ I^- իոնների՝



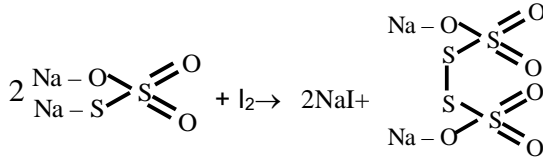
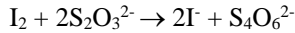
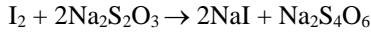
Այս միջանկյալ ռեակցիաների հետևանքով ճշտությունը նվազում է:

Փորձ 4. Օքսիդիչի քանակական որոշումը յոդով: Անուղղակի տիտրում:

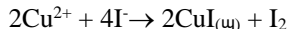
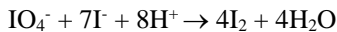
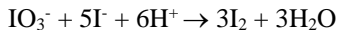
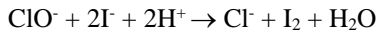
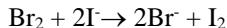
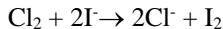
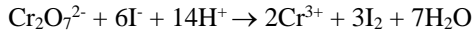
Յոդով անուղղակի տիտրման եղանակը հազվադեպ է կիրառվում օքսիդիչները քանակապես որոշելու համար: Այդ եղանակի հիմնական սխեման է՝



Օքսիդիչի քանակական որոշման համար նրա թթվեցրած լուծույթին ավելացնում են կալիում յոդիդի ավելցուկ քանակով լուծույթ: Օքսիդիչը KI –ի լուծույթից դուրս է մղում համարժեք քանակով ազատ յոդ: Անջատված յոդը տիտրում են մատրիոմի թիոսուլֆատի ստանդարտ լուծույթով:

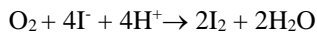


Ինդիկատոր է ծառայում օսլայի լուծույթը: Համարժեք կետը որոշում են կապույտ գույնի անհետացումով: Օսլան պետք է ավելացնել տիտրման վերջում, երբ յոդի մեծ մասը տիտրվել է: Եթե օսլան ավելացնում են տիտրման սկզբում, ազատ յոդը աղտորվում է օսլայի մակերեսին, դժվար է ռեակցիոն թիոսուլֆատի հետ, կապույտ գույնի անհետացումը լինում է դանդաղ և համարժեք կետի որոշումը հստակ չի լինում: Ստորև բերված են անուղղակի յոդոմետրիկ տիտրման օրինակներ:



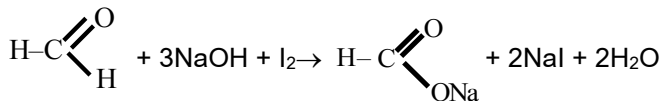
Անուղղակի յոդոմետրիկ տիտրման մեթոդը հատկապես լայն կիրառվում է Cl_2 , Br_2 , Cu^{2+} -ի քանակական որոշման համար:

Այս տիտրման ժամանակ հաճախ տեղի են ունենում սխալներ՝ թթու լուծույթներում օդի թթվածնով I^- -ի օքսիդացման հետևանքով՝



Յոդոմետրիկ որոշման օրինակներ:

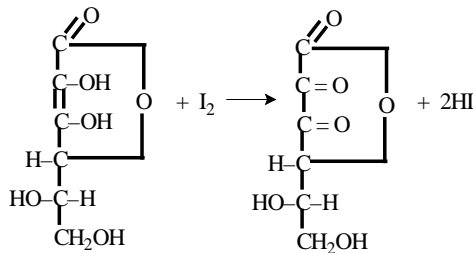
Փորձ 5. Մրջնալդեհիդի CH_2O քանակական որոշումը կատարում են անուղղակի տիտրման եղանակով.



Ռեակցիան ավարտվելուց հետո հիմքի ավելցուկը չեզոքացնում են թթվով և մնացած (ավելցուկ) յոդը տիտրում մատրիոմի

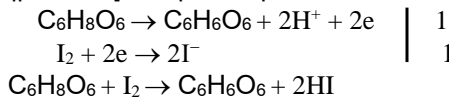
թիուսլֆատով: Գիտենալով ավելացված յոդի քանակը և նրա մնացորդը ռեակցիայից հետո, տարբերությամբ կարելի է որոշել յոդի այն քանակը, որը ծախսվել է ֆորմալդեհիդի օքսիդացման համար:

Փորձ 6. Ասկորբինաթթվի, $C_6H_8O_6$, քանակական որոշումը: Ասկորբինաթթուն (վիտամին C) պարունակվում է թարմ բանջարեղենում (կաղամբ, ճակնդեղ, կարտոֆիլ և այլն), մրգերում (կիտրոն, նարինջ և այլն), հատապտուղներում (մորի, սև հաղարջ), կաթում, հավկիթում: Ասկորբինաթթուն կարգավորում է օրգանիզմում օքսիդավերականգնման ռեակցիաները, բարձրացնում օրգանիզմի դիմադրողականությունը ինֆեկցիաների նկատմամբ: Ասկորբինաթթվի քանակական որոշումը հիմնված է յոդով նրա օքսիդացման ռեակցիայի վրա (առաջանում է դեհիդրված ձևը):



ասկորբինաթթու դեհիդրոասկորբինաթթու

Ռեակցիայի կիսահավասարումներն են՝



Ասկորբինաթթվի օքսիդացման կիսառեակցիաներից հետևում է, որ

$$\zeta_{C_6H_8O_6} = \frac{176}{2} = 88 \text{ գ/մոլ}$$

Որոշման ընթացքը: Կշռում են 1 գ ասկորբինաթթու: Կշռանքը քանակապես տեղափոխում են 100 մլ չափիչ կոլբի մեջ և լուծում թորած ջրում: Լուծույթի ծավալը հասցնում են մինչև միշը և կոլբը շուռ տալով մի քանի անգամ խառնում: Ստացված լուծույթից տիտրման համար պիպետով վերցնում են 10 մլ, այն լցնում են 50-100 մլ տարողության կոլբի մեջ, ավելացնում են 2 կաթիլ օսլայի 1 % լուծույթ և տիտրում են 0,1 Ն յոդի լուծույթով մինչև կայուն բաց կապույտ գույնի առաջացումը:

Օրինակ. 14. 10 մլ ասկորբինաթթվի լուծույթի տիտրման համար ծախսվել է 11,4 մլ 0,015 Ն յոդի լուծույթ:

$$\nu_{C_6H_8O_6} = \frac{11,4 \cdot 0,015}{10} = 0,0171 \text{ հ.մոլ/լ}; \quad \zeta_{C_6H_8O_6} = \frac{176}{2} = 88 \text{ գ/մոլ}$$

Ասկորբինաթթվի օքսիդացման կիսառեակցիայից հետևում է, որ

$$T = \frac{0,0171 \cdot 88}{1000} = 0,0015 \text{ գ/մլ}$$

10մլ լուծույթում կպարունակվի՝ $m = V \cdot T = 10\text{մլ} \cdot 0,0015 \text{ գ/մլ} = 0,015 \text{ գ}$:

100մլ լուծույթում կպարունակվի 0,15գ, հետևաբար լուծույթը 0,15% է:

9. Էլեկտրոքիմիա

Էլեկտրաքիմիան ուսումնասիրում է նյութի և էլեկտրական դաշտի փոխազդեցությամբ պայմանավորված քիմիական փոխարկումների օրինաչափությունները, և քիմիական (մաս կենսաբանական) ռեակցիաներին ուղեկցող էլեկտրական երևույթները:

Էլեկտրաքիմիական առաջին հետազոտությունները հյուսվածքների և օրգանների հետ կատարել է իտալացի ֆիզիոլոգ Գալվանին (1780), հայտնաբերելով պոտենցիալի թռիչք մետաղի և գորտի մկանի հայման տեղում:

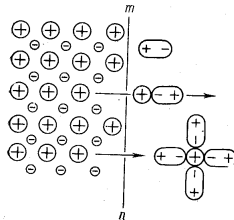
Կենդանի օրգանիզմում ընթացող օքսիդացնող փոխարկումներում մասնակցում են մի շարք նյութեր, որոնք ընդունակ են դարձելիորեն օքսիդանալ և վերականգնվել, ընդ որում այդ նյութերը տարբեր օքսիդավերականգնման պոտենցիալ ունեցող վերօքս զույգերի նման օժտված են օքսիդավերականգնման տարբեր ունակությամբ: Օրինակ՝ միտոքոնդրիումներում գործող տերմինալ օքսիդացման շղթայի կոֆերմենտները և ցիտոքրոմները մասնակցում են պրոտոնների և էլեկտրոնների տրանսպորտին դեպի թթվածին, ապահովելով ջրի առաջացումը:

Արդյունքում քիմիական էներգիան փոխակերպվում է էլեկտրականի՝ միտոքոնդրիալ թաղանթի վրա ծագած թաղանթային պոտենցիալի հաշվին սինթեզվում է ԱԵՖ:

Կենսաբանական համակարգերում ընթացող օքսիդավերականգնման պրոցեսների մեխանիզմները հասկանալու համար նպատակահարմար է քննարկել գալվանական էլեմենտի աշխատանքը, որում քիմիական էներգիան փոխարկվում է էլեկտրականի:

9.1. Էլեկտրոդային պոտենցիալ: Ներմատի հավասարումը

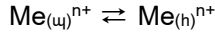
Մետաղը ջրի մեջ ընկղմելիս, ջրի բևեռացված մոլեկուլների ազդեցությամբ, մետաղի իոնները պոկվում են բյուրեղացանցից և անցնում հեղուկ ֆազ:



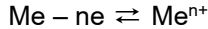
Նկ.9.1. Ջրում մակերեսորեն տեղաբաշխված կատիոնների հիդրատացումը (մետաղի մակերեսային լուծելիությունը): m - հեղուկ և պինդ ֆազերի բաժանման մակերես:

Արդյունքում մետաղը ձեռք է բերում որոշ բացասական լիցք էլեկտրոնների ավելցուկի հաշվին, իսկ մետաղին հարակից ջրի շերտը

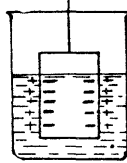
կատիոնների հաշվին լիցքավորվում է դրական (ճկ.9.2): Այս պրոցեսը դարձելի է.



Ուղիղ պրոցեսը համարժեք է օքսիդացմանը, իսկ հակառակը՝ վերականգնմանը: Հետևաբար՝ կարելի է գրել.



Մետաղ-ջուր բաժանման սահմանին գոյանում է կրկնակի էլեկտրական շերտ և ծագում է պոտենցիալի թռիչք, որի արժեքը կախված է մետաղի բյուրեղացանցի էներգիայից և մետաղի կատիոնների հիդրատացվելու ունակությունից:



Սկ.9.2. Մետաղ-հեղուկ սահմանին կրկնակի էլեկտրական շերտի առաջացումը (դիֆուզիոն շերտ)

Մետաղը սեփական աղի լուծույթում ընկղմելիս, կատիոնների տեղափոխումը լուծույթ արգելակվում է, լուծույթում եղած իոնների անցումը մետաղի բյուրեղացանցի բաղադրության մեջ արագանում է կախված լուծույթի կոնցենտրացիայից:

Եթե համակարգում գերակշռում է իոնների դեպի լուծույթ տեղափոխման պրոցեսը, ապա մետաղը ձեռք է բերում բացասական լիցք: Եթե գերակշռում է կատիոնների մետաղի վրա նստելու պրոցեսը, մետաղը ձեռք է բերում դրական լիցք: Երկու դեպքում էլ մետաղ-հեղուկ բաժանման սահմանին ծագում է պոտենցիալների տարբերություն, որը կոչվում է **էլեկտրոդային պոտենցիալ** (լատ. potentia -հնարավորություն, հզորություն): Էլեկտրոդային պրոցեսը գրվում է այսպես.



Հայտնի է, որ լիցքի դարձելի տեղափոխման էլեկտրական աշխատանքը հավասար է.

$$A_{\text{էլ.}} = nF\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

որտեղ n - իոնի լիցքը, φ - էլեկտրոդի պոտենցիալը (Վ), F - Ֆարադեյի թիվը: Թերմոդինամիկորեն դարձելի պայմաններում այն հավասար է ΔG : Դարձելի պրոցեսի քիմիական աշխատանքը հավասար է.

$$-\Delta G = A_{\text{max}}$$

Մետաղի իոնների տեղափոխման առավելագույն աշխատանքը հավասարակշռության պահին ($P = \text{const}$) կլինի.

$$\Delta G = -nF\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \quad (9.1.)$$

Ըստ քիմիական ռեակցիայի իզոթերմի (Գիբսի էներգիայի) հավասարման.

$$\Delta G = -2,3 RT \lg K + 2,3 RT \lg \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} \quad (9.2.)$$

որտեղ՝ R -ունիվերսալ գազային հաստատուն, T - ջերմաստիճան, K - տրված ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը, a_{Me} - մետաղի ակտիվությունը, $a_{Me^{n+}}$ - մետաղի իոնների ակտիվությունը լուծույթում:

Տեղադրելով (9.2) հավասարման մեջ ΔG -ի արժեքը 9.1-ից, կստացվի. $-n\phi F = -2,3 RT \lg K + 2,3 RT \lg \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}}$, որտեղից

$$\phi = \frac{2,3RT}{nF} \lg K - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} \quad (9.3.)$$

Հավասարակշռության հաստատունը՝ K -ն, տվյալ պայմաններում հաստատուն մեծություն է, հետևաբար հաստատուն է նաև $\frac{2,3RT}{nF} \lg K$ արտահայտությունը և հանդիսանում է էլեկտրոդի էլեկտրաքիմիական բնութագիրը: Այն նշանակելով ϕ^0 , կստանանք հետևյալ արտահայտությունը.

$$\frac{2,3RT}{nF} \lg K = \phi^0 \quad (9.4.)$$

Քանի որ մետաղի ակտիվությունն ընդունվում է հավասար միավորի ($a_{Me} = 1$), ապա (9.3.) հավասարումը ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$\phi = \phi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}} \quad (9.5.)$$

(9.5.) հավասարումը կոչվում է **Ներնստի հավասարում**:

(9.5.)-ից երևում է, որ էլեկտրոդային պոտենցիալի արժեքը կախված է ջերմաստիճանից, մետաղի բնույթից, լուծույթում մետաղի իոնների ակտիվությունից (կոնցենտրացիայից) և դրանց լիցքից:

298K-ում $\frac{2,3RT}{F}$ արտահայտության արժեքը հավասար է 0,059 և

Ներնստի հավասարումը կլինի.

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (9.6.)$$

Այժմ պարզենք ϕ^0 -ի ֆիզիկական իմաստը: Ներնստի հավասարումից հետևում է, որ $a_{Me^{n+}}=1$ արժեքի դեպքում $\frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$

արտահայտությունը հավասարվում է զրոյի, հետևաբար.

$$\phi = \phi^0 \quad (9.7.)$$

ϕ^0 -ն կոչվում է ստանդարտ (նորմալ) պոտենցիալ:

Էլեկտրոդային պոտենցիալի բացարձակ արժեքը չափել հնարավոր չէ: Հնարավոր է չափել միայն պոտենցիալների տարբերությունը: Այդ նպատակով հետազոտվող էլեկտրոդը շղթա է մտցվում համեմատիչ էլեկտրոդի հետ, որի պոտենցիալը հայտնի է և հաստատուն և չափվում է շղթայի էլեկտրաշարժ ուժը, այսինքն էլեկտրոդի պոտենցիալի հարաբերական արժեքը: Ներմատի առաջարկով որպես համեմատիչ էլեկտրոդ վերցվում է ստանդարտ ջրածնական էլեկտրոդը, որի ստանդարտ պոտենցիալը պայմանականորեն ընդունվում է հավասար գրոյի:

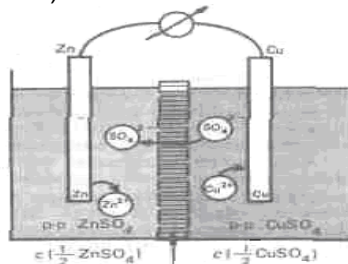
Դասավորելով մետաղները էլեկտրոդային պոտենցիալների աճման կարգով, ստանում ենք մետաղների լարվածության էլեկտրաքիմիական շարքը (հավելված, աղյուսակ 4)։

9.2. Գալվանական էլեմենտ, էլեկտրաշարժ ուժ

Գալվանական էլեմենտ է կոչվում այնպիսի սարքը, որում քիմիական ռեակցիայի էներգիան անմիջականորեն փոխարկվում է էլեկտրական էներգիայի:

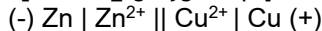
Գալվանական էլեմենտը կազմվում է երկու էլեկտրոդից, որոնք միացվում են արտաքին հաղորդիչով, իսկ էլեկտրոլիտների լուծույթները շփման մեջ են դրվում միմյանց հետ:

Որպես գալվանական էլեմենտի օրինակ, քննարկենք Դանիել-Յակոբիի էլեմենտը (նկ. 9.3.):

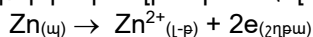


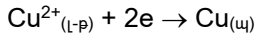
Նկ. 9.3. Դանիել-Յակոբիի էլեմենտը

Այն կազմված է ցինկի և պղնձի էլեկտրոդներից, որոնք ընկղմված են համապատասխանաբար $ZnSO_4$ և $CuSO_4$ –ի լուծույթների մեջ: Սխեմատիկորեն այդ էլեմենտը ցույց է տրվում հետևյալ կերպ.



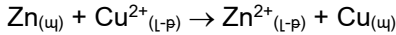
Ցինկի էլեկտրոդը հաղորդալարով պղնձի էլեկտրոդին միացնելիս, էլեկտրոնները ցինկի էլեկտրոդից հոսում են դեպի պղնձի էլեկտրոդ և արտաքին շղթայում առաջացնում հոսանք, որը կարելի է չափել գալվանոմետրի օգնությամբ: Պղնձի վրա տեղափոխված էլեկտրոնները լիքքաթափվում են լուծույթից պղնձի վրա մտած Cu^{2+} իոնների: Ցինկե էլեկտրոդը կատարում է անոդի դեր՝ նրա վրա գնում է օքսիդացում, իսկ պղնձի էլեկտրոդը՝ կատոդի դեր՝ նրա վրա գնում է վերականգնում:





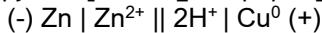
Ցինկե էլեկտրոդի բաժնում ստեղծվում է Zn^{2+} -ի ավելցուկ, իսկ Cu^{2+} -ի բաժնում Cu^{2+} -ի պակաս: Ստեղծված էլեկտրական դաշտում դրական իոնները շարժվում են անոդային տարածքից կատոդային տարածք, իսկ բացասական իոնները հակառակ ուղղությամբ և ներքին շղթան փակվում է:

Գունարային ռեակցիայի հավասարումն է.

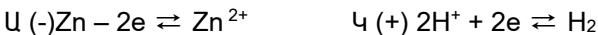


Գալվանական էլեմենտը կաշխատի այնքան ժամանակ, մինչև ցինկի էլեկտրոդը լրիվ լուծվի, այսինքն վերածվի Zn^{2+} իոնների:

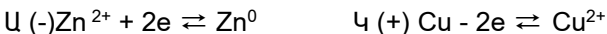
Գալվանական էլեմենտը ըստ ուղղության դարձելի է, եթե դարձելի են անոդային և կատոդային պրոցեսները, և արտաքինից հակառակ ուղղությամբ էլշու կիրառելիս, որի արժեքը մեծ է էլեմենտի էլշուից, դրանց ուղղությունները փոխվում են հակառակի: Օրինակ, Դանիել-Յակոբիի էլեմենտը: Երբ էլեկտրոդային պրոցեսներից գոնե մեկն անդարձելի է ըստ ուղղության, էլեմենտը անդարձելի է: Օրինակ.



էլեմենտի աշխատանքի ժամանակ.



Արտաքինից էլշու կիրառելիս.



Ըստ ուղղության դարձելի կամ անդարձելի գալվանական էլեմենտը կարող է աշխատել թերմոդինամիկորեն դարձելի կամ անդարձելի պայմաններում: Էլեկտրական հոսանք տվող գալվանական էլեմենտը թերմոդինամիկորեն անդարձելի է: Երբ այդ հոսանքը անչափելի փոքր է (անվերջ փոքր), էլեմենտը թերմոդինամիկորեն դարձելի է: **Պոտենցիալների առավելագույն տարբերությունը, որը ծագում է թերմոդինամիկորեն դարձելի գալվանական էլեմենտում, բոլոր ֆազերի բաժանման սահմաններում կոչվում է էլշու:** Այն որոշվում է իբրև այդ պոտենցիալների հանրահաշվական գումար.

$$E = \varphi_{\text{ox}} - \varphi_{\text{red}}$$

Ցանկացած գալվանական էլեմենտի էլշուն որոշվում է նաև էլեկտրոդային պոտենցիալների տարբերությամբ.

$$E = \varphi_{\text{red}_1} - \varphi_{\text{red}_2} \quad (\varphi_{\text{red}_1} > \varphi_{\text{red}_2}) \quad (9.8.)$$

Դանիել-Յակոբիի էլեմենտի էլշուն հավասար կլինի.

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (9.9.)$$

Օգտվելով Ներնստի հավասարումից (9.6.) էլշուի հաշվարկը կարելի է ներկայացնել.

$$E_x = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} - \left(\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{Zn^{2+}} \right) = \quad (9.10.)$$

$$= \varphi_{Cu}^0 - \varphi_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \left(\lg a_{Cu^{2+}} - \lg a_{Zn^{2+}} \right)$$

Քանի որ $E^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0$, ապա (9.10.) բանաձևը ներկայացվում է.

$$E_x = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (9.11.)$$

կամ
$$E_x = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (9.12.)$$

Նոսր լուծույթների դեպքում ակտիվությունները կարելի է փոխարինել կոնցենտրացիաներով.

$$E_x = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} \quad (9.13.)$$

Ներմաստի հավասարումը ցանկացած գալվանական էլեմենտի համար.

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg \eta \quad (9.14.)$$

որտեղ, $E^0 = \frac{2,3RT}{nF} \lg K$, η - վերջնանյութերի և սկզբնանյութերի ակտիվությունների (կոնցենտրացիաների) հարաբերությունն է՝ համապատասխան ցուցիչներով:

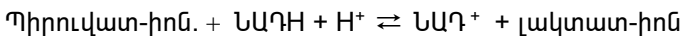
Օրինակ 1. Որոշել Դանիել-Յակոբիի էլեմենտի էլշուն, որում Zn^{2+} և Cu^{2+} իոնների կոնցենտրացիաները համապատասխանաբար հավասար են 0,1 և 0,2մոլ/լ: $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ Վ, $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$ Վ

Լուծում.

$$E_x = +0,34 - (0,76) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,2} = 1,1 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 2 = 1,1 + \frac{0,059}{2} \cdot 0,3 =$$

$$= 1,1 + 0,00885 = 1,10885 \text{ Վ}$$

Օրինակ 2. Լակտատդեհիդրոգենազ ֆերմենտը կատալիզում է հետևյալ դարձելի ռեացիան



Որոշել, քանի՞ էլեկտրոն է տեղափոխվում վերականգնիչից օքսիդիչին: Հաշվել ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը 298 K-ում: $E^0 = 0,135$:

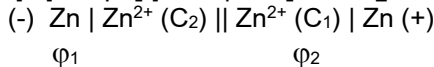
Լուծում. $\text{ՆԱԴH} + \text{H}^+ - 2e \rightarrow \text{ՆԱԴ}^+ + 2\text{H}^+$, $n = 2$:

$$E^0 = \frac{2,3RT}{nF} \lg K = \frac{0,059}{2} \lg K$$

$$0,135 = \frac{0,059}{2} \lg K; \lg K = 4,57; K = 3,7 \cdot 10^4$$

9.3. Կոնցենտրացիոն շղթաներ

Հայտնի են գալվանական էլեմենտներ, որոնցում էլեկտրական էներգիան ստացվում է լուծույթների կոնցենտրացիաների տարբերության հաշվին, ընդ որում լուծույթների մեջ ընկղմվում են միևնույն մետաղի թիթեղներ: Այդպիսի գալվանական էլեմենտները կոչվում են կոնցենտրացիոն։ Որպես օրինակ, քննարկենք $ZnSO_4$ -ի տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթների մեջ ընկղմված երկու ցինկի էլեկտրոդներից կազմված գալվանական էլեմենտը.



որտեղ, C_1 և C_2 - էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիաներն են, ընդ որում $C_1 > C_2$: Քանի որ թիթեղները նույն մետաղից են պատրաստված, ապա նույնն են նաև E^0 - երը (E^0_{Zn}): Բարձր կոնցենտրացիայով (C_1) լուծույթ ընկղմված էլեկտրոդը կլիցքավորվի դրական, իսկ փոքր կոնցենտրացիայով (C_2) լուծույթում գտնվող էլեկտրոդը՝ բացասական:

Ըստ 9.5 և 9.8 բանաձևերի, էլեմենտի էլշուն կհավասարվի.

$$E_x = \varphi_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_1 - \left(\varphi_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_2 \right) = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (9.15.)$$

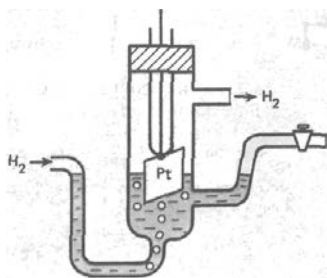
Օրինակ 3. Հաշվել ցինկի կոնցենտրացիոն էլեմենտի էլշուն, եթե $C_1 = 1 \text{մոլ/լ}$ և $C_2 = 0,01 \text{մոլ/լ}$:

Լուծում.
$$E_x = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = \frac{0,059}{2} \lg 100 = \frac{0,059}{2} \cdot 2 = 0,059 \text{ Վ}$$

9.4. Համեմատիչ էլեկտրոդներ

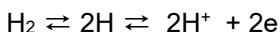
Ինչպես արդեն նշվել է, տարբեր էլեկտրոդների պոտենցիալները որոշվում են ստանդարտ ջրածնային էլեկտրոդի նկատմամբ: Բացի ջրածնային էլեկտրոդից, էլեկտրաքիմիայում լայնորեն կիրառվում են նաև այլ համեմատիչ էլեկտրոդներ, օրինակ՝ կալումելային և արծաթաքլորային էլեկտրոդներ, որոնք օժտված են հաստատուն և լավ վերարտադրելի պոտենցիալով:

Ջրածնային էլեկտրոդ: Ջրածնային էլեկտրոդը ներկայացնում է (նկ.9.4) սպունգանման պլատինով պատված պլատինե թիթեղ, որը հագեցված է գազային ջրածնով և ընկղմված է թթվի ջրային լուծույթի մեջ:



Սկ. 9.4. Ջրածնային էլեկտրոդ

Պլատինում լուծված ջրածինը մասամբ տրոհվում է պրոտոնների և էլեկտրոնների.



Այս պրոցեսների հետևանքով պլատինի և լուծույթի բաժանման սահմանում առաջանում է կրկնակի էլեկտրական շերտ, որը պայմանավորում է պոտենցիալի թռիչքը: Պոտենցիալի մեծությունը կախված է լուծույթում ջրածնի իոնների ակտիվությունից, ջրածնի ճնշումից և ջերմաստիճանից: Ըստ Ներնստի բանաձևի.

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}} \quad (9.16.)$$

որտեղ, a_{H^+} - ջրածնի իոնների ակտիվությունն է, մոլ/լ,

P_{H_2} - գազային ջրածնի ճնշումը:

Ջրածնային էլեկտրոդը կոչվում է *ստանդարտ (նորմալ)*, եթե

$$a_{\text{H}^+} = 1 \text{ մոլ/լ}, P_{\text{H}_2} = 101 \text{ կՊա}, T = 298\text{K}:$$

Ստանդարտ ջրածնային էլեկտրոդի ստանդարտ պոտենցիալը պայմանականորեն ընդունված է հավասար զրոյի ($\varphi^0 = 0$): Քանի որ $P_{\text{H}_2} =$

1 մթ, $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ մոլ/լ}$, ստանում ենք.

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \quad (9.17.)$$

Ջրածնի իոնների այլ ակտիվությունների դեպքում, երբ $P = 1 \text{ մթ.}$, $T = 298\text{K}$, Ներնստի բանաձևը ստանում է հետևյալ տեսքը.

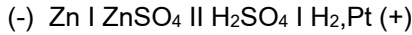
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (9.18.)$$

Չափի առնելով, որ $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH} \quad (9.19.)$$

Էլեկտրոդային պոտենցիալները որոշելու համար կազմում են գալվանական էլեմենտ հետազոտվող և ստանդարտ ջրածնային էլեկտրոդ-

ներից: Որպես օրինակ, քննարկենք ցինկ-ջրածնային զալվանական էլեմենտը.



$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 1, a_{\text{H}^+} = 1, P_{\text{H}_2} = 101 \text{ կՊա}$$

էլեմենտի ստանդարտ էլշուն հավասար է.

$$E^0 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

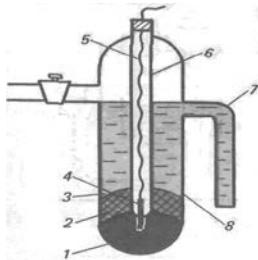
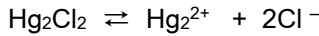
Քանի որ $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, ապա չափված էլշուն հավասար է ցինկի էլեկտրոդի պոտենցիալին.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -E^0 = -0,76 \text{ Վ}$$

Նույն ձևով կարելի է չափել պղնձի էլեկտրոդի պոտենցիալը.

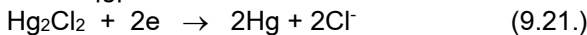
$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ Վ}$$

Կալոմելային էլեկտրոդ: Կալոմելային էլեկտրոդը ներկայացնում է անոթ, որի հատակին լցված է լավ մաքրված սնդիկ: Վերջինս ծածկված է կալոմելի Hg_2Cl_2 մածուկի շերտով (նկ. 9.5.): Մածուկի շերտի վրա լցված է կալիումի քլորիդի (KCl) լուծույթ: Սնդիկը շփվում է ապակե խողովակում գտնվող պլատինե լարի հետ, որով էլեկտրոդը միացվում է ուրիշ էլեկտրոդի հետ: Կալոմելը աննշան լուծվելով ջրում, տրոհվում է առաջացնելով Hg_2^{2+} և Cl^- իոններ.



նկ. 9.5. Կալոմելային էլեկտրոդ: 1-սնդիկ, 2- Hg_2Cl_2 մածուկի շերտ, 3-կալիումի քլորիդի լուծույթ, 4-պլատինե լար, 5-պղնձե հաղորդիչ, 6-ապակե խողովակ, 7-անոթ

Մետաղ - լուծույթ բաժանման սահմանին տեղի է ունենում օքսիդավերականգնման ռեակցիա.



Ըստ Ներնստի բանաձևի կալոմելային էլեկտրոդի պոտենցիալը հավասար է.

$$\varphi_{\text{կալոմել}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}] \quad (9.22.)$$

Կալոմելը ջրում դժվար լուծելի է: 298 K-ում նրա լուծելիության արտադրյալը (LU) հավասար է.

$$\text{LU} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = \text{const} \quad (9.23.)$$

9.23. հավասարումից հետևում է.

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{\text{LU}}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (9.24.)$$

Այս արտահայտությունը տեղավորելով 9.22. հավասարման մեջ, կստացվի.

$$\varphi_{\text{կալոմել}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\text{LU}}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (9.25.)$$

կամ
$$\varphi_{\text{կալոմել}} = \varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \text{LU} - 0,059 \lg [\text{Cl}^-] \quad (9.26.)$$

Միացնելով, տվյալ ջերմաստիճանում, հաստատուն մեծությունները՝ $\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0$ և $0,059 \lg \text{LU}$ և նշանակելով այն $\varphi_{\text{կալոմել}}$, կստացվի կալոմելային էլեկտրոդի պոտենցիալը

$$\varphi_{\text{կալոմել}} = \varphi_{\text{կալոմել}}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-] \quad (9.27.)$$

կամ
$$\varphi = \varphi_{\text{կալոմել}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (9.28.)$$

Այսպիսով, կալոմելային էլեկտրոդի պոտենցիալը կախված է քլորիդ իոնների կոնցենտրացիայից (ակտիվությունից):

KCl հազեցած լուծույթում $\varphi_{\text{կալոմել}} = 0,25\text{Վ}$, 1Մ լուծույթում՝ $0,286\text{Վ}$, $0,1\text{Մ}$ լուծույթում՝ $0,338\text{Վ}$:

Օրինակ 4. Գրել ցինկի և հազեցած կալոմելային էլեկտրոդներից կազմված զավանական էլեմենտի սխեման և որոշել ցինկի ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը, եթե էլեմենտի էլշուն հավասար է $1,01\text{Վ}$: $\varphi_{\text{կալոմել}} = 0,25\text{Վ}$:

Լուծում. (-) Zn | ZnSO₄ || KCl | KCl, Hg₂Cl₂ | Hg, Pt (+)

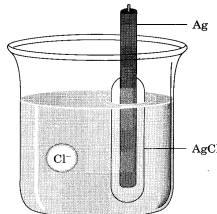
$$(a_{\text{Zn}^{2+}} = 1) \quad E = \varphi_{\text{կալոմել}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

որտեղից
$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{կալոմել}} - E, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,25 - 1,01 = -0,76 \text{ Վ}$$

Պատ. $-0,76 \text{ Վ}$:

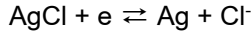
Քլոր-արծաթային էլեկտրոդ: Կենսաբանական հետազոտություններում մեծ մասամբ կիրառվում է քլոր-արծաթային էլեկտրոդը (նկ. 9.6.):

Այս էլեկտրոդը իրենից ներկայացնում է արծաթի քլորիդով պատված արծաթի լար, որն ընկղմված է կալիումի քլորիդով լցված անոթի մեջ:



Նկ. 9.6. արծաթ-արծաթքլորային էլեկտրոդ

Մետաղ - լուծույթ բաժանման սահմանին տեղի է ունենում օքսիդավերականգնման ռեակցիա.



Էլեկտրոդային պոտենցիալը կախված է քլորիդ իոնների կոնցենտրացիայից.

$$\varphi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{AgCl}}^0 - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (9.28.)$$

կամ
$$\varphi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{AgCl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

KCl հազեցած լուծույթում $\varphi_{\text{AgCl}} = 0,222\text{Վ}$, 1Մ լուծույթում 0,238Վ, 0,1Մ լուծույթում 0,29Վ:

Օրինակ 5. Գալվանական էլեմենտը կազմված է հազեցած արծաթ-քլորային և ստամոքսաիյութի մեջ ընկղմված ջրածնային էլեկտրոդից: Որոշել ստամոքսաիյութի pH-ը, եթե էլեմենտի էլշուն հավասար է 281մՎ:

Լուծում. Pt, H₂ (p = 101կՊա) | H⁺ (a_{H⁺} = 1) || KCl (հազեցած) AgCl | Ag
 $E_x = E_{\text{AgCl}} - E_{\text{H}_2}$, $E_{\text{H}_2} = E_{\text{AgCl}} - E_x$, $\varphi_{\text{AgCl}} = 0,222$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}$$

$$E_x = \varphi_{\text{AgCl}} - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$-0,059\text{pH} = 0,222 - 0,281$$

$$\text{pH} = \frac{0,222 - 0,281}{-0,059} = 1$$

Պատ. ստամոքսաիյութի pH-ը հավասար է 1-ի:

9.5. Որոշիչ էլեկտրոդներ

Տարբեր իոնների կոնցենտրացիան (ակտիվությունը) որոշելու համար գործնականում օգտագործում են գալվանական էլեմենտներ, կազմված երկու էլեկտրոդից՝ հայտնի պոտենցիալով համեմատիչ էլեկտրոդից և որոշիչ էլեկտրոդից, որի պոտենցիալը կախված է լուծույթում որոշվող իոնի կոնցենտրացիայից: Որոշիչ էլեկտրոդներին են պատկանում իոնսելեկտիվ և խիմիիդրոնային էլեկտրոդները:

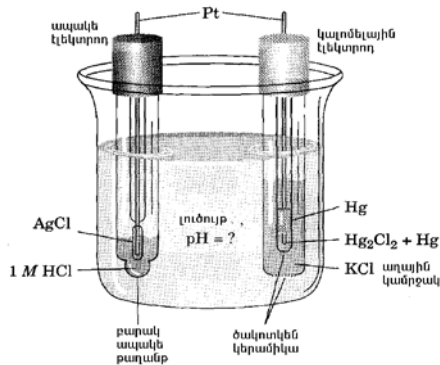
Իոնսելեկտիվ էլեկտրոդները ներկայացնում են էլեկտրաքիմիական համակարգեր, որոնք թաղանթի միջոցով բաժանված են երկու մասի: Թաղանթն ունի սելեկտիվ (ընտրողական) զգայնություն որոշակի տեսակի իոնների նկատմամբ: Արտաքին մասում գտնվում է հետազոտվող լուծույթը և արտաքին համեմատիչ էլեկտրոդը, ներքին մասում գտնվում է որոշվող իոնների հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթը և ներքին համեմատիչ էլեկտրոդը: Պոտենցիալի թռիչքը պայմանավորված է ոչ թե օքսիդավերականգնման ռեակցիայով, այլ թաղանթի և լուծույթի միջև իոնափոխանակությամբ: Թաղանթի նյութն ընտրվում է այնպես, որպեսզի այն փոխանակվի միայն լուծույթի

որոշակի տեսակի իոնների հետ: Այդ դեպքում թաղանթ-լուծույթ բաժանման սահմանին ծագած պոտենցիալը կախված կլինի միայն այդ տեսակի իոնների կոնցենտրացիայից:

Իոնսելեկտիվ էլեկտրոդների միջոցով որոշում են տարբեր իոնների (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , CN^- , Cl^- , NO_3^-) կոնցենտրացիան կենսաբանական հեղուկներում և նույնիսկ անմիջականորեն բջջի ներսում:

Կլինիկական հետազոտություններում լայնորեն կիրառվում են ֆերմենտներ պարունակող իոնսելեկտիվ էլեկտրոդներ: Հայտնի է, որ ֆերմենտներն ընտրողաբար կատալիզում են որոշակի սուբստրատի փոխարկումը: Գոյություն ունեն ֆերմենտային էլեկտրոդներ գլյուկոզի, ամտիբիոտիկների, հորմոնների, ամինաթթուների և այլ կենսաբանական նյութերի որոշման համար:

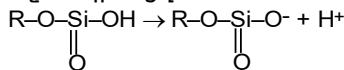
Իոնսելեկտիվ էլեկտրոդների տիպական օրինակ է ապակե էլեկտրոդը (նկ.9.7.): Տարբերում են ջրածնական և մետաղական ֆունկցիայով ապակե էլեկտրոդներ, որոնք համապատասխանաբար կիրառվում են H^+ -ի և որոշակի մետաղների կատիոնների կոնցենտրացիաների որոշման համար:



Նկ. 9.7. pH-մետր էլեկտրոդներ

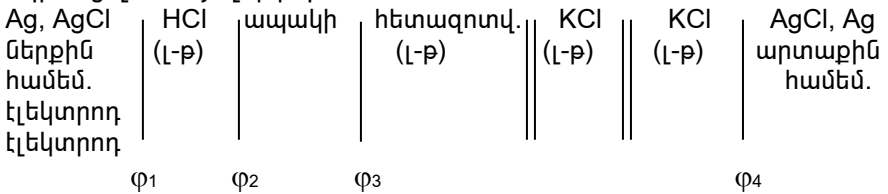
Ապակե էլեկտրոդ: Ապակե էլեկտրոդը ներկայացնում է ապակե խողովակ, որն ավարտվում է շատ բարակ պատեր ունեցող ապակե գնդով (նկ. 9.8):

Ապակու բաղադրության մեջ մտնող սիլիկատների հիդրոլիզի հետևանքով ապակու մակերեսին առաջանում է պոլիսիլիկաթթվի բարակ թաղանթ, որն աննշան դիսոցվում է.



$R-O-SiO_2^-$ անիոններն ապակու մակերեսին հաղորդում են բացասական լիցք, իսկ H^+ իոնները դրական են լիցքավորում ապակուն կից լուծույթի շերտը: Գնդի ներսում գտնվում է H^+ իոնների որոշակի կոնցենտրացիայով HCl-ի լուծույթ և ներքին համեմատիչ՝ քլորարծաթային էլեկտրոդ: Գունդն ընկղմում են հետազոտվող լուծույթի մեջ

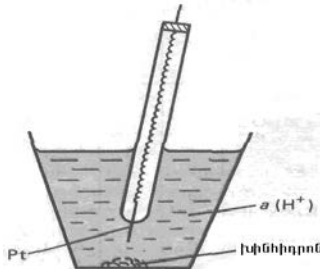
և կամրջակի միջոցով ապակե էլեկտրոդը միացնում արտաքին համեմատիչ էլեկտրոդին: Ստացված էլեկտրաքիմիական շղթան կարելի է գրանցել հետևյալ կերպ.



Այս շղթայի էլշուն որոշվում է $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4$ գումարով:

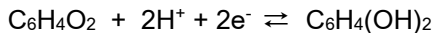
φ_1 , φ_2 , φ_4 պոտենցիալները հաստատուն են, հետևաբար, շղթայի էլշուն փոխվում է կախված φ_3 պոտենցիալից, որն էլ կախված է հետազոտվող լուծույթի pH-ից:

Խիմիոդրոնային էլեկտրոդ: Խիմիոդրոնային էլեկտրոդը պատկանում է էլեկտրոդների այն տեսակին, որոնց պոտենցիալը կախված է լուծույթի pH-ից: Ջրածնային էլեկտրոդից այն տարբերվում է կառուցվածքի պարզությամբ և աշխատանքի հեշտությամբ: Խիմիոդրոնային էլեկտրոդը ներկայացնում է հետազոտվող լուծույթի մեջ ընկղմված պլատինի լար: Հետազոտվող լուծույթում նախօրոք լուծում են ավելցուկով խիմիոդրոնի փոշի (նկ. 9.8):

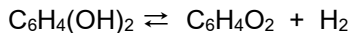


Նկ. 9.8. Խիմիոդրոնային էլեկտրոդ

Խիմիոդրոնը խինոնի և հիդրոխինոնի հավասարամուլային խառնուրդն է: Խիմիոդրոնը ջրում լուծելիս արագ հաստատվում է հավասարակշռության:



Օքսիդացված և վերականգնված ձևերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունը, և հետևաբար, նաև պոտենցիալը, կախված է լուծույթի pH-ից: Ենթադրվում է, որ էլեկտրոդի մակերեսին տեղի ունեցող ռեակցիայի հետևանքով անջատվում է գազային ջրածին, որը հագեցնում է պլատինը.



Խիմիոդրոնային էլեկտրոդի պոտենցիալը որոշվում է.

$$\varphi_{\text{juh}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} \quad (9.29.)$$

Քանի որ հազեցած լուծույթում $\frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$ հարաբերությունը հաստատուն է, ապա էլեկտրոդի պոտենցիալը կախված է միայն լուծույթի pH-ից.

$$\varphi_{\text{juh}} = \varphi^0_{\text{juh}} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = \varphi^0 - 0,059\text{pH} \quad (9.30.)$$

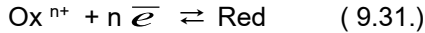
$\varphi_{\text{juh}} = 0,7 - 0,059\text{pH}$, որտեղ 0,7 –ը φ^0_{juh} –ի արժեքն է:

Խինհիդրոնային էլեկտրոդն օգտագործվում է $\text{pH} < 8$ լուծույթների դեպքում: $\text{pH} > 8$ հիմնային միջավայրում հիդրոլիզի հիստոլուն աճում է և $a_{\text{խն}} \neq a_{\text{հիդրոլիզ}}$:

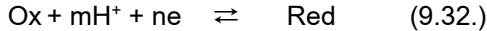
9.6. Օքսիդավերականգնման (Red-Ox) էլեկտրոդներ

Ցանկացած մետաղական էլեկտրոդ ռեդօքս համակարգ է, սակայն ռեդօքս կոչվում են այն էլեկտրոդները, որոնցում պոտենցիալ պայմանավորող ռեակցիան չի ուղեկցվում ֆազային անցումներով: Ըստ օքսիդավերականգնման պրոցեսի մեխանիզմի, տարբերում են.

1. պարզ Red-Ox համակարգեր, որոնցում պրոցեսն ընթանում է միայն էլեկտրոդների փոխանցումով.



2. բարդ Red-Ox համակարգեր, որոնցում պրոցեսին մասնակցում են ոչ միայն էլեկտրոդներ, այլև այլ մասնիկներ (պրոտոններ, OH^- իոններ, H_2O մոլեկուլներ): Օրինակ.



Red-Ox էլեկտրոդը կազմված է ինչ-որ իներտ մետաղից, որն ընկղմված է միևնույն նյութի օքսիդացված և վերականգնված ձևերը պարունակող լուծույթի մեջ:

Որպես իներտ մետաղ մեծ մասամբ կիրառվում է պլատինը: Իներտ մետաղը օքսիդավերականգնման պրոցեսին չի մասնակցում, այլ միայն փոխանցում է էլեկտրոդները վերականգնված ձևից օքսիդացված ձևին:

Red-Ox պոտենցիալի մեծությունը կախված է օքսիդավերականգնման համակարգի բնույթից, ջերմաստիճանից, օքսիդացված և վերականգնված ձևերի ակտիվություններից և որոշվում է Ներնստի հավասարումով: 9.31 և 9.32 համակարգերի համար Ներնստի հավասարումը համապատասխանաբար արտահայտվում է.

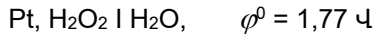
$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (9.33.)$$

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi^0_{\text{ox/red}} + \frac{mRT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Red}}} \quad (9.34.)$$

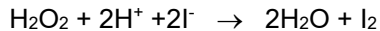
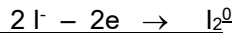
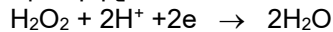
Հավասարումներից հետևում է՝ Red-Ox պոտենցիալը կախված է Red-Ox համակարգի բնույթից (այդ կախվածությունը պայմանավորված է φ^0 մեծությամբ), օքսիդացված և վերականգնված ձևերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունից և ջերմաստիճանից:

Տարբեր Red-Ox էլեկտրոդների ստանդարտ պոտենցիալները՝ $\varphi_{ox/red}^0$ տրված են հավելվածում (աղյուսակ 5): Ըստ այդ արժեքների որոշում են քիմիական ռեակցիաների ուղղությունը: Red-Ox համակարգը, որի պոտենցիալը մեծ է, հանդիսանում է օքսիդիչ փոքր պոտենցիալով համակարգի նկատմամբ:

Օրինակ 6. Որոշել ռեակցիայի ուղղությունը հետևյալ Red-Ox համակարգերի միջև.



Լուծում. Առաջին համակարգի ստանդարտ պոտենցիալն ավելի մեծ է, նշանակում է $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ համակարգը օքսիդիչ է, իսկ $\text{I}_2/2\text{I}^-$ համակարգը՝ վերականգնիչ:



Երկու Red-Ox էլեկտրոդներից կազմված շղթան կոչվում է Red-Ox շղթա, իսկ շղթայի էլեկտրաշարժ ուժը որոշվում է էլեկտրոդային պոտենցիալների տարբերությամբ՝ $E = \varphi_1 - \varphi_2$.

$$\varphi = \varphi_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{1Ox}}{a_{1Red}} - \left(\varphi_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{2Ox}}{a_{2Red}} \right) \quad (9.35.)$$

Կենսաբանական օքսիդավերականգնման պրոցեսներն ունեն շատ բարդ մեխանիզմ և ընթանում են բազմաթիվ ֆերմենտների մասնակցությամբ:

9.7. Թաղանթային պոտենցիալներ

Էլեկտրական պոտենցիալներ ծագում են տարբեր տեսակի կենսաթաղանթների վրա: Նյարդային և մկանային բջիջները կոչվում են գրգռվող, քանի որ նրանք կարող են էլեկտրական իմպուլսը հաղորդել իրենց թաղանթների միջով:

Քննարկենք թաղանթային պոտենցիալի ծագումը նյարդային բջիջ օրինակով: Նյարդային բջիջը կազմված է բջիջ մարմնից և 10^{-5} - 10^{-3} սմ տրամագծով էլուստից՝ աքսոնից: Բջիջը և աքսոնը շրջապատված են թաղանթով: Բջջի և աքսոնի պարունակության բաղադրությունը նույնն է.

իոններ	կոնցենտրացիաներ	
	բջջի ներսում, մՄ	բջջից դուրս, մՄ
K⁺	400	20
Na⁺	50	440

Cl ⁻	120	550
-----------------	-----	-----

Իոնների կոնցենտրացիաներն արտահայտվում են մV-ով:

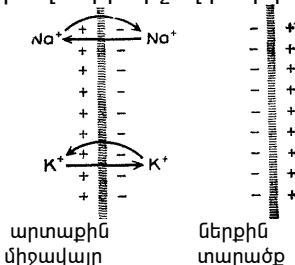
Թաղանթի երկու կողմերում իոնների կոնցենտրացիաների տարբերության հետևանքով հաստատվում է թաղանթային պոտենցիալ: Թաղանթի վրա պոտենցիալների տարբերությունը մեկ իոնի տեղափոխման դեպքում որոշվում է Ներնստի հավասարումով.

$$\varphi_x = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[X_{արտաքին}]}{[X_{ներքին}]} \quad (9.36.)$$

Եթե թափանցում են երկու իոն՝ Na⁺ և K⁺, ապա թաղանթային պոտենցիալը որոշվում է Գոլդմանի հավասարումով.

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{թաղանթ.}} &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_{արտ-ն} \cdot P_{K^+} + [Na^+]_{արտ-ն} \cdot P_{Na^+}}{[K^+]_{ներքին} \cdot P_{K^+} + [Na^+]_{ներքին} \cdot P_{Na^+}} = \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_{արտ-ն} \cdot \frac{P_{K^+}}{P_{Na^+}} + [Na^+]_{արտ-ն}}{[K^+]_{ներքին} \cdot \frac{P_{K^+}}{P_{Na^+}} + [Na^+]_{ներքին}} \end{aligned}$$

որտեղ, n = 1, P - թաղանթի միջով իոնի թափանցելիությունն է:



Նկ. 9.9. Տրանս-մեմբրանային պոտենցիալի ձևավորման սխեման: Ուղիղ սլաքներով ցույց է տրված իոնների ակտիվ տեղափոխումը, իսկ կոր սլաքներով՝ սովորական դիֆուզիան:

Նյարդային բջիջների թաղանթները համագիստ (չգրգռված) վիճակում մոտ 100 անգամ ավելի թափանցելի են K⁺ իոնների համար՝ Na⁺ իոնների համեմատությամբ: Ելնելով իոնների կոնցենտրացիաներից 310K (37°C), կստացվի.

$$\varphi_{\text{թաղանթ.}} = \frac{8,31 \text{ մոլ/} K \cdot 310K}{96500 \text{ կլ/մոլ}} \ln \frac{20 \cdot 100 + 440}{400 \cdot 100 + 50} \cong - 0,075 \text{ վ}$$

Հաշվարկներից հետևում է, որ բջջաթաղանթների ներքին և արտաքին մակերեսների պոտենցիալների տարբերությունը հավասար է - 75մ.վ:

Հանգստի վիճակում բջջաթաղանթները երկու անգամ ավելի թափանցելի են Cl⁻ իոնների համար՝ K⁺ իոնների համեմատությամբ: Սակայն Cl⁻ իոնները թաղանթային պոտենցիալի առաջացման համար ունեն երկրորդական դեր: Ի տարբերություն Na⁺ և K⁺ իոնների, Cl⁻ իոնները թաղանթի միջով չեն թափանցում կոնցենտրացիայի գրադիենտին հակառակ: Բացի դրանից, բջջաթաղանթների բացասական լիցքավորված ներքին մակերեսը վաճառում է անիոններին, ինչը բերում է Cl⁻ իոնների ցածր պարունակությանը բջջի ներսում: Այսպիսով, թաղանթային պոտենցիալը համարյա ամբողջությամբ որոշվում է K⁺ իոններով:

Նյարդային բջիջը գրգռելիս (էլեկտրականությամբ, քիմիական եղանակով կամ մեխանիկորեն), բջջաթաղանթը դառնում է ավելի թափանցելի Na⁺ իոնների համար՝ K⁺ իոնների համեմատությամբ:

$$P_{Na^+} / P_{K^+} \approx 12$$

Գրգռման պոտենցիալը կլինի.

$$E_{թաղանթ} = \frac{8,31 \times 10^{-5} \text{ Զ} \cdot 310 \text{ K}}{96500 \text{ Կ} / \text{մոլ}} \ln \frac{20 \cdot \frac{1}{12} + 440}{400 \cdot \frac{1}{12} + 50} \approx 0,05 \text{ Կ} = 50 \text{ մՎ}$$

Այսպիսով, կարճ ժամանակի ընթացքում (մոտ 10⁻⁴ վրկ) թաղանթային պոտենցիալը փոխվում է -75 մինչև +50մՎ: Այս փոփոխությունից անմիջապես հետո թաղանթը նորից դառնում է ավելի թափանցելի K⁺ իոնների համար: Հավասարակշռության վիճակում (Na⁺ իոնների ավելցուկը բջջից հեռանալուց հետո) թաղանթային պոտենցիալը ստանում է իր սկզբնական արժեքը: Թաղանթային պոտենցիալի այս արագ փոփոխությունը կոչվում է **գործողության պոտենցիալ**: Գործողության պոտենցիալը աքսոնով տարածվում է 30÷150 մ/վրկ արագությամբ: Բջջի գրգռված կետից գործողության պոտենցիալի հեռանալուց հետո, թաղանթը նույն կետում պատրաստ է լինում նոր գրգռման համար:

Գործողության պոտենցիալն աքսոնով փոխանցվում է մինչև սինապտիկ հանգույց: Ար/դյունքում, սինապտիկ ճեղքում անջատվում է նեյրոտրանսմիտերը՝ ացետիլխոլինը: Ացետիլխոլինի մոլեկուլները տեղաշարժվում են դեպի հետսինապտիկ թաղանթ և առաջ են բերում իոնների թափանցելիության փոփոխություն: Թաղանթների թափանցելիությունը K⁺ և Na⁺ իոնների նկատմամբ կտրուկ մեծանում է, որի հետևանքով Na⁺ իոնների հոսքը դեպի բջջի ներքը, իսկ K⁺ իոնների հոսքը հակառակ ուղղությամբ մեծանում է և գործողության պոտենցիալը ծագում է հարևան աքսոնում: Ի վերջո ացետիլխոլինը հիդրոլիզվում է ացետիլխոլինէսթերազ ֆերմենտով:

Նույն ձևով նյարդային բջիջներում ծագած գործողության պոտենցիալը կարող է փոխանցվել մկանային բջջին: Անհրաժեշտ է նշել, որ սրտի յուրաքանչյուր զարկին նախորդում է մեծ գործողության պոտենցիալի ծագում: Այդ գործողության պոտենցիալը ստեղծում է հոսանք, որը կարելի է գրանցել կրծքավանդակին տեղադրված էլեկտրոդների միջոցով: Ստացված գրանցումը կոչվում է էլեկտրակարդիոգրամ (ԷԿԳ) և մեծ նշանակություն ունի սրտի հիվանդությունների ախտորոշման համար:

9.8. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ 1. pH-ի չափումը պոտենցիոմետրիկ եղանակով

Աշխատանքի նպատակը. Պոտենցիոմետրիկ եղանակով որոշել տարբեր նյութերի ջրային լուծույթների pH - ը ապակյա էլեկտրոդով:

Սարքեր և անհրաժեշտ նյութեր. իոնոմեր, ապակյա և արծաթ-քլորային էլեկտրոդներ, քիմիական բաժակ 50սմ³ տարողությամբ, pH-ի հայտնի արժեքով բուֆերային լուծույթ, հետազոտվող լուծույթ:

Աշխատանքի էությունը. pH-ի որոշման համար կազմել գալվանական շղթա ապակյա և արծաթ-քլորային էլեկտրոդից: Գործիքի սանդղակը կալիբրում են հայտնի pH ունեցող բուֆերային լուծույթներով և կառուցում $\varphi = f(\text{pH})$ գրաֆիկը, որի օգնությամբ որոշվում է հետազոտվող լուծույթի pH-ը: Երբ իոնոմերի սանդղակը աստիճանավորված է ըստ pH-ի արժեքների, գրաֆիկը չի կառուցվում: Աշխատանքից առաջ գործիքը ստուգում են՝ օգտագործելով հայտվածի pH-ով բուֆերային լուծույթներ:

10. Կոորդինացիոն միացությունների քիմիա

10.1. Կոորդինացիոն (կոմպլեքս) միացություններ

Կոմպլեքս միացությունների կառուցվածքի և հատկությունների բազմազանությունը, ինչպես նաև հասարակ և կոմպլեքս միացությունների միջև ցայտուն սահմանի բացակայությունը դժվարացնում է միանշանակ սահմանել «կոմպլեքս միացություն» հասկացությունը: Ավելի գործնական է այն սահմանումը, որը կարևորում է կոմպլեքսների հատկությունները լուծույթում և դրանցում կենտրոնական ատոմի կամ իոնի առկայությունը (M կամ M^{n+}): Այն շրջապատված է նրա հետ ոչ իոնոգեն կապերով կապված ատոմներով, ատոմական խմբերով կամ մոլեկուլներով: Վերջիններս կոչվում են լիգանդներ: Լիգանդներն ունեն երկրաչափական կանոնավոր տարածական դասավորություն կենտրոնական ատոմի (կոմպլեքսազոյացնողի) շուրջը, այսինքն կոորդինացված են նրա կողմից: Այդ պատճառով, կոմպլեքս միացությունները հաճախ անվանում են կոորդինացիոն միացություններ, իսկ լիգանդների հետ կոմպլեքսազոյացնողի առաջացրած կապերի թիվը՝ կոորդինացիոն թիվ:

Կոմպլեքս միացությունների կառուցվածքը բացահայտել է շվեյցարացի գիտնական Ա. Վերները (1893թ.), որի տեսության հիմնադրույթներն ընկած են կոմպլեքսների կառուցվածքի մասին ժամանակակից պատկերացումների հիմքում: Ըստ Վերների տեսության.

1. բոլոր քիմիական միացությունները բաժանվում են երկու մեծ դասի՝ I կարգի և բարձրակարգ միացություններ:

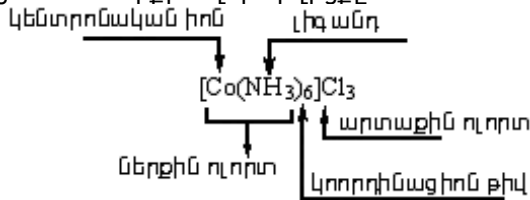
I կարգի միացությունների դասին են պատկանում պարզագույն, առաջին հերթին բինար (2 տարրերից բաղկացած) միացությունները, օրինակ՝ օքսիդները, հալիդները, ջրածնական միացությունները և այլն (CoCl_3 , NH_3 , H_2O , CoCl_2 , PtCl_2), երեք տարրերից բաղկացած միացությունները, որոնք սակայն կառուցված են նույն սկզբունքով, ինչ-որ բինար միացությունները, օրինակ՝ CSO , CCl_2Br_2 , MoO_2F_2 և այլն:

Բարձրակարգ միացությունները առաջանում են մի քանի I կարգի միացությունների զուգակցման արդյունքում: Այս դեպքում առաջանում են դոնոր-ակցեպտոր բնույթի լրացուցիչ քիմիական կապեր: Այդ միացությունների մեջ Վերներն առանձնացրեց կոմպլեքս միացությունները, որոնց հիմնական հատկությունը կայունությունն է ջրային լուծույթում: Օրինակ. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2$ և այլն:

2. Կոմպլեքս միացությունների առաջացման բուն փաստը բացատրելու համար Վերները մտցրեց հասկացություն հիմնական (գլխավոր) և հավելյալ (մնացորդային) վալենտականությունների մասին: Հիմնական վալենտականությունը համապատասխանում է տարրի սովորական վալենտականությանը, որի արտահայտման օրինաչափություններն արտացոլվում են պարբերական համակարգում: Դրանց հագեցման արդյունքում առաջանում են I կարգի

միացություններ, որոնց բաղադրությունն ու կառուցվածքը չեն հակասում վալենտականության միասնական տեսությանը: Հիմնական վալենտականությունը հագեցնելուց հետո, ատոմները կարող են ցուցաբերել հավելյալ վալենտականություն, որի հագեցման արդյունքում առաջանում են բարձրակարգ միացություններ: Հիմնական և հավելյալ վալենտականությունների միջև չկա սկզբունքային տարբերություն, երկուսն էլ արտահայտում են ատոմի քիմիական խնամակցությունը:

3. Վերների տեսության մեջ կենտրոնական տեղ է գրավում «կոորդինացում» հասկացությունը: Գլխավոր և հավելյալ վալենտային ուժերը գործում են տարածական բոլոր ուղղություններով, որի արդյունքում յուրաքանչյուր ատոմ ձգտում է իրեն հավասարաչափ շրջապատել այլ ատոմներով կամ ատոմական խմբերով: Այս երևույթը վերներն անվանեց կոորդինացում, որից բխում է կոմպլեքս միացության «կենտրոնամետ» կառուցվածքը: Կոմպլեքսագոյացնող ատոմը (իոնը) կոմպլեքս միացության մոլեկուլում գրավում է կենտրոնական դիրք (կենտրոնական ատոմ): Վերներն առաջարկեց կոմպլեքս միացությունում տարբերել երկու ոլորտ՝ ներքին և արտաքին (նկ.1): Ներքին կամ կոորդինացիոն ոլորտը կազմված է կենտրոնական ատոմից և նրա շուրջը կոորդինացված լիգանդներից: Այն օժտված է որոշակի կայունությամբ լուծույթում և հաճախ ունի լիցք, որը հավասար է կենտրոնական ատոմի և լիգանդների լիցքերի հանրահաշվական գումարին: Եթե այդ գումարը հավասար չէ զրոյի, առաջանում է իոն, որն իոնոգեն կապերով կապված է արտաքին ոլորտը կազմող իոնների հետ: Սրանք չեզոքացնում են ներքին ոլորտի լիցքը:



Նկ. 10.1.

Ներքին և արտաքին ոլորտների սահմանները ցույց են տրվում քառակուսի փակագծերով: Օրինակ՝ $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$:

Հայտնի են նաև կոմպլեքս միացություններ, որոնք արտաքին կոորդինացիոն ոլորտ չունեն, օրինակ $[Ni(CO)_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ և այլն:

Ըստ արտաքին ոլորտի իոնների որոշում են կոմպլեքս իոնի լիցքը, ըստ կոմպլեքս իոնի լիցքի՝ կենտրոնական ատոմի օքսիդացման աստիճանը:

Օրինակ 1. $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^+$ կոմպլեքս իոնում կոմպլեքսագոյացնողի՝ (Pt) լիցքը +4 է: Որոշել կոմպլեքս իոնի լիցքը:

Լուծում.

$$x = +4 + 0 \cdot 4 + 2(-1) = 2+$$

Յետևաբար՝ կոմպլեքս իոնը կատիոն է և լիցքը հավասար է 2+, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$

Օրինակ 2. Pd^{2+} -ը և Br^- լիգանդները առաջացրել են կոմպլեքս իոն՝ $[Pd(Br)_x]^{2-}$: Որոշել պալադիումի կոորդինացիոն թիվը:

Լուծում. Կենտրոնական ատոմի լիցքի և լիգանդների լիցքերի հանրահաշվական գումարը հավասար է կոմպլեքս իոնի լիցքին.

$$+2 + x \cdot (-1) = 2-; \quad x = 4$$

Յետևաբար կոմպլեքս իոնի բանաձևն է. $[PdBr_4]^{2-}$:

Օրինակ 3. Որոշել կոմպլեքսագոյացնողի օքսիդացման աստիճանը $Na_4[Fe(CN)_6]$ միացությունում:

Լուծում. Քանի որ արտաքին ոլորտում գտնվում են չորս Na^+ իոններ, ապա կոմպլեքս իոնի լիցքը 4- է, հետևաբար՝

$$x + (-1) \cdot 6 = 4-; \quad x = 2+$$

Օրինակ 4. Գրել կոմպլեքս միացության կոորդինացիոն բանաձևը, եթե այն կազմված է $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ կոմպլեքս իոնից, իսկ արտաքին ոլորտի իոններն են SO_4^{2-} :

Լուծում. Քանի որ մոլեկուլը պետք է լինի էլեկտրաչեզոք, բանաձևն է $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$:

4. Տեսության մեջ կարևոր տեղ է հատկացված 4-6 կոորդինացիոն թվով կոմպլեքսների տարածական (ստերեոքիմիական) կառուցվածքին, ներառյալ օպտիկականը:

Վերների տեսությունը չէր բացատրում կոմպլեքսների առաջացման մեխանիզմը, կապի բնույթը, նրանց բնորոշ գույնը, մագնիսական հատկությունները:

Կոմպլեքս միացությունների քիմիան հետագա զարգացում գտավ Ջ.Ս. Չուգանի, Ա. Ս. Գրինբերգի և այլոց աշխատանքներում:

Չուգանը ցույց տվեց, որ ցիկլերի առկայությունը կոմպլեքս միացությունների ներքին ոլորտում մեծացնում է նրանց կայունությունը: Ցիկլեր առաջանում են, երբ լիգանդը (մոլեկուլ կամ իոն) կենտրոնական ատոմին միանում է երկու և ավելի կապերով: Համաձայն Չուգանի ցիկլերի կանոնի, հինգ և վեց անդամանի ցիկլեր պարունակող կոմպլեքս միացություններն ամենակայունն են: Այսպիսով, ընտրելով համապատասխան լիգանդներ, կարելի է ստանալ կայուն կոմպլեքսներ, որոնք անհրաժեշտ են մետաղների անալիտիկ որոշման համար և բժշկության մեջ:

10.2. Կոմպլեքսների տարածական կառուցվածքը՝ կախված կոորդինացիոն թվից

Կոորդինացիոն թիվը կախված է կենտրոնական ատոմի և լիգանդների քիմիական բնույթից և չափսերից: Հայտնի են 2-ից մինչև 9 կոորդինացիոն թիվ, սակայն ավելի հաճախ հանդիպում են 2, 4 և 6:

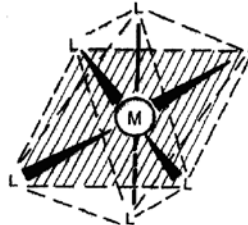
Կոորդինացիոն թիվ երկու: Հանդիպում է հիմնականում միալիցք իոնների Cu , Ag և Au , ինչպես նաև միալիցք Hg_2^{2+} իոնի մոտ: Այդպիսի

կոմպլեքսներն ունեն գծային կառուցվածք. $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$, $[\text{NC-Ag-CN}]^-$, $[\text{Cl-Au-Cl}]^-$:

Կոորդինացիոն թիվ չորս: Այս կոորդինացիոն թվով կոմպլեքսներին հատուկ է երկու երկրաչափական կառուցվածք՝ քառանիստ և քառակուսի: Քառանիստ (տետրաէդր) կոմպլեքսներ մեծ մասամբ առաջացնում են d-տարրերի կատիոնները: Հայտնի են բազմաթիվ օրինակներ. $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{ReO}_4]^-$ և այլն: Քառակուսի կոմպլեքսները, մասնավորապես հատուկ են Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ և I^{2+} :



Նկ. 10.2. հարթ քառակուսու կոնֆիգուրացիա քառանիստի կոնֆիգուրացիա
Կոորդինացիոն թիվ վեց: Կոորդինացիոն թվերից կարևորագույնն է: Գործնականորեն բոլոր այդպիսի կոմպլեքսներն առաջացնում են ութանիստ (օկտաէդր):



Նկ. 10.3. ութանիստի կոնֆիգուրացիա

Մնացած կոորդինացիոն թվերը՝ 7,8,9, հանդիպում են որոշ մեծ կատիոնների մոտ: Սրանց կոմպլեքսներն ունեն մի քանի երկրաչափական կառուցվածք, որոնք, առանձնապես չեն տարբերվում իրենց կայունությամբ:

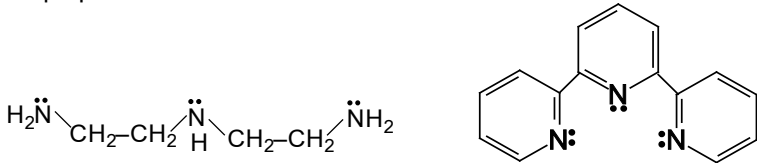
10.3. Լիգանդների տեսակները.

Լիգանդների մեծամասնությունը անիոններ կամ չեզոք մոլեկուլներ են, որոնք հանդիսանում են էլեկտրոնային զույգերի դոնորներ: Առավել հայտնի լիգանդներ են F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , OH^- , NH_3 , H_2O , CH_3OH և այլ օրգանական լիգանդներ:

Թվարկված կամ սրանց նման լիգանդները, որոնք կոմպլեքսագոյացնողին տրամադրում են մեկ էլեկտրոնային զույգ, կոչվում են **մոնոդենտանտային** (միատամ): 10.1-ում ներկայացված Pt^{2+} -ի կոմպլեքսները պարունակում են միայն մոնոդենտանտային լիգանդներ՝ Cl^- և NH_3 :

Քիմիական տարրեր: Կոմպլեքսագոյացնողի տրամադրում են երկու գույգ էլեկտրոն՝ էթիլենդիամին (en)՝ $\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, դիֆոս՝ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\ddot{\text{P}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, գլիմ՝ $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$, ագետիլագետոն՝ $\text{CH}_3\text{C}\ddot{\text{O}}\text{CH}_2\text{C}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$, ամինաթթու՝ $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$:

Պոլիդենտանտային լիգանդներ: Պոլիդենտանտային են կոչվում այն լիգանդները, որոնցում պարունակվող երկու կամ ավելի թվով ատոմները կարող են դոնորակցեպտորային կապեր առաջացնել միևնույն կոմպլեքսագոյացնողի հետ: Այդպիսին են տրի-, տետրա-, պենտա- և հեքսադենտանտային լիգանդները: Տրիդենտանտային լիգանդների օրինակներ են.



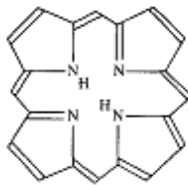
դիէթիլենտրիամին

Պոլիդենտանտային լիգանդները կարող են առաջացնել մեծ կայունությամբ օժտված ցիկլեր պարունակող կոմպլեքսներ, որոնք կոչվում են **խելատներ:**

Այս խմբին են պատկանում նաև կոմպլեքսոնները (ԷԴՏԱ, Տ-Բ) և կենսակոմպլեքսոնները, որոնցում ազոտի ատոմին միացած են մի քանի ալկիլկարբօքսիլային խմբեր:

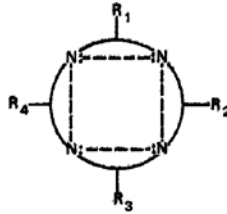
Խելատային լիգանդների առանձին դաս են կազմում մակրոցիկլիկ (լիգանդների դոնոր ատոմները ցիկլերի կազմում են, օրինակ՝ պորֆիրինները, կորինոիդները և այլն) և մակրոմոլեկուլային լիգանդները (պոլիմերային մոլեկուլներ, օրինակ՝ սպիտակուցներ, նուկլեինաթթուներ, որոնք մոտ դիտվում է պոլիկոդենսացում): Սրանք առաջացնում են ավելի կայուն կոմպլեքսներ, քան նույն դոնոր ատոմներով բաց շղթայով լիգանդները: Այս էֆեկտը տարբեր է խելատային էֆեկտից և կոչվում է **մակրոցիկլիկ էֆեկտ:**

Բնության մեջ տարածված են տետրադենտանտային մակրոցիկլերը՝ պորֆիրինները:



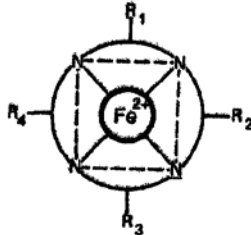
պորֆիրին

Տետրադենտատային մակրոցիկլը սխեմատիկորեն կարելի է ներկայացնել.



Նկ. 10.4.

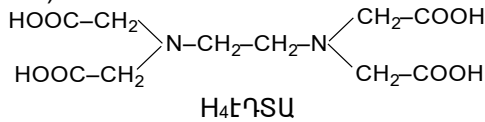
որտեղ աղեղները ազոտի ատոմները միացնող միատեսակ ածխաջրածնային շղթաներ են, իսկ R_1, R_2, R_3, R_4 տարբեր ածխաջրածնային ռադիկալներ: Ազոտի դոնոր ատոմները տեղավորված են քառակուսու անկյուններում: Պորֆիրինները և կորինոլոնները առաջացնում են ամուր կոմպլեքսներ տարբեր մետաղների կատիոնների հետ: Երբ կենտրոնական ատոմը Fe^{2+} -ն է, գոյանում է հեմոգլոբինի ակտիվ կենտրոնը.



Նկ. 10.5. Հեմոգլոբինի ակտիվ կենտրոն

Քլորոֆիլի, հեմոցիանինի մոլեկուլներում համապատասխանաբար կոմպլեքսագոյացնողն է՝ Mg^{2+}, Cu^{2+} :

Հեքսադենտատային լիգանդի օրինակ է էթիլենդիամինտետրաքաղախաթթուն (H_4E ՊՏԱ), որի ամիոնային ձևերն են $(H_2E$ ՊՏԱ) $^{2-}$, $(HE$ ՊՏԱ) $^{3-}$ կամ $(E$ ՊՏԱ) $^{4-}$:



10.4. Կոմպլեքս միացությունների անվանակարգը.

Ըստ միջազգային անվանակարգի, կոմպլեքս միացությունների անվանումները կազմվում են հետևյալ կանոնների հիման վրա.

Լիգանդների անվանումը: Ամիոնային լիգանդների անվանմանը ավելացնում են "n" վերջավորությունը.

CN ⁻ - ցիանո	O ²⁻ - օքսո	O ₂ ²⁻ - պերօքսո
F ⁻ - ֆտորո	Cl ⁻ - քլորո	OH ⁻ - հիդրօքսիդո
H ⁻ - հիդրիդո	CH ₃ COO ⁻ - ացետատո	

Որոշ լիզանդներ ունեն հատուկ անվանումներ.

NH_3 - ամին H_2O - աքվա CO - կարբոնիլ

NO - նիտրոզիլ N_2H_4 - հիդրազին

Օրգանական լիզանդները և ռադիկալները պահպանում են իրենց անվանումը.

CH_3 - մեթիլ C_6H_5 - ֆենիլ C_6H_6 - բենզոլ

Այլ լիզանդների մեծ մասը պահպանում են իրենց անվանումները.

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - միզանյութ

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ - պիրիդին

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ - տրիֆենիլֆոսֆին

N_2 և O_2 լիզանդները անվանում են ազոտ և թթվածին:

Անվանելիս՝ սկզբում թվարկում են լիզանդները և, ապա անվանում են կոմպլեքսագոյացողը: Չեզոք և կատիոնային կոմպլեքսներում կենտրոնական ատոմը ունի իր սովորական անվանումը (մայրենի լեզվով), որից հետո փակագծերում հռոմեական թվերով ցույց է տրվում օքսիդացման աստիճանը: Անիոնային կոմպլեքսներում կենտրոնական ատոմի լատինական անվանմանը ավելացվում է "ատ" վերջավորությունը (օրինակ, ֆերատ, կուպրատ):

Թվային նախածանցներ: Երկու կամ ավելի թվով միատեսակ լիզանդների առկայությունը ցույց է տրվում թվային նախածանցներով.

2 - դի, 3 - տրի, 4 - տետրա, 5 - պենտա,

6- հեքսա, 7- հեպտա, 8 - օկտա, 9 - նոնա և այլն:

Ստորև բերված են մի շարք կոմպլեքս միացությունների անվանումները՝

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ - տրիքլորոտրիամին կոբալտ (III)

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ - տետրամին պղնձի (II) սուլֆատ

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - հեքսաաքվաալյումինի քլորիդ

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ - ջրածնի տետրաքլորաուրատ (III)

$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ - նատրիումի տետրահիդրօքսոդիաքվաալյումինատ

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - կալիումի հեքսացիանոֆերատ (II)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - կալիումի հեքսացիանոֆերատ (III)

H_3O^+ - հիդրօքսոնիում

NH_4^+ - ամոնիում

PH_4^+ - ֆոսֆոնիում

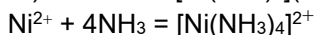
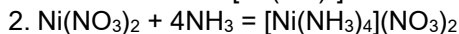
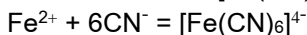
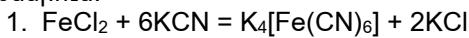
H_3S^+ - սուլֆոնիում

Օրինակ 5. Գրել նատրիումի դինիտրոդիսուլֆիտոդիամինկոբալտատ (III) –ի բանաձևը՝ $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_3)_2]$:

10.5. Կոմպլեքս միացությունների առաջացումը

Կոմպլեքս միացությունները կարող են առաջանալ.

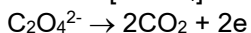
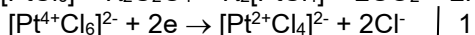
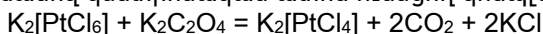
1. պարզ նյութերի փոխազդեցությունից, հատկապես մեծ նշանակություն ունեն կոմպլեքս միացությունների առաջացման ռեակցիաները ջրային լուծույթներում:



2. Կոմպլեքս միացություններից՝ լիգանդափոխանակային ռեակցիաներում.

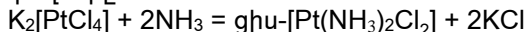


3. Վերօքս ռեակցիաներով, որոնք բնորոշ են փոփոխական օքսիդացման աստիճանով կենտրոնական ատոմ ունեցող կոմպլեքսներին.

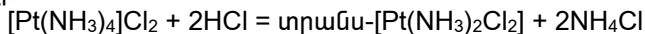


Խառը (տարբեր լիգանդներով) կոմպլեքս միացությունների սինթեզը քննարկենք պլատինի կոմպլեքսների օրինակով:

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ -ի կարմիր գույնի լուծույթը առանց տաքացման, անհրաժեշտ քանակով ամոնիակի հետ փոխազդելիս աստիճանաբար անջատվում են ցիտրոնադեղին ամոնիակապլատին(II) կոմպլեքսի վառ դեղին գույնի դժվարալուծ բյուրեղները.



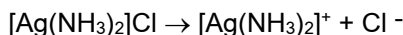
Նույն բաղադրության բաց դեղին գույնի տրանս-իզոմերը ստացվում է $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ -ի լուծույթը երկար ժամանակ աղաթթվի ավելցուկի հետ տաքացնելիս.



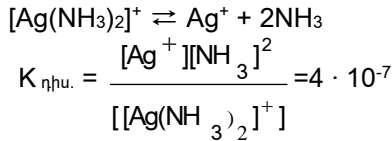
10.6. Կոմպլեքսների կայունությունը.

Կոմպլեքսների կայունությունը կախված է կենտրոնական ատոմի տարբեր խնամակցությունից լիգանդի նկատմամբ, նրա և լիգանդի լիցքի և շառավղի մեծությունից, լիգանդի հիմնայնությունից (լիգանդներն, իբրև էլեկտրոնային զույգի դոնորներ, Լյուիսի հիմքեր են), կոմպլեքսագոյացնողի հետ ցիկլեր առաջացնելու ընդունակությունից և այլն:

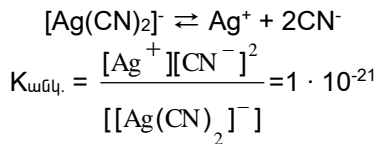
Կոմպլեքս իոնները ջրային լուծույթում բնութագրվում են տարբեր **կայունությամբ**: Կոմպլեքս իոնի դիսոցումը պետք է տարբերել կոմպլեքս միացության դիսոցումից: Կոմպլեքս միացությունը դիսոցվում է լրիվ և անդարձելի.



Ներկայացված կոմպլեքս միացության լուծույթը տալիս է Cl^- իոնի որակական ռեակցիան, բայց չի տալիս Ag^+ իոնի և NH_3 ռեակցիաները: Կոմպլեքս իոնները դիսոցվում են շատ քիչ: Դիսոցումը քանակապես բնութագրվում է հավասարակշռության հաստատունով.

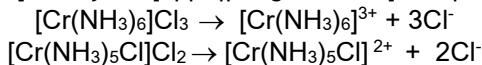


Դիսոցման հաստատունի մեծությունը բնութագրում է կոմպլեքս իոնի կայունությունը լուծույթում: Այն հաճախ անվանում են անկայունության հաստատուն: Որքան մեծ է $K_{\text{անկ.}}$ -ը, այնքան փոքր է կոմպլեքսի կայունությունը.



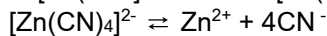
Օրինակ 6. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ աղի լուծույթի վրա արծաթի նիտրատի լուծույթ ավելացնելիս նստում է ամբողջ քլորը, իսկ $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ աղի լուծույթից նստում է ընդհանուր քլորի $2/3$ մասը: Գրել այդ աղերի կորդինացիոն բանաձևերը և տրված աղերի դիսոցման հավասարումը:

Լուծում: Քանի որ առաջին աղից Cl^- իոնները լրիվ են նստում, նշանակում է բոլոր իոնները գտնվում են արտաքին ոլորտում: Այդ աղի բանաձևն է՝ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: Երկրորդ աղից նստում են Cl^- իոնների միայն $2/3$ -ը, նշանակում է նրանցից $1/3$ -ը գտնվում է կոմպլեքս միացության ներքին ոլորտում, իսկ մնացածը՝ արտաքին ոլորտում: Աղի բանաձևն է. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$: Այս աղերի դիսոցման հավասարումներն են.



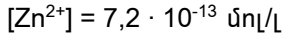
Օրինակ 7. Հաշվել ցինկի իոնի կոնցենտրացիան նատրիումի տետրացիանոցինկատի $0,3$ մոլ/լ լուծույթում, եթե լուծույթում ցիանիդ իոնների ավելցուկը հավասար է $0,01$ մոլ/լ: $K_{\text{անկ.}} = 2,4 \cdot 10^{-20}$:

Լուծում: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] \rightarrow 2\text{Na}^+ + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

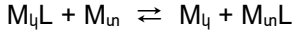


$$K_{\text{անկ.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}$$

$$2,4 \cdot 10^{-20} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot 0,01^4}{0,3}$$



Հայտնի է, որ Hg, Pb, Cd, Cr, Ni մետաղների միացությունները օրգանիզմի համար թունավոր (տոքսիկ) նյութեր են: Դա բացատրվում է նրանով, որ ծանր մետաղները ($M_{տ}$) փոխազդում են կենսաօրգանական կոմպլեքսների հետ: Այդպիսի փոխազդեցությունը կարելի է ներկայացնել հավասարումով.

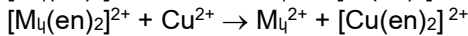
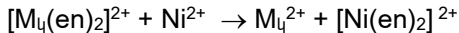


որտեղ M_4L - կենսազեն մետաղի (Fe, Zn, Cu, Co) կոմպլեքսն է կենսաօրգանական լիգանդի՝ L հետ (օրինակ պորֆիրին), $M_{տ}$ - ծանր մետաղի իոնը:

Եթե $M_{տ}L$ կոմպլեքսն ավելի կայուն է, քան M_4L կոմպլեքսը, հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի աջ և օրգանիզմում կուտակվում են $M_{տ}L$ միացություններ: Արդյունքում նորմալ կենսագործնությունը խախտվում է և սկսվում է տոքսիկոզ:

Էթիլենդիամինի (en) կոմպլեքսներից ամենակայունները Cu^{2+} և Ni^{2+} կատիոնների հետ առաջացած կոմպլեքսներն են (օրինակ,

$K_{ամ}[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} = 5 \cdot 10^{-19}$): Հետևաբար, Cu^{2+} և Ni^{2+} իոնները կարող են դուրս մղել Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} իոններին վերջիններիս կոմպլեքսներից.



որտեղ, $M_4 = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$:

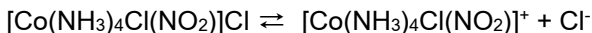
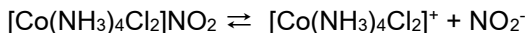
Ծանր մետաղներով թունավորումները բուժում են **անտիդոտների** միջոցով: Այդպես են կոչվում այն դեղամիջոցները, որոնց բաղադրության մեջ կա ծծումբ պարունակող լիգանդներ: Ծանր մետաղները ծծմբի հետ առաջացնում են բարձր կայունության կոմպլեքսներ:

Zn, Cd, Hg առաջացած թունավորումների ժամանակ, որպես անտիդոտ կիրառվում են նաև **կոմպլեքսոնները**՝ ԷԴՏԱ և նրա դինատրիումական աղը՝ $\text{Na}_2\text{ԷԴՏԱ}$ (Տրիլոն- Բ), (10.10.):

10.7. Կոմպլեքս միացությունների իզոմերիան

Կոորդինացիոն միացությունների բազմազանության պատճառներից մեկն իզոմերների գոյությունն է: Տարբերում են իզոմերիայի մի շարք տեսակներ:

Իոնական իզոմերիա: Այդպիսի իզոմերները տարբերվում են իոնների տարբեր բաշխումով ներքին և արտաքին ոլորտների միջև: Այլ խոսքով, լիգանդները և արտաքին ոլորտի իոնները փոխանակվում են, և դիսոցման ժամանակ առաջանում են տարբեր իոններ.



Իոնական իզոմերիայով է բացատրվում $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ բաղադրություն ունեցող երեք տարբեր միացությունների գոյությունը: Նրանցից մեկը՝ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ մանուշակագույն է և պահելիս ջուր չի կորցնում, և բոլոր Cl^- իոնները նստում են արծաթի իոնների ազդեցությամբ:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կանաչ կոմպլեքսը պահելից կորցնում է մեկ մոլեկուլ ջուր, իսկ արծաթի իոններով նստում է Cl^- իոնների միայն 2/3 մասը: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ կանաչ կոմպլեքսը նույնպես կորցնում է երկու մոլեկուլ ջուր և նստում է Cl^- իոնների միայն 1/3 մասը:

Կապային իզոմերիա, պայմանավորված կապման տեսակով: Որոշ լիգանդներ կոմպլեքսագոյացնողի հետ կարող են կապվել տարբեր ատոմների միջոցով: Օրինակ՝ NO_2^- լիգանդը կոմպլեքս ատոմի հետ կարող է կապվել կամ N-ի կամ O-ի միջոցով.

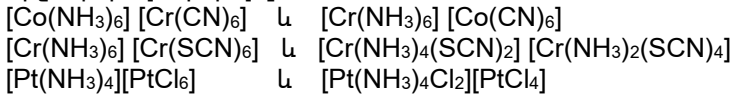


Գիտրո

Գիտրիտո

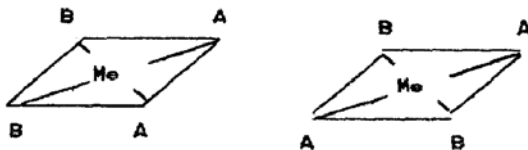
Այդպիսի իզոմերիա կարող է առաջացնել նաև SCN^- իոնը, որը մետաղի հետ կարող է միանալ ծծմբի կամ ազոտի ատոմի միջոցով:

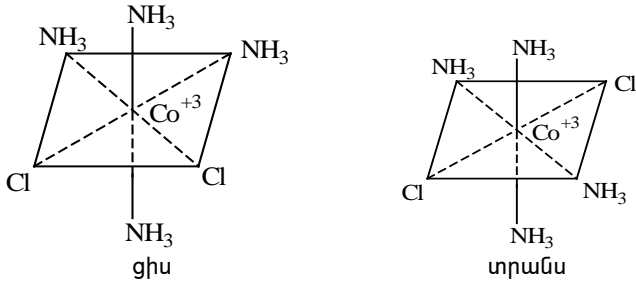
Կոորդինացման իզոմերիա: Դիտվում է այն միացություններում, որոնցում և՛ կատիոնը, և՛ անիոնը կոմպլեքս են, լիգանդների բաշխումը իոնների միջև կարող է փոխվել.



Սուլեկուլային իզոմերիա: Տարբերվում են ներքին և արտաքին ոլորտներում մոլեկուլների բաշխումով, որի արդյունքում փոխվում է լուծիչի մոլեկուլների կապի բնույթը, նրանց ֆունկցիան: Օրինակ՝ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ և $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ը հիդրատային (սուլվատային) իզոմերներ են:

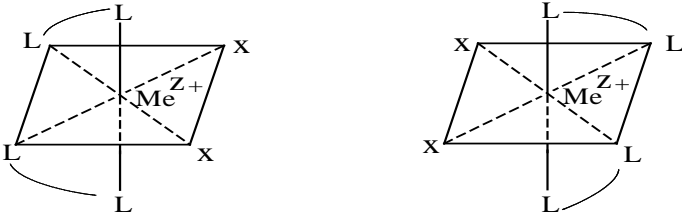
Երկրաչափական իզոմերիա: Դիտվում է չորս կոորդինացիոն թվով հարթ քառակուսու կոնֆիգուրացիայով կոմպլեքսների մոտ, որոնք պարունակում են երկուսից ոչ պակաս միատեսակ լիգանդներ (MA_2B_2): Ցիս-տրանս իզոմերների բացակայությունը MeA_2B_2 տիպի կոմպլեքսների մոտ վկայում է դրանց քառանիստային (տետրաէդր) կոնֆիգուրացիայի մասին: Ցիս-տրանս իզոմերիա դիտվում է նաև վեց կոորդինացիոն թվով օկտաէդրի կոնֆիգուրացիայով կոմպլեքսների մոտ, որոնք նույնպես ունեն երկուսից ոչ պակաս միատեսակ լիգանդներ (MeA_2B_2 և MeA_2B_4 տիպի կոմպլեքսներ)





Օպտիկական իզոմերիա: Օպտիկական իզոմերներ են կոչվում այն մոլեկուլները, որոնք իրար նկատմամբ հայելային պատկերներ են և տարածության մեջ չեն կարող համադրվել: Օպտիկական իզոմերների ամենակարևոր տարբերությունը՝ լույսի բևեռացման հարթությունը հակադիր ուղղություններով պտտելու ունակությունն է: Հայելային պատկերներ հանդիսացող օպտիկական իզոմերները կոչվում են էնանտիոմերներ:

Այն ութանիստ կոմպլեքսները կարող են առաջացնել էնանտիոմերներ, որոնք պարունակում են երկու կամ երեք փոխանցանալիս լիգանդներ:



10.8. Քիմիական կապի բնույթը կոմպլեքս միացություններում

Կոմպլեքս միացություններում կոորդինացիոն կապի մասին պատկերացումները անցել են զարգացման չորս փուլ: Այն սկսվել է պարզագույն էլեկտրաստատիկ տեսությունից, որին փոխարինել է վալենտային կապերի տեսությունը, հետագայում առաջացել է բյուրեղական դաշտի տեսությունը և ապա լիգանդների դաշտի կամ մոլեկուլային օրբիտալների տեսությունը: Այս տեսություններից յուրաքանչյուրը հանդիսացել է նախորդի զարգացումը:

էլեկտրաստատիկ տեսությունը առաջարկվել է Կոսելի և Մագնուսի կողմից: Այս տեսությունը հիմնված է այն ենթադրության վրա, որ իոնային կամ բևեռացված լիգանդները կոմպլեքսագոյացման շուրջը կոորդինացվում են էլեկտրաստատիկ ձգողական ուժերով: Լիգանդների միջև առաջանում են վանողական ուժեր, ընդ որում որքան շատ է

լիգանդների թիվը, այնքան մեծ են վանողական ուժերը: Կայուն կոմպլեքս ստացվում է այն դեպքում, երբ ձգողական ուժերը հավասարակշռվում են լիգանդների միջև վանողական ուժերով: Ըստ այս մոդելի հնարավոր եղավ գնահատել կոմպլեքսների կայունությունը, կախված կոորդինացիոն թվից և լիգանդների տարածական դասավորությունը: Օրինակ, միալիցք իոնները կայուն կոմպլեքս են առաջացնում 2, 3 կոորդինացիոն թվով, երկլիցք իոնները՝ 4, եռլիցք իոնները՝ 4, 6: Ելնելով նվազագույն էներգիայի սկզբունքից, կարելի է ենթադրել, որ 2 կոորդինացիոն թվով կոմպլեքսները պետք է ունենան զծային, 3 կոորդինացիոն թվով՝ հավասարակողմ եռանկյան, 4 կոորդինացիոն թվով՝ քառանիստի, 6 կոորդինացիոն թվով՝ ութանիստի կառուցվածք: Ըստ Կուլոնի օրենքի իոնական լիգանդներով կոմպլեքսներում կոորդինացիոն թիվը կլինի ավելի փոքր, քան չեզոք լիգանդներով կոմպլեքսներում (իոնների միջև վանողական ուժերը ավելի մեծ են), օրինակ՝ $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:

Ըստ էլեկտրաստատիկ մոդելի կոմպլեքսագոյացնողը և լիգանդները դիտվում են որպես չդեֆորմացված լիցքավորված գնդեր (այսինքն կոմպլեքսագոյացնողի և լիգանդների փոխադարձ ազդեցությունը անտեսվում է): Այսպիսի մոդելը խիստ մոտավոր է և ի վիճակի չէ բացատրել մի շարք փաստեր.

1. հարթ քառակուսի կոմպլեքսների գոյությունը ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$), չնայած 4 լիգանդների քառանիստային դասավորությունը էներգետիկորեն ավելի շահավետ է:

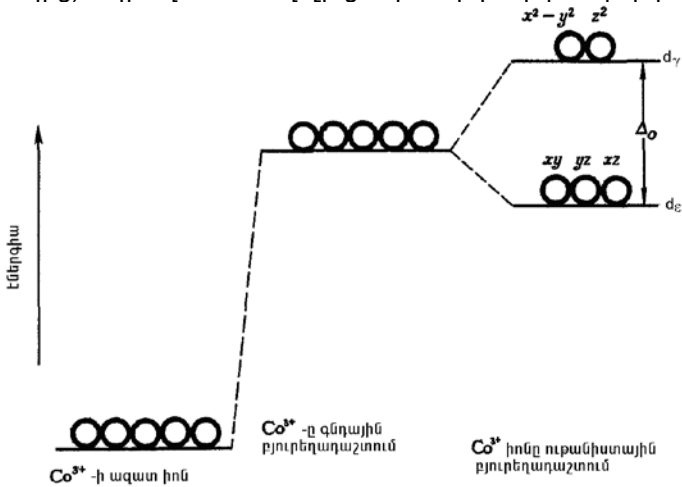
2. Կոմպլեքս միացությունների մագնիսական և օպտիկական հատկությունները: Այն միացությունները, որոնցում կան չզույգված էլեկտրոններ պարամագնիսական են, իսկ եթե բոլոր էլեկտրոնները զույգված են՝ դիամագնիսական են: Քանի որ ըստ էլեկտրաստատիկ մոդելի կոմպլեքսագոյացնողի և լիգանդների փոխազդեցությունից դրանց էլեկտրոնային կառուցվածքը չի փոխվում, ապա պետք էր սպասել, որ կոմպլեքսում կլինի այնքան չզույգված էլեկտրոն, որքան ունի ազատ իոնը: Սակայն, փորձը ցույց է տալիս, որ կոմպլեքսում չզույգված էլեկտրոնների թիվը կախված է լիգանդի բնույթից, օրինակ՝ Fe^{2+} իոնը ունի վեց էլեկտրոն, որոնցից չորսը զույգված չեն, նույնքան չզույգված էլեկտրոն կա $[\text{FeF}_6]^{4-}$ իոնում, այնինչ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ իոնում բոլոր էլեկտրոնները զույգված են:

Բյուրեղական դաշտի տեսությունը հանդիսանում է էլեկտրաստատիկ մոդելի հետագա զարգացումը, քանի որ հաշվի է առնում լիգանդների առաջացրած էլեկտրական դաշտի ազդեցությունը կոմպլեքսագոյացնողի վալենտային էլեկտրոնների վրա: Կոորդինացիոն կապի առաջացմանը մասնակցում են կոմպլեքսագոյացնողի d-օրբիտալների էլեկտրոնները: Ազատ իոնում բոլոր հինգ d-օրբիտալները ունեն միևնույն էներգիան:

Հինգ d-օրբիտալներից երեքը d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ուղղված են համապատասխան կոորդինատների առանցքների կիսորդներով, իսկ երկուսը՝

d_{z^2} և $d_{x^2-y^2}$ ուղղված են կոորդինատների առանցքների ուղղությամբ և ավելի մոտ են լիգանդներին: Բացասական լիցքավորված լիգանդները շրջապատելով կոպլեքսագոյացնողին, վանում են մետաղի d-օրբիտալների էլեկտրոններին: Վանողական ուժերի հետևանքով d-օրբիտալների էներգիան բարձրանում է: Եթե լիգանդները առաջացնում են հավասարաչափ գնդային էլեկտրաստատիկ դաշտ (կոմլեքսագոյացնողից գտնվում են միևնույն հեռավորության վրա), ապա d-օրբիտալների էներգիան վանման պատճառով բարձրանում է նույն չափով, և բոլոր օրբիտալները էներգետիկորեն մնում են համարժեք:

Սա տեղի է ունենում օրինակ, երբ կոմպլեքսը ունի հարթ քառակուսու կառուցվածք (4 կոորդինացիոն թվի դեպքում): Ութանիստ կոմպլեքսի դեպքում (կոորդինացիոն թիվը հավասար է 6) լիգանդների փոխազդեցությունը d- օրբիտալների հետ լինում է տարբեր: d_{z^2} և $d_{x^2-y^2}$ օրբիտալների էլեկտրոնները ավելի մոտ լինելով լիգանդներին մեծ վանման են ենթարկվում և ձեռք են բերում ավելի մեծ էներգիա՝ գրավում են էներգետիկորեն ավելի բարձր մակարդակ (d_{γ}), իսկ d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} օրբիտալները, որոնք ուղղված են լիգանդների միջև, համեմատաբար փոքր վանման են ենթարկվում (քանի որ ավելի հեռու են լիգանդից) և գրավում են ավելի ցածր էներգետիկ մակարդակ (d_{ε}):

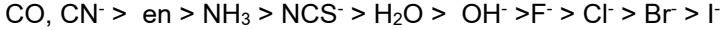


Սկ. 10.6.

Այսպիսով d-ենթամակարդակը ճեղքվում է առաջացնելով նոր՝ էներգիայով ավելի բարձր d_{γ} (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) և ցածր d_{ε} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ենթամակարդակներ: d_{γ} և d_{ε} էներգիաների տարբերությունը կոչվում է բյուրեղադաշտով ճեղքման էներգիա և նշանակվում է Δ : Δ -ն կախված է կոմպլեքսագոյացնողի բնույթից, կոորդինացիոն թվից, լիգանդի բնույթից: Նրա մեծությունը շատ կարևոր է կոմպլեքսների մագնիսական հատկությունները բացատրելու համար:

Քառանիստ կոմպլեքսի դեպքում տեղի է ունենում հակառակ փոխազդեցությունը: Ուժեղ վանման են ենթարկվում առանցքների կիսորոններով ուղղված օրբիտալները՝ նրանց էներգիան բարձրանում է, իսկ $d_{x^2-y^2}$ և d_{z^2} - օրբիտալները ենթարկվում են ավելի թույլ վանման՝ նրանց էներգիան իջնում է:

Որքան ուժեղ է լիգանդների էլեկտրաստատիկ դաշտը, այնքան մեծ է ճեղքումը: Ըստ ճեղքման ուժի նվազման լիգանդները կազմում են հետևյալ շարքը (այսպես կոչված սպեկտրաքիմիական շարք)։

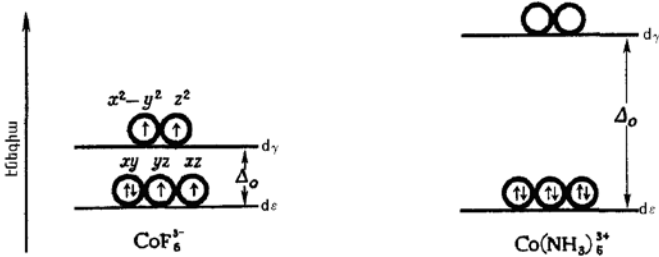


ուժեղ | միջին | թույլ

Եթե կոմպլեքսազոյացնողի d օրբիտալների վրա էլեկտրոնների թիվը 4-ից 7 է, ապա d_{xy} և d_{xz} օրբիտալների վրա բաշխվելիս էլեկտրոնները պետք է հաղթահարեն երկու տեսակի էներգիա.

1. միջէլեկտրոնային վանման էներգիան E,
2. Δ ճեղքման էներգիան:

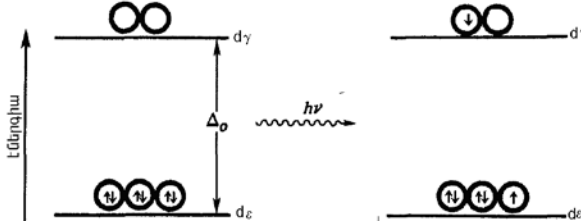
Եթե Δ-ն փոքր է մեկ օրբիտալի վրա էլեկտրոնների զույգման էներգիայից (լիգանդի թույլ դաշտ, օրինակ՝ CoF_6^{3-}), Co^{3+} -ի վեց d էլեկտրոնները բաշխվում են բոլոր հինգ d օրբիտալների վրա՝ ըստ Յունդի կանոնի: Հակառակը, եթե Δ-ն մեծ է՝ էլեկտրոնները զույգվելով դասավորվում են ստորին d_{xy} երեք օրբիտալների վրա՝ Յունդի կանոնին հակառակ, իսկ d_{yz} -ի երկու օրբիտալները մնում են դատարկ, քանի որ էլեկտրոնների զույգումը էներգետիկորեն ավելի շահավետ է (լիգանդի ուժեղ դաշտ, օրինակ՝ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$): Չզույգված էլեկտրոնների թվերի տարբերության պատճառով $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ -ը կոչվում է ցածրասպինային, իսկ CoF_6^{3-} -ը՝ բարձրասպինային կոմպլեքս:



Նկ. 10.7.

Բյուրեղական դաշտի տեսությամբ հնարավոր եղավ բացատրել մակ կոմպլեքսների գույնը: Անցումային մետաղների d-տարրերի կոմպլեքս միացությունները հիմնականում գունավոր են, իսկ պակտիներտ գազի էլեկտրոնային կառուցվածք ունեցող իոնների կոմպլեքսները անգույն են: Օրինակ՝ Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , որոնք ունեն $(n-1)d^{10}$ էլեկտրոնային կառուցվածք՝ անգույն են, իսկ Cu^{2+} , որն ունի d^9 էլեկտրոնային կառուցվածք գունավոր են: Գույնը առաջանում է այն դեպքում, երբ էլեկտրոնը թռչում է մի ենթամակարդակից մյուսը (եթե ատոմում կան չզույգված էլեկտրոններ և թերի լրացված կամ դատարկ d

օրբիտալներ): Տեղի է ունենում լույսի սպեկտրի որոշակի մարզի ճառագայթների կլանում: Չկլանված մարզով պայմանավորված է կոմպլեքսի գույնը: Գույնը կախված է ճեղքման էներգիայից: Եթե Δ_0 -ն փոքր է, կլանվի լույսի սպեկտրի երկար-ալիք մարզը, որի էներգիան փոքր է, եթե Δ_0 մեծ է, ապա՝ կարճ-ալիք մարզը, որի էներգիան մեծ է:

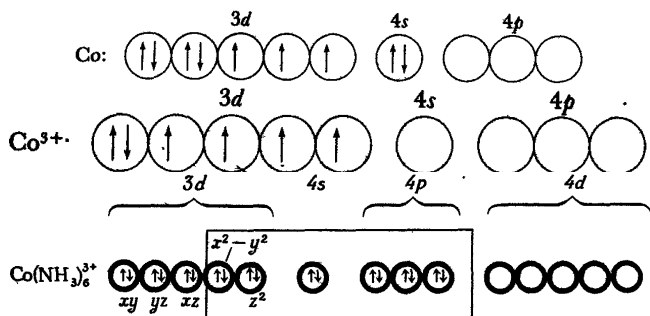


Նկ.10.8.

Վալենտական կապերի տեսություն (ՎԿՏ): Բյուրեղական դաշտի տեսությունը բացառում է լիգանդի էլեկտրոնների մասնակցությունը կոորդինացիոն կապի ստեղծմանը: Ըստ ՎԿՏ-ի, որը մշակել է Պոլինգը, կոմպլեքս միացություններում կապերն առաջանում են հիբրիդացված և տարածության մեջ ուղղորդված ատոմական օրբիտալներով (ուղղորդված վալենտականությունների տեսություն): Կենտրոնական ատոմի հիբրիդացված ազատ օրբիտալները փոխծածկվում են լիգանդների չբաշխված էլեկտրոնային զույգերով լրացված օրբիտալներով, այսինքն կոորդինացիոն կապն ունի կովալենտ դոնոր-ակցեպտորային բնույթ: Լիգանդը հանդիսանում է դոնոր, իսկ կոմպլեքսագոյացնողը՝ ակցեպտոր: Կոորդինացիոն թիվը որոշվում է կապի առաջացմանը մասնակցող հիբրիդային օրբիտալների թվով: Կոմպլեքսի երկրաչափական կառուցվածքը որոշվում է հիբրիդացման տեսակով, որն իր հերթին որոշվում է լիգանդների էլեկտրոնային կառուցվածքով և նրանց թվով: Այսպես, sp հիբրիդացմանը համապատասխանում է գծային կառուցվածք $[Ag(NH_3)_2]^+$, sp^2 – ին՝ հարթ հավասարակողմ եռանկյան $[HgI_3]$, dsp^2 – ին՝ հարթ քառակուսու կառուցվածք՝ $[Ni(CN)_4]^{2-}$, sp^3 –ին՝ քառանիստ բուրգի կառուցվածք՝ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, d^2sp^3 –ին՝ օկտաէդրի կառուցվածք՝ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: Վերջիններս հանդիպում են ամենահաճախը: Նման կոմպլեքսներ առաջացնում են Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Pt^{4+} և այլ իոնները: Օկտաէդրիկ կոմպլեքսների կայունությունը և մագնիսական հատկությունները կախված են այն բանից, թե հիբրիդացմանը n ՝ d օրբիտալներն են մասնակցում՝ վերջին (sp^3d^2) թե նախավերջին (d^2sp^3) շերտի:

Դիտարկենք $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ և $[CoF_6]^{3-}$ օկտաէդրիկ կոմպլեքսների առաջացումը:

Co ատոմի վալենտային շերտի էլեկտրոնային բանաձևն է $3d^74s^2$, իսկ Co^{3+} –ինը՝ $3d^6$:

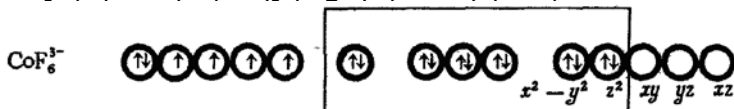


ներքին օրբիտալային կոմպլեքս

Սկ. 10.9. Co ատոմի, Co^{3+} իոնի, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ էլեկտրոնային թաղանթների սխեման:

Երբ լիզանդը ամոնիակն է, կենտրոնական ատոմում փոխվում է էլեկտրոնների բաշխումը 3d օրբիտալների վրա: Կենտ էլեկտրոնների զույգման արդյունքում գոյանում են երկու դատարկ 3d օրբիտալ ($d_{x^2-y^2}$ և d_{z^2}), որոնք x, y, z առանքներով հիբրիդանում են դեպի օկտաէդրի գազաթները: Հիբրիդացմանը մասնակցում են 3d4s4p օրբիտալները, այսինքն տեղի է ունենում ներքին օրբիտալային հիբրիդացում d^2sp^3 : Այս 6 օրբիտալները փոխծածկվում են լիզանդների էլեկտրոնային զույգերով լրացված 6 օրբիտալների հետ: Առաջացած կոմպլեքսում 3d օրբիտալների վրա չկան կենտ էլեկտրոններ և այն դիամագնիսական է:

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ի առաջացման ժամանակ հիբրիդացումը գնում է ի հաշիվ 4s4p և 4d ազատ օրբիտալների, այսինքն տեղի է ունենում արտաքին օրբիտալային հիբրիդացում sp^3d^2 : Co^{3+} -ի d էլեկտրոնների բաշխումը մնում է անփոփոխ: Քանի որ այս դեպքում 3d օրբիտալների վրա կան կենտ էլեկտրոններ, կոմպլեքսը պարամագնիսական է:



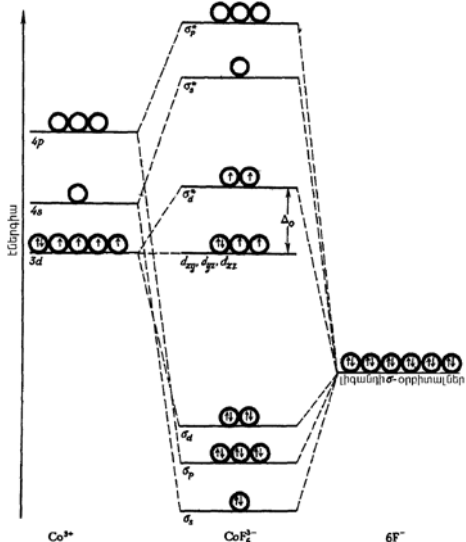
արտաքին օրբիտալային կոմպլեքս

Սկ. 10.10. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ի էլեկտրոնային թաղանթների սխեման:

Տեսութունը բացատրում է նաև կոմպլեքսների կայունությունը: Քանի որ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ի առաջացման ժամանակ հիբրիդացմանը մասնակցում են արտաքին և փոքր էլեկտրոնային խտություն ունեցող 4d օրբիտալները, ապա առաջացած կապերն ավելի թույլ են և կոմպլեքսն ավելի ռեակցիոնունակ է (անկայուն է), լիզանդների տեղակալումն ավելի հեշտ է գնում $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -ի համեմատ: Որոշ լիզանդներ (CN^- , CO) առաջացնում են ներքին-, որոշ լիզանդներ (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) արտաքին օրբիտալային հիբրիդացում:

Լիզանդների դաշտի կամ ապատեղայնացված մոլեկուլային օրբիտալների տեսություն (LFS կամ UOS): Ըստ այս տեսության լիզանդները դիտվում են ոչ թե որպես լիցքավորված գնդեր, այլ

մասնիկներ, որոնք ունեն իրենց սեփական օրբիտալները: Ութանիստ կոմպլեքսում լիգանդների վեց ատոմական օրբիտալները կոմպլեքսագոյացնողի 9 օրբիտալներից վեցի հետ՝ $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , S , P_x , P_y , P_z գծային կոմբինացման արդյունքում առաջացնում են մոլեկուլային օրբիտալներ: d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} - օրբիտալները, որոնք ուղղված են կոորդինատների առանցքերի կիսորդներով, լիգանդների օրբիտալների հետ գծային կոմբինացման մեջ չեն մտնում, էներգետիկ փոփոխության չեն ենթարկվում և առաջացնում են չկապող օրբիտալներ: Այսպիսով լիգանդների վեց օրբիտալները փոխազդում են կոմպլեքսագոյացնողի վեց օրբիտալների հետ, որի արդյունքում առաջանում են վեց կապող ՍՕ (մեկ σ_s , երեք σ_p և երկու σ_d) և վեց քանդող ՍՕ (մեկ σ_s^* , երեք σ_p^* և երկու σ_d^*): Քննարկենք բարձր և ցածր սպինային կոմպլեքսների առաջացումը $[\text{CoF}_6]^{3-}$ և $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ վրա: Co^{3+} d- ենթամակարդակի վրա ունի վեց էլեկտրոն, իսկ s և p - օրբիտալները դատարկ են: Կոորդինացիոն կապին մասնակցում են նաև վեց լիգանդ իրենց էլեկտրոնային զույգերով, այսպիսով ընդամենը 18 էլեկտրոն, որոնցից կապող ՍՕ-ների վրա լրացվում են 12 էլեկտրոն:

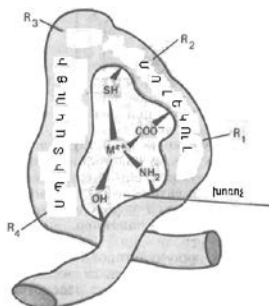


Սկ. 10.11. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -ի էլեկտրոնային կառուցվածքը ըստ ապատեղայնացված ՍՕS-ի

Δ_o կոչվում է ճեղքման էներգիա: Եթե Δ_o փոքր է, ապա այն հաղթահարելու համար քիչ էներգիա է անհրաժեշտ և ըստ Զուլոնդի կանոնի կոմպլեքսագոյացնողի էլեկտրոնները դասավորվում են ոչ միայն չկապող ՍՕ, այլ նաև σ_d^* ՍՕ վրա: Ստացվում է բարձր սպինային կոմպլեքս՝ $[\text{CoF}_6]^{3-}$: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ դեպքում Δ_o ճեղքումը մեծ է և կոմպլեքսագոյացնողի 6 էլեկտրոնները բաշխվում են չկապող ՍՕ վրա: Ստացվում է ցածր սպինային կոմպլեքս: __

10.9. Կորդինացիոն միացությունների կենսաբանական դերը

Կյանքի համար անհրաժեշտ (կենսածին) d- տարրեր են Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Mo մետաղները, որոնք առաջացնում են կենսաանօրգանական կոմպլեքսներ: Այդ կոմպլեքսներում լիգանդ են հանդիսանում ամինաթթուների մնացորդները, պեպտիդները, հորմոնները, նուկլեինաթթուները և որոշ կենսաբանական ակտիվ նյութեր: Կենսաանօրգանական կոմպլեքսների և սպիտակուցային մոլեկուլների միասնությունը կոչվում է **կենսակլաստեր** (cluster-խումբ, պարս, ողկույզ): Կենսակլաստերի ներսում կա խռոչ: Տեղավորվելով խռոչի ներսում մետաղի իոնը փոխազդում է կապող խմբերի (OH, SH, COO⁻, H₂N) դոնորային ատոմների հետ:

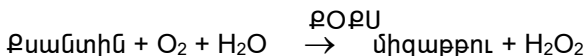


Նկ. 10.12. R₁, R₃, R₃, R₄ – սպիտակուցի մոլեկուլներ են (մակրոցիկլիկ լիգանդներ)

Այս ձևով են առաջանում մետաղֆերմենտները: Առավել հայտնի մետաղֆերմենտներից են կարբոանհիդրազը, քսանտինօքսիդազը, ցիտոքրոմները, որոնց խռոչները համապատասխանաբար պարունակելով ցինկ, մոլիբդեն և երկաթ գոյացնում են ֆերմենտների կենտրոնները:

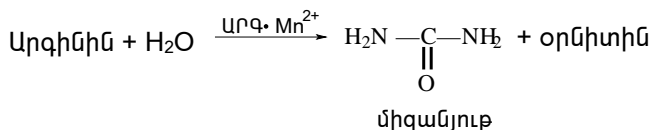
Քննարկենք կենսածին մետաղների կենսաբանական դերը:

Մոլիբդեն (Mo): Մոլիբդեն պարունակող ֆերմենտները կատալիզում են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում ընթացող օքսիդավերականգնման ռեակցիաները: Դրանց թվին են պատկանում քսանտինօքսիդազը, ալդեհիդօքսիդազը և այլն: Քսանտինօքսիդազը (ՔՕՔՍ) կատալիզում է քսանտինի օքսիդացումը թթվածնով մինչև միզաթթու:

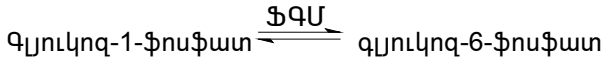


Մանգան (Mn): Մանգան պարունակող ֆերմենտներից հայտնի են արգինազը, ֆոսֆոզյուկոնոլտազը, խլիմենսթերազը և այլն:

Արգինազը (ԱՐԳ) մասնակցում է միզանյութի առաջացման ցիկլին.

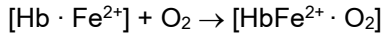


Ֆոսֆոգլյուկոնուտազը (ՖԳՄ) մասնակցում է գլյուկոզ-1-ֆոսֆատի փոխարկմանը գլյուկոզ-6-ֆոսֆատի.



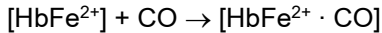
Երկաթ (Fe): Սարդու օրգանիզմում պարունակվում է 5 գ երկաթ: Նրա հիմնական մասը (70%) գտնվում է արյան հեմոգլոբինում: Երկաթը մտնում է նաև ֆերմենտների բաղադրության մեջ՝ ցիտոքրոմներ, կատալազ, պերօքսիդազ և այլն:

Հեմոգլոբինը բարդ սպիտակուց է, պարունակում է ոչ սպիտակուցային խումբ՝ հեմ: Հեմը երկաթի (II) կոմպլեքս է, որի լիգանդը մակրոցիկլիկ միացություն՝ պորֆիրինն է (10.4.): Հեմում երկաթի ատոմը զոյացնում է չորս կապ պորֆիրինային օղակի չորս դոնորային ազոտների հետ, հինգերորդ կապով երկաթը միանում է գլոբինի ամինաթթվային մնացորդին, վեցերորդ կոորդինացիոն կապը հեմոգլոբինում օգտագործվում է թթվածին միացնելու համար: Հեմոգլոբինը թթվածինը թոքերից տեղափոխում է հյուսվածքներին.



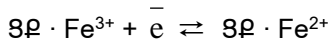
դեզօքսիհեմոգլոբին օքսիհեմոգլոբին

Հեմոգլոբինը փոխազդում է նաև ածխածնի (II) օքսիդի հետ, առաջացնելով կարբոնիլհեմոգլոբին.

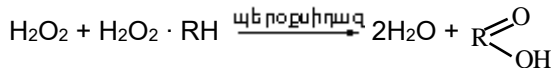


Այս կոմպլեքսի կայունության հաստատունը մոտ 200 անգամ մեծ է, քան թթվածնի հետ առաջացրած կոմպլեքսինը: Դա է պատճառը, որ կարբոնիլհեմոգլոբին առաջանալիս խախտվում է հյուսվածքային շնչառությունը:

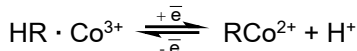
Ֆիտոքրոմները օքսիդավերականգնման շղթայում մասնակցում են էլեկտրոնների տեղափոխմանը, ըստ որում երկաթի օքսիդացման աստիճանը փոխվում է.



Կատալազ և պերօքսիդազ ֆերմենտները կատալիզում են հետևյալ ռեակցիաները.

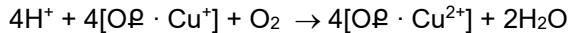


Կոբալտ (Co): Օրգանիզմում հանդես է գալիս վիտամին B₁₂ ձևով: Դա պորֆիրինային շարքի կենսաօրգանական կոմպլեքս է, որում կոմպլեքսազոյացողը Co³⁺ է: Վիտամին B₁₂ մասնակցում է մեթիլ (CH₃-) խմբերի և ջրածնի իոնի տեղափոխման ռեակցիաներին.

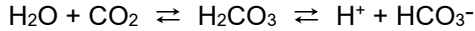


որտեղ, HR - պրոտոնացված սուբստրատ:

Պղինձ (Cu): Ստնուն է օքսիդագ ֆերմենտների բաղադրության մեջ: Օքսիդագները կատալիզում են էլեկտրոնի կամ պրոտոնի տեղափոխումը սուբստրատից թթվածին:



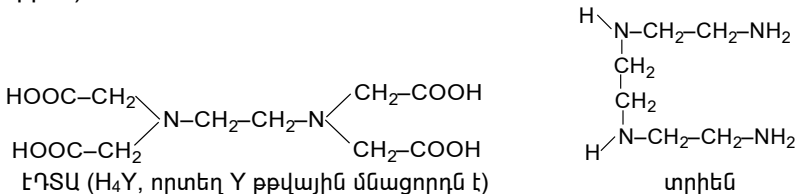
Ցինկ (Zn): Առավել ուսումնասիրված ցինկ պարունակող ֆերմենտը կարբոանհիդրագն է: Այն կատալիզում է CO₂-ի հիդրատացման ռեակցիան:



10.10. Կոմպլեքսոնոմետրիա

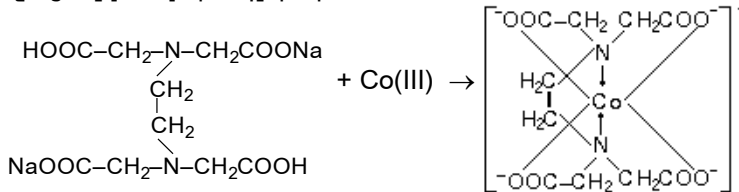
Կոմպլեքսոնոմետրիայի եղանակն օգտագործում են կենսաբանական հեղուկներում կալցիումի, մագնեզիումի և միկրոտարրերի որոշման համար: Կոմպլեքսոնոմետրիան կիրառվում է նաև ջրի և դեղանյութերի անալիզում: Կոմպլեքսոնները կիրառվում են որպես կայունացուցիչներ արյունը պահելիս, քանի որ նրանք կապում են օքսիդացման ռեակցիան կատալիզող մետաղների իոնները: Կոմպլեքսոնները նպաստում են օրգանիզմից թունավոր մետաղների իոնների, ռադիոակտիվ իզոտոպների և դրանց քայքայման արդյունքների հեռացմանը: Որոշ պոլիդենտանտային լիգանդներ տարբեր մետաղների իոնների հետ առաջացնում են կայուն կոմպլեքսներ: Նրանք կարող են տարբեր ջրային լուծույթներից քանակապես կապել մետաղի իոններին կոմպլեքսի ձևով: Դրա վրա է հիմնված մետաղների իոնների քանակական որոշումը:

Կոմպլեքսոնոմետրիան մետաղի իոնների կոնցենտրացիայի ծավալային որոշման եղանակ է, երբ որպես ստանդարտ լուծույթ օգտագործվում են պոլիդենտանտային լիգանդներ-կոմպլեքսոններ: Մետաղի իոնների տիտրման ժամանակ պոլիդենտանտային լիգանդներ են ծառայում էԴՏԱ (էթիլենդիամինտետրաքալախաթթու) և նրա անալոգները, ինչպես նաև պոլիամինները (օրինակ՝ տրիէթիլենտետրամին կամ տրիեն):

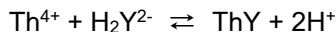
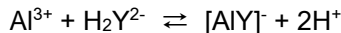
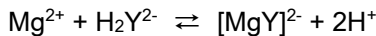


ԷԴՏԱ-ն կոմպլեքսոնոմետրիկ եղանակի կարևորագույն տիտրանտն է: Այն բազմաթիվ մետաղների իոնների հետ առաջացնում է կայուն կոմպլեքսներ 1:1 հարաբերությամբ: Այդ բոլոր կոմպլեքսները ջրում լուծելի են, մեծ մասը անգույն են կամ թույլ գունավորված: ԷԴՏԱ-ի վրա նատրիումի հիդրօքսիդ ավելացնելիս տեղի է ունենում կարբօքսիլ խմբերի ջրածինների աստիճանական տեղակալում նատրիումի իոններով: ԷԴՏԱ-ն և նրա մոնոնատրիումական աղը (NaH₃Y) ջրում վատ են

լուծվում, այդ պատճառով տիտրման համար վերցնում են դինատրիումական աղը $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (Տրիլոն-Բ): ԷԴՏԱ-ի դինատրիումական աղով մետաղների իոնների տիտրման ժամանակ տեղի է ունենում կարբոքսիլ խմբերի երկու ջրածինների, անհրաժեշտության դեպքում, նաև նատրիումի երկու իոնների աստիճանական տեղակալում: 1:1 ստեխիոմետրիկ հարաբերությունը պայմանավորված է նրանով, որ Y^{4-} իոնը օժտված է վեց էլեկտրադոնոր խմբերով (չորս կարբոքսիլ և երկու ամին), որոնք կարող են զբաղեցնել կենտրոնական ատոմի չորս, հինգ կամ վեց կոորդինացիոն տեղեր: Օրինակ՝ Co^{3+} իոնը կարող է առաջացնել $[\text{CoY}]$ կոմպլեքս իոն:



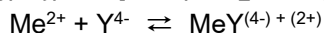
Մետաղ - ԷԴՏԱ կոմպլեքսները ձեռք են բերում մեծ կայունություն հինգանդամանի խելատային օղակների առաջացման հետևանքով: Co -ԷԴՏԱ կոմպլեքսում գոյություն ունեն հինգ այդպիսի հինգանդամանի օղակներ: Ուրիշ դեպքերում Y^{4-} անիոնի վեց էլեկտրադոնոր խմբերից միայն չորսն են կապվում մետաղի իոնի հետ, իսկ մետաղի շուրջը մնացած տեղերը զբաղեցվում են այնպիսի լիգանդներով, ինչպիսիք են ջուրը, ամոնիակը, հիդրօքսո խումբը: ԷԴՏԱ դինատրիումական աղի ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) մետաղի իոնների հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է կայուն կոմպլեքս և անջատվում են ջրածին իոններ: Օրինակ.



Քանակական անալիզում առավել կարևոր է մետաղ- ԷԴՏԱ կոմպլեքսի կայունությունը, որպեսզի տիտրման ժամանակ այն չբայթայվի:

Առաջացած կոմպլեքսների կայունությունը տարբեր է և կախված է ինչպես մետաղի բնույթից, այնպես էլ միջավայրի pH-ից:

ա. Կախվածությունը մետաղի բնույթից: Կոմպլեքս միացությունների կայունությունը բնութագրվում է կայունության հաստատունով կամ կոմպլեքսի առաջացման հաստատունով: ԷԴՏԱ-ի հետ մետաղի կոմպլեքսի առաջացման ռեակցիայի հավասարումը հետևյալն է.



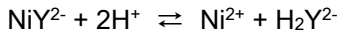
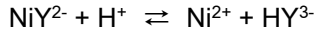
կամ առանց լիցքերի. $\text{Me} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{MeY}$

Կայունության հաստատունը.

$$K_{\text{MeY}} = \frac{[\text{MeY}]}{[\text{Me}][\text{Y}]}$$

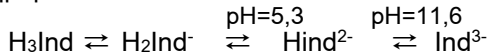
Որքան մեծ է կայունության հաստատունը, այնքան հավասարակշռությունը տեղաշարժված է աջ, և այնքան կայուն է կոմպլեքս միացությունը: Ընդ որում կատիոնի լիցքի մեծացման հետ կայունության հաստատունն աճում է:

բ. Կայունության կախումը pH-ից: Միջավայրի թթվայնության մեծացման հետ կոմպլեքսի կայունությունը փոքրանում է: Օրինակ, ԷԴՏԱ հետ նիկելի առաջացրած կոմպլեքս պարունակող լուծույթին թթու ավելացնելիս կոմպլեքսի դիսոցումը կտեղաշարժվի դեպի աջ, քանի որ պրոտոնը կմիանա Y^{4-} անիոնին, գոյացնելով HY^{3-} , H_2Y^{2-} և այլն:



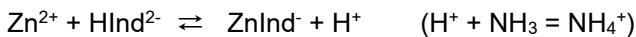
Ինչպես վերը նշվեց, մետաղների հետ կոմպլեքսագոյացման ժամանակ անջատվում են ԷԴՏԱ-ի սեփական պրոտոնները, որոնք փոքրացնում են միջավայրի pH-ը և խանգարում տիտրմանը: Մյուս կողմից, եթե տիտրումը տանենք ուժեղ հիմնային միջավայրում, նույնպես կստանանք ոչ ճիշտ տվյալներ: Այդ պայմաններում կգոյանան մետաղների հիդրօքսիդներ և կոմպլեքսագոյացումը կլինի ոչ լրիվ: Այդ պատճառով ԷԴՏԱ-ի տիտրումը կատարվում է չեզոք կամ թույլ հիմնային միջավայրում: Սովորաբար ջրածին իոնները կապելու համար տիտրվող լուծույթին ավելացվում է ամոնիակային բուֆեր (NH_4OH/NH_4Cl , pH=9-10) և ապա տիտրվում է ԷԴՏԱ-ի ստանդարտ լուծույթով:

Ինդիկատորներ: Կոմպլեքսոնոմետրիկ տիտրման ժամանակ համարժեք կետը որոշում են ինդիկատորների օգնությամբ, որոնք շատ մետաղների կատիոնների հետ առաջացնում են գունավոր կոմպլեքսներ: Կոմպլեքսոնոմետրիկ տիտրման համար առաջարկված բազմաթիվ ինդիկատորներից ավելի հաճախ օգտագործվում է էրիոքրոմ սևը (էրիո - T) կամ կալմագիտը: Էրիոքրոմը հանդիսանում է եռիմն թթու (կարճ գրվում է H_3Ind), որի թթվահիմնային հավասարակշռությունը ջրային լուծույթում այսպիսին է.



կարմիր կապույտ նարնջագույն

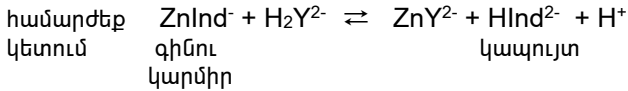
Քանի որ կոմպլեքսոնոմետրիկ տիտրումը էրիոքրոմ սևի օգնությամբ տարվում է ամոնիակային բուֆերի ներկայությամբ (pH = 9-10), ինդիկատորի գերակշռելի ձևը վառ կապույտ գույնի $Hind^{2-}$ -ն է: Այդ պայմաններում ինդիկատորը բազմաթիվ մետաղների կատիոնների հետ առաջացնում է գինու կարմիր գույնի կայուն կոմպլեքսներ 1:1 հարաբերությամբ:



կապույտ գինու կարմիր

Տիտրման ընթացքում գինու կարմիր գույնը պահպանվում է մինչև համարժեք կետ, որից հետո ԷԴՏԱ-ի փոքր ավելցուկը կապվում է ինդի-

կատորի հետ միացած Zn^{2+} իոններին՝ առաջացնելով ավելի կայուն կոմպլեքս: $HInd^{2-}$ ազատվում է, լուծույթը ներկելով կապույտ գույնով:



Այսպիսով, հետազոտվող իոնի և ինդիկատորի առաջացրած կոմպլեքսի կայունությունը պետք է փոքր լինի այդ մետաղների և էԴՏԱ առաջացրած կոմպլեքսի կայունությունից:

10.11. Լաբորատոր աշխատանք:

Փորձ 1. Կոմպլեքս միացությունների առաջացում:

ա) Երկաթի (III) քլորիդի 1-2 մլ նոսր և թթվեցրած լուծույթին ավելացնել դեղին արյան աղի 0,01 Ն լուծույթ: Ստացվում է բեռլինյան լազուրի նստվածք: Նշել նստվածքի գույնը և գրել ռեակցիայի հավասարումը մոլեկուլային և իոնական տեսքով:

բ) Երկաթի (III) քլորիդի 1-2 մլ լուծույթին ավելացնել 2 մլ նատրիումի ֆտորիդի լուծույթ: Սկզբում առաջանում է FeF_3 -ի նստվածք, որը հետո լուծվում է, իսկ լուծույթը դեղինից դառնում է անգույն նատրիումի հեքսաֆտորոֆերատ (III) կոմպլեքս միացության առաջացման հետևանքով: Գրել ռեակցիաների հավասարումները մոլեկուլային և իոնական տեսքով:

Փորձ 2. Կոմպլեքս միացությունների դիսոցումը:

ա) Փորձանոթներից մեկի մեջ լցնել 1-2 մլ FeF_3 -ի լուծույթ, մյուսի մեջ՝ 2 մլ 0,01 Ն $K_3[Fe(CN)_6]$ լուծույթ: Երկու փորձանոթների մեջ էլ ավելացնել մեկական մլ 0,01 Ն կալիումի ռոզանիդի լուծույթ: Արդյո՞ք երկու դեպքում էլ զուսավորվում է լուծույթը: Բացատրել պատճառը: Գրել FeF_3 և $K_3[Fe(CN)_6]$ աղերի դիսոցման և ընթացող ռեակցիաների հավասարումները:

բ) Փորձանոթի մեջ լցնել 1 մլ FeF_3 -ի լուծույթ և նրան ավելացնել $NaOH$ -ի լուծույթ: Նույնը կատարել $K_3[Fe(CN)_6]$ լուծույթի հետ: Արդյո՞ք երկու դեպքում էլ առաջանում է նստվածք: Գրել ռեակցիաների հավասարումները:

Փորձ 3. Լուծույթի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը կոմպլեքս իոնի կայունության վրա :

Փորձանոթի մեջ վերցնել 1 մլ $CoCl_2$ -ի հազեցած լուծույթ և ավելացնել 3 մլ $KCNS$ -ի հազեցած լուծույթ: Լուծույթը ներկվում է մանուշակագույն, շնորհիվ կալիումի տետրաթիոցիանատուրբալտատի (II) առաջացման: Գրել ռեակցիայի հավասարումը մոլեկուլային և իոնական տեսքով: Ստացված լուծույթը բաժանել երկու մասի, մի մասը թողնել համեմատության համար, մյուսին ավելացնել թորած ջուր մինչև վարդագույն երանգի հայտնվելը, որը հատուկ է հիդրատացված Co^{2+} իոնին: Գրել կոմպլեքս իոնի դիսոցման ռեակցիայի հավասարումը և անկայունության հաստատումը:

Փորձ 4. Ջրի ընդհանուր կոշտության որոշումը:

Ջրի կոշտությունը պայմանավորված է կալցիումի և մագնեզիումի լուծված աղերի պարունակությամբ: Քանակապես կոշտությունն արտահայտվում է մեկ լիտր ջրում գտնվող կալցիումի և մագնեզիումի մգի. -ի գումարային քանակությամբ կամ աստիճաններով ($1^\circ = 10$ մգ CaO –ի 1 լ ջրում (1 հ.մմոլ = $2,8^\circ$ կոշտություն):

Տրիլոն-Բ-ի նորմալության որոշումը: 250-300 մլ տարողությանը կոնաձև կոլբայի մեջ վերցնել 25 մլ 0,1 Ն MgCl_2 -ի լուծույթ, ավելացնել 10 մլ ամոնիակային բուֆեր, 0,2 – 0,3 գ ինդիկատոր՝ էրիոթրոմ սև և նոսրացնել մինչև 100 մլ ծավալը: Ստացվում է կարմրամանուշակագույն լուծույթ մագնեզիումի և ինդիկատորի առաջացրած խելատային կոմպլեքսի գոյացման հետևանքով: Լուծույթը տաքացնել մինչև $60-70^\circ\text{C}$ և տիտրել տրիլոն-Բ-ի աշխատանքային լուծույթով մինչև կապույտ գույնի անցումը կապտականաչավունի: Տիտրումը կրկնել 2-3 անգամ և վերցնել միջին արժեքը:

Օրինակ: 25 մլ 0,1 Ն MgCl_2 -ի տիտրման վրա միջին հաշվով ծախսվել է 24,9 մլ տրիլոն-Բ-ի աշխատանքային լուծույթ: Տրիլոն-Բ-ի նորմալությունը և տիտրը համապատասխանաբար կլինեն.

$$N = \frac{25 \cdot 0,1}{24,9} = 0,1004 \text{ հ մոլ/լ}$$

$$T = \frac{336 \cdot 0,1004}{1000} = 0,0337 \text{ գ/մլ}$$

Որոշման ընթացքը: 10 մլ ծորակի ջրին ավելացնել 2 մլ բուֆերային խառնուրդ, 3-4 կաթիլ ինդիկատոր (կամ 20-30 մգ չոր ինդիկատոր) և տիտրել տրիլոն-Բ լուծույթով մինչև կարմիր գույնի անցումը կապույտի: Տիտրման վերջում կոմպլեքսոնի լուծույթը ավելացնել դանդաղ, որպեսզի կարմիր գույնը լրիվ անհետանա: Տիտրման ընթացքում ծախսված տրիլոն-Բ-ի քանակը համարժեք է կալցիումի և մագնեզիումի իոնների գումարային քանակին: Հաշվարկային բանաձևը հետևյալն է՝

$$X = \frac{V_{\text{տր}} \cdot U_{\text{տր}}}{V_{\text{ջուր}}} \cdot 1000 \text{ (հ.մմոլ/լ)}$$

11. Կոլոիդ դիսպերս համակարգեր

Կոլոիդ համակարգերը լայնորեն տարածված են բնության մեջ և վիթխարի դեր ունեն մարդու կյանքում:

Մեծ է կոլոիդ համակարգերի նշանակությունը կենսաբանության մեջ: Մկանային և նյարդային բջիջները, մկանաթելերը, գեները, վիրուսները, պրոտոպլազման կոլոիդ գոյացություններ են: Ներկայումս բացառիկ հետաքրքրություն է ներկայացնում բջիջների, կենսաթաղանթների, նյարդաթելերի մոդելների մշակումը, որոնք գործում են կոլոիդ համակարգերի օրենքներով:

11.1. Դիսպերս համակարգեր, դասակարգումը

Համակարգը կոչվում է **դիսպերս**, եթե նյութերից մեկը մանրեցված (դիսպերսված) վիճակում հավասարաչափ բաշխված է մյուս նյութի ծավալում: Մանրեցված նյութը կոչվում է **դիսպերս ֆազ**, իսկ միջավայրը, որում այն բախշված է կոչվում է **դիսպերս միջավայր**:

Դիսպերս համակարգերի դասակարգման համար օգտվում են **դիսպերսման աստիճան՝ D** հասկացողությունից, որը դիսպերս մասնիկի տրամագծի (d) հակադարձ մեծությունն է

$$D = 1/d \text{ (մ}^{-1}\text{)} \quad 11.1$$

Ըստ դիսպերսման աստիճանի տարբերում են երեք տեսակի համակարգեր.

	Համակարգի տեսակը	մասնիկի չափսերը, մ	դիսպերսման աստիճանը, D
1.	Կոպիտ դիսպերս համակարգեր	$>10^{-7}$ (>100 նմ)	$<10^7$
2.	Կոլոիդ-դիսպերս համակարգեր	$10^{-7} - 10^{-9}$ ($100 - 1$ նմ)	$10^7 - 10^9$
3.	Մոլեկուլային, իոնական դիսպերս համակարգեր	$<10^{-9}$ (<1 նմ)	$>10^9$

Կոպիտ դիսպերս համակարգերը, օրինակ, կախույթները՝ սուսպենզիաները, էմուլսիաները բարձրադիսպերս, համակարգերից գործնականորեն տարբերվում են նրանով, որ դիսպերս ֆազի մասնիկները գրավիտացիոն դաշտում նստում են, չեն անցնում թղթե ֆիլտրերով և երևում են սովորական մանրադիտակով: Բարձրադիսպերս համակարգերի մասնիկներն անցնում են սովորական ֆիլտրերով և չեն երևում օպտիկական մանրադիտակով:

Դիսպերս համակարգերի երկրորդ խումբը ստացել է կոլոիդ (հուն. kolla - սոսինձ) համակարգեր անվանումը: Կոլոիդ համակարգերում կառուցվածքային և կիմետիկական միավոր է ոչ թե առանձին իոնը կամ մոլեկուլը, այլ մոլեկուլներից, ատոմներից կամ իոններից կազմված կոմպլեքսը (ագրեգատը) կամ որևէ մակրոմոլեկուլ (պոլիմերի մակրոմոլեկուլ), որն օժտված է տասնյակ և հարյուր հազարների հասնող մոլեկուլային զանգվածով:

Կոլոիդ համակարգերը թերմոդինամիկորեն անկայուն են, օժտված են մեծ ադսորբցիոն ունակությամբ և ինքնաբերաբար բաժանվում են երկու ֆազի՝ մասնիկների խոշորացման հետևանքով: Արդյունքում փոքրանում է միջֆազային մակերեսը, ինչպես նաև Գիբսի մակերևութային ազատ էներգիան:

Ընդհանուր առմամբ կոլոիդ դիսպերս համակարգերը անվանում են զոլեր (լատիներեն solutio բառից):

Կախված դիսպերս միջավայրի բնույթից, տարբերում են **հիդրոզոլեր**, **օրգանոզոլեր** (օրինակ՝ ալկոզոլ, բենզոզոլ), **աերոզոլեր**: Պինդ-հեղուկ կոպիտ դիսպերս համակարգերը կոչվում են **սուսպենզիաներ**, հեղուկ-հեղուկ համակարգերը՝ **էմուլսիաներ**: Պինդ-գազ տեսակին պատկանում են տարբեր ծագում ունեցող փոշիները:

Դիսպերս համակարգերը դասակարգվում են նաև **ըստ միջֆազային փոխազդեցության** (Ֆրեյնդլիխ): Դիսպերս ֆազի և դիսպերս միջավայրի միջև ուժեղ փոխազդեցության դեպքում համակարգերը **լիոֆիլ** են (լիո-հեղուկ, ֆիլո-սիրել), իսկ թույլի դեպքում՝ **լիոֆոբ**:

Դիսպերս համակարգերի դասակարգումը ըստ ֆազերի ազդեցատային վիճակի (Օստվայդ)

	միջավայրը	ֆազը	նշանակումը	համակարգի տեսակը	համակարգերի օրինակներ
1.	հեղուկ	պինդ	պ-հ	զոլեր	կախություն բնական ջրերում, մետաղների զոլերը ջրում, սառը կաթ
2.	հեղուկ	հեղուկ	հ-հ	էմուլսիաներ	տաք կաթ, կրեմներ, մարգարին, կարագ, յուղը ջրում, ջուրը նավթում, քսուկներ
3.	հեղուկ	գազ	գ-հ	գազային էմուլսիաներ	փրփուրներ օճառի, գարեջրի, հակահրդեհային փրփուրներ
4.	պինդ	պինդ	պ-պ	պինդ կոլոիդ լուծույթներ	միներալներ, համաձուլվածքներ (բնագեղ քարեր, պողպատ, սիթալներ), գունավոր ապակիներ
5.	պինդ	հեղուկ	հ-պ	ծակոտկեն նյութեր, գելեր, կապիլյարային համակարգեր	ադսորբենտներ, բնահողեր, որոշ միներալներ (օպալ, մարգարիտներ)
6.	պինդ	գազ	գ-պ	ծակոտկեն և մազանոթային համակարգեր, քսերոգելեր	պենզա, սիլիկագել, ակտիվացված ածուխներ, փոքրապլաստներ, որոշ իոնափոխանային խեժեր
7.	գազ	պինդ	պ-գ	աերոզոլեր (փոշիներ, ծխեր)	ծխախոտի ծուխ, շաքարային, ալրային, ածխային, տիեզերական փոշիներ
8.	գազ	հեղուկ	հ-գ	աերոզոլեր (մառախուղ ներ)	մառախուղ, թուխա ամպեր, փոշացված օրգանական նյութեր

Եթե դիսպերս միջավայրը ջուրն է, ապա համակարգերը, համապատասխանաբար, կոչվում են **հիդրոֆոր և հիդրոֆիլ**:

Անհրաժեշտ է հաշվի առնել նաև փոխազդեցությունը դիսպերս ֆազի մասնիկների միջև: Եթե դիսպերս ֆազի մասնիկների միջև փոխազդեցությունը բացակայում է (ֆազի մասնիկները շարժուն են) համակարգը կոչվում է **ազատ դիսպերսային** (զոլերը, սոսպենզիաները, էմուլսիաները): Դիսպերս ֆազի մասնիկների միջև կայուն կապերի առկայության դեպքում համակարգը կոչվում է **կապված դիսպերսային** (գելեր, պինդ լուծույթներ, ծակոտկեն մարմիններ, փրփուրներ):

11.2. Կոլոիդ դիսպերս համակարգերի ստացումը

Կոլոիդ լուծույթները միջին տեղ են գրավում կոպիտ դիսպերս և մոլեկուլային համակարգերի միջև: Այդ պատճառով նրանց ստացման համար կա երկու ճանապարհ. նյութի խոշոր կտորների մանրացումը (դիսպերսումը) մինչև պահանջվող դիսպերսման աստիճան կամ մոլեկուլների, իոնների միավորումը՝ մինչև կոլոիդ չափերի ազդեցատների առաջացում: Համապատասխանաբար, տարբերում են զոլերի ստացման **դիսպերսման և կոնդենսացման** եղանակներ:

Կոնդենսացման եղանակներ.

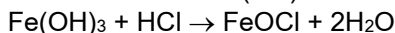
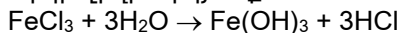
1. **լուծիչի փոխարինման եղանակը** կայանում է նրանում, որ նյութի իսկական լուծույթը ցնդելի լուծիչում ավելացվում է այնպիսի հեղուկի, որը խառնվում է լուծիչի հետ, բայց որում լուծված նյութը քիչ է լուծվում և խտանում է մինչև կոլոիդ դիսպերսման աստիճան: Օրինակ, ծծմբի, ֆոսֆորի, բնական խեժերի սպիրտային լուծույթները ջրի մեջ լցնելով:

2. **Գոլորշիների կոնդենսացման եղանակի** եռությունն այն է, որ դիսպերսվող նյութի և լուծիչի գոլորշիները միաժամանակ խտացնում են սառը մակերեվույթի վրա:

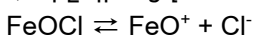
3. **Կոնդենսացման քիմիական եղանակների** հիմքում ընկած են քիմիական ռեակցիաներ (վերականգնում, հիդրոլիզ, փոխանակում և այլն), որոնց արդյունքում ստացվում են դժվար լուծվող նյութեր.



Հիդրոլիզի եղանակից օգտվում են տարբեր մետաղների աղերից, այդ մետաղների հիդրօքսիդների զոլերը ստանալու համար: Օրինակ, երկաթի (III) քլորիդի հիդրոլիզի արդյունքում.



առաջանում է FeOCl, որը դիսպերսվում է.



Առաջացած FeO⁺ իոնները Fe(OH)₃ մասնիկի շուրջը առաջացնում են իոնոզեն շերտ, որի շնորհիվ մասնիկներն անցնում են կախված վիճակի:

Դիսպերսման եղանակներ: Անհրաժեշտ դիսպերսման աստիճանի հասցնելու համար կիրառում են մեխանիկական մանրացում, ուլտրա-ձայնային, էլեկտրական և քիմիական դիսպերսում:

Մեխանիկական մանրացումը իրականացնում են գնդիկավոր աղացներում, հեղուկ դիսպերս միջավայրի և կայունացուցիչի ներկայությամբ (ցեմենտ, կակաո, մածուկներ և այլն):

Ուլտրաձայնի միջոցով մանրացումը կատարվում է ուլտրաձայնային տատանումների հաշվին (համաձուլվածքների, օրգանոզուլերի, ծծմբի, գիպսի, գրաֆիտի, տարբեր պոլիմերների հիդրոզուլեր և այլն):

Էլեկտրական դիսպերսումը կիրառվում է մետաղների զուլեր ստանալու համար: Դիսպերսվող մետաղից պատրաստված և ջրի մեջ ընկղմված էլեկտրոդների միջև առաջացնում են էլեկտրական աղեղ: Էլեկտրոդների մետաղները գոլորշիանում են և հեղուկ միջավայրում վերածվում զուլի:

Քիմիական դիսպերսման (պեպտիզացման) ժամանակ զուլ ստանում են մստվածքի վրա քիմիական նյութերի ազդեցությամբ (11.2):

11.3. Կրկնակի էլեկտրական շերտի ծագումը և կառուցվածքը

Կոլոիդ մասնիկների մակերեսի մոտ, պինդ-հեղուկ բաժանման սահմանին, գոյանում է կրկնակի էլեկտրական շերտ և առաջանում է պոտենցիալների թռիչք: Այդպիսի շերտի առաջացումը հնարավոր է երկու ճանապարհով: Առաջին դեպքում պինդ ֆազի վրա ընտրողաբար ադսորբվում են լուծույթում առկա այն իոնները, որոնք իզոմորֆ են պինդ ֆազին կամ մտնում են նրա բաղադրության մեջ: Մյուս դեպքում, կրկնակի էլեկտրական շերտն առաջանում է պինդ ֆազի մակերեսային մոլեկուլների դիսոցումից: Պինդ ֆազին լիցք հաղորդող և նրա հետ ադսորբցիոն ուժերով ամուր կապված իոնները կոչվում են **պոտենցիալ որոշող իոններ**:

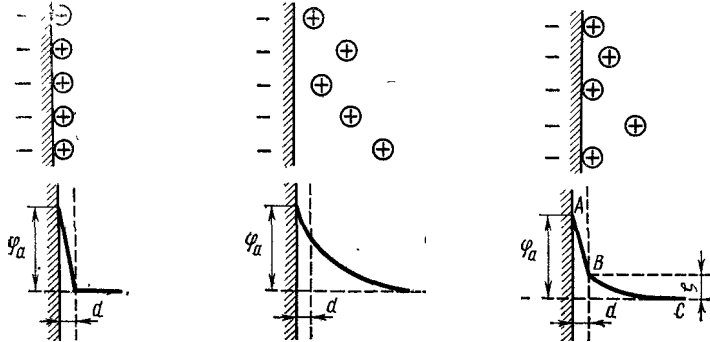
Հակառակ նշանով իոններն (հակաիոններ) անցնում են հարակից լուծույթ և ստեղծվում է կրկնակի էլեկտրական շերտ:

Կրկնակի էլեկտրական շերտի մասին պատկերացումները առաջարկվել են Չեմհոլցի կողմից (1879): Ըստ այդ պատկերացումների կրկնակի շերտը նման է հարթ կոնդենսատորի, որի մի շրջադիրը գտնվում է պինդ ֆազի վրա, իսկ մյուսը՝ լուծույթում:

Կոնդենսատորի հաստությունը (d) համեմատելի է մոլեկուլային շառավիղի չափերին: Ըստ Չեմհոլցի, հակաիոնները էլեկտրաստատիկ ձգողության հաշվին ձգտում են հնարավորին չափ մոտ դասավորվել կոլոիդ մասնիկների մակերեսին ադսորբված իոններին:

Ըստ Գուլիի տեսության (1910) կրկնակի էլեկտրական շերտն ունի դիֆուզ կառուցվածք, ըստ որում պինդ ֆազի մակերեսի մոտ հակաիոնների կոնցենտրացիան ամենամեծն է և աստիճանաբար նվազում է դեպի լուծույթի խորքը:

Չետազայում կրկնակի էլեկտրական շերտի տեսությունը զարգացում ստացավ Շտերնի աշխատություններում (1924):



Նկ. 11.1. ըստ Չելմհոլցի

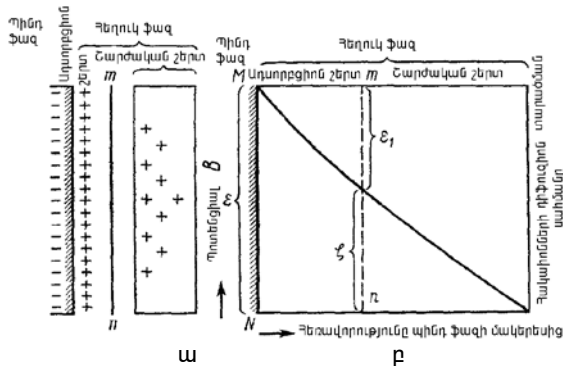
ըստ Գուլիի

ըստ Շտերնի

Ըստ Շտերնի, իոնների մի մասը կարող է գտնվել պինդ մակերևույթից մոլեկուլային հեռավորության վրա, առաջացնելով Չելմհոլցի հարթ կոնդենսատոր, իսկ մյուս մասն առաջացնում է դիֆուզ շերտ: Նոսր լուծույթներում կրկնակի էլեկտրական շերտի կառուցվածքը մոտենում է Գուլիի տված կառուցվածքին, իսկ կոնցենտրացիան մեծացնելիս՝ Չելմհոլցի շերտին:

Համաձայն ժամանակակից տեսության, կոլոիդ մասնիկի մակերեսին անմիջականորեն մոտ գոյանում է ադսորբցիոն շերտ, որը ներառում է ոչ միայն պոտենցիալորոշող իոնները, այլև հակաիոնների մի մասը, որոնք սովորական պայմաններում անշարժ են, իսկ պինդ ֆազի շարժման ժամանակ տեղաշարժվում են նրա հետ միասին: Հակաիոնների մյուս մասը կազմում են **դիֆուզ շերտը**, որում իոնների կոնցենտրացիան պինդ ֆազից հեռանալիս աստիճանաբար նվազում է: Ադսորբցիոն անշարժ շերտում, դրական և բացասական լիցքերի փոխազդեցության արդյունքում, պինդ ֆազի ընդհանուր լիցքի մի մասն է չեզոքանում: Կրկնակի էլեկտրական շերտի անշարժ (ադսորբցիոն) և շարժուն (դիֆուզ) մասերի միջև պոտենցիալների տարբերությունը կոչվում է **էլեկտրակինետիկական պոտենցիալ**:

Այդ պոտենցիալը սովորաբար անվանում են ξ -պոտենցիալ (հունական՝ ձետա):



Սկ. 11.2. Կրկնակի էլեկտրական շերտի սխեման
 ա. լիցքերի դասավորվածությունը, բ. պոտենցիալի անկման կորը

ու մակերեսի վրա պոտենցիալի լրիվ անկումը կոչվում է **թերմոդինամիկական պոտենցիալ** և նշանակում են ε (էպսիլոն) տառով:

Ինչպես երևում է նկ.11.2. էլեկտրակինետիկական ξ -պոտենցիալը կազմում է թերմոդինամիկական ε -պոտենցիալի մի մասը:

Էլեկտրակինետիկական պոտենցիալի արժեքը և նշանը որոշում են ըստ էլեկտրաֆորեզի և էլեկտրաօսմոսի տվյալների (11.6). ξ -պոտենցիալը հանդիսանում է կոլոիդ մասնիկների կայունության կարևոր գործոններից մեկը: Որքան մեծ է ξ -պոտենցիալը, այնքան կոլոիդ համակարգը կայուն է:

11.4. Կոլոիդ մասնիկ կառուցվածքի միցելային տեսությունը

Կրկնակի էլեկտրական շերտի տեսության հիման վրա ստեղծվել է կոլոիդ մասնիկի կառուցվածքի միցելային տեսությունը (Ֆայանս, Կրոյտ): Ներկայումս այս տեսությունը իր նշանակությունը պահպանել է լիոֆոբ (հիդրոֆոբ) զուլերի համար:

Ցանկացած լիոֆոբ (հիդրոֆոբ) կոլոիդ լուծույթ կազմված է երկու մասից՝ միցելներից և միջմիցելային հեղուկից:

Միցելները առանձին կոլոիդ մասնիկներ են, որոնք միասին կազմում են զուլի դիսպերս ֆազը: Միջմիցելային հեղուկը՝ նույն զուլի դիսպերս միջավայրն է, որը բացի լուծիչից, պարունակում է միցելի մեջ չմտնող բոլոր մնացած լուծված նյութերը (էլեկտրոլիտներ և ոչ էլեկտրոլիտներ):

Միցելի կառուցվածքում տարբերում են երկու հիմնական մաս, ներքին՝ չեզոք մասը, որը կոչվում է **միջուկ** և արտաքին՝ իոնոգեն մասը, որն իր հերթին կազմված է երկու շերտից՝ ադսորբցիոն և դիֆուզ:

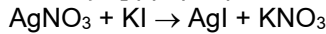
Միջուկը կազմում է միցելի հիմնական զանգվածը և իրենից ներկայացնում է ատոմներից (մետաղների հիդրոզուլերի դեպքում) կամ չեզոք մոլեկուլներից կամ պսևդոմոլեկուլներից (արծաթի յոդիդի կամ երկաթի

(III) հիդրօքսիդի դեպքում) կազմված կոմպլեքս: Միջուկի կազմի մեջ մտնող ատոմների կամ մոլեկուլների ընդհանուր թիվը կարող է լինել շատ մեծ ու կախված է զույլ դիսպերսման աստիճանից և ատոմների կամ մոլեկուլների սեփական չափսերից:

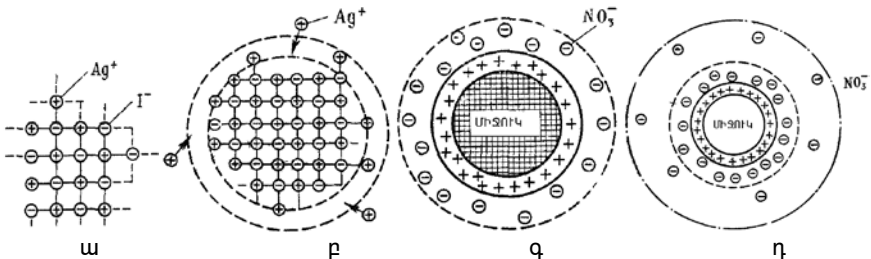
Միջուկի շուրջը իոնային մթնոլորտը կազմված է երկու շերտից՝ ադսորբցիոն և դիֆուզ: Ադսորբցիոն շերտը ստեղծվում է պոտենցիալ որոշող իոնների (որոնք ադսորբցվում են միջուկի մակերեսին և հաղորդում նրան իրենց լիցքը) և հակաիոնների մի մասի (որոնք կապված են էլեկտրաստատիկ ձգողության ուժերով) միջոցով: Միջուկի հետ միասին այս իոնային մթնոլորտը կազմում է հսկայական չափսերի հասնող բազմալիցք իոն՝ կատիոն կամ անիոն, որը կոչվում է **գրանուլ**:

Դիֆուզ շերտի հակաիոնների հետ միասին, գրանուլը կազմում է կոլոիդ մասնիկը՝ **միցելը**: Միցելը միշտ էլեկտրաչեզոք է:

Քննարկենք արծաթի յոդիդի հիդրոզոլի առաջացման օրինակը: Դրա հիմքում ընկած է հետևյալ քիմիական ռեակցիան.



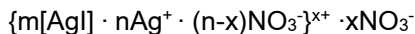
Միջուկն այս դեպքում կազմված է AgI չեզոք պակոմոլեկուլներից (իոնական բյուրեղացանց): Միցելի կառուցվածքը կախված կլինի ռեակցող նյութերի կոնցենտրացիաների հարաբերությունից: Քննարկենք այն դեպքը, երբ $C_{\text{AgNO}_3} > C_{\text{KI}}$: Այս դեպքում համակարգում, բացի AgI կլինեն Ag^+ , K^+ , NO_3^- իոններ: AgI բյուրեղացանցի կառուցվածքը շարունակվում է Ag^+ իոնների միջոցով: Ag^+ իոնները միջուկին հաղորդում են իրենց լիցքը և կոչվում են **պոտենցիալ որոշող իոններ**: Դրական լիցքավորված միջուկը ձգտում է NO_3^- հակաիոններին: Հակաիոնների մի մասը մտնում է ադսորբցիոն շերտի բաղադրության մեջ, իսկ մյուս մասը՝ դիֆուզ շերտի բաղադրության մեջ:



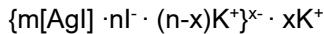
Նկ. 11.3. AgI հիդրոզոլի միցելի աստիճանական գոյացման սխեման:

ա- AgI-ի ուլտրամիկրոբյուրեղ, բ- միջուկի միկրոբյուրեղի կառուցման ավարտը լուծույթի Ag^+ իոնների ընտրողական ադսորբցիայի հաշվին (ադսորբցիոն շերտի առաջացման փուլը), գ- գրանուլի գոյացումը (ադսորբցիոն շերտի գոյացման ավարտը), դ- Միցելի գոյացումը:

Միցելների կառուցվածքը ընդունված է արտահայտել հատուկ բանաձևերով: Այդ բանաձևերում քառակուսի փակագծերում ցույց է տրվում միջուկը, իսկ ձևավոր փակագծերում գրանուլը.



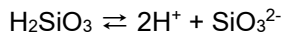
միջուկ ադսորբցիոն շերտ դիֆուզ շերտ Այն դեպքում, երբ $C_{AgNO_3} < C_{KI}$, միցելի բանաձևն է.



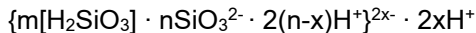
Քննարկենք ևս մեկ օրինակ՝ երկաթի (III) հիդրօքսիդի միցելի կառուցվածքը: 11.2-ում արդեն տրված են համապատասխան ռեակցիաների հավասարումները: Ելնելով դրանից, միցելի բանաձևն արտահայտվում է.



Սիլիկաթթվի զոլը պատկանում է բացասական լիցքավորված զոլերի խմբին: Միջուկը կազմված է H_2SiO_3 մոլեկուլներից, որոնց միջուկի մակերեսին գտնվող մասը դիսոցվում է իոնների.

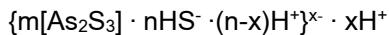
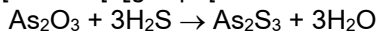


SiO_3^{2-} իոնները ամուր կապված են միջուկին և հանդիսանում են պոտենցիալ որոշող իոններ: Հակաիոնների դերը կատարում են ջրածնի իոնները, որոնք բաշխվում են ինչպես ադսորբցիոն, այնպես էլ դիֆուզ շերտերում: Բանաձևն է.



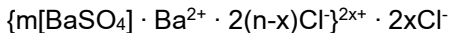
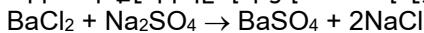
Օրինակ 1. Գրել արսենի սուլֆիդի միցելի կառուցվածքը, եթե H_2S վերցված է ավելցուկով:

Լուծում.



Օրինակ 2. Գրել բարիումի սուլֆատի միցելի կառուցվածքը, եթե բարիումի քլորիդը վերցված է ավելցուկով:

Լուծում.



Քննարկված օրինակներից երևում է, որ կոլոիդ մասնիկների լիցքը կախված է կոլոիդ լուծույթների ստացման պայմաններից:

11.5. Կոլոիդ համակարգերի օպտիկական հատկությունները

Կոլոիդ լուծույթներին բնորոշ է լուսացրումը (դիֆրակցիայի հետևանքով): Դա պայմանավորված է կոլոիդ մասնիկների ուլտրամիկրո-հետերոգեն կառուցվածքով, քանի որ կոլոիդ մասնիկների չափերը և տեսանելի լույսի ալիքների երկարությունը համաչափելի են:

Իսկական լուծույթներում և մաքուր հեղուկներում լուսացրումը թույլ է արտահայտված: Այս պատճառով, լուսացրման հետևանքով լուսավոր կոնի առաջացման (Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտ) երևույթը հաճախ օգտագործում են զոլերը իսկական լուծույթներից տարբերելու համար:

Լուսացրման ինտենսիվությունը որոշվում է Ռեյլեյի բանաձևով.

$$I = I_0 K \frac{CV^2}{\lambda^4} = I_0 K \frac{Cr^6}{\lambda^4} \quad 11.2$$

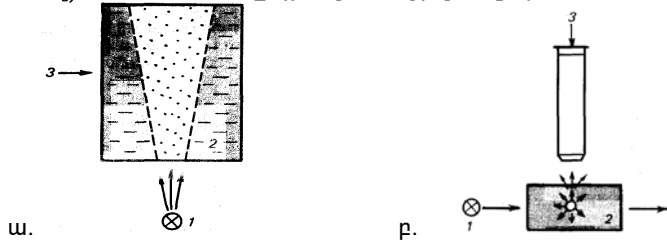
որտեղ, I_0 -ը նկնող լույսի ինտենսիվությունը (C -ում V է), I -ը ցրված լույսի ինտենսիվությունը, C -ը զոլի մասնիկային կոնցենտրացիան (r^3), K -

Ռելեյի հաստատունը, V - մասնիկի ծավալը (մ^3), r - մասնիկի շառավիղը (մ), λ - ընկնող լույսի ալիքի երկարությունը (մ):

Ռելեյի բանաձևը կիրառելի է $40 \cdot 10^{-8}$ - $50 \cdot 10^{-8}$ մ չափսեր ունեցող մասնիկների համար:

11.2. բանաձևից հետևում է, որքան փոքր է ընկնող լույսի ալիքի երկարությունը, այնքան մեծ է լուսացրման ինտենսիվությունը: Կոլոիդ լուծույթը խառը (սպիտակ) լույսով լուսավորելիս առավել ինտենսիվ կցըրվեն սպեկտրի մանուշակագույն և կապույտ մարզերի ճառագայթները:

Դիֆրակցիոն լուսացրման երևույթը ընկած է ուլտրամանրադիտակի աշխատանքի հիմքում (1903թ.): Ուլտրամանրադիտակը սովորական մանրադիտակից տարբերվում է նրանով, որ հետազոտվող լուծույթը դիտվում է ցրված լույսում:



Ֆարադեյ-Տինդալի էֆեկտը

Սկ. 11.4. ա. ընդհանուր սխեմա, բ. ուլտրամանրադիտակի սխեմա
1-լույսի աղբյուր, 2-կոլոիդ լուծույթ, 3-հետազոտման ուղղություն

Լուծույթը կողքից լուսավորվելիս մութ դաշտում, աստղիկների մեծան երևում են լուսարձակող կետեր: Կոլոիդ մասնիկների չափսերը որոշում են V ծավալում լուսարձակող կետերի թվով (N): Մասնիկային կոնցենտրացիան հավասար է.

$$C = \frac{N}{V_{\text{լ-թ}}}$$

Հաշվի առնելով կոլոիդ լուծույթում նյութի զանգվածային բաժինը (ω), խտությունը (ρ) և ընդունելով, որ կոլոիդ մասնիկը գնդաձև է, գտնում են մասնիկի շառավիղը.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\omega V_{\text{լ-թ}}}{4\pi\rho C}} \quad 11.3$$

Ուլտրամանրադիտակի օգնությամբ կարելի է որոշել կոլոիդ մասնիկի ձևը: Եթե լուսացրման ինտենսիվությունը մնում է հաստատուն, ապա մասնիկները գնդաձև են, եթե ոչ՝ ունեն թիթեղիկի, ձողիկի, էլիպսի ձև:

Կոլոիդ լուծույթների օպտիկական հատկությունները կիրառում են արյան պլազմայի և շիճուկի, լիմֆայի, վակցիմաների և անտիգենների հետազոտման համար, ինչպես նաև ջրի, ներարկվող հեղուկների, շրջակա միջավայրի մաքրությամբ հետևելու համար:

11.6. Կոլոիդ համակարգերի էլեկտրական հատկությունները

Կոլոիդ լուծույթի վրա արտաքին էլեկտրական դաշտով ազդելիս դիտվում է զոլի պինդ ֆազի տեղաշարժ դիսպերս միջավայրի նկատմամբ: Միջելի միջուկը ադսորբցիոն շերտի հետ միասին շարժվում է դեպի էլեկտրոդներից մեկը, իսկ դիֆուզ շերտի հակաիոնները՝ դեպի մյուս էլեկտրոդը:

Արտաքին էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ դիսպերս ֆազի լիցքավորված մասնիկների տեղաշարժը դեպի հակառակ լիցքավորված էլեկտրոդը կոչվում է **էլեկտրաֆորեզ**: Մասնիկների շարժման արագությունը (էլեկտրաֆորեզի արագությունը) որոշվում է Յենիուլց-Սմոլուսով սկու հավասարումով.

$$U_{t\phi} = \frac{\square_0 \square \square \varphi \square}{k \square \square l} \quad 11.4$$

որտեղ, $U_{t\phi}$ - էլեկտրաֆորեզի արագությունը (մ/վրկ), ε_0 -միջավայրի հարաբերական դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, ε - էլեկտրական հաստատուն, որը հավասար է $8.9 \cdot 10^{-12}$ Ա·վրկ/Վ·մ, $\Delta\varphi$ - արտաքին էլեկտրական հոսանքի պոտենցիալների տարբերությունը (Վ), ξ -էլեկտրակինետիկական՝ ձեռա պոտենցիալ (Վ), k - հաստատուն, որի արժեքը կախված է կոլոիդ մասնիկի ձևից (զնդածն մասնիկների համար $k = 6$, գլանածն մասնիկների համար $k=4$), η -դիսպերս միջավայրի մածուցիկությունը (Ն.վրկ/մ²), l -էլեկտրոդների միջև հեռավորությունը (մ):

Որակապես էլեկտրաֆորեզը նման է էլեկտրոլիզին, օրինակ՝ դրական լիցքավորված գրանուլները տեղաշարժվում են դեպի կատոդ, իսկ բացասական լիցքավորված դիֆուզ շերտը՝ դեպի անոդ: Դիսպերս միջավայրի տեղաշարժը էլեկտրական դաշտում կոչվում է **էլեկտրաօսոմոս**: Ջրային լուծույթներում տարբեր բնույթի մասնիկները (սուսպենզիաներ, էմուլսիաներ, նույնիսկ կենդանի բջիջներ) ունեն 2-4մկմ/վրկ էլեկտրաֆորեզի արագություն և պոտենցիալի 50-70մՎ -ին մոտ արժեքներ:

11.7. Կոլոիդ համակարգերի կայունությունը և կոագուլումը

Թերմոդինամիկորեն անկայուն կոլոիդ համակարգերում անընդհատ ընթանում են մասնիկների խոշորացման ինքնաբերաբար պրոցեսներ, ինչը բերում է համակարգի Գիբսի էներգիայի նվազմանը:

Դիսպերս համակարգերի կայունության տեսությունը (Պեսկով) դիտարկում է կայունության երկու տեսակ՝ կինետիկական և ագրեգատային: **Կինետիկական կայունությունը** բնութագրում է դիսպերս ֆազի կախված վիճակում մնալու ընդունակությունը:

Կինետիկական կայունությունը խախտվելիս, դիսպերս ֆազը և միջավայրը անջատվում են միմյանցից: 1մկմ փոքր չափսերի

մասնիկներ պարունակող դիսպերս համակարգերը օժտված են կինետիկական բարձր կայունությամբ:

Ազրեգատային կայունությունը բնութագրում է դիսպերս ֆազի մասնիկների միավորմանը, խոշորացմանը, դիսպերսման աստիճանի փոքրացմանը դիմադրելու ունակությունը:

Կայունության այս տեսակը խախտվելիս, դիսպերս ֆազի մասնիկները միանում են, առաջացնելով ագրեգատներ, ընդ որում դիսպերսման աստիճանը փոքրանում է (11.1):

Կոագուլում: Կոլոիդ մասնիկների միավորման միջոցով ավելի խոշոր ագրեգատների առաջացման պրոցեսը կոչվում է **կոագուլում:**

Կոլոիդ մասնիկների կոագուլումը կարող է տեղի ունենալ տարբեր գործոնների ազդեցությամբ (լուծույթի թափահարում, ջերմաստիճանի փոփոխություն, ճառագայթում, էլեկտրոլիտի ավելացում):

Տեսական և գործնական մեծ նշանակություն ունի զոլի քայքայումը էլեկտրոլիտ ավելացնելով: Տարբերում են կոագուլման երկու փուլ՝ թաքնված և բացահայտ: Թաքնված փուլում դիսպերսման աստիճանը փոքրանում է, սակայն արտաքինից զոլում փոփոխություն չի նկատվում: Բացահայտ փուլում նկատվում են արտաքին փոփոխություններ: Կոագուլման բացահայտ փուլը սկսվում է զոլում էլեկտրոլիտի մի որոշ նվազագույն կոնցենտրացիայի դեպքում: Այդ ժամանակ ξ -պոտենցիալը սովորաբար չի գերազանցում 30մվ և կոչվում է **կրիտիկական ξ -պոտենցիալ:** Էլեկտրոլիտի նվազագույն կոնցենտրացիան վերահաշված 1լ զոլի համար, որի դեպքում սկսվում է բացահայտ կոագուլում, կոչվում է կոագուլման շեմք՝ (C):

Կոագուլման շեմքին հակադարձ մեծությունը կոչվում է **կոագուլման ունակություն՝ ρ**

$$\rho = \frac{1}{C} \quad 11.5$$

Ձուլերի կոագուլումը էլեկտրոլիտներով ենթարկվում է Շուլցե-Գարդիի կանոնին. էլեկտրոլիտի կոագուլող ունակությունը մեծանում է կոագուլող իոնի լիցքի մեծացման հետ, ընդ որում կոագուլող հատկություն ունի էլեկտրոլիտի այն իոնը, որի լիցքը հակառակ է գրանուլի լիցքին: Միա-, երկ- և եռլիցք իոնների կոագուլող ունակության հարաբերությունը կլինի.

1 : 70 : 550:

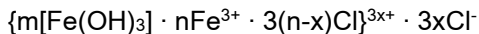
Ներկայումս ընդունված է կոագուլման ֆիզիկական տեսությունը՝ ԴԼՖՕ (Դերյագին, Լանդաու, Ֆերվեյ, Օվերբեկ): Համաձայն այս տեսության էլեկտրոլիտի ավելացումը բերում է դիֆուզ շերտի հաստության փոքրացման մինչև այնպիսի չափսերի, որոնց դեպքում միջմուկուլային ձգողության ուժերը գերազանցում են վանդրական էլեկտրաստատիկ ուժերին: Դրա հետևանքով կոլոիդ մասնիկները կորցնում են ագրեգատային և ապա, նաև կինետիկական կայունությունը:

Պեպտիդացունը՝ կոագուլման հակառակ պրոցեսն է: Պեպտիդացուն է կոչվում կոագուլման ժամանակ թարմ առաջացած նստվածքի փոխարկման պրոցեսը զոլի, հատուկ նյութերի՝ պեպտիդատորների ազդեցությամբ:

«Պեպտիդացուն» տերմինը օգտագործվում է այս պրոցեսի և պեպսինի ազդեցությամբ սպիտակուցների լուծման պրոցեսի արտաքին նմանության պատճառով:

Պեպտիդատորների իոնները և մոլեկուլները ադսորբվելով նստվածքի մակերեսին, մասնիկների շուրջը ստեղծում են կրկնակի էլեկտրական շերտ, որից մասնիկների միջև մոլեկուլային ուժերը խզվում են: Առաջանում են վանողական ուժեր և ստացվում է զոլ:

Պեպտիդացման օրինակ է թարմ ստացված և լվացված $\text{Fe}(\text{OH})_3$ նստվածքի փոխարկումը զոլի քիչ քանակության FeCl_3 ազդեցությամբ: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ մասնիկները ընտրողաբար ադսորբում են Fe^{3+} իոնները, որոնք մասնիկներին հաղորդում են դրական լիցք: Սրա հետևանքով մասնիկների միջև առաջանում են էլեկտրաստատիկ վանողական ուժեր և նստվածքը վերածվում է զոլի (անմիջական պեպտիդացում)։



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ զոլ կարելի է ստանալ նաև նստվածքին քիչ քանակությամբ HCl ավելացնելիս: Ստացվող զոլի կառուցվածքը տրված է 11.2-ում (ոչ անմիջական պեպտիդացում):

11.8. Չոլերի մաքրումը

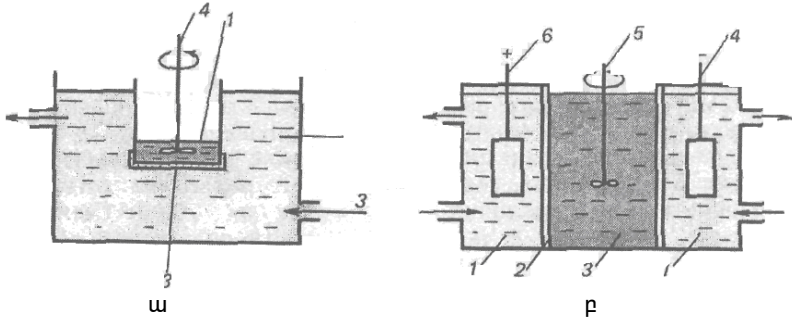
Կոլոիդ լուծույթները պարունակում են ցածրամոլեկուլային նյութերի և կոպիտոդիսպերս մասնիկների խառնուրդներ, որոնց ներկայությունը նվազեցնում է զոլերի կայունությունը:

Չոլերը խառնուրդներից մաքրում են ֆիլտրման, դիալիզի, էլեկտրադիալիզի, ուլտրաֆիլտրման եղանակներով:

Ֆիլտրումը (լատ. filtrum- թաղիք) հիմնված է կոլոիդ մասնիկների սովորական ֆիլտրերի անցքերով անցնելու հատկության վրա: Այս եղանակը կիրառվում է զոլերը կոպիտ դիսպերս մասնիկներից մաքրելու համար:

Դիալիզը (հուն. dialysis- բաժանում)՝ հատուկ (կիսաթափանց) թաղանթների միջոցով ցածրամոլեկուլային միացությունների հեռացումն է զոլերից: Օգտագործում են այնպիսի թաղանթներ, որոնք անց են կացնում փոքր մոլեկուլները և իոնները, իսկ կոլոիդ մասնիկները և մակրոմոլեկուլները չեն անցնում: Դիալիզի ենթակա զոլի լուծույթը և մաքուր լուծիչը բաժանում են թաղանթով: Փոքր մոլեկուլները և իոնները անցնում են թաղանթով դեպի լուծիչ և լուծիչը հաճախ փոխելով հնարավոր է համարյա ամբողջությամբ խառնուկը հեռացնել լուծույթից: Օգտագործում են ինչպես բնական (խոզի միզապարկ, ձկների լողապարկ), այնպես էլ արհեստական

(նիտրոբըջանյութ, ացետիլբըջանյութ, ցելոֆան, ժելատին և այլն) թաղանթներ:



Նկ. 11.5. ա. դիալիզատոր

1. դիալիզվող հեղուկ, 2. լուծիչ,
3. դիալիզի թաղանթ, 4. խառնիչ

բ. էլեկտրադիալիզատոր

1. լուծիչ, դիալիզվող հեղուկ, 2. դիալիզի թաղանթ, 3. դիալիզվող հեղուկ,
4. կատոդ, 5. խառնիչ, 6-անոդ

Էլեկտրադիալիզը օգտագուծում են էլեկտրոլիտներից կոլոիդի մաքրման արագությունը մեծացնելու համար: Այդ նպատակով դիալիզատորում ստեղծում են հաստատուն էլեկտրական դաշտ:

Դիալիզի սկզբունքի վրա է հիմնված արհեստական երիկամի աշխատանքը, որի միջոցով արյունը մաքրում են նյութափոխանակության վնասակար արգասիքներից: Արհեստական երիկամը ժամանակավորապես կատարում է հիվանդ երիկամի ֆունկցիան:

Ուլտրաֆիլտրում է կոչվում ճնշման տակ կատարվող ֆիլտրումը: Այն կիրառվում է ջրերի, սպիտակուցների, ֆերմենտների, վիտամինների մաքրման համար, իսկ միկրոկենսաբանության մեջ վիրուսների և բակտերիոֆագերի չափսերը որոշելու համար:

11.9. Բարձրանոլեկուլային միացությունների (ԲՄՄ) լուծույթներ

Բարձրանոլեկուլային միացություններին (ԲՄՄ) են պատկանում մի քանի հազարից մինչև մի քանի միլիոն մոլեկուլային զանգված ունեցող նյութեր: Այդ միացություններն անվանում են նաև պոլիմերներ: Կենսապոլիմերները՝ բնական միացություններ են, որոնք կազմում են բոլոր կենդանի օրգանիզմների կառուցվածքային հիմքը: Դրանք սպիտակուցներն են, նուկլեինաթթուները և պոլիսախարիդները: Հայտնի են նաև խառը կենսապոլիմերներ՝ լիպոպրոտեիդներ, գլիկոպրոտեիդներ, լիպոպոլիսախարիդներ:

Որոշ հատկանիշներով ԲՄՄ լուծույթները նման են զոլերին. մասնիկների չափսերը համապատասխանում են կոլոիդ դիսպերսման աստիճանին, կոլոիդ մասնիկների նման դիալիզի ժամանակ չեն անցնում կիսաթափանց թաղանթների միջով, արտաքին գործոնների ազդեցությամբ ենթարկվում են կոագուլման: Սակայն, ԲՄՄ լուծույթները նաև տարբերվում են զոլերից: Դրանք թերմոդինամիկորեն կայուն են,

չեն տալիս Ֆարադեյ- Տինդալի էֆեկտը: ԲՄՄ լուծույթների տարբերիչ առանձնահատկությունը՝ մասնիկների փոխազդեցությունն է դիսպերս միջավայրի հետ (լիոֆիլությունը): Այսպիսով, ԲՄՄ լուծույթները միջանկյալ տեղ են զբաղեցնում զոլերի և իսկական լուծույթների միջև: ԲՄՄ-երի կարևոր հատկություններից են՝ ուռճացումը, լուծույթների բարձր մածուցիկությունը և հեշտությամբ ժելատինացվելու ունակությունը:

ԲՄՄ-երի ուռճացումը և լուծումը: Ուռճացում է կոչվում լուծիչի թափանցումը պոլիմերային նյութի մեջ, որն ուղեկցվում է նմուշի ծավալի և զանգվածի մեծացումով: Քանակորեն ուռճացումը բնութագրվում է **ուռճացման աստիճանով**.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad 11.6.$$

որտեղ, m_0 - սկզբնական զանգվածը, m - ուռճացված նմուշի զանգվածը: Օրինակ, ժելատինի ջրում ուռճացման ժամանակ, ծավալը մեծանում է 14 անգամ:

Ուռճացման աստիճանը կախված է պոլիմերի և լուծիչի բնույթից: Բևեռային պոլիմերները հեշտությամբ են ենթարկվում ուռճացման բևեռային հեղուկներում (սպիտակուցը ջրում), ոչ բևեռայինները՝ ոչ բևեռային հեղուկներում (կաուչուկը բենզոլում): Սահմանափակ ուռճացման դեպքում առաջանում են դոմդողներ: ԲՄՄ ուռճացման վրա ազդում են նաև էլեկտրոլիտների ներկայությունը, միջավայրի pH, ջերմաստիճանը:

Երբ բոլոր մակրոնոլեկուլները բաշխվում են լուծիչում, լուծման պրոցեսը ավարտվում է:

ԲՄՄ լուծույթների մածուցիկությունը, (η) : **Մածուցիկությունը** (ներքին շփում) շարժման նկատմամբ միջավայրի դիմադրության չափն է: Տեսակարար մածուցիկության և պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի միջև առնչությունը արտահայտվում է Շտաուդինգերի էմպիրիկ հավասարումով.

$$\eta = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = KMC \quad 11.7.$$

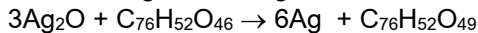
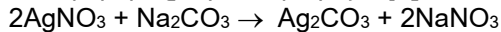
որտեղ, η_0 - մաքուր լուծիչի մածուցիկությունն է, η - պոլիմերի լուծույթի մածուցիկությունը, K - հաստատուն, որը բնութագրում է ԲՄՄ, M - ԲՄՄ մոլեկուլային զանգվածը, c - նրա կոնցենտրացիան լուծույթում:

ԲՄՄ լուծույթների կայունությունը խախտվում է, երբ սահմանափակ ուռճացման կամ լուծիչի մասնակի զոլորշիացման հետևանքով, առաջանում են դոմդողներ: Այսպիսով, դոմդողը կարելի է դիտարկել որպես սահմանափակ ուռճացված պոլիմեր կամ պոլիմերի խիտ լուծույթ: Դոմդողները հոմոգեն համակարգեր են: Ծերանալիս, դոմդողների հոմոգենությունը խախտվում է՝ հեղուկը պոլիմերից անջատվելու հետևանքով (սիներիզիս): Սիներիզիսի օրինակ է շիճուկի անջատումը արյան մակարդման ժամանակ: Այս պրոցեսն անդարձելի է՝ դոմդողից ԲՄՄ լուծույթ ստանալ հնարավոր չէ:

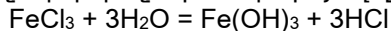
11.10. Լաբորատոր աշխատանք

Փորձ 1. Ծծմբի հիդրոգոլի ստացումը լուծիչի կազմը փոխելու եղանակով: Չոր փորձանոթում պատրաստել ծծմբի հազեցած սպիրտային լուծույթ, ֆիլտրել (չլուծված ծծմբից ազատվելու նպատակով), վերցնել 2մլ այդ լուծույթից և կաթիլներով ավելացնել 10մլ թորած ջրին: Ջրում չլուծվելու պատճառով ծծմբի մոլեկուլները կոնդենսանում են և կայունանում կոլոիդ դիսպերսման աստիճանում: Միջելի բաղադրությունը և կառուցվածքը հայտնի չեն: Գրանուլները լիցքավորված են բացասական:

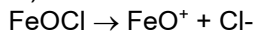
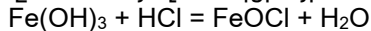
Փորձ 2. Արծաթի հիդրոգոլի ստացումը՝ տանինով վերականգնման եղանակով: 2մլ 0,005Ն արծաթի նիտրատի լուծույթին ավելացնել սոդայի (Na_2CO_3) 1%-ոց լուծույթի մի քանի կաթիլ և տաքացնել, մինչև եռալը: Տաք լուծույթին կաթիլներով ավելացնել 0,1% տանինի թարմ պատրաստած լուծույթ: Կարճ ժամանակում առաջանում է կարմրաշագանակագույն զոլ:



Փորձ 3. Երկաթի (III) հիդրօքսիդի հիդրոգոլի ստացում՝ հիդրոլիզի ռեակցիայի միջոցով: Փորձանոթի մեջ լցնել 10մլ թորած ջուր, տաքացնել մինչև եռալը և աստիճանաբար ավելացնել 2% FeCl_3 -ի լուծույթ մինչև կարմրաշագանակագույն զոլի ստացումը:



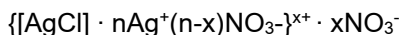
Կայունացուցիչն է երկաթի օքսիքլորիդը FeOCl , որն առաջանում է միջավայրում ըստ հետևյալ ռեակցիայի



Միջելի մոտավոր կազմը կլինի.



Փորձ 4. Արծաթի քլորիդի հիդրոգոլի ստացումը: Փորձանոթի մեջ լցնել 2մլ 0,001Ն NaCl լուծույթ և ավելացնել 2 կաթիլ AgNO_3 լուծույթ: Միջելի կազմը հետևյալն է.



Փորձ 5. Կոբալտի (II) հեքսացիանոֆերատ (II) զոլի ստացումը: 1մլ 20% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ լուծույթը ջրով նոսրացնել մինչև 50մլ: Դանդաղ խառնելով ավելացնել 3-4 մլ 0,1% CoSO_4 : Ստացվում է կանաչ գույնի զոլ:

Փորձ 6. Երկաթի հիդրօքսիդի հիդրոգոլի մաքրումը դիալիզով: Կոլոիդումից պատրաստել պարկ, նրա մեջ լցնել երկաթի հիդրօքսիդի հիդրոգոլը և տեղավորել թորած ջրում: Որոշ ժամանակ հետո ջրից վերցնել նմուշ և Ag^+ իոնով համոզվել Cl^- իոնների, իսկ ինդիկատորով՝ H^+ իոնների առկայության մեջ:

Փորձ 7. Երկաթի հիդրօքսիդի հիդրոզոլի ստացումը պեպտիզացումով:
Փորձանոթի մեջ լցնել 5մլ 0,5N FeCl_3 լուծույթ, ավելացնել NH_4OH մինչև $\text{Fe}(\text{OH})_3$ լրիվ նստեցումը: Նստվածքը լվանալ ջրով և բաժանել 2 մասի: Մի մասի վրա ավելացնել թորած ջուր, մյուսի վրա՝ FeCl_3 լուծույթ և թափահարել: Ստացված լուծույթները համեմատել իրար հետ:

Հ Ա Վ Ե Լ Վ Ա Ց

Աղյուսակ 1

Որոշ էլեկտրոլիտների կրիոսկոպիկ և էրուլոսկոպիկ հաստատուններ

Լուծիչ	K-աստ-կգ/մոլ	E-աստ-կգ/մոլ
Ջուր	1.86	0.52
Բենզոլ	5.12	2.57
Նիտրոբենզոլ	6.9	5.27
Քացախաթթու	3.9	3.1

Աղյուսակ 2

Որոշ տարածված ինդիկատորների հատկությունները

Ինդիկատոր	Գույնի փոփոխման միջակայք	Ինդիկատորի pH	Ինդիկատորի գույնը	
			թթվային	հիմնային
Թիմոլ կապույտ	1.2÷2.8	1.7	կարմիր	դեղին
Մեթիլ օրանժ	3.1÷4.4	4.0	կարմիր	դեղին
Մեթիլ կարմիր	4.2÷6.2	5.5	կարմիր	դեղին
Լակմուս	5.0÷8.0	7.0	կարմիր	կապույտ
ո-Նիտրոֆենոլ	5.6÷7.4	6.5	անգույն	դեղին
Ֆենոլֆտալեին	8.2÷9.8	9.0	անգույն	մորու գույն
Ալիզարին դեղին	10÷12	11.0	դեղին	նարնջագույն

Աղյուսակ 3

Թթուների դիսոցման հաստատունները և աստիճանը

Թթու	pK _a	K _a	α(C=0.1 մոլ/լ), %
HClO ₄	-10	1.0·10 ¹⁰	100
HCl	-7	1.0·10 ⁷	100
H ₂ SO ₄	-3	1.0·10 ³	100
H ₃ O ⁺	-1.74	55	100
HNO ₃	-1.32	21	99.5
H ₂ C ₂ O ₄	1.23	0.059	77
H ₂ SO ₃	1.92	0.012	29.2
HSO ₄ ⁻	1.92	0.012	29.2*
H ₃ PO ₄	1.96	0.011	28.1
HF	3.13	7.2·10 ⁻⁴	8.1
HNO ₂	3.15	7.1·10 ⁻⁴	8.0
HCOOH	3.70	2.2·10 ⁻⁴	4.6
HC ₂ O ₄ ⁻	4.19	6.4·10 ⁻⁵	2.5
CH ₃ COOH	4.75	1.8·10 ⁻⁵	1.3
H ₂ CO ₃	6.52	3.0·10 ⁻⁷	0.17
H ₂ S	6.92	1.2·10 ⁻⁷	0.11
H ₂ PO ₄ ⁻	7.12	7.6·10 ⁻⁸	0.09*
HClO	7.25	5.6·10 ⁻⁸	0.08
HCN	9.00	1.0·10 ⁻⁹	0.01
NH ₄ ⁺	9.25	5.6·10 ⁻¹⁰	7.6·10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	10.4	4.0·10 ⁻¹¹	1.1*
HPO ₄ ²⁻	12.3	4.8·10 ⁻¹³	0.25*
HS ⁻	13	1.0·10 ⁻¹³	0.09*

* թթու աղերի լուծույթների համար

Աղյուսակ 4

Կատիոն/անտաղ զույգի ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալները ջրային լուծույթում (25°C)

Էլեկտրոդային ռեակցիա	E°,B	Էլեկտրոդային ռեակցիա	E°,B
$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}$	-3.045	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$	-2.925	$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mo}$	-0.200
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}$	-2.900	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2.870	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$	-2.714	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2.370	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Bi}$	+0.215
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$	-1.660	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1.180	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0.762	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}$	+0.854
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0.740	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pd}$	+0.987
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pt}$	+1.190
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}$	-0.280	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}$	+1.500

Աղյուսակ 5

Օքսիդա-վերականգնիչ ստանդարտ պոտենցիալները (25°C)

Էլեկտրոդային ռեակցիա	E°, В	Էլեկտրոդային ռեակցիա	E°, В
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,373	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,356
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56	$\text{Fe}(\text{OH})_3^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$[\text{Au}(\text{CN})_2] + \bar{e} \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,88
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359	$2\text{HgCl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2^+ + 2\text{Cl}^-$	+0,62
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,84	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,43	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^- + 4\text{OH}^-$	-1,2	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,313	$\text{SeO}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \bar{e} \rightarrow \text{CuCl}$	+0,54	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} \rightarrow \text{CuI}$	+0,86	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,7

Բժշկության մեջ կիրառվող որոշ միացությունների թերմոդինամիկ հատկությունները.

ΔH°_{298} – նյութի առաջացման ստանդարտ ջերմություն, կՋ/մոլ:

ΔG°_{298} – պարզ նյութերից բարդ նյութի առաջացման Գիբսի ստանդարտ էներգիայի փոփոխությունը, կՋ/մոլ:

S°_{298} – նյութի ստանդարտ էնտրոպիան, Ջ/մոլ K:

Աղյուսակում նշված հապավումները՝ ք-քյուրեղային վիճակ, հ-հեղուկ վիճակ, ազ – նյութը (իոնը) ջրային լուծույթում:

Նյութի կամ իոն	Վիճակը	ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	S°_{298}
Br ₂	h	0	0	152
Br ₂	գ	30.7	3.1	246
C	գրաֆիտ	0	0	5.7
C	ալմաստ	1.9	2.0	2.4
CO	գ	-111	-137	198
CO ₂	գ	-394	-394	214
H ₂ CO ₃	ազ	-700	-623	187
HCO ₃ ⁻	ազ	-691	-587	95
CO ₃ ²⁻	ազ	-676	-528	-53
Ca ²⁺	ազ	-543	-553	-55
CaSO ₄	ք	-1430	-1320	107
CaSO ₄ · 2H ₂ O	ք	-2020	-1790	194
CaCl ₂	ք	-795	-750	114
Fe ²⁺	ազ	-88	-85	-113
Fe ³⁺	ազ	-48	-11	-293
FeCl ₃	ազ	-405		
FeCl ₃ · 6H ₂ O	ք	-2220		
FeSO ₄	ք	-923	-820	108
FeSO ₄ · 7H ₂ O	ք	-3000		
H ₂	գ	0	0	131
H ⁺	ազ	0	0	0
HO ⁻	ազ	-230	-157	-10.5
H ₂ O	h	-286	-238	70
H ₂ O	գ	-242	-229	189
H ₂ O ₂	h	-188	-118	
H ₂ O ₂	ազ	-191		
KI	ք	-328	-322	104
KI	ազ	-307	-334	212

KMnO ₄	բ	-814	-714	172
MgSO ₄	բ	-1280	-1170	92
MgSO ₄ ·7H ₂ O	բ	-3380		
Na	բ	0	0	51
Na ⁺	ազ	-240	-262	60
Na ₂ CO ₃	բ	-1130	-1060	136
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	բ	-4080	-3906	
NaHCO ₃	բ	-948	-852	102
NaF	բ	-569	-541	58
NaCl	բ	-411	-384	50
NaNO ₂	բ	-360		
NaNO ₃	բ	-425	-366	116
NaOH	բ	-425	-380	60
Na ₂ SO ₃	բ	-1110	-1000	146
Na ₂ SO ₄	բ	-1380	-1270	149
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	բ	-4320	-3640	592
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	բ	-2600		
O ₂	զ	0	0	205
O ₃	զ	142	163	238
P ₄ (սպիտակ)	բ	0	0	44.4
P(կարմիր)	բ	-18.4		
PCl ₃	զ	-306	-289	312
PCl ₅	զ	-398	-324	352
HPO ₄ ²⁻	ազ	-1299	-1094	-36
PO ₄ ³⁻	ազ	-1284	-1025	-218
P ₂ O ₇ ⁴⁻	ազ	-2276		
Pb ²⁺	ազ	1.6	24.3	21.3
PbO	բ	-218	-188	69
PbO ₂	բ	-277	-219	77
Pb(CH ₃ COO) ₂	բ	-965		
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	բ	-1870		
S(ռոմբ.)	բ	0	0	32
S(սոնոկլ.)	բ	0.3	0.1	32.6
SO ₂	զ	-296	-300	249
SO ₃	զ	-395	-370	256
H ₂ S	զ	-20	-33	206
H ₂ SO ₄	ազ	-907	-742	17
HSO ₄ ⁻	ազ	-886	-753	127
SO ₄ ²⁻	ազ	-907	-742	17.2
SiO ₂ (կվարց.)	բ	-859	-805	42

Zn ²⁺	aq	-152	-147	106
ZnO	p	-348	-318	44
ZnCl ₂	p	-416	-369	108
ZnSO ₄	p	-979	-872	125
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	p	-3080	-2560	386
Օրգանական նյութեր				
CH ₃ COOH	h	-484	-389	160
CH ₃ COO ⁻	aq	-485	-404	205
C ₁₅ H ₃₂ COOH	p	-891	-315	455
C ₁₅ H ₃₂ COO ⁻	aq		-259	
գլյուկոզ	p	-1274	-911	212
	aq	-1263	-915	264
C ₁₅ H ₃₂ COO ⁻	aq		-259	
գլյուկոզ	p	-1274	-911	212
	aq	-1263	-915	264
գլյուկոզ-1- ֆոսֆորական թթու	aq		-1790	
գլիցին	p	-537	-378	104
	aq	-523	-380	159
ցիստեին	p	-533	-343	170

1. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Михайличенко Н.И. **Общая Химия, Биофизическая Химия, Химия Биогенных Элементов.** М.: Высшая школа, 1993. 560 с.
2. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. **Основные законы Химии. Том 2.** М.: Мир, 1982. 620 с.
3. Чанг Р. **Физическая Химия с приложениями к биологическим системам.** М.: Мир, 1980. 662 с,
4. Пузаков С.А. **Химия. М.: Медицина, 1995. 624 с.**
5. Гликина Ф.Б. **Химия комплексных соединений.** М.: Просвещение, 1982. 160 с.
6. Болдырев А.И. **Физическая и коллоидная Химия.** М.: Высшая Школа, 1983. 408 с.
7. Добычин Д.П., Каданер Л.И., Серпинский В.В. и др. М.: Просвещение, 1986. 463 с.

Ներածություն.....	3
Աշխատանքի ընդհանուր կանոնները	
քիմիական լաբորատորիայում.....	4
Անվտանգության տեխնիկայի կանոնները	
քիմիական լաբորատորիայում.....	5
1. Քիմիական թերմոդինամիկա	6
1.1. Թերմոդինամիկայի հիմնական հասկացություններ	6
1.2. Թերմոդինամիկայի առաջին օրենքը	8
1.3. Համակարգի կատարած աշխատանքը իզոխոր, իզոթերմ, իզոբար պրոցեսներում	9
1.4. Քիմիական պրոցեսների ջերմային էֆեկտներ.....	10
1.4.1. Լաբորատոր աշխատանք	16
1.5. Թերմոդինամիկայի երկրորդ օրենքը: Էնտրոպիա.....	18
1.6. Էնտրոպիայի կախվածությունը տարբեր գործոններից	23
1.7. Պրոցեսի էնթալպիական և էնտրոպիական գործոնները	24
2. Բիոքիմիական ռեակցիաների կինետիկայի ֆիզքիմիական հիմունքները	28
2.1. Հիմնական հասկացություններ	28
2.2. Ռեակցիայի արագության վրա ազդող գործոնները: Ռեակցիայի մոլեկուլյարությունը և կարգը	30
2.3. Ռեակցիաների կինետիկական հավասարումները	33
2.4. Ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից	36
2.5. Քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմը	37
2.6. Բարդ ռեակցիաների կինետիկական	39
2.7. Կատալիզ	42
2.8. Ֆերմենտային կատալիզ	44
2.9 Լաբորատոր աշխատանք	47
3. Քիմիական հավասարակշռություն	50
3.1. Դարձելի և ոչ դարձելի պրոցեսներ.....	50
3.2. Հավասարակշռության հաստատունի կապը Գիբսի էներգիայի հետ	51
3.3. Քիմիական հավասարակշռության հաստատունի կախվածությունը ջերմաստիճանից	56

3.4. Տարբեր գործոնների ազդեցությունը հավասարակշռության վիճակի վրա: Լե-Շատելյեի սկզբունքը	57
3.5. Լաբորատոր աշխատանք	59

4. Ուսմունք լուծույթների մասին..... 61

4.1. Լուծույթների բժշկակենսաբանական դերը: Հիմնական հասկացություններ	61
4.2. Լուծման պրոցեսի թերմոդինամիկան.....	62
4.3. Գազերի լուծելիությունը հեղուկներում, Հենրիի և Սեչենովի օրենքները	63
4.4. Լուծույթի բաղադրության արտահայտման եղանակները	65
4.6. Լաբորատոր աշխատանք	68
4.7. Նոսր լուծույթների կոլիգատիվ հատկությունները	68
4.7.1. Ռաուլի օրենքը	69
4.7.2. Եռման և պնդեցման ջերմաստիճան	70
4.7.3. Օսմոս, օսմոտիկ ճնշում	73
4.7.4. Օսմոսի դերը կենդանական և բուսական կենսահամակարգերում	75
4.7.5. Դոնանի հավասարակշռություն: Սպիտակուցների դերը իոնների վերաբաշխման պրոցեսում	75
4.7.6. Լաբորատոր աշխատանք	77

**5. Հավասարակշռությունը էլեկտրոլիտների
ջրային լուծույթներում 79**

5.1. Էլեկտրոլիտների նոսր լուծույթների հատկությունների շեղումը Ռաուլի և Վանթ-Հոֆի օրենքներից: Իզոտոնիկ գործակից, դիսոցման աստիճան	79
5.1.1. Լաբորատոր աշխատանք	81
5.2. Ուժեղ էլեկտրոլիտներ, իոնական ուժ, ակտիվության գործակից	81
5.3. Ջանգվածների ներգործման օրենքի կիրառումը թույլ էլեկտրոլիտների նկատմամբ, Օստվալդի նոսրացման օրենքը	85
5.4 Էլեկտրոլիտների դերը օրգանիզմների կենսագործունեությունում	87
5.4.1. Բջջաթաղանթների կառուցվածքը, իոնների տրանսպորտը	89

6. Թթուների և հիմքերի տեսությունը.....	92
6.1. Ջուրը որպես թույլ էլեկտրոլիտ, ջրի իոնական արտադրյալ, ջրի ավտոպրոտոլիզի հաստատուն, ջրածնական ցուցիչ	97
6.1.1. Թթուների և հիմքերի լուծույթների pH-ի հաշվարկը	99
6.1.2. Օրինակներ.....	101
6.1.3. Լաբորատոր աշխատանք	102
6.2. Աղերի հիդրոլիզ	102
6.2.1. Կենսաօրգանական միացությունների հիդրոլիզի դերը կենսազործունեության պրոցեսներում.....	107
6.2.2. Լաբորատոր աշխատանք	108
7. Պրոտոլիտիկ կամ թթվահիմնային բուֆերային համակարգեր.....	110
7.1. Թթվահիմնային բուֆերային համակարգերի դասակարգումը	110
7.2. Բուֆերների ազդեցության մեխանիզմը	111
7.3. Բուֆերային համակարգերի pH –ը	112
7.4. Բուֆերային տարողություն	114
7.5. Արյան բուֆերային համակարգեր.....	115
7.6. Լաբորատոր աշխատանք	118
8. Քանակական անալիզի հիմունքներ	120
8.1. Քիմիական անալիզի բժշկականաբանական նշանակությունը	120
8.2. Քիմիական անալիզի եղանակները: Քանակական և որակական անալիզ	120
8.2.1. Քանակական անալիզի եղանակների դասակարգումը	120
8.3. Թթվահիմնային տիտրում (չեզոքացման մեթոդ)	122
8.4. Թթվահիմնային ինդիկատորներ	123
8.5 Տիտրման կորեր	125
8.5.1. Ուժեղ թթվի տիտրումն ուժեղ հիմքով: Տիտրման կորը	125
8.5.2. Թույլ թթվի տիտրումն ուժեղ հիմքով.....	126
8.6. Ծավալային անալիզի հաշվարկները.....	128
8.7. Լաբորատոր աշխատանք	130
8.9. Օքսիդավերականգնիչ տիտրում	131
8.9.1. Օքսիդավերականգման (ՕՎ (Red – Ox) ռեակցիաներ.....	131
8.9.2 ՕՎ (Red-Ox) ռեակցիաների հավասարումների կազմումը	133
8.9.3 ՕՎ (Red-Ox) ռեակցիաների տեսակները.....	135

8.9.4. Միջավայրի ազդեցությունը ՕՎ (Red-Ox) ռեակցիայի ընթացքի վրա.....	136
8.9.5. ՕՎ (Red-Ox) ռեակցիաների ուղղությունը	137
8.9.6. ՕՎ պրոցեսների կենսաբանական դերը	139
8.9.7. Պերմանգանատմետրիա	140
8.9.8. Լաբորատոր աշխատանք	142
8.9.9. Յոդոմետրիա	144

9. Էլեկտրոքիմիա 148

9.1. Էլեկտրոդային պոտենցիալ: Ներմատի հավասարումը	148
9.2. Գալվանական էլեմենտ, էլեկտրաշարժ ուժ	151
9.3. Կոնցենտրացիոն շղթաներ.....	154
9.4. Համեմատիչ էլեկտրոդներ.....	154
9.5. Որոշիչ էլեկտրոդներ.....	158
9.6. Օքսիդավերականգնման (Red-Ox) էլեկտրոդներ	161
9.7. Թաղանթային պոտենցիալներ.....	162
9.8. Լաբորատոր աշխատանք	165

10. Կոորդինացիոն միացությունների քիմիա 166

10.1. Կոորդինացիոն (կոմպլեքս) միացություններ	166
10.2. Կոմպլեքսների տարածական կառուցվածքը՝ կախված կոորդինացիոն թվից	168
10.3. Լիգանդների տեսակները.	169
10.4. Կոմպլեքս միացությունների անվանակարգը.....	171
10.5. Կոմպլեքս միացությունների առաջացումը.....	173
10.6. Կոմպլեքսների կայունությունը.....	173
10.7. Կոմպլեքս միացությունների իզոմերիան	175
10.8. Քիմիական կապի բնույթը կոմպլեքս միացություններում	177
10.9. Կոորդինացիոն միացությունների կենսաբանական դերը	184
10.10. Կոմպլեքսոնոմետրիա.....	186
10.11. Լաբորատոր աշխատանք	189

11. Կոլոիդ դիսպերս համակարգեր..... 191

11.1. Դիսպերս համակարգեր, դասակարգումը.....	191
11.2. Կոլոիդ դիսպերս համակարգերի ստացումը	193
11.3. Կրկնակի էլեկտրական շերտի ծագումը և կառուցվածքը	194
11.4. Կոլոիդ մասնիկի կառուցվածքի միցելային տեսությունը	196
11.5. Կոլոիդ համակարգերի օպտիկական	

հատկությունները	198
11.6. Կոլոիդ համակարգերի էլեկտրական հատկությունները	200
11.7. Կոլոիդ համակարգերի կայունությունը և կոագուլումը.....	200
11.8. Ջոլերի մաքրումը	202
11.9. Բարձրամոլեկուլային միացությունների (ԲՄՄ) լուծույթներ.....	203
11.10. Լաբորատոր աշխատանք	205
Հավելված	207
Գրականություն	214